



HAL
open science

Matériaux “ uniques ” pour cellules solaires organiques mono-composant

Antoine Labrunie

► **To cite this version:**

Antoine Labrunie. Matériaux “ uniques ” pour cellules solaires organiques mono-composant. Chimie organique. Université d'Angers, 2017. Français. NNT : 2017ANGE0044 . tel-01794537

HAL Id: tel-01794537

<https://theses.hal.science/tel-01794537>

Submitted on 17 May 2018

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

Antoine LABRUNIE

*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 : *Matières, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)*

Discipline : *Chimie des matériaux*

Unité de recherche : *Laboratoire MOLTECH-Anjou*

Soutenu le *18 décembre 2017*

Matériaux « uniques » pour cellules solaires organiques mono-composant

JURY

Rapporteurs :	Jean-Manuel RAIMUNDO , Professeur des universités, CINaM Université Aix-Marseille - Polytech Nicolas LECLERC , Chargé de recherche, ICPEES ECPM Strasbourg
Examineurs :	Muriel HISSLER , Professeur des universités, ISCR Université de Rennes 1 Yann PELLEGRIN , Chargé de recherche, CEISAM Nantes
Invité(s) :	Pietrick HUDHOMME , Professeur des universités, Université d'Angers
Directeur de Thèse :	Philippe BLANCHARD , Directeur de recherche, Université d'Angers
Co-encadrant de Thèse :	Clément CABANETOS , Chargé de recherche, Université d'Angers

« *Le doute est une force.*

Une vraie belle force.

Veille simplement qu'elle te pousse toujours en avant »

(Pierre Bottero – Le pacte des Marchombres)

« *Les erreurs font les remords et les hommes apprennent en grandissant*

Les mauvais sentiments viennent t'attirer vers l'anéantissement »

(Casseurs Flowters – Des histoires à raconter)

« *Avant j'avais peur d'être pas normal*

Quand je vois les gens normaux

J'suis fier d'être pas normal »

(Orelsan – San)

« *N'oublie jamais, celui qui croit savoir n'apprend plus »*

(Pierre Bottero – Le pacte des Marchombres)

« *La vie, c'est comme une boîte de chocolats : on ne sait jamais sur quoi on va tomber »*

(Forrest Gump)

Remerciements

Je remercie tout d'abord **Marc Sallé**, directeur du laboratoire MOLTECH-Anjou pour son accueil au sein de l'établissement.

Je remercie également **Jean Roncali** (ancien directeur de l'équipe SCL) pour m'avoir accueilli il y a trois ans de cela au sein du groupe Systèmes Conjugués Linéaires.

Je tiens à remercier **Jean-Manuel Raimundo** et **Nicolas Leclerc** pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, mais également **Muriel Hissler** et **Yann Pellegrin** pour leur participation au jury en tant qu'examinateurs.

Je remercie le **RFI – Lumomat** pour le financement de la thèse.

Je remercie infiniment la personne la plus gentille au monde (ou presque ?) qui se trouve être mon directeur de thèse **Philippe Blanchard**. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir fait confiance pour ce projet ambitieux, pour m'avoir encadré, conseillé et guidé au quotidien, ainsi que pour m'avoir laissé la liberté d'entreprendre des synthèses qui n'ont au final pas souvent fonctionné. Merci de ne dire jamais « non », même si cela te met parfois dans des situations délicates. Et enfin, merci pour l'humanité dont tu as fait preuve pendant ces trois années et pour ton soutien pendant la rédaction. T'es vraiment le meilleur !

Je remercie à l'infini (moins un) mon vilain chef (parfois adorable?), mon co-encadrant de thèse **Clément Cabanetos**. Je lui proclame ici ma reconnaissance pour son implication quotidienne (même les week-ends et après 17 h !), pour avoir su (parfois) me remettre dans le droit chemin de la science, pour ses conseils, pour ses levées de yeux au ciel quand je prononçais des absurdités sans nom (bonjour la bande à transfert d'oxydation!) et surtout pour sa (très) vaste connaissance du photovoltaïque organique. Merci de m'avoir enseigné autant de choses, pour les soirées dans ta maison (qui n'est miraculeusement pas tombée en ruine!) et quel dommage que tes talents de web designer n'ont pas été reconnus à leurs justes valeurs !

Je remercie également **Pietrick Hudhomme**, qui est associé à ce projet, pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que membre invité. Merci pour tous les conseils en chimie organique et en particulier sur la chimie des fullerènes. Je n'oublie pas que c'est grâce à toi que j'ai eu l'occasion de faire mon stage de M2 au sein du laboratoire, qui m'a permis, par la suite, d'effectuer cette thèse.

Merci à toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué à ce travail : **Olivier Alévêque** pour ton aide pour l'électrochimie en boîte à gants, la spectroélectrochimie et ton support pour les cellules en général (et aussi pour les nombreuses séances de *fit-training*) ; **Sylvie Dabos-Seignon**, pour les nombreux clichés AFM (« Y a plein de poussières sur tes échantillons ! ») ; **Ingrid Freuze** et **Sonia Ouledkraim** pour la spectrométrie de masse (et pour avoir toujours eu le sourire même quand j'amenais une petite dizaine de demande de masse exacte) ; **Benjamin Ziegler** pour la RMN et en particulier pour les nombreux spectres ^{13}C ; **Magali Allain** pour les analyses thermiques (promis, j'ai essayé de faire des cristaux !) ; **Valérie Bonnin** et **Cécile Mézière**, sans qui le laboratoire ne tournerait probablement pas.

Pour les études de photo-physique, je tiens à remercier le Pr. **Frédéric Laquai** et le Dr. **Julien Gorenflot** de KAUST.

Merci également à **Maïtena Oçafrain**, qui m'a généreusement accueilli dans son bureau durant les derniers mois de la rédaction et qui m'a permis d'effectuer un an de monitorat.

J'ai une pensée particulière pour **Carmen Villegas** (« Hola Que Tal !»), son rire et son sourire sont encore gravés dans ma mémoire, merci pour ton écoute et tes conseils (et les nombreuses soirées).

Je remercie également **Marie Evrard**, pour tous les agréables moments passés en sa compagnie, pour cette sortie en boîte improvisée au Boléro et pour tout le reste.

Je n'oublie pas mes prédécesseurs, et en particulier **Vincent Croué** et **François Baert**, qui ont été une source d'inspiration. Merci pour votre accueil à bras ouverts et merci pour vos conseils et vos recommandations. Merci « Moumou » et « Boulbi » pour tous les bons moments passés en votre compagnie, pour les soirées jeux de société et jeux de rôle, et pour m'avoir fait découvrir Angers (le BDC, la tequila orange-cannelle, l'appartement rue Saint-Aubin, les angevins, etc.).

J'ai quand même une pensée pour les précédents doctorants, et plus particulièrement **Clément Dalinot** et **Jérémy Grolleau**. Merci à « Spiro-D » pour la soirée à la SCF-BPL, les bons moments passés au laboratoire (ce qui s'est passé à la « summer school » à Biarritz, reste à Biarritz). Merci également au « Comte de Grollus », le fan irréductible des produits Apple (mais puisque je te dis que c'est de la merde !), pour ses conseils et pour la soirée à la Chapelle (mythique celle-là !).

Un grand merci à mes « camarades de promo » : **Maxime Leroux**, parce que tu as fait l'IUT Chimie du Mans tout de même ! ; **Antoine Busseau**, pour les (trop rares) sorties ciné et en ville, pour ton puits de connaissance (sans fond ?) et les discussions toujours intéressantes, tu fus quasiment mon voisin de paillasse en M2, nos appartements sont quasiment voisins et on soutient à une semaine d'écart, si c'est pas le destin ! ; **Sihame Bkhach**, pour sa franchise et son piquant, nos discussions vont me manquer, et cette visite à Séville c'était quand même super chouette ! Merci à vous trois pour tous les bons moments partagés au labo et parfois en dehors, on ne peut pas dire qu'on ait toujours eu des années faciles, mais on l'a quand même tous fait !

Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans le trio gagnant des post-docs : **Maurizio Mastro-Pasqua**, dit « la saucisse » ou « la pâte folle », djobi l'italien de combat ; **Cristina Oliveiras**, djoba la gipsy king, et ses « ah puta Kevin t'es con ! » ; **Alexandre Abhervé**, « The Monkey Traveler ».

Une pensée pour **Coraline**, profite bien de ton voyage à Jacksonville !

Je pense également aux 3èmes années actuels (profitez-en, c'est bientôt fini !) : **Ewen Touzé**, « *El Touzi* » ou « *El Touzo* », toujours à deux doigts ! ; **Lara Faour**, pour son sourire, sa douceur et sa gentillesse. Il y aussi a les petits derniers et en particulier : **Thomas Choisnet**, c'est le fameux « *Choisnosaur* », un peu hippie sur les bords, j'espère qu'on arrivera sans peine au bout de cette sacrée herculéenne ! ; **Rayane**, parce qu'elle existe, tout simplement ; Et les autres que je n'ai pas nommés mais que je n'oublie pas non plus.

Je remercie également ma famille, et en particulier ma **mère** qui m'a toujours soutenu et ce même dans les moments les plus difficiles. Merci à ma petite sœur **Elsa**, qui me rend très fier de ses accomplissements, elle ne fera peut-être pas de thèse mais c'est tout pareil ! Je pense également à mon **père** et à **Marie-Caroline**, le havre de paix de Saint-Victor m'a permis de me ressourcer de nombreuses fois. Merci également à **Christian**, merci d'avoir été présent quand moi je ne pouvais pas tout le temps l'être.

Je ne risque pas d'oublier mes amis d'Angers, sans qui ces trois années auraient sûrement été bien différentes, et en particulier **Nico**, **Hugo**, **Anna**, **Arnaud**, **Adrien** et **Joseph**. Vous êtes des personnes géniales et j'ai eu énormément de chance de vous rencontrer et de pouvoir vous côtoyer. Sans toutes ces soirées, j'aurais sûrement déprimé. **Nico**, tu es fidèle à toi-même et c'est pour ça qu'on t'aime. **Hugo**, même si tu veux t'exiler dans l'Alaska, on est tous heureux que tu sois là. **Anna**, toujours très occupée c'est une sacrée pompier. **Arnaud**, trop gentil mais toujours partant pour un ciné. **Adrien**, sans toi je ne sais pas comment on serait rentré de Bruxelles. **Joseph**, toujours présent pour aller voir un match.

Merci également à mes camarades du rugby qui ont bien compris que j'étais meilleur à la 3ème mi-temps, en particulier **Luc**, **Alexandre**, **Baptiste**, **Etienne**, **Bryann** et **Aurélien**.

Durant ces trois années, je n'ai malheureusement pas eu le don d'ubiquité. **Sylvain**, **Pavel**, **Chloé** et **Fred**, **Florence**, **Pauline**, **Aude**, **Paul** et **Seb**, **Cyrille** et les autres, désolé de ne pas avoir été beaucoup dispo, j'ai quand même pensé à vous.

J'ai bien évidemment gardé les deux meilleurs pour la fin :

Kevin Martin, dit « *Mc Chibre* », quand je t'ai vu arriver, je me suis demandé sur qui j'étais encore tombé. En vérité, j'ai rencontré une personne généreuse, pleine d'empathie et d'écoute. Même si on partage quelques vices, tu es toujours prêt à rendre service. Passionné de chimie organique, tes blagues sont supersoniques. Pourvu qu'on ne se perde pas de vue, et qu'on aura toujours aussi peu de retenue.

Pierre Josse, dit « *Pedro* », je dois avouer que quand je t'ai vu débarquer, avec ta barbe et ton corps tatoué, tu m'as un peu intimidé. Finalement, tu es un labrador avec un cœur en or. Accompagné de Madame Corgi tu es un vrai ami. Si je suis Terrence, alors tu es Philippe, t'as même joué dans un vidéo-clip. Tu m'as fait découvrir le rugby et, rien que pour ça, je te serais éternellement reconnaissant.

~~Putain~~ cette thèse, c'était un truc de folie.

Sûrement les trois meilleures années de ma vie !

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES :	13
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE 1 : LE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE	21
I). INTRODUCTION :	22
A. Contexte et enjeux.....	22
B. Le photovoltaïque et les différentes technologies.....	23
II). LE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE :	26
A. Origine et premiers développements.	26
B. Fonctionnement et caractérisations.....	28
C. Evolution et optimisation des dispositifs.	31
1. Hétérojonction volumique, influence de la morphologie :.....	32
2. Architectures des dispositifs :	34
D. Ingénierie moléculaire des matériaux.....	38
1. Les matériaux donneurs d'électron pour l'OPV :	39
a) Les polymères π -conjugués.	40
b) Les petites molécules π -conjuguées.....	42
2. Les matériaux accepteurs d'électron pour l'OPV :	46
a) Dérivés du fullerène.	47
b) Accepteurs Non-fullerènes.....	50
E. Commercialisation et nouveaux horizons.....	56
III). LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES « MONO-COMPOSANT » (SC-OSCs) :	57
A. Principe.....	57
B. Polymères.....	60
C. Oligomères et petites molécules.	64
IV). OBJECTIFS DE LA THESE :	69
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	70
CHAPITRE 2 : DERIVES QUATERTIOPHENE POUR SC-OSC.....	79
I). INTRODUCTION :	80
II). MOLECULES UNIQUES DERIVEES DU QUATERTHIOPHENE ET DE C ₆₀ :	83
A. Synthèse.....	83
1. Blocs donneurs quaterthiophène :	83
2. Bloc accepteur et connecteur :	84
3. Assemblage des blocs :	84
B. Propriétés optiques.	86
C. Propriétés électrochimiques.	89
D. Evaluation des performances photovoltaïques des matériaux.....	92

III). CONCLUSION :	95
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	96
CHAPITRE 3 : DYADE PUSH-PULL/C₆₀ POUR CELLULES SOLAIRES MONO-COMPOSANT	98
I). INTRODUCTION :	99
II). DYADE DE REFERENCE TPA-T-S ₁ -C ₆₀ :	102
A. Synthèse.	102
B. Analyse thermique.	103
C. Caractérisations optiques.	103
D. Propriétés électrochimiques.	106
E. Spectroélectrochimie.	107
F. Caractérisation photovoltaïque du matériau.	109
G. Morphologie de la couche active et mobilités des charges.	111
H. Etudes photo-physiques.	112
III). CONCLUSION :	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	117
CHAPITRE 4 : INGENIERIE MOLECULAIRE AUTOUR DE TPA-T-S₁-C₆₀	119
I). INTRODUCTION :	120
II). IMPACT DE L'ESPACEUR π DU BLOC PUSH-PULL :	122
A. Synthèse.	122
1. Nature du chalcogénophène :	122
2. Extension de l'espaceur π et insertion d'un motif A' électro-déficient :	123
B. Caractérisations optiques.	126
1. Nature du chalcogénophène :	126
2. Espaceurs π étendus :	129
3. Systèmes D-A-A' :	132
C. Propriétés électrochimiques.	133
1. Nature du chalcogénophène :	133
2. Espaceurs π étendus :	134
3. Systèmes D-A-A' :	136
4. Diagramme énergétique :	137
D. Caractérisation photovoltaïque des matériaux.	138
1. Cas des dyades dérivées de push-pull à espaceur furane ou sélénophène :	139
2. Cas des dyades dérivées de push-pull à espaceurs π étendus :	141
3. Cas de la dyade TPA-BZT-S₁-C₆₀ :	143
E. Conclusion.	145
III). REMPLACEMENT DE L'UNITE TPA AU SEIN DES DYADES :	146
A. Synthèse.	147
1. Modification de la TPA :	147

2. Plateforme triazatruxène :	147
a. Structure DA.	148
b. Structure DA ₃	149
<i>B. Caractérisations optiques.</i>	151
1. Dyades dérivées de TPA modifiées :	151
2. Dyade à base de triazatruxène :	154
<i>C. Propriétés électrochimiques.</i>	155
1. Dyades dérivées de TPA modifiées :	155
2. Dyade à base de triazatruxène :	156
3. Diagramme énergétique :	157
<i>D. Caractérisation photovoltaïque des dyades.</i>	158
<i>E. Conclusion.</i>	160
IV). UTILISATION DE NOUVEAUX CONNECTEURS σ :	161
<i>A. Synthèse.</i>	162
1. Dyades à connecteur σ court ou polyéther :	162
2. Tentatives de synthèse de dyades à connecteur de type TCBD :	163
a. Première approche.	163
b. Seconde voie de synthèse.	165
<i>B. Caractérisations optiques.</i>	166
<i>C. Propriétés électrochimiques.</i>	167
<i>D. Caractérisation photovoltaïque des dyades.</i>	168
<i>E. Conclusion.</i>	170
V). CONCLUSION ET PERSPECTIVES :	171
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	174
CHAPITRE 5 : TETRAMERES DE MOLECULES PUSH-PULL	176
I). INTRODUCTION :	177
II). SYNTHÈSE, CARACTERISATION ET EVALUATION DE TETRAMERES DE PUSH-PULL POUR L'OPV :	179
III). CONCLUSION ET PERSPECTIVES :	188
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :	190
CONCLUSION GENERALE	192
PARTIE EXPERIMENTALE	196
I). GENERAL INFORMATION :	197
II). SYNTHETIC PROCEDURES :	198
III). MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DES DISPOSITIFS :	227
<i>A. Cellules solaires préparées au laboratoire.</i>	227
<i>B. Spectroscopie de photocourant – EQE.</i>	228
<i>C. Evaluation de la mobilité des porteurs de charges en régime SCLC.</i>	228

Liste des abréviations et symboles :

A	Matériau accepteur d'électrons
ACN	Acétonitrile
AFM	Microscopie à force atomique
AM	<i>Air Mass</i>
AT	Absorption Transitoire
ATG	Analyse thermogravimétrique
BDT	Benzo[1,2-b ;4,5-b']dithiophène
BHJ	<i>Bulk Heterojunction</i>
BODIPY	Bore-dipyrométhène
BZT	Benzo[c][1,2,5]thiadiazole
CB	Chlorobenzène
CI	<i>Chemical ionization</i>
CN	1-chloronaphtalène
CN-PPV	Poly(cyanophénylènevinylène)
CPDT	Cyclopentadithiophène
CuAAC	<i>Copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition</i>
CV	Voltampérométrie cyclique
D	Matériau donneur d'électrons
DCB	Dichlorobenzène
DCE	1,2-Dichloroéthane
DCV	Dicyanovinyle
DIO	1,8-Diodooctane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DPA	Diphénylamine
DPP	Dicétopyrrolopyrrole
DSSC	<i>Dyes Sensitized Solar Cells</i>
EI	<i>Electronic Impact</i>
E_g	Largeur de la bande interdite d'un matériau (eV)
E_{pa}	Potentiel de pic anodique (V)
E_{pc}	Potentiel de pic cathodique (V)
EQE	Efficacité quantique externe
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
Et₃N	Triéthylamine
FAB	<i>Fast atomic bombardment</i>
Fc⁺/Fc	Couple ferrocénium/ferrocène
FF	Facteur de forme
h	Constante de Planck
HHJ	<i>Hybrid Heterojunction</i>
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	<i>High resolution mass spectrometry</i>
ITO	Oxyde d'indium et d'étain
IR	Infrarouge
J	Densité de courant (mA.cm ⁻²)
J_{max}	Densité de courant maximale (mA.cm ⁻²)

J_{sc}	Densité de court-circuit (mA.cm ⁻²)
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation</i>
NBS	<i>N-bromosuccinimide</i>
<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -butyllithium
MEH	Poly[2-méthoxy-5((2'-éthyl-hexyl)oxy)
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
NDI	Naphtalènediimide
NFA	<i>Non-Fullerene Acceptor</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
nTs	Oligothiophènes
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OPV	Photovoltaïque organique
OSC	Cellules solaires organiques
Pc	Phtalocyanines
PC₆₁BA	Acide 1-phényl-C ₆₁ -butyrique
PC₆₁BM	Phényl-C ₆₁ -butyrate de méthyle
PC₇₁BM	Phényl-C ₇₁ -butyrate de méthyle
PC₆₁BP	Phényl-C ₆₁ -butyrate de propargyle
PCE	<i>Power conversion efficiency (%)</i>
PDI	Pérylènediimide
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PHJ	<i>Planar Heterojunction</i>
P_i	Puissance lumineuse incidente (mW.cm ⁻²)
P_{max}	Puissance maximale (mW.cm ⁻²)
PPV	Poly(phénylènevinylène)
PTB7	Poly(thiéno[3,4-b]thiophène-co-benzodithiophène)
PSS	Poly(styrène sulfonate) de sodium
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PV	Photovoltaïque
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
RMS	<i>Root Mean Square</i>
RPM	Rotation par minute
SCLC	<i>Space Charge Limited Current</i>
SCO	Semi-conducteur organique
SC-OSC	<i>Single-Component Organic Solar Cell</i>
SubPc	Subphtalocyanine
T	Thiophène
TAT	Triazatruxène
TCNE	Tétracyanoéthylène
TCBD	1,1,4,4-tétracyanobuta-1,3-diène
T_a	Température de décomposition (°C)
TEM	Microscopie en transmission électronique
TEP	Tonnes d'équivalent pétrole
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Triméthylsilyle

TOF	<i>Time-of-flight</i>
TT	Thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène
T-T	2,2'-bithiophène
TPA	Triphénylamine
UV	Ultraviolet
V	Tension (V)
V_{max}	Tension maximale (V)
V_{oc}	Tension de circuit ouvert (V)
α-NPB	4,4'-bis[<i>N</i> -(1-naphtyl)- <i>N</i> -phénylamino]biphenyl
ε	Coefficient d'extinction molaire (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
ε₀	Permittivité du vide (F.cm ⁻¹)
ε_r	Permittivité relative d'un matériau
η	Rendement de conversion photovoltaïque (%)
λ	Longueur d'onde (nm)
μ_e	Mobilité des électrons (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
μ_h	Mobilité des trous (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)
Φ_f	Rendement quantique de fluorescence

Introduction générale

Introduction générale

L'énergie est le moteur du monde, essentielle à toute activité humaine. Comme le disait Antoine Lavoisier : « rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme ». Cet adage, qui illustre le premier principe de la thermodynamique, souligne un point primordial : l'énergie ne peut être produite, mais uniquement transformée.

« L'énergie est notre avenir, économisons la », jamais un slogan n'aura été autant adapté au contexte socio-économique actuel. En effet, le développement de notre civilisation est principalement lié à l'exploitation des ressources fossiles, énergie accumulée aux cours de millions d'années. Néanmoins, un problème se pose aujourd'hui: ces combustibles sont en voie de disparition et leur transformation est néfaste pour l'environnement.

Heureusement, la Terre n'est pas un système isolé, et reçoit en permanence les rayonnements du soleil. Cette énergie, inépuisable à notre échelle, est sans aucun doute cruciale pour le futur de l'humanité. Un des moyens de l'exploiter est d'utiliser l'effet photovoltaïque *via* des cellules solaires.

Si les panneaux solaires à base de silicium ont démontré leur efficacité, ils demeurent encore très coûteux à produire et difficilement recyclables. La transformation de l'énergie solaire en électricité passe donc par la mise au point de nouveaux matériaux semi-conducteurs pour élaborer des dispositifs efficaces, stables, recyclables et peu coûteux (retour énergétique important et rapide).

Les matériaux organiques semi-conducteurs représentent une alternative à la technologie « silicium ». C'est dans ce contexte que se situe le sujet de ma thèse. La couche photo-active d'une cellule solaire organique est en général constituée de deux matériaux organiques semi-conducteurs, l'un donneur d'électron (**D**) et l'autre accepteur d'électron (**A**). L'objectif de la thèse vise à préparer un matériau moléculaire dit « unique », combinant les propriétés des deux matériaux **D** et **A**. Cette approche ambitieuse, n'est pas nouvelle mais a été finalement peu développée en raison des faibles performances photovoltaïques des cellules « mono-composant » correspondantes.

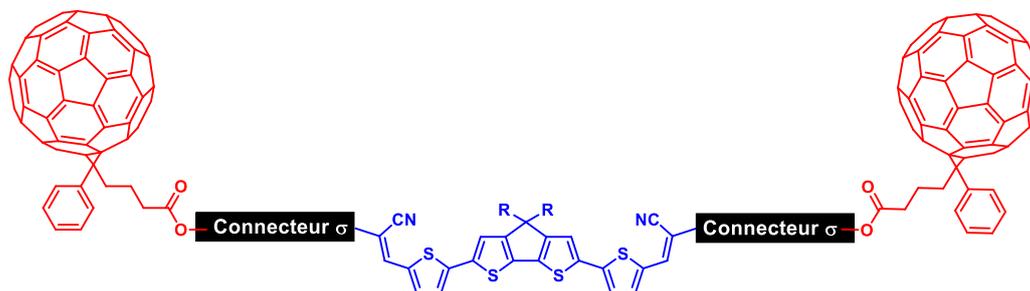
Ainsi, dans un premier chapitre d'introduction, un bref aperçu des technologies photovoltaïques existantes ou émergentes sera présenté avant de se focaliser sur les cellules solaires organiques. Après avoir évoqué l'origine, le fonctionnement et les premiers développements de cette technologie, différentes approches d'optimisation des dispositifs ainsi que la conception des matériaux semi-conducteurs **D** et **A** seront décrites. Le principe de l'approche « matériaux uniques » pour des cellules solaires organiques « mono-composant » sera présenté avant de dresser un panorama des structures déjà existantes dans la littérature.

Les chapitres suivants décriront de nouvelles familles de matériaux uniques.

La mise en place d'une méthodologie d'assemblage covalent de blocs **D** et **A** pour l'obtention de matériaux uniques fera l'objet du chapitre 2. Les assemblages moléculaires synthétisés sont des

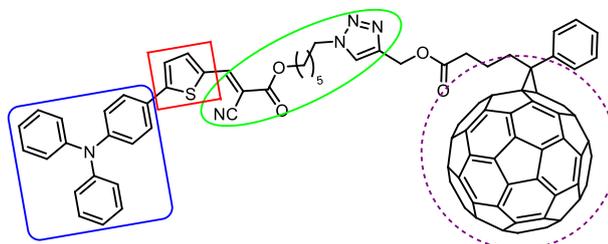
Introduction générale

dyades et des triades de type **D- σ -A** et **A- σ -D- σ -A** à cœur quaterthiophène fonctionnalisé par des unités C_{60} .

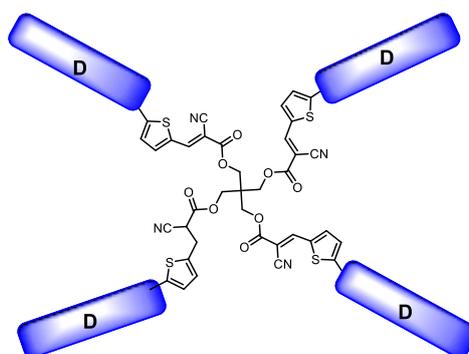


Au cours du chapitre 3, en tirant profit des travaux précédents, on s'intéressera à une dyade **D- σ -A** basée sur un bloc électro-donneur **D** de type push-pull. Ce dernier est constitué d'un motif triphénylamine (**TPA**), d'un espaceur conjugué (π) et d'une unité électro-acceptrice de type cyanoester. Les propriétés électroniques de cette dyade seront analysées par différentes techniques, notamment *via* spectroélectrochimie et des études photo-physiques. Le potentiel de ce nouveau composé comme matériau « unique » dans des cellules solaires « mono-composant » sera évalué.

Ensuite, le chapitre 4 présentera les modifications structurales qui ont été mises en œuvre sur la dyade **D- σ -A** précédente en jouant sur la nature de l'espaceur conjugué π et de l'unité **TPA** du système push-pull ainsi que celle de l'espaceur non-conjugué (σ).



Enfin, le dernier chapitre s'intéressera à une nouvelle famille de matériaux semi-conducteurs **D** dérivés de molécules tétramères de push-pull construites autour d'un cœur 3D non conjugué, le pentaérythritol. Le potentiel de ces tétramères comme matériau donneur d'électron sera évalué au sein de cellules solaires à réseaux interpénétrés.



Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

I). Introduction :

A. Contexte et enjeux.

Dans un monde toujours plus peuplé, où la croissance, l'espérance et le confort de vie sont en constante augmentation, la consommation énergétique humaine atteint chaque année de nouveaux records (2 milliards de tonnes équivalent pétrole (**TEP**) en 1950 pour 13,147 milliards en 2015 soit $5,5 \times 10^{20}$ joules).¹ Naturellement, ce sont les ressources fossiles (charbon, gaz naturel et pétrole) qui ont été et sont toujours les plus consommées car autrefois abondantes et faciles à extraire. Cependant, n'étant pas inépuisables, on assiste maintenant à une raréfaction de ces ressources. En effet, au rythme actuel de consommation, l'épuisement en pétrole et en charbon est annoncé dans environ 50 ans et 115 ans, respectivement.¹ De plus, l'exploitation de ces ressources fossiles génère de grande quantité de gaz à effet de serre néfaste pour l'environnement et nécessite d'autre part de nouvelles méthodes de forage toujours plus coûteuses et dommageables pour l'écosystème (*fracking* et forage *offshore*).

Très déployée en France, l'énergie nucléaire résultant de l'énergie dégagée par la fission d'atomes d'Uranium, n'est pas non plus une solution viable à long terme (90 ans de stock au rythme actuel).² En outre, elle présente le fâcheux inconvénient de produire des déchets radioactifs qu'il faudra stocker, généralement par enfouissement, laissant ainsi un lourd héritage aux générations futures.

Au-delà du questionnement sur notre mode de vie, il semble nécessaire de se tourner sérieusement vers des énergies propres, sûres et renouvelables afin de pouvoir faire face aux défis de demain. Dans ce contexte, l'énergie solaire apparaît comme une solution de choix. En effet, elle est particulièrement abondante puisque la surface de la Terre reçoit environ $3,186 \times 10^{24}$ joules par an.³ Réussir à en collecter ne serait-ce qu'un pourcent permettrait très largement de couvrir nos besoins énergétiques actuels et de demain.

Cette énergie peut être utilisée de façon simple soit par effet thermique, en chauffant l'eau pour des usages sanitaires, ou bien pour produire de l'électricité par effet photovoltaïque.

Néanmoins, la transformation de l'énergie solaire en énergie électrique constitue toujours un défi. Il est d'abord nécessaire de mettre au point un dispositif de conversion de l'énergie solaire efficace, stable et potentiellement recyclage (peu polluant) afin de permettre un retour énergétique rapide. De plus, il est primordial de pouvoir stocker l'énergie électrique produite en développant de nouvelles batteries capables de la restituer en conditions d'ensoleillement non optimal (nuit, intempéries, etc...) avec un bon rendement.

¹ (a) BP statistical review of world energy 2016. (b) IEA Key World Energy Statistics 2016.

² Supply of Uranium taken from the World Nuclear Association website.

³ IEA Solar Energy Perspectives 2011.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

B. Le photovoltaïque et les différentes technologies.

L'effet photovoltaïque, découvert par Alexandre Edmond Becquerel en 1839,⁴ résulte de l'absorption de photons par un matériau semi-conducteur. L'énergie ainsi absorbée va permettre l'excitation des électrons et générer des paires électrons-trous, appelées excitons, qui, sous une différence de potentiel, vont se dissocier en deux charges de signes opposées qui se déplaceront ensuite aux électrodes, générant ainsi un photo-courant.

Il aura fallu attendre 1954, soit plus de 100 ans après la découverte de l'effet photovoltaïque, pour que la première cellule à base de silicium soit mise au point.⁵ Depuis, de multiples technologies photovoltaïques ont vu le jour. A titre d'exemple, les panneaux solaires à base de silicium, commercialisés depuis de nombreuses années, fournissent de très bonnes performances qui varient selon le caractère cristallin du silicium (monocristallin : 26,3 %, polycristallin : 21,3 %, et amorphe : 10,5 %).⁶ Cette technologie est la mieux implantée sur le marché international (93 % de la production en 2015).⁷ Néanmoins, la fabrication de ces dispositifs est très énergétivore, impactant considérablement leur retour sur énergie investie (environ 2 ans).⁷ Par ailleurs, en plus d'être difficilement recyclables, ces dispositifs présentent l'inconvénient d'être moins efficaces sous rayonnement diffus.

Si le silicium est majoritairement utilisé, une autre technologie, à base de semi-conducteur inorganique en couche mince, a connu un développement important au cours de ces dernières années. En exploitant leur propriétés optiques, des matériaux comme les alliages de cuivre, indium, gallium et sélénium (CIGS), le tellure de cadmium (CdTe) ou bien l'arséniure de gallium (GaAs) ont permis d'atteindre des rendements de 21,0 %, 21,0 % et 28,8 % respectivement.⁶ Néanmoins, bien que prometteuse, cette technologie utilise des éléments toxiques et rares, impactant considérablement le coût de production, ainsi que le traitement et le recyclage des dispositifs correspondants.

En parallèle, de nombreuses technologies à base de composés organiques ont vu le jour. Parmi elles, peuvent être citées les cellules solaires hybrides inorganique/organique dites à colorant ou de « Grätzel » (*Dyes Sensitized Solar Cells*, DSSC),⁸ les cellules pérovskites,⁹ qui en dérivent, et les cellules solaires organiques (OSC). Ces technologies, incorporant des matériaux organiques, sont prometteuses et permettent potentiellement de réduire les coûts de production (accessibilité synthétique), et de simplifier les procédés de fabrication des dispositifs (par des processus d'impression par exemple) et ouvrent des possibilités vers le développement de l'électronique dite

⁴ (a) A. E. Becquerel, *Compt Rend Acad Sci*, **1839**, 9, 145-149. (b) A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839**, 9, 561-567.

⁵ D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J Appl Phys* **1954**, 25, 676-677.

⁶ Green et al.: Solar Cell Efficiency Tables (Version 49), *Prog Photovoltaics*, **2017**, 25, 3-13

⁷ Photovoltaics Report, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE

⁸ O'Regan, B.; Gratzel, M., *Nature* **1991**, 353, 737-740.

⁹ Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050-6051

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

« plastique » (couche mince, souple, possibilités de mise en œuvre sur de grandes surfaces de natures différentes, etc...).

Les DSSC, développées abondamment par l'équipe de M. Grätzel,⁸ se distinguent par une approche non-conventionnelle des dispositifs.¹⁰ Les fonctions de transport de charges et d'absorption des photons sont en effet séparées entre deux matériaux distincts ; respectivement un semi-conducteur de type *n* (l'oxyde de titane étant le plus étudié) et un colorant organique. Un photo-courant est généré lorsqu'un photon absorbé par une molécule de colorant permet l'injection d'un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur, ce même électron sera ensuite transporté à l'électrode. Néanmoins, pour compléter le circuit, il est nécessaire de régénérer le colorant. Pour ce faire un médiateur redox, solide ou liquide (exemple I_3^-/I^-), va transférer un électron au colorant pour être réduit à son tour à la contre-électrode. Récemment, un dispositif utilisant deux colorants différents pour co-sensibiliser le TiO_2 et un électrolyte à base de cobalt(III/II) a permis d'atteindre un rendement de plus de 14 %.¹¹

Avec des rendements de photo-conversion passant de 3,8% en 2009⁹ à plus de 22%¹² en 2016, les cellules pérovskites à base d'organohalogénures de plomb sont maintenant sur le devant de la scène de la recherche photovoltaïque.¹³ Ces performances s'expliquent grâce aux excellentes propriétés d'absorption et de transport d'électrons de la pérovskite ($25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ainsi que de transport de trous des semi-conducteurs organiques associés (**Spiro-MeOTAD** ou dérivés).¹⁴ Cependant, les pérovskites sont sensibles à l'air (solubles dans l'eau), ainsi que thermosensibles et UV-sensibles.¹⁵ Ces inconvénients semblent limiter grandement la commercialisation de ce type de dispositif, néanmoins des travaux récents ont montré qu'il était possible de surmonter une partie de ces obstacles en mettant en œuvre une jonction pérovskite 2D/3D.¹⁶

Parallèlement aux cellules DSSC et pérovskite, des cellules tout organique ont largement été développées pour conduire à des rendements de conversion photovoltaïque record de 13%. C'est précisément dans ce contexte que s'inscrit mon travail de thèse puisque ce dernier s'intéresse au développement de nouveaux matériaux pour la fabrication de cellules solaires organiques. Par conséquent, la suite de ce chapitre sera consacrée à l'origine et au principe de fonctionnement de ce

¹⁰ (a) Ning, Z.; Fu, Y.; Tian, H. *Energy Environ Sci* **2010**, *3*, 1170. (b) Tetreault, N.; Gratzel, M. *Energy Environ Sci* **2012**, *5*, 8506.

¹¹ Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.-i.; Hanaya, M., *Chem Commun* **2015**, *51*, 15894-15897

¹² (a) <http://www.nrel.gov/ncpv/> (b) Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J.-Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J.-P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Gratzel, M., *Energy Environ Sci* **2016**, *9*, 1989-1997

¹³ (a) Seo, J.; Noh, J. H.; Seok, S. I. *Acc Chem Res* **2016**, *49*, 562. (b) Calió, L.; Kazim, S.; Grätzel, M.; Ahmad, S. *Angew Chem Int Ed* **2016**, *55*, 14522.

¹⁴ H. S. Jung, N.-G. Park, *Small* **2015**, *11*, 10-25.

¹⁵ (a) Berhe, T. A.; Su, W.-N.; Chen, C.-H.; Pan, C.-J.; Cheng, J.-H.; Chen, H.-M.; Tsai, M.-C.; Chen, L.-Y.; Dubale, A. A.; Hwang, B.-J., *Energy Environ Sci* **2016**, *9*, 323-356. (b) Wang, D.; Wright, M.; Elumalai, N. K.; Uddin, A., *Sol Energ Mat Sol Cells* **2016**, *147*, 255-275

¹⁶ Grancini, G.; Roldán-Carmona, C.; Zimmermann, I.; Mosconi, E.; Lee, X.; Martineau, D.; Nabey, S.; Oswald, F.; De Angelis, F.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15684

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

type de dispositifs ainsi qu'aux progrès constants réalisés dans le domaine du photovoltaïque organique (OPV).

II). Le photovoltaïque organique :

A. Origine et premiers développements.

La première démonstration d'un effet photovoltaïque au sein d'un dispositif « organique » remonte à 1958. Dans cet exemple initial, deux matériaux (la phtalocyanine de magnésium **MgPc** et la *N,N,N',N'*-tétraméthyl-*p*-phénylènediamine **TMPPD** oxydée à l'air), associés en bicouches entre deux électrodes, produisent un photo-courant sous illumination.¹⁷ Par la suite ce sont les cellules solaires dites mono-composants, de type diode de Schottky, qui ont été majoritairement étudiées.¹⁸ Dans ce type d'architecture, le semi-conducteur organique (**SCO**) est placé entre deux électrodes possédant des travaux de sortie différents, dont l'une est métallique et l'autre est transparente, pour laisser passer la lumière. Sous illumination, les photons sont absorbés par les molécules organiques, passant à l'état excité et générant ainsi des excitons (paires électron/trou). Ces derniers peuvent diffuser au sein du matériau et se dissocier aux interfaces avec les électrodes générant ainsi un photo-courant (Figure 1.1).

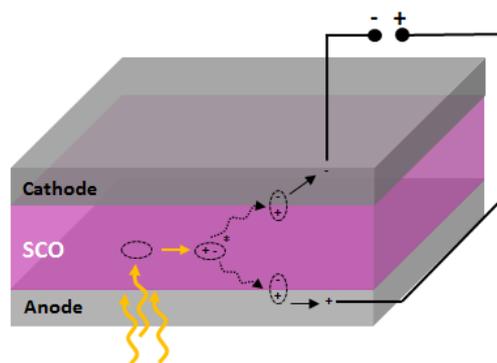


Figure 1.1 : Architecture et fonctionnement d'une cellule de type Schottky.

C'est ainsi, qu'une conversion photovoltaïque de 0.01 % sous illumination monochromatique à 690 nm a été mesurée en 1974 dans une cellule à base de phtalocyanine de magnésium (**Al/MgPc/Ag**).¹⁹ Par la suite, d'autres chromophores ont été utilisés, comme la chlorophylle A²⁰ ou bien une hydroxy squaraine²¹ (Figure 1.2). Suite à la découverte des premiers polymères conducteurs en 1977,²² il aura fallu attendre 1982 pour incorporer un polyacétylène dans ce genre de dispositif

¹⁷ Kearns, D.; Calvin, M., *Chem Phys.* **1958**, 29, 950-951

¹⁸ (a) G. A. Chamberlain, *Sol Cells*, **1983**, 8, 47-83. (b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv Mater*, **1991**, 3, 129-138. (c) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *J Appl Phys* **2003**, 93, 3693.

¹⁹ Ghosh, A. K.; Morel, D. L.; Feng, T.; Shaw, R. F.; Jr., C. A. R., *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 230-236

²⁰ C. W. Tang, A. C. Albrecht, *Nature*, **1975**, 254, 507-509.

²¹ V. Y. Merrit, H. J. Hovel, *Appl Phys Lett*, **1976**, 29, 414-415

²² Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 16, 578-580

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

photovoltaïque²³ (Figure 1.2). En 1984, le tout premier polymère à base de thiophène fut utilisé pour l'OPV : le poly(3-méthylthiophène) (Figure 1.2).²⁴

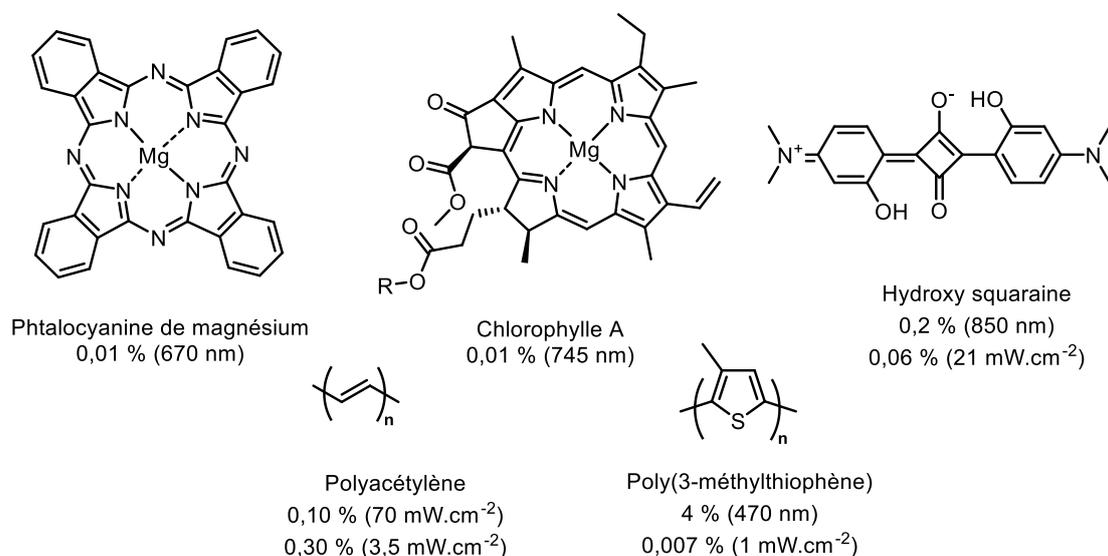


Figure 1.2 : Exemples de molécules ou de polymères utilisés dans des cellules de Schottky avec leurs rendements de photoconversion sous illumination monochromatique ou lumière blanche (puissance incidente entre parenthèses).

Malgré le progrès significatifs des rendements de photo-conversion, les performances de ce type de dispositif restent tout de même limitées faute d'une faible dissociation des charges (champ électrique généré par les électrodes insuffisant) et d'un taux de recombinaison des charges très élevé.

Ainsi, une avancée majeure a lieu en 1986 lorsque Tang (ré)introduit le concept d'hétérojonction en associant au sein du dispositif deux couches minces de semi-conducteurs organiques.²⁵ Par conséquent, la dissociation des excitons, en charge séparées, a maintenant lieu à l'interface entre les deux **SCO** qui présentent des propriétés électroniques complémentaires. L'un est un matériau donneur d'électrons (**D**) et transporte les « trous » (lacunes électroniques), tandis que le second est un matériau accepteur d'électrons (**A**) et transporte les électrons. Dans le dispositif de Tang, un substrat de verre recouvert d'oxyde d'indium In₂O₃, utilisé comme anode transparente, est recouvert d'une couche de phtalocyanine de cuivre (30 nm) puis d'une couche d'un dérivé de type pérylènebisbenzimidazole (**PTCBI**) (50 nm), toutes deux déposées par évaporation sous vide. Complétée par le dépôt d'une électrode d'argent d'une surface de 0.1 cm², la cellule de Tang produit un rendement photovoltaïque de 0.95 % sous une illumination de 75 mW.cm⁻² (Figure 1.3).

²³ Weinberger, B. R.; Akhtar, M.; Gau, S. C., *Synth. Met.* **1982**, *4*, 187-197.

²⁴ (a) S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, *111*, 93-103. (b) S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, *122*, 9-17.

²⁵ C. W. Tang, *Appl Phys Lett*, **1986**, *48*, 183-185.

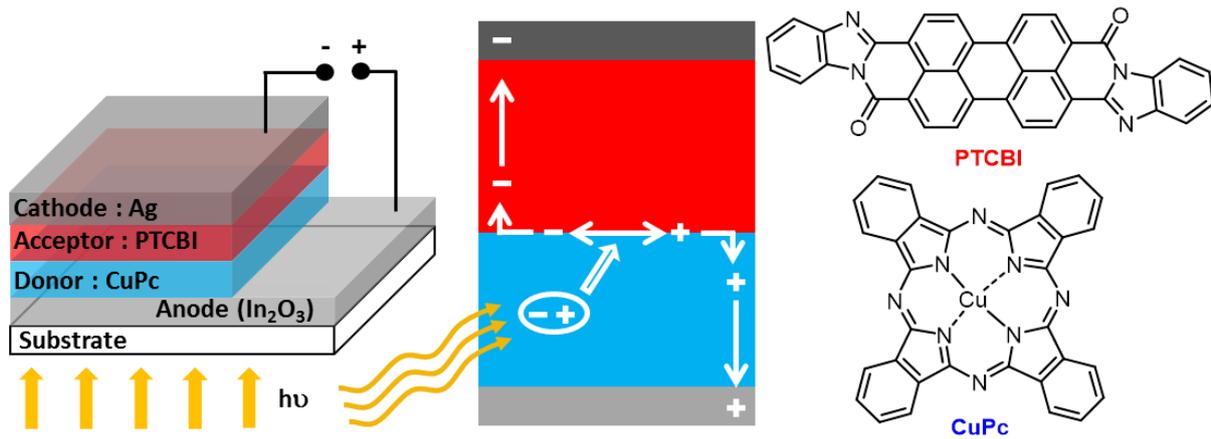


Figure 1.3 : Architecture de la cellule bicouche de Tang, principe de fonctionnement et composés utilisés.

Cette découverte fut majeure dans le développement du photovoltaïque organique car depuis pratiquement tous les dispositifs OPV utilisent le concept d'hétérojonction entre un matériau donneur et un matériau accepteur d'électrons.

B. Fonctionnement et caractérisations.

Le fonctionnement d'une hétérojonction **D/A** peut s'expliquer de la manière suivante. Tout d'abord les photons sont majoritairement absorbés dans la première couche organique surmontant l'électrode transparente, le matériau donneur (**CuPc**) dans la diode de Tang. L'énergie ainsi apportée va permettre des transitions électroniques, notamment entre les niveaux **HOMO** et **LUMO** du matériau donneur, générant ainsi des excitons. Ces derniers, où les charges positive et négative sont en forte interaction électrostatique (0,3 à 0,5 eV),²⁶ peuvent diffuser par transfert d'énergie jusqu'à l'interface **D/A** et s'y dissocier en charges séparées. Pour se faire, le niveau **LUMO** du matériau accepteur doit être inférieur à celui du donneur (d'une différence d'énergie en général d'au moins 0.3 eV). Sous l'effet du champ électrique interne, l'électron migre au sein du matériau accepteur jusqu'à la cathode et la charge positive (le « trou ») jusqu'à l'anode. Les charges ainsi collectées génèrent un courant électrique (Figure 1.4). Comme l'avait déjà montré Tang dans son article,²⁵ la génération des charges peut aussi se produire après absorption de la lumière par l'accepteur selon le mécanisme décrit en Figure 1.4.²⁷

²⁶ (a) O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, T.-Q. Nguyen, *Energy Environ Sci* **2015**, *8*, 1867-1888. (b) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J., *Angew Chem Int Ed*, **2008**, *47*, 58-77.

²⁷ (a) Koeppe, R.; Sariciftci, N. S., *Photochem Photobiol Sci* **2006**, *5*, 1122-1131. (b) *Photoinduced Electron Transfer* (Eds.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, **1988**.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

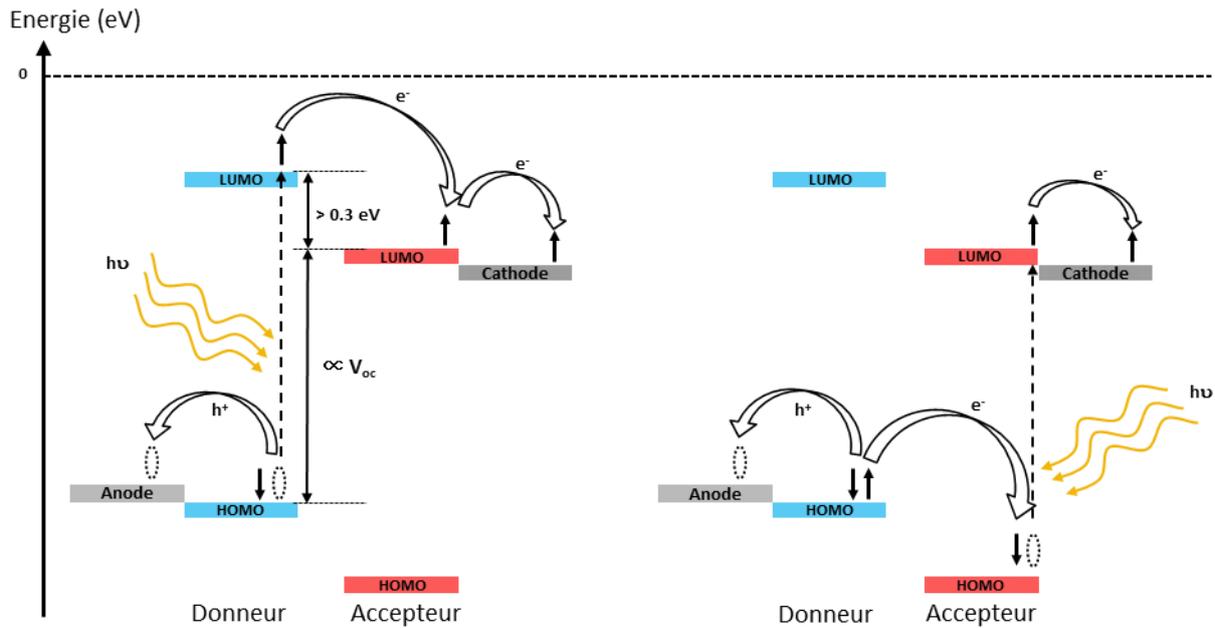


Figure 1.4 : Diagramme énergétique représentant les deux mécanismes de génération de charges au sein d'une hétérojonction D/A.

Les dispositifs photovoltaïques sont caractérisés en mesurant la densité de courant J en fonction du potentiel appliqué V aux bornes de la cellule sous illumination. Ainsi, trois paramètres clés peuvent être tirés de la courbe courant/tension $J(V)$ ainsi obtenue : la tension de circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF) (Figure 1.5).

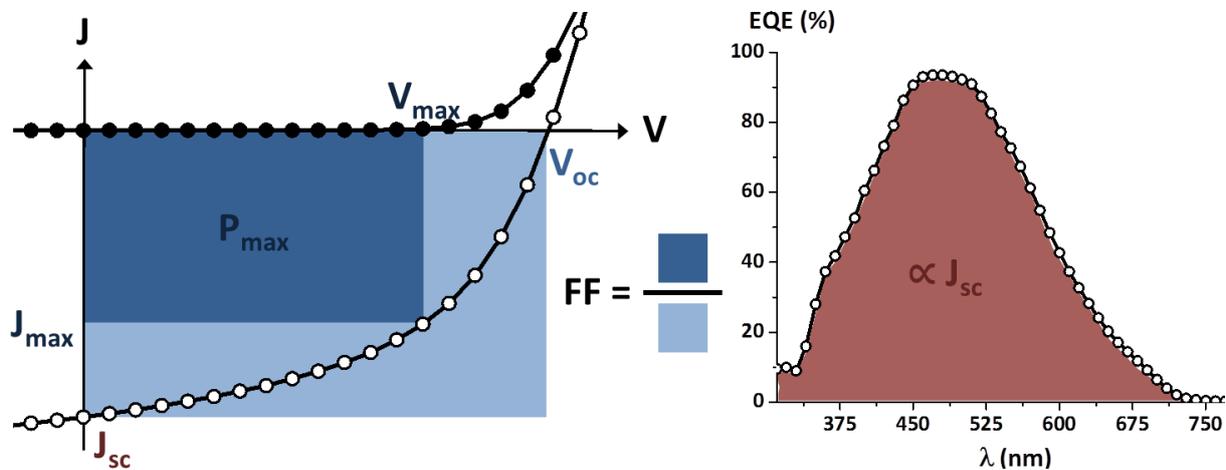


Figure 1.5 : Courbes $J(V)$ dans le noir (ronds pleins) et sous illumination (ronds vides), paramètres principaux d'un dispositif photovoltaïque et allure d'une courbe d'efficacité quantique externe (EQE).

- La V_{oc} (exprimée en V) correspond à la tension mesurée lorsque le courant enregistré est nul et peut être corrélée en première approximation à la différence entre le niveau **HOMO** du donneur et le niveau **LUMO** de l'accepteur.²⁸ Néanmoins elle est aussi très largement affectée par la morphologie

²⁸ (a) Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O., *Appl Phys Lett* **2004**, *84*, 1609-1611. (b) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv Mater*, **2006**, *18*, 789-794.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

de la couche active (interface **D/A**, recombinaison des charges, ...) ²⁹ et à la différence entre les niveaux LUMO des deux matériaux. ³⁰

- La J_{sc} (exprimée en mA.cm⁻²) correspond, quant à elle, à la densité de courant générée lorsque la tension est nulle et est reliée à la quantité de photons absorbés convertis en électricité. Elle dépend donc de la capacité d'absorption de la lumière des matériaux **D** et **A**, de l'épaisseur de la couche active, de l'efficacité de la dissociation des excitons à l'interface **D/A**, de la mobilité des charges, mais aussi du taux de recombinaison et de la durée de vie des porteurs.

- Le facteur de forme **FF** (sans unité) est défini par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule (aire bleu foncé) et la puissance théorique idéale (aire bleu clair) (Figure 1.5). Il rend compte de la qualité des différentes interfaces au sein du dispositif et est donc influencé par le transport des charges et leurs recombinaisons. ³¹ Il est déterminé par l'équation suivante :

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

Enfin, à partir de ces trois paramètres, peut être calculé le rendement de conversion photovoltaïque (η) correspondant au rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule P_{max} et la puissance lumineuse incidente P_i :

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

Après la détermination de ses différents paramètres, une caractérisation spectrale des dispositifs est effectuée en soumettant les cellules à un balayage d'irradiation monochromatique. Le rapport entre le nombre de charges électriques collectées et le nombre de photons incidents à la surface du dispositif est tracé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre ainsi obtenu représente alors l'efficacité quantique externe (**EQE**) de la cellule et permet d'évaluer la contribution respective de chaque matériau au photo-courant ainsi que le courant produit J_{sc} par intégration de la courbe (Figure 1.5).

Des mesures de mobilités des porteurs de charge sont également effectuées ; en réalisant par exemple des transistors à effets de champs (« *Field Effect Transistor* », **FET**) ³² ou en utilisant la méthode du courant limité par la charge d'espace (« *Space Charge Limited Current* », **SCLC**). ³³

²⁹ (a) Elumalai, N. K.; Uddin, A., *Energy Environ Sci* **2016**, 9 (2), 391-410. (b) T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, M. D. McGehee, *Adv Energy Mater* **2015**, 5, 1500123-n/a

³⁰ Mola, G. T.; Abera, N., *Physica B Condens Mater* **2014**, 445, 56-59.

³¹ (a) M.-S. Kim, B.-G. Kim, J. Kim, *ACS Appl Mater Interfaces* **2009**, 1, 1264-1269. (b) D. Gupta, S. Mukhopadhyay, K. S. Narayan, *Sol Energy Mat Sol C* **2010**, 94, 1309-1313.

³² (a) Braga, D.; Horowitz, G. *Adv Mater* **2009**, 21, 1473. (b) Klauk, H. *Chem Soc Rev* **2010**, 39, 2643.

³³ Khan, M. A.; Xu, W.; Khizar-ul-Haq; Bai, Y.; Jiang, X. Y.; Zhang, Z. L.; Zhu, W. Q.; Zhang, Z. L.; Zhu, W. Q. *J Appl Phys* **2008**, 103, 014509.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

La terre n'étant pas plate, l'intensité lumineuse reçue à la surface varie selon la position sur le globe. En outre, l'atmosphère va absorber une partie de la lumière reçue par la terre, notamment les **UV** qui sont filtrés par l'ozone et l'eau, tandis que le **CO₂** absorbe essentiellement les radiations dans l'**IR**, ce qui modifie considérablement le spectre lumineux/solaire reçu à la surface de la terre. Ainsi, afin de comparer les résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires, une irradiation standardisée a été définie. Elle s'exprime par un coefficient de masse d'air (*air mass*, **AM**) traversée par les rayons du soleil et représente les pertes dues à la traversée de l'atmosphère et à l'inclinaison (θ) (Figure 1.6).

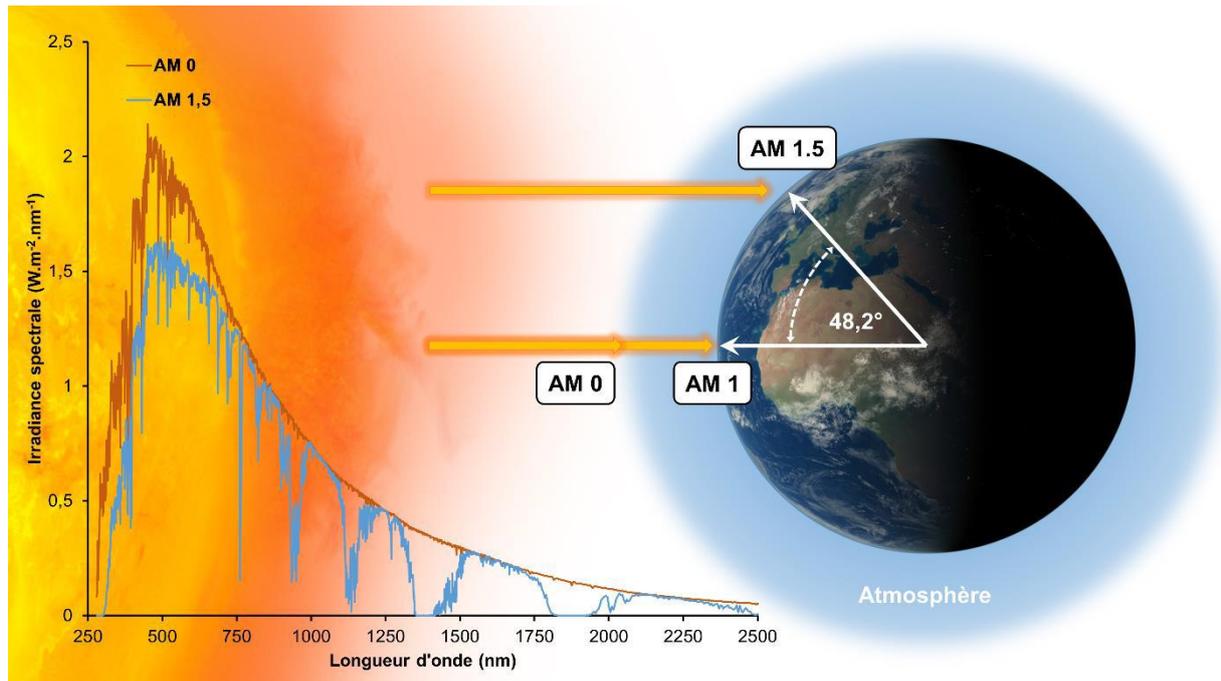


Figure 1.6 : Représentation³⁴ du coefficient de masse d'air en fonction de l'angle du zénith ($AM X$ avec $X = 1 / \cos\theta$) et spectres d'émissions du soleil aux conditions $AM 0$ et $AM 1,5$

Les dispositifs sont ainsi caractérisés en utilisant un simulateur solaire dans les conditions **AM 1,5** ($\theta = 48,2^\circ$) qui correspond à une puissance reçue de 1000 W.m^{-2} .

C. Evolution et optimisation des dispositifs.

Depuis ses premiers développements, le photovoltaïque organique a connu un engouement croissant ayant permis une progression impressionnante. Pour pallier aux limitations des premiers dispositifs, les architectures ont connu de nombreuses optimisations avec notamment la mise au point de cellules dites à hétérojonction volumique (*Bulk Heterojunction*, **BHJ**).

³⁴ Baert, François. « Molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique : impact de la rigidification sur les propriétés des matériaux. » Thèse, Université d'Angers, 2015.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

1. Hétérojonction volumique, influence de la morphologie :

Si l'introduction du concept d'hétérojonction planaire par Tang a indubitablement contribué à une avancée significative dans le domaine du photovoltaïque organique, les cellules bicouches présentent néanmoins quelques limitations.

En effet, l'interface D/A où se produit la dissociation des excitons, est limitée par la taille du dispositif. De plus, sachant que le rayon de diffusion des excitons des semi-conducteurs organiques est d'environ 5-10 nm, les couches actives doivent donc être d'une épaisseur du même ordre de grandeur si l'on veut que tous les excitons puissent diffuser jusqu'à l'interface.²⁶ Ceci limite donc les capacités d'absorption de la lumière de la cellule, et donc la densité de courant maximum pouvant être générée par le dispositif. Afin de contourner ces deux limitations, des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique (*Bulk Heterojunction*, **BHJ**) ont été développées.

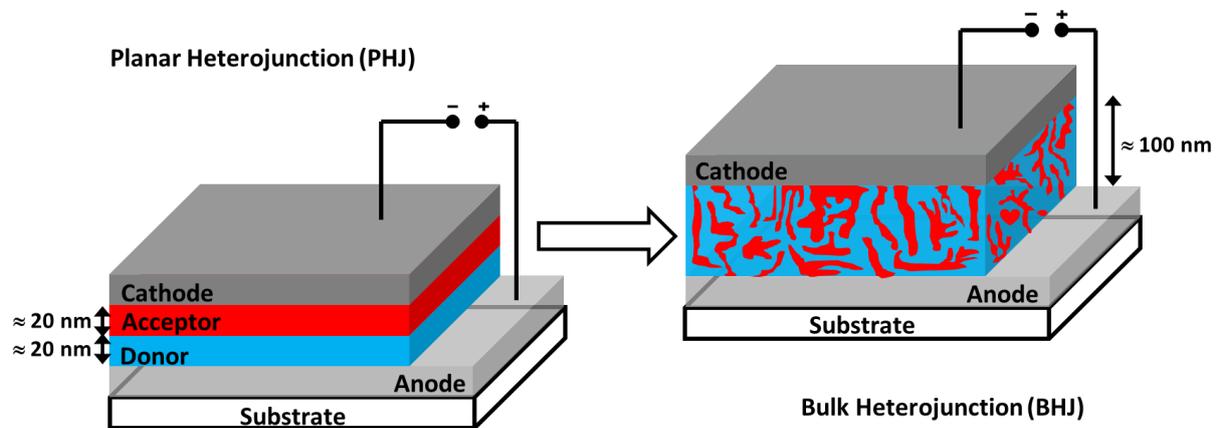


Figure 1.7 : Evolution de l'hétérojonction planaire à l'hétérojonction volumique.

Dans ce type d'architecture les matériaux sont mélangés afin de former des réseaux interpénétrés de donneurs et d'accepteurs, augmentant considérablement la surface de contact entre les deux matériaux et donc la probabilité de dissociation des excitons. Le but étant de jouer sur la morphologie de la couche active pour obtenir des domaines d'une taille de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons, ceux-ci pouvant alors atteindre plus efficacement l'interface **D/A**. Dans ces dispositifs **BHJ**, l'épaisseur de la couche active n'est plus limitée à 20 nm comme pour les cellules bicouches, mais peut atteindre 100 nm ou plus, permettant une meilleure absorption des photons (Figure 1.7). Ce type de réseaux interpénétrés a été tout d'abord préparé par co-évaporation sous vide en 1992,³⁵ puis par dépôt en voie liquide en 1995.³⁶ Néanmoins cette nouvelle architecture

³⁵ M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *J Appl Phys*, **1992**, 72, 3781-3787.

³⁶ (a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, 270, 1789-1791. (b) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., *Nature* **1995**, 376, 498-500.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

nécessite de pouvoir contrôler la morphologie de la couche active afin d'avoir des domaines continus assurant le transport des charges aux électrodes tout en conservant une surface de contact très élevée.³⁷

Ainsi de nombreuses études ont été menées, notamment sur la morphologie du couple poly(3-hexylthiophène):phényl-C₆₁-butyrate de méthyle (**P3HT:PC₆₁BM**) qui reste encore à ce jour le couple **D:A** le plus étudié.³⁸ Il en ressort que la morphologie de la couche photo-active peut être modifiée de diverses façons :

- Tout d'abord pour les **BHJ** déposées par voie humide (solution), la séparation/ségrégation de phase et la formation du réseau donneur-accepteur est fortement influencée par la polarité du solvant utilisé ainsi que par sa pression de vapeur saturante.³⁹

- De plus, il a été démontré que l'utilisation d'un co-solvant, appelé additif comme le 1,8-diiodooctane (**DIO**) ou le 1-chloronaphtalène (**CN**) par exemple, permet également de contrôler le degré de ségrégation de phase et l'organisation locale.⁴⁰

- En outre, un post-traitement thermique (*thermal annealing*)⁴¹ ou par vapeurs de solvants⁴² (*solvent annealing*) permet d'induire des changements dans la morphologie de l'hétérojonction volumique en augmentant la cristallinité du donneur ou de l'accepteur, ce qui peut améliorer le transport des charges et donc le rendement de photo-conversion.⁴¹ Dans le cas d'un dépôt sous vide, le donneur et l'accepteur sont intimement mélangés et il est difficile de distinguer des domaines avant traitement thermique, ce qui peut nuire aux performances du dispositif.⁴³

Influer sur la morphologie de la couche active implique de pouvoir analyser l'impact des différentes approches afin d'établir des relations plus précises entre la morphologie et les performances photovoltaïques.⁴⁴ La microscopie en transmission électronique (TEM) peut être utilisée pour évaluer l'organisation et la séparation de phase au sein du matériau composite,⁴⁵ tandis que la

³⁷ Cao, W.; Xue, J., *Energy Environ Sci* **2014**, 7, 2123-2144.

³⁸ M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv Mater*, **2011**, 23, 3597-3602.

³⁹ (a) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C., *Appl Phys Lett* **2001**, 78, 841-84. (b) F. Zhang, K. G. Jespersen, C. Björström, M. Svensson, M. R. Andersson, V. Sundström, K. Magnusson, E. Moons, A. Yartsev, O. Inganäs, *Adv Funct Mater*, **2006**, 16, 667-674.

⁴⁰ (a) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C., *Nat Mater* **2007**, 6, 497-500. (b) Salim, T.; Wong, L. H.; Brauer, B.; Kukreja, R.; Foo, Y. L.; Bao, Z.; Lam, Y. M., *J Mater Chem* **2011**, 21, 242-250. (c) Hoven, C. V.; Dang, X.-D.; Coffin, R. C.; Peet, J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C., *Adv Mater* **2010**, 22, E63-E66. (d) J. T. Rogers, K. Schmidt, M. F. Toney, E. J. Kramer, G. C. Bazan, *Adv Mater*, **2011**, 23, 2284-2288.

⁴¹ (a) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv Funct Mater*, **2005**, 15, 1617-1622. (b) P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature*, **2003**, 425, 158-162.

⁴² (a) Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y., *Adv Funct Mat* **2007**, 17, 1636-1644. (b) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat Mater*, **2005**, 4, 864-868.

⁴³ Xue, J.; Rand, B. P.; Uchida, S.; Forrest, S. R. Forrest, *J Appl Phys* **2005**, 98, 124903.

⁴⁴ Y. Huang, E. J. Kramer, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Chem Rev*, **2014**, 114, 7006-7043.

⁴⁵ Moon, J. S.; Takacs, C. J.; Cho, S.; Coffin, R. C.; Kim, H.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., *Nano Letters* **2010**, 10, 4005-4008.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

microscopie à force atomique (AFM) permet d'obtenir, entre autres, une topologie 3D de la surface de la couche active (Figure 1.8).⁴⁶

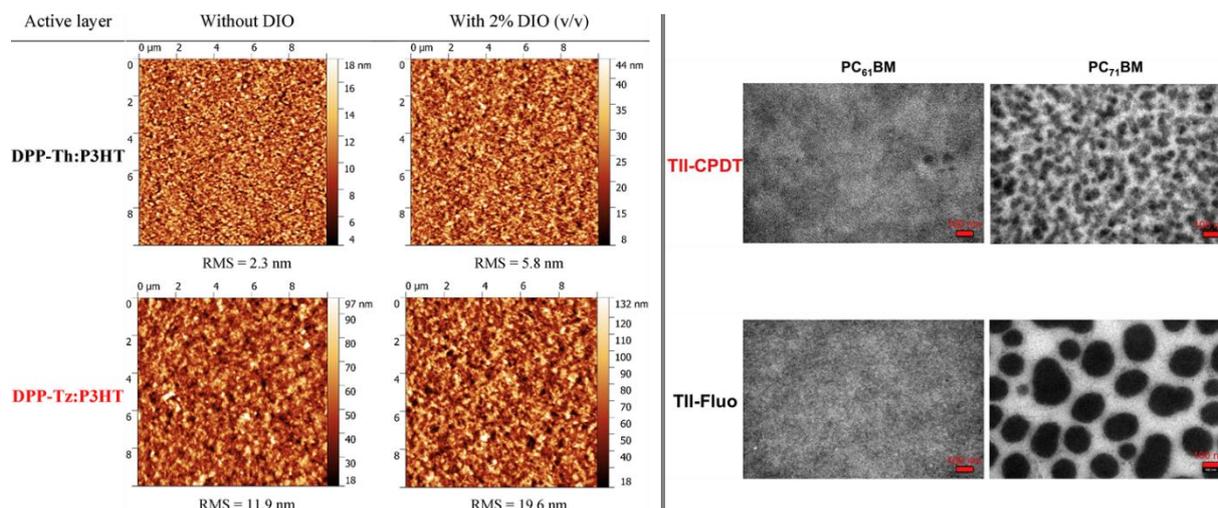


Figure 1.8 : Exemples de clichés AFM (à gauche) mettant en évidence la topologie de surface et l'impact du DIO,⁴⁷ et images TEM (à droite) mettant en évidence les domaines riches en fullerènes (en noir sur les images).⁴⁸

Des techniques de diffraction sont aussi employées comme la diffraction des rayons X aux bas angles (*Grazing Wide-Angle X-ray Scattering*, GIWAXS) qui permet de déterminer les zones cristallines et leurs orientations au sein du matériau.^{40d,44,49} Il est aussi possible d'effectuer une cartographie de certains éléments chimiques au sein de la structure ou à l'interface avec les électrodes.⁵⁰

Avant d'aborder les nombreux travaux menés sur les matériaux donneurs et accepteurs, il est important d'évoquer les efforts de la recherche sur le développement de nouvelles architectures et interfaces.

2. Architectures des dispositifs :

Une cellule solaire organique consiste, en simplifiant à l'extrême, en une couche active prise en sandwich entre une anode conductrice et transparente (typiquement un substrat de verre recouvert d'oxydes d'indium et d'étain, **ITO**) et une cathode constituée d'un métal réfléchissant (aluminium ou argent). Des architectures plus performantes et stables ont pu être obtenues en insérant des couches intermédiaires, en inversant la polarité du dispositif ou en réalisant des multi-jonctions.³⁷

⁴⁶ Giridharagopal, R.; Cox, P. A.; Ginger, D. S., *Acc Chem Res* **2016**, *49*, 1769-1776.

⁴⁷ Josse, P.; Chávez, P.; Dindault, C.; Dalinot, C.; McAfee, S. M.; Dabos-Seignon, S.; Tondelier, D.; Welch, G.; Blanchard, P.; Leclerc, N.; Cabanetos, C. *Dyes Pigm* **2017**, *137*, 576.

⁴⁸ Josse, P.; Dabos-Seignon, S.; McAfee, S. M.; Welch, G. C.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *Dyes Pigm* **2017**, *145*, 7.

⁴⁹ Müller-Buschbaum, P., *Adv Mater* **2014**, *26* (46), 7692-7709.

⁵⁰ (a) Roehling, J. D.; Baran, D.; Sit, J.; Kassar, T.; Ameri, T.; Unruh, T.; Brabec, C. J.; Moulé, A. J., *Sci Rep* **2016**, *6*, 30915. (b) Mor, G. K.; Le, T. P.; Vakhshouri, K.; Kozub, D. R.; Gomez, E. D., *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, *6* (22), 19638-19643.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

L'ajout de couches additionnelles aux interfaces couche active/électrode permet d'améliorer d'une part les propriétés électriques en filtrant les charges, et d'autre part les propriétés physiques en protégeant la couche active lors du dépôt de l'électrode. Ainsi, du côté de l'anode, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate) (**PEDOT:PSS**) est très largement utilisé comme couche « tampon » (*buffer layer*) afin de lisser la surface, réduire les courants de fuite et ajuster le travail de sortie de l'anode (Figure 1.9).⁵¹

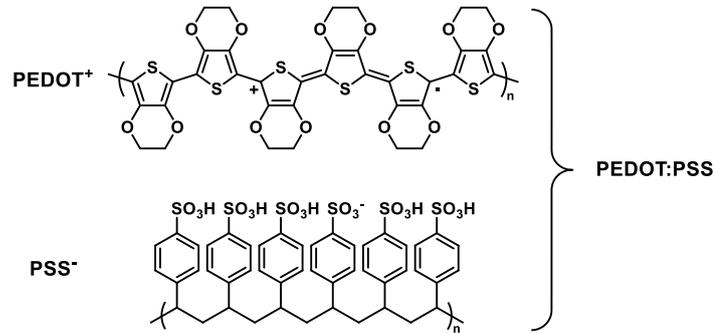


Figure 1.9 : Structure du PEDOT:PSS

Néanmoins ce polymère conducteur n'est pas un bon bloqueur d'exciton et son acidité ainsi que son hygroscopicité impacte négativement la durée de vie du dispositif.⁵² C'est pourquoi une couche additionnelle peut être insérée à l'interface **PEDOT:PSS**/couche active afin de pallier ces défauts et ainsi améliorer les performances. Peuvent être citées la 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phénylamino]biphényl (**α -NPB**)⁵³ ou la tris[4-(5-phénylthiophèn-2-yl)phényl]amine (**TPTPA**) (Figure 1.10).⁵⁴

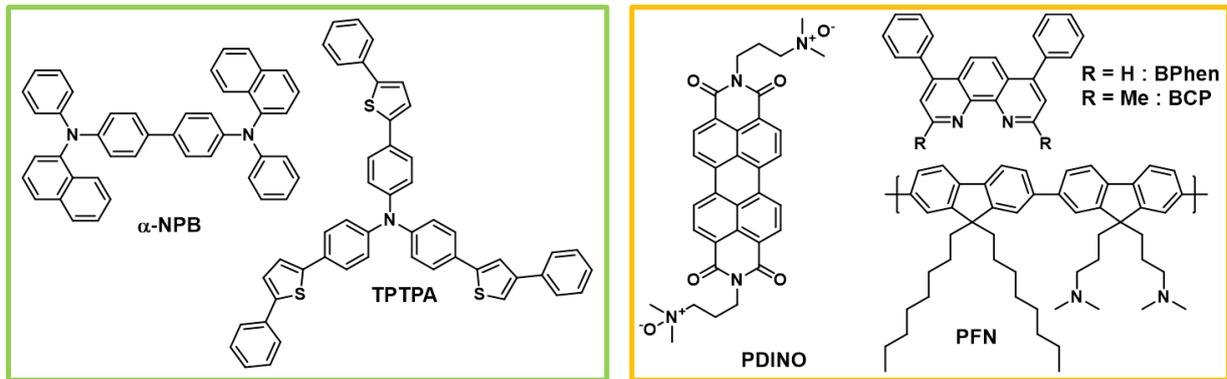


Figure 1.10 : Exemples de couche d'interface.

⁵¹ Arias, A. C.; Granström, M.; Thomas, D. S.; Petritsch, K.; Friend, R. H., *Physical Review B* **1999**, *60*, 1854-1860.

⁵² Kim, Y.-H.; Lee, S.-H.; Noh, J.; Han, S.-H., *Thin Solid Films* **2006**, *510*, 305-310.

⁵³ Barito, A.; Sykes, M. E.; Bilby, D.; Amonoo, J.; Jin, Y.; Morris, S. E.; Green, P. F.; Kim, J.; Shtein, M., *J Appl Phys* **2013**, *113*, 203110.

⁵⁴ M. Hirade, C. Adachi, *Appl Phys Lett*, **2011**, *99*, 153302.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

Par ailleurs, une autre approche consiste à utiliser des oxydes métalliques tels que V_2O_5 ,⁵⁵ MoO_3 ,⁵⁶ WO_3 ⁵⁷ ou NiO .⁵⁸

En parallèle, il est aussi possible d'insérer une interface supplémentaire entre la couche active et la cathode (Ag ou Al). On retrouve ainsi des matériaux aux travaux de sortie plus faibles comme le calcium⁵⁹ ou le baryum,⁶⁰ des sels inorganiques (LiF, CsF), utilisés pour créer des puits de potentiel⁶¹ ainsi que des semi-conducteurs organiques bloqueurs d'excitons tels que la bathocuproïne (BCP)⁶² et la bathophénantroline (BPhen).⁶³ Une meilleure extraction des électrons à la cathode a également été décrite en insérant entre cette dernière et la couche photo-active, des matériaux moléculaires comme des dérivés de pérylènediimide (PDIN ou PDINO)⁶⁴ ou polymères tels que le dérivé polyfluorène (PFN) (Figure 1.10).⁶⁵

Les dispositifs présentés jusqu'ici présentent une structure dite « conventionnelle » avec une extraction des trous à l'électrode d'ITO et celle des électrons à la cathode supérieure métallique (Figure 1.11).

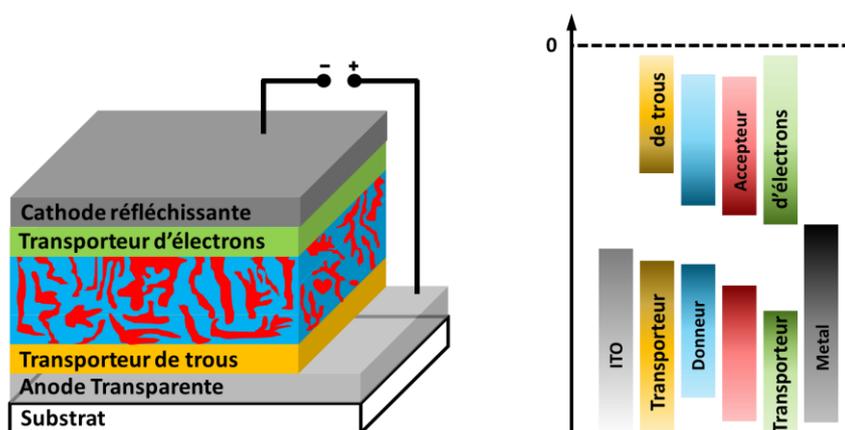


Figure 1.11 : Architecture d'une cellule standard et mise en évidence de l'interêt des couches intermédiaires.

⁵⁵ V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Appl Phys Lett*, **2006**, 88, 073508.

⁵⁶ (a) D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. Ding, Irfan, Y. Gao, *Appl Phys Lett*, **2009**, 95, 093304. (b) Murase, Y. Yang, *Adv Mater*, **2012**, 24, 2459-2462.

⁵⁷ (a) S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, S. Yoo, *Org Electron*, **2009**, 10, 791-797. (b) H. Choi, B. Kim, M. J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, S. H. Kim, K. Kim, *Org Electron*, **2012**, 13, 959-968.

⁵⁸ (a) Irwin, M. D.; Buchholz, D. B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J., *Proc Natl Acad Sci USA* **2008**, 105, 2783-2787. (b) K. X. Steirer, P. F. Ndione, N. E. Widjonarko, M. T. Lloyd, J. Meyer, E. L. Ratcliff, A. Kahn, N. R. Armstrong, C. J. Curtis, D. S. Ginley, J. J. Berry, D. C. Olson, *Adv Energy Mater*, **2011**, 1, 813-820.

⁵⁹ Zhao, D. W.; Liu, P.; Sun, X. W.; Tan, S. T.; Ke, L.; Kyaw, A. K. K., *Appl Phys Lett* **2009**, 95, 153304.

⁶⁰ Gupta, V.; Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Chand, S.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., *Sci Rep* **2013**, 3, 1965.

⁶¹ (a) Jabbour, G. E.; Kippelen, B.; Armstrong, N. R.; Peyghambarian, N., *Appl Phys Lett* **1998**, 73, 1185-1187. (b) Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P., *Appl Phys Lett* **2002**, 80, 1288-1290.

⁶² P. Peumans, V. Bulović, S. R. Forrest, *Appl Phys Lett*, **2000**, 76, 2650-2652.

⁶³ M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, S. T. Lee, *J Appl Phys*, **2006**, 100, 094506.

⁶⁴ Zhang, Z.-G.; Qi, B.; Jin, Z.; Chi, D.; Qi, Z.; Li, Y.; Wang, J., *Energy Environ Sci* **2014**, 7, 1966-1973.

⁶⁵ Zhang, L.; He, C.; Chen, J.; Yuan, P.; Huang, L.; Zhang, C.; Cai, W.; Liu, Z.; Cao, Y. *Macromolecules* **2010**, 43, 9771.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

Cependant ce type d'architecture repose sur l'utilisation d'une électrode en aluminium, qui peut s'oxyder facilement à l'air et conduire à une passivation, ou bien de métaux à très faible travail de sortie comme le calcium très réactif en conditions atmosphériques, diminuant la stabilité dans le temps des dispositifs. Ainsi, afin de pallier ce problème, des cellules dites « inverses » ont été mises au point.

Dans ce type d'architecture, le sens de collecte des charges est inversé : les électrons sont extraits à l'électrode transparente **ITO** tandis que les trous sont récupérés à l'électrode métallique supérieure. Ces dispositifs sont plus stables car il devient possible d'employer des métaux à haut travaux de sortie (Au, Ag ou Cu), moins sensibles à l'oxydation, comme anode « opaque/réfléchissante ». Pour la cathode, la surface d'**ITO** doit être modifiée afin de collecter les électrons efficacement. Pour ce faire, plusieurs matériaux transparents d'interface peuvent être exploités comme ZnO,⁶⁶ TiO₂,⁶⁷ Cs₂CO₃⁶⁸ ou le polyéthylèneimine (**PEIE**).⁶⁹ De façon analogue, un matériau bloqueur d'électrons et transporteur de trous peut être inséré avant l'anode pour améliorer la collection des trous tout en protégeant la couche active (MoO₃, WO₃, V₂O₅, **PEDOT:PSS**, ...) (Figure 1.12).^{66b,70}

Les cellules inverses détiennent actuellement les rendements de conversion les plus élevés, avec notamment un record de 13.1 % pour une simple jonction.⁷¹

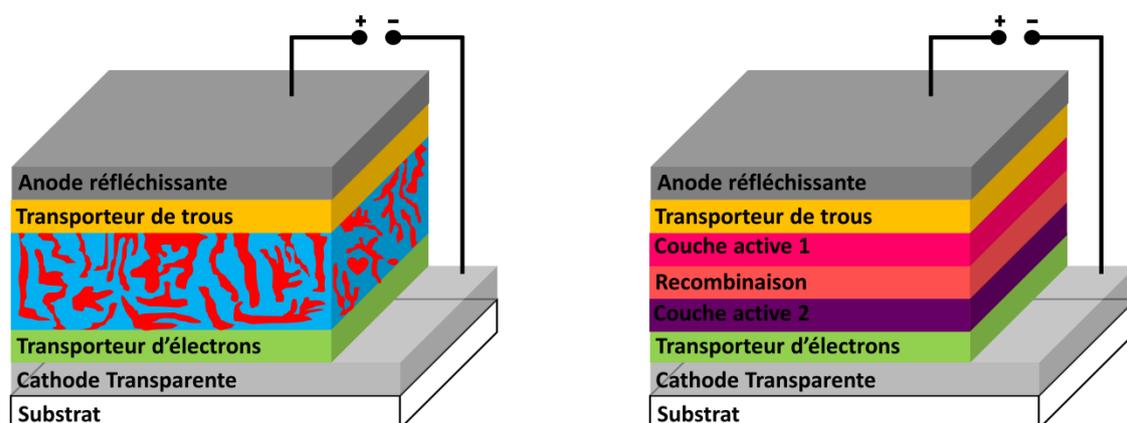


Figure 1.12 : Architecture d'une cellule inverse (à gauche) et d'une cellule tandem (à droite).

⁶⁶ (a) White, M. S.; Olson, D. C.; Shaheen, S. E.; Kopidakis, N.; Ginley, D. S., *Appl Phys Lett* **2006**, *89*, 143517. (b) Kyaw, A. K. K.; Sun, X. W.; Jiang, C. Y.; Lo, G. Q.; Zhao, D. W.; Kwong, D. L., *Appl Phys Lett* **2008**, *93*, 221107.

⁶⁷ (a) Steim, R.; Choulis, S. A.; Schilinsky, P.; Brabec, C. J., *Appl Phys Lett* **2008**, *92*, 093303. (b) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J., *Adv Mat* **2006**, *18* (5), 572-576.

⁶⁸ (a) Li, G.; Chu, C.-W.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yang, Y., *Appl Phys Lett* **2006**, *88*, 253503. (b) Liao, H.-H.; Chen, L.-M.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y., *Appl Phys Lett* **2008**, *92*, 173303.

⁶⁹ Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J.; Meyer, J.; Giordano, A. J.; Li, H.; Winget, P.; Papadopoulos, T.; Cheun, H.; Kim, J.; Fenoll, M.; Dindar, A.; Haske, W.; Najafabadi, E.; Khan, T. M.; Sojoudi, H.; Barlow, S.; Graham, S.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Kahn, A.; Kippelen, B. *Science* **2012**, *336*, 327.

⁷⁰ (a) Lai, T.-H.; Tsang, S.-W.; Manders, J. R.; Chen, S.; So, F., *Mater Today* **2013**, *16*, 424-432. (b) Tao, C.; Ruan, S.; Xie, G.; Kong, X.; Shen, L.; Meng, F.; Liu, C.; Zhang, X.; Dong, W.; Chen, W., *Appl Phys Lett* **2009**, *94*, 043311. (c) Huang, J.-S.; Chou, C.-Y.; Liu, M.-Y.; Tsai, K.-H.; Lin, W.-H.; Lin, C.-F., *Org Electron* **2009**, *10*, 1060-1065. (d) Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Baek, N. S.; Zou, J.; O'Malley, K.; Jen, A. K.-Y., *Appl Phys Lett* **2008**, *92*, 253301.

⁷¹ Zhao, W.; Li, S.; Yao, H.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Yang, B.; Hou, J., *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 7148-7151.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

Par ailleurs, des cellules multi-jonctions ont également été développées en OPV. A titre d'exemple, les cellules tandem sont constituées de deux couches photo-actives superposées au sein du même dispositif.⁷² Cette stratégie permet d'utiliser deux strates différentes aux propriétés optiques complémentaires afin d'absorber au mieux les photons du spectre solaire aux basses et hautes énergies. Les deux couches photo-actives sont séparées par un matériau intermédiaire de recombinaison, laissant passer la lumière, dans laquelle les électrons photo-générés d'une strate se recombinent avec les trous de l'autre (Figure 1.12). Ce type de dispositif peut être considéré comme une mise en série de plusieurs cellules ce qui entraîne une addition des V_{oc} mais oblige chaque couche active à débiter un courant similaire afin de maximiser l'efficacité.⁷³ Les cellules tandem peuvent fonctionner en mode conventionnel⁷⁴ ou inverse.⁷⁵ Enfin, une cellule tandem de structure conventionnelle présentant un rendement de conversion photovoltaïque de 13,8 % a récemment été préparée en utilisant des matériaux moléculaires accepteurs d'électron non-fullerène dans chacune des couches photo-actives.⁷⁶

Pour finir, une autre stratégie efficace et très développée actuellement, consiste à fabriquer des cellules BHJ simple jonction dont le matériau photo-actif est constitué d'un mélange ternaire, permettant d'améliorer l'absorption des photons sur une large gamme du spectre solaire.⁷⁷

D. Ingénierie moléculaire des matériaux.

Si l'architecture du dispositif et la morphologie de la couche active sont des facteurs importants pour la conception de cellules solaires efficaces, la conception de semi-conducteurs organiques présentant des propriétés électroniques adaptées est primordiale. Plusieurs familles de matériaux moléculaires ou polymères ont été décrites pour l'OPV. Ils sont issus de systèmes π -conjugués. Leur conception et le réglage fin de leurs propriétés électroniques reposent sur des règles d'ingénierie moléculaire bien précises.

Le polyacétylène représente l'archétype du système π -conjugué. Il devrait, dans un cas idéal, présenter une délocalisation électronique totale et donc avoir une largeur de bande interdite nulle (ce qui correspond à une conductivité métallique). Dans les faits, le couplage entre l'onde électronique et les vibrations du réseau cristallin engendre une déformation du squelette carboné et mène ainsi à une localisation plus marquée des simples et doubles liaisons. Cette localisation des électrons π engendre

⁷² Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. *Energy Environ Sci* **2009**, 2, 347.

⁷³ (a) T. Ameri, N. Li, C. J. Brabec, *Energy Environ Sci*, **2013**, 6, 2390-2413. (b) Zhou, H.; Zhang, Y.; Mai, C.-K.; Collins, S. D.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Heeger, A. J., *Adv Mater* **2015**, 27, 1767-1773.

⁷⁴ Li, W.; Furlan, A.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J Am Chem Soc* **2013**, 135, 5529.

⁷⁵ Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J. W.; Khan, T. M.; Kippelen, B. *Energy Environ Sci* **2012**, 5, 9827.

⁷⁶ Cui, Y.; Yao, H.; Gao, B.; Qin, Y.; Zhang, S.; Yang, B.; He, C.; Xu, B.; Hou, J. *J Am Chem Soc* **2017**, 139, 7302.

⁷⁷ (a) Ameri, T.; Khoram, P.; Min, J.; Brabec, C. J. *Adv Mater* **2013**, 25, 4245. (b) Cheng, P.; Zhan, X. *Mater Horiz* **2015**, 2, 462.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

une ouverture de la bande interdite (E_g), généralement supérieure à 1.5 eV, et confère au matériau son caractère semi-conducteur.⁷⁸

De fait, tous les semi-conducteurs organiques ne peuvent pas être utilisés au sein de la couche active d'un dispositif photovoltaïque. Il est important de régler les niveaux énergétiques **HOMO** et **LUMO**, la largeur de bande interdite (*bandgap*) et les interactions intermoléculaires, pour développer des matériaux donneurs et accepteurs d'électron efficaces. Dans ce contexte, le chimiste peut interagir sur plusieurs paramètres pour ajuster les propriétés électroniques d'un système π -conjugué. Ils sont listés dans l'expression du gap E_g (Figure 1.13)⁷⁹:

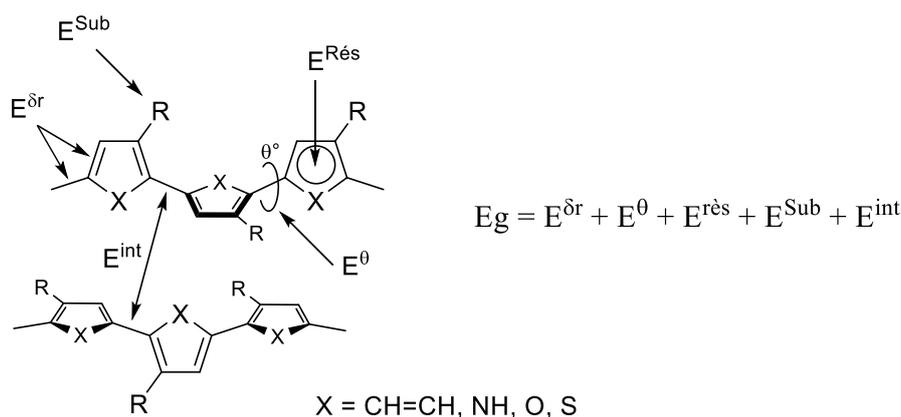


Figure 1.13 : Facteurs structuraux agissant sur le gap E_g d'un système conjugué linéaire.⁷⁹

$E^{\delta r}$ rend compte de la longueur moyenne des liaisons simples et doubles, E^{θ} de la déviation moyenne par rapport à un système parfaitement plan (planéité), $E^{\text{rés}}$ représente l'aromaticité du système (énergie de résonance), E^{Sub} évalue les effets inductifs et mésomères des éventuels substituants et enfin E^{int} décrit des interactions intermoléculaires au sein du matériau.

Dans le but de contrôler ces différents paramètres, un très grand nombre de structures π -conjuguées diverses et variées a été synthétisé. Ainsi, les préoccupations principales pour le développement de matériaux donneurs et accepteurs efficaces sont : l'optimisation du *bandgap* et des niveaux d'énergie **HOMO** et **LUMO**, la capacité du matériau à transporter les charges et à s'organiser, la stabilité chimique, thermique et photochimique ainsi que la facilité de mise en œuvre.

1. Les matériaux donneurs d'électron pour l'OPV :

Un matériau donneur est fondamentalement un semi-conducteur moléculaire ou macromoléculaire de type *p* capable de stabiliser des lacunes électroniques (trous) et de les transporter. L'absorption de la lumière s'effectuant généralement au sein du matériau donneur, il est nécessaire que celui-ci absorbe largement et intensément le spectre lumineux.

⁷⁸ R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solid*, Oxford University Press, London, **1956**.

⁷⁹ J. Roncali, *Chem Rev*, **1997**, 97, 173-205.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

Si les premières études ont porté sur des donneurs moléculaires,⁸⁰ ce sont les polymères conducteurs qui ont d'abord connu un essor important et une forte attention des chercheurs. Les petites molécules sont néanmoins revenues au centre des intérêts depuis, et permettent de nos jours d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus avec des polymères.

a) Les polymères π -conjugués.

Les premiers polymères π -conjugués utilisés pour l'OPV furent les poly(phénylènevinylènes) (**PPV**), et notamment le poly[2-méthoxy-5((2'-éthyl-hexyl)oxy)-1,4-phénylènevinylène] (**MEH-PPV**) (Figure 1.14).^{36a,39a} Néanmoins, leur large bande interdite ainsi que leur faible mobilité des charges limitent les performances puisque les rendements de photo-conversion ne dépassent pas 3%.⁸¹ Par la suite, le poly(3-hexyl)thiophène régiorégulier (**P3HT**) (Figure 1.14) a largement été étudié notamment en combinaison avec [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (**PC₆₁BM**). Présentant une bonne complémentarité des niveaux HOMO et LUMO avec ceux de l'accepteur, une mobilité des trous élevée ($\mu_h = 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),⁸² des propriétés d'absorption dans le visible et une mise en œuvre aisée en solution, le P3HT a permis d'atteindre des rendements approchant les 5 % avec le **PC₆₁BM**,^{67b} et plus récemment 6.3 % avec un accepteur non-fullerène.⁸³

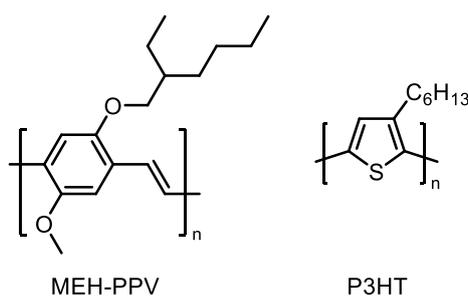


Figure 1.14 : Structure du MEH-PPV et du P3HT régiorégulier.

Il est important de noter que la masse molaire, la polydispersité et la régiorégularité des polymères conjugués sont des paramètres importants à prendre en compte puisqu'ils impactent directement les propriétés de structuration du polymère (Figure 1.14).⁸⁴

Même s'il reste un des polymères les plus étudiés, le **P3HT** ($E_g = 1,9 - 2,0 \text{ eV}$)⁸⁵ ne possède pas un gap suffisamment petit pour absorber les photons au-delà de 600 nm et augmenter ainsi les performances photovoltaïques. Dans ce contexte, les chimistes se sont intéressés à la préparation de polymères à plus faible gap selon deux voies de synthèse.

⁸⁰ (a) G. A. Chamberlain, *Sol Cells*, **1983**, 8, 47-83. (b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv Mater*, **1991**, 3, 129-138.

⁸¹ M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew Chem Int Edit*, **2003**, 42, 3371-3375.

⁸² H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, **1998**, 280, 1741-1744.

⁸³ Holliday, S.; Ashraf, R. S.; Wadsworth, A.; Baran, D.; Yousaf, S. A.; Nielsen, C. B.; Tan, C.-H.; Dimitrov, S. D.; Shang, Z.; Gasparini, N.; Alamoudi, M.; Laquai, F.; Brabec, C. J.; Salbeck, A.; Durrant, J. R.; McCulloch, I., *Nat Comm* **2016**, 7, 11585.

⁸⁴ Mazzio, K. A.; Luscombe, C. K., *Chem Soc Rev* **2015**, 44, 78-90.

⁸⁵ V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, Y. Yang, *Chem Phys Lett*, **2005**, 411, 138-143.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

Une première approche consiste à utiliser des copolymères alternant deux monomères dont l'un est un électro-donneur (**D**) et l'autre électro-accepteur (**A**). Dans ce cas, la réduction du bandgap provient de l'interaction entre les orbitales des deux motifs **D/A**, et permet d'aboutir à des polymères dont le spectre d'absorption peut atteindre le proche infra-rouge (Figure 1.15).⁸⁶

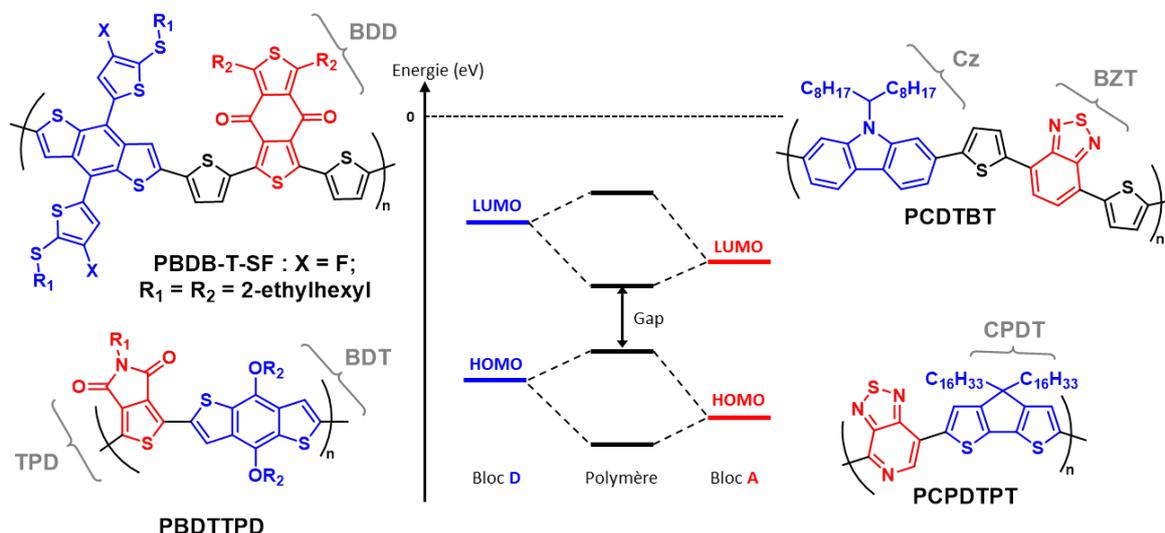


Figure 1.15 : Diagramme énergétique des interactions orbitales et exemples de polymères à faible gap

De nombreux monomères ont été associés, générant ainsi une importante chimiothèque de polymères à faible gap. Parmi les motifs donneurs peuvent être cités le benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophène (**BDT**), le cyclopentadithiophène (**CPDT**), le carbazole (**Cz**), ou encore le fluorène.⁸⁶ Du côté des blocs électro-déficients, on retrouve parmi d'autres le benzo[2,1,3]thiadiazole (**BZT**), le thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (**TPD**), le benzo[1,2-c:4,5-c]dithiophène-4,8-dione (**BDD**)⁸⁷ ou encore des dérivés du dicétopyrrolopyrrole (**DPP**).⁸⁶

Concernant la seconde approche, complémentaire à la première, il est possible d'exploiter les deux formes mésomères, aromatique et quinoïde, des cycles conjugués. Le but étant de stabiliser la forme quinoïdale qui possède une meilleure planéité et donc un plus faible gap ainsi qu'une meilleure mobilité des charges. Pour ce faire, un cycle proaromatique comme par exemple le thiéno[3,4-b]thiophène est utilisé pour promouvoir cette forme quinoïdale. Le poly(thiéno[3,4-b]thiophène-co-benzodithiophène) (**PTB7**) est actuellement l'un des polymères les plus largement étudiés et a permis d'atteindre des efficacités de plus de 9 % (Figure 1.16).^{84,88}

⁸⁶ (a) G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv Mater*, **2009**, *21*, 1323-1338. (b) T. Umeyama, H. Imahori, *J Mater Chem A*, **2014**, *2*, 11545-11560. (c) Xu, T.; Yu, L., *Mater Today* **2014**, *17*, 11-15.

⁸⁷ Ie, Y.; Aso, Y., *Polym J* **2017**, *49*, 13-22.

⁸⁸ (a) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y., *Nat Photon* **2012**, *6*, 591-595. (b) He, Z.; Xiao, B.; Liu, F.; Wu, H.; Yang, Y.; Xiao, S.; Wang, C.; Russell, T. P.; Cao, Y., *Nat Photon* **2015**, *9*, 174-179.

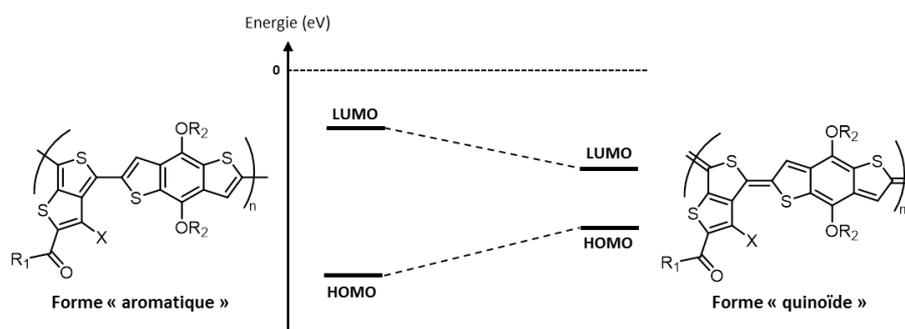


Figure 1.16 : Diagramme énergétique des deux formes (aromatique et quinoïde) du PTB7.

Par ailleurs, si les polymères π -conjugués permettent d'obtenir des résultats impressionnants en OPV, ils n'en sont pas moins exempts de certains défauts. En effet, la synthèse de ces macromolécules peut conduire à des problèmes de reproductibilité puisqu'il est difficile de contrôler parfaitement leurs masses molaires et indices de polydispersité. De plus, il est difficile de parfaitement les purifier, ce qui engendre la présence de contaminants tels que des traces de catalyseurs ou de monomères impactant, dans le temps, les performances du dispositif.⁸⁹ Afin de contourner ces inconvénients intrinsèques aux polymères, les scientifiques ont donc développé, en parallèle, des systèmes moléculaires.

b) Les petites molécules π -conjuguées.

Au-delà de leur synthèse et purification bien reproductibles, les petites molécules permettent une analyse plus directe et plus fiable des relations structures-propriétés du matériau. C'est à partir de 2005⁹⁰ que la recherche sur ce sujet s'est fortement accélérée et que de nombreux chromophores et autres molécules π -conjuguées ont été synthétisés et étudiés en OPV.⁹¹

Les oligothiophènes (**nT**) représentent une des familles de semi-conducteurs parmi les plus étudiées.⁹² Bien que les premiers travaux portaient principalement sur des structures linéaires telles que le sexithiophène (**6T**)⁹³ ou l'octithiophène (**8T**)⁹⁴, la substitution des positions terminales par des groupements accepteurs, comme par exemple le dicyanovinyle (**DCVnT**, $n = 3-7$), a récemment permis le développement de structure type **A-D-A** à gap HOMO-LUMO réduit offrant une plus grande

⁸⁹ Mateker, W. R.; Douglas, J. D.; Cabanetos, C.; Sachs-Quintana, I. T.; Bartelt, J. A.; Hoke, E. T.; El Labban, A.; Beaujuge, P. M.; Frechet, J. M. J.; McGehee, M. D. *Energy Environ Sci* **2013**, *6*, 2529.

⁹⁰ J. Roncali, P. Frère, P. Blanchard, R. de Bettignies, M. Turbiez, S. Roquet, P. Leriche, Y. Nicolas, *Thin Solid Films*, **2006**, *511-512*, 567-575.

⁹¹ (a) J. Roncali, *Acc Chem Res*, **2009**, *42*, 1719-1730. (b) A. Mishra, P. Bauerle, *Angew Chem Int Edit*, **2012**, *51*, 2020-2067. (c) J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv Mater*, **2014**, *26*, 3821-3838. (d) Du, J.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C., *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 15771-15787. (e) Tang, A.; Zhan, C.; Yao, J.; Zhou, E., *Adv Mater* **2017**, *29*, 1600013-n/a.

⁹² Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bäuerle, P., *Chem Rev* **2009**, *109*, 1141-1276.

⁹³ (a) Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F., *Solid State Commun* **1989**, *72*, 381-384. (b) Sakai, J.; Taima, T.; Saito, K., *Organic Electronics* **2008**, *9*, 582-590.

⁹⁴ Noma, N.; Tsuzuki, T.; Shirota, Y., *Adv Mater* **1995**, *7*, 647-648.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

couverture du spectre visible (Figure 1.17).⁹⁵ D'autres groupements électro-déficients ont par la suite été utilisés, comme la 2-(1,1-dicyanométhylène)rhodanine (**DRCN**), permettant d'atteindre des rendements de plus de 10 % (molécule **DRCN5T**, Figure 1.17).⁹⁶ D'autres structures **A-D-A** comportant une partie oligothiophène ont été synthétisées ; celles-ci utilisent des blocs dérivant des polymères conjugués comme le **BDT** afin d'optimiser finement les propriétés optiques et électroniques, et ont récemment permis de produire des rendements de plus de 11 % avec le **BTID-2F** (Figure 1.17).⁹⁷

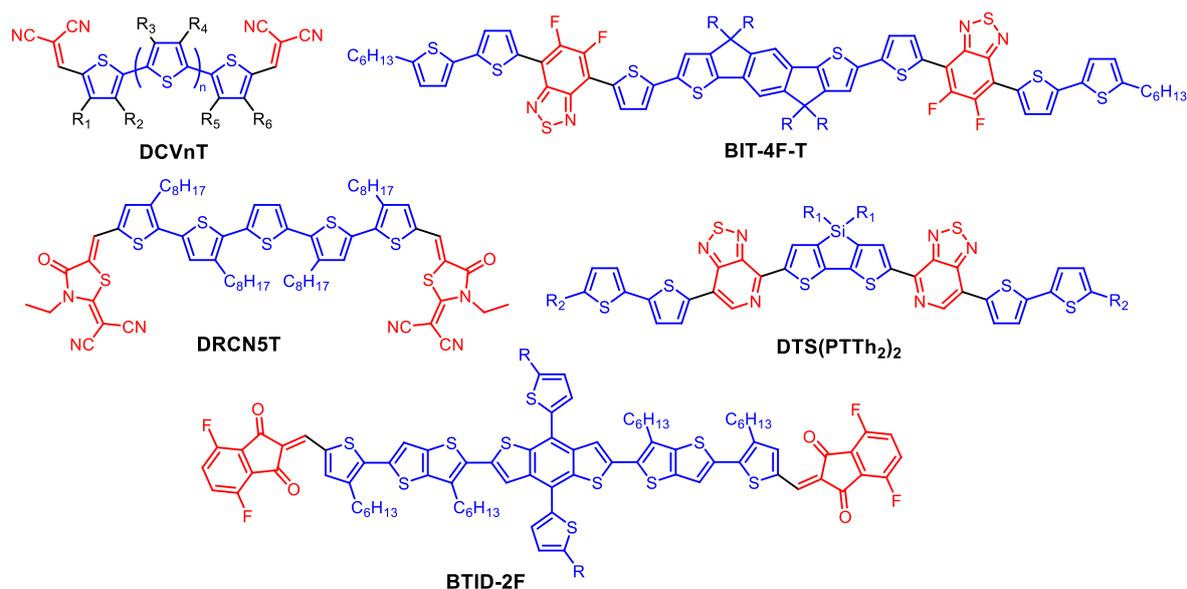


Figure 1.17 : Exemples d'oligothiophènes marquants de structures **A-D-A** et **D-A-D-A-D**

Des molécules plus complexes, basées sur une architecture **D₁-A-D₂-A-D₁**, ont été développées notamment par l'équipe de G. Bazan.⁹⁸ En utilisant cette approche, un rendement photovoltaïque de 6,7% a été obtenu avec le **DTS(PTTh₂)₂** incorporant un motif central di-alkylsilylene-2,2'-bithiophène (**DTS**),⁹⁹ tandis que le **BIT-4F-T**, contenant un motif bis-indacénothiophène (**BIT**), a mené à un rendement de plus de 8 % (Figure 1.17).¹⁰⁰

⁹⁵ (a) K. Schulze, C. Urich, R. Schuppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bauerle, *Adv Mater*, **2006**, *18*, 2872-2875. (b) R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Korner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiss, C. Urich, M. Pfeiffer, P. Bauerle, *Adv Funct Mater*, **2011**, *21*, 897-910. (c) R. Fitzner, C. Elschner, M. Weil, C. Urich, C. Korner, M. Riede, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Reinold, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *Adv Mater*, **2012**, *24*, 675-680. (d) Baert, F.; Cabanetos, C.; Leliege, A.; Kirchner, E.; Segut, O.; Aleveque, O.; Allain, M.; Seo, G.; Jung, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P., *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 390-398.

⁹⁶ Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Huang, F.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y., *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 3886-3893

⁹⁷ Deng, D.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Wang, Z.; Zhu, L.; Fang, J.; Xia, B.; Wang, Z.; Lu, K.; Ma, W.; Wei, Z., *Nat Commun* **2016**, *7*, 13740.

⁹⁸ Coughlin, J. E.; Henson, Z. B.; Welch, G. C.; Bazan, G. C., *Acc Chem Res* **2014**, *47*, 257-270.

⁹⁹ Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J *Nat Mater* **2012**, *11*, 44-48.

¹⁰⁰ Wang, J.-L.; Yin, Q.-R.; Miao, J.-S.; Wu, Z.; Chang, Z.-F.; Cao, Y.; Zhang, R.-B.; Wang, J.-Y.; Wu, H.-B.; Cao, Y., *Adv Funct Mater* **2015**, *25*, 3514-3523.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

Autres systèmes moléculaires envisagés en tant que semi-conducteurs de type *p*, on retrouve les oligoacènes qui présentent de faibles masses molaires et de bonnes mobilités de trous. Principalement utilisés pour des transistors (OFET), ils ont également été employés comme matériaux donneurs en OPV. On retrouve ainsi le pentacène,¹⁰¹ le rubrène¹⁰² et des dérivés du chrysène,¹⁰³ parmi d'autres (Figure 1.18).¹⁰⁴

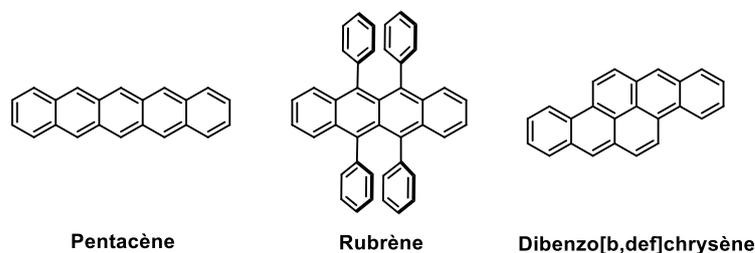


Figure 1.18 : Exemples d'oligoacènes utilisés en OPV

Dotés de forts coefficients d'absorption de la lumière sur de larges gammes spectrales et relativement accessibles synthétiquement parlant, les colorants (*dyes*) ont également été fonctionnalisés et très largement utilisés comme matériaux électroactifs dans les cellules solaires organiques (Figure 1.19).

La fonctionnalisation d'un cœur squarique par deux groupes électro-donneurs latéraux permet d'accéder à des molécules capables d'absorber la lumière jusque dans le proche infra-rouge tout en étant photo-stables.¹⁰⁵ A titre d'exemple, un rendement **PV** de 8.3 % a été obtenu pour une squaraine dissymétrique, utilisée au sein d'un dispositif tandem (**DPASQ**, Figure 1.19).¹⁰⁶

Originellement utilisé dans l'industrie des pigments, les dérivés du dicétopyrrolo[3,4-c]pyrrole **DPP** sont eux aussi très étudiés pour leurs propriétés optoélectroniques¹⁰⁷ et appliqués comme matériaux donneurs pour l'élaboration de cellules solaires pouvant atteindre des rendements de l'ordre de 7 %.¹⁰⁸

¹⁰¹ Palilis, L. C.; Lane, P. A.; Kushto, G. P.; Purushothaman, B.; Anthony, J. E.; Kafafi, Z. H., *Org Electron* **2008**, *9*, 747-752.

¹⁰² A. K. Pandey, J. M. Nunzi, *Adv Mater*, **2007**, *19*, 3613-3617.

¹⁰³ Winzenberg, K. N.; Kemppinen, P.; Fanchini, G.; Bown, M.; Collis, G. E.; Forsyth, C. M.; Hegedus, K.; Singh, T. B.; Watkins, S. E., *Chem Mater* **2009**, *21*, 5701-5703.

¹⁰⁴ Collis, G. E., 2015; Proc. of SPIE Vol. 9668 96683O-1.

¹⁰⁵ Chen, G.; Sasabe, H.; Igarashi, T.; Hong, Z.; Kido, J., *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 14517-14534.

¹⁰⁶ Zimmerman, J. D.; Lassiter, B. E.; Xiao, X.; Sun, K.; Dolocan, A.; Gearba, R.; Vanden Bout, D. A.; Stevenson, K. J.; Wickramasinghe, P.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *ACS Nano* **2013**, *7*, 9268-9275.

¹⁰⁷ Tang, A.; Zhan, C.; Yao, J.; Zhou, E., *Adv Mater* **2017**, *29*, 1600013-n/a.

¹⁰⁸ Wang, J.-L.; Wu, Z.; Miao, J.-S.; Liu, K.-K.; Chang, Z.-F.; Zhang, R.-B.; Wu, H.-B.; Cao, Y., *Chem Mater* **2015**, *27*, 4338-4348.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

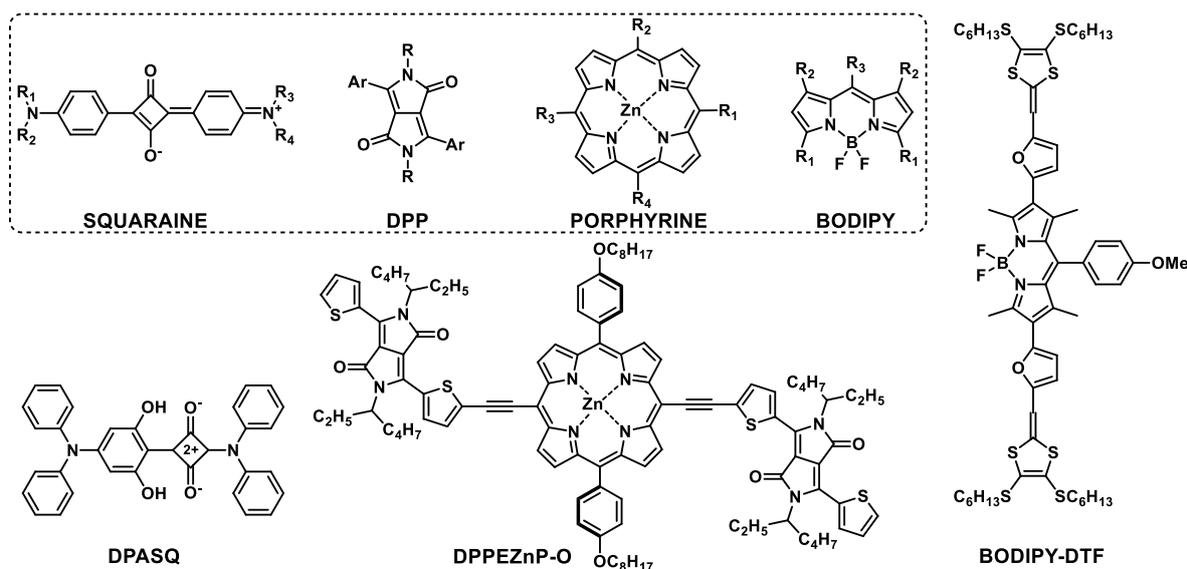


Figure 1.19 : Exemples de colorants utilisés comme matériau donneur dans des cellules solaires.

Les porphyrines, macrocycles hétérocycliques naturels, occupent une place centrale dans le mécanisme de photosynthèse. De façon analogue au vivant, qui a développé ces chromophores dans le but d'exploiter l'énergie solaire, les chercheurs ont mis au point des systèmes pour l'OPV.¹⁰⁹ Ainsi, une porphyrine de type A_2B_2 ($R_1 = R_3$; $R_2 = R_4$) a pu dépasser les 7 % de rendements de photo-conversion au sein d'un dispositif BHJ (**DPPEZnP-O**, Figure 1.19).¹¹⁰

Une autre catégorie de colorant, a également fait l'objet d'attention, grâce à ses propriétés optiques très intéressantes : Les dérivés de dipyrométhène de bore (**BODIPY**).¹¹¹ Une molécule, centrée autour de ce chromophore, a démontré le potentiel de ce colorant puisqu'une efficacité **PV** de plus de 7 % a été publiée récemment (**BODIPY-DTF**, Figure 1.19).¹¹²

Les molécules présentant un effet *push-pull* (un transfert de charge interne) représente une autre famille de molécules très intéressantes pour l'OPV. Les mérocyanines sont justement une classe de colorants, à haut coefficient d'extinction molaire, qui se distinguent par leurs forts effets *push-pull*. Celles-ci peuvent être utilisées avec succès comme petites molécules électro-donneurs,¹¹³ comme par l'exemple la mérocyanine HB194, qui, dans une architecture de type **HHJ** (*Hybrid Hetero Junction*), permet d'atteindre des rendements de photo-conversion supérieurs à 6 % (Figure 1.20).¹¹⁴

¹⁰⁹ Kesters, J.; Verstappen, P.; Kelchtermans, M.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W., *Adv Energy Mater* **2015**, 5, 1500218-n/a.

¹¹⁰ Qin, H.; Li, L.; Guo, F.; Su, S.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X. *Energy Environ Sci* **2014**, 7, 1397.

¹¹¹ Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Retailleau, P.; Rihn, S.; Mirloup, A.; Ziessel, R. *J Am Chem Soc* **2012**, 134, 17404.

¹¹² Srinivasa Rao, R.; Bagui, A.; Hanumantha Rao, G.; Gupta, V.; Singh, S. P., *Chem Commun* **2017**, 53, 6953-6956.

¹¹³ Arjona-Esteban, A.; Krumrain, J.; Liess, A.; Stolte, M.; Huang, L.; Schmidt, D.; Stepanenko, V.; Gsänger, M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Würthner, F., *J Am Chem Soc* **2015**, 137, 13524-13534.

¹¹⁴ V. Steinmann, N. M. Kronenberg, M. R. Lenze, S. M. Graf, D. Hertel, K. Meerholz, H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, F. Würthner, *Adv Energy Mater*, **2011**, 1, 888-893.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

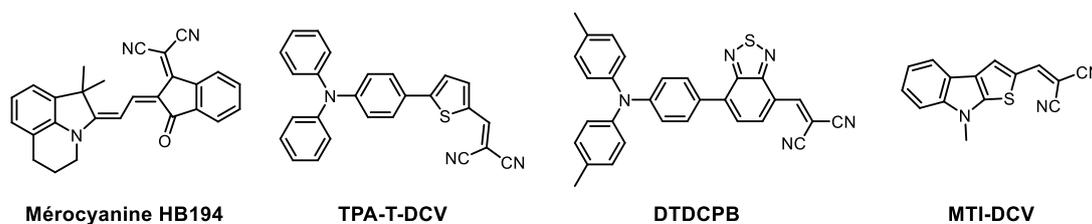


Figure 1.20 : Exemples de molécules de type push-pull

Ainsi, dans le but d'exploiter l'effet *push-pull*, de nombreuses molécules de types **D- π -A** ont également été étudiées. Ces molécules de faibles masses moléculaires sont facilement déposées soit par voie humide soit par sublimation et offrent de grandes possibilités de modification structurale.^{115, 91c} Elles possèdent le plus souvent des blocs électro-donneurs dérivés du motif triphénylamine (**TPA**).¹¹⁶ A titre d'exemple, un rendement d'environ 4 % a été obtenu avec la molécule **TPA-T-DCV** dans un dispositif préparé par co-évaporation avec du C₆₀ (Figure 1.20).¹¹⁷ Des molécules encore plus petites, basées sur l'hétérocycle thiéno[2,3-b]indole, ont récemment été synthétisées et montrent des premiers résultats très encourageants en cellule bicouche, notamment la molécule **MTI-DCV** avec un rendement de 1 % (Figure 1.20).¹¹⁸ Les molécules de type **D- π -A-A'** présentent aussi un fort potentiel, notamment dans le cas de la molécule **DTDCPB** avec laquelle un rendement **PV** de plus de 8 % a pu être mesuré (Figure 1.20).¹¹⁹

2. Les matériaux accepteurs d'électron pour l'OPV :

Afin d'être utilisé comme matériau accepteur, un semi-conducteur organique doit présenter une bonne mobilité électronique (être de type *n*) et posséder un niveau LUMO suffisamment bas par rapport à celui du donneur pour favoriser la dissociation des excitons générés dans le donneur. De plus son niveau LUMO doit être proche du niveau de Fermi du métal de la cathode afin de faciliter la collecte des électrons. Si dans un premier temps, les dérivés du fullerène ont été principalement utilisés, on assiste de nos jours à une amplification du développement de nouveaux accepteurs d'électron moléculaires dits non-fullerène (*Non Fullerene Acceptors*, **NFAs**).

¹¹⁵ Malyskiy, V.; Simon, J.-J.; Patrone, L.; Raimundo, J.-M. *RSC Adv* **2015**, *5*, 354.

¹¹⁶ (a) A. Cravino, S. Roquet, O. Alévêque, P. Leriche, P. Frère, J. Roncali, *Chem Mater*, **2006**, *18*, 2584-2590.

(b) S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J Am Chem Soc*, **2006**, *128*, 3459-3466.

(c) E. Ripaud, T. Rousseau, P. Leriche, J. Roncali, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 540-545.

¹¹⁷ Choi, J. W.; Kim, C.-H.; Pison, J.; Oyedele, A.; Tondelier, D.; Leliege, A.; Kirchner, E.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Geffroy, B., *RSC Adv* **2014**, *4*, 5236-5242.

¹¹⁸ Baert, F.; Cabanetos, C.; Allain, M.; Silvestre, V.; Leriche, P.; Blanchard, P., *Org Lett* **2016**, *18*, 1582-1585.

¹¹⁹ Zou, Y.; Holst, J.; Zhang, Y.; Holmes, R. J., *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 12397-12402.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

a) Dérivés du fullerène.

Suite à la découverte du « buckminsterfullerène » (C_{60}) en 1985, les composés de la famille des fullerènes ont connu un essor considérable.¹²⁰ Cinq ans plus tard, en 1990, leurs productions à plus grande échelle, par vaporisation de graphite sous arc électrique, était mise au point.¹²¹

Depuis, les fullerènes, et particulièrement le C_{60} , sont indiscutablement les accepteurs de référence en OPV.¹²² En effet, ces derniers présentent de nombreux avantages : comme par exemple le fait de pouvoir être réduits plusieurs fois (jusqu'à six fois dans le cas du C_{60}) de façon réversible et mener à des espèces multichargées stables.¹²³ Ils peuvent, *via* un transfert électronique photoinduit ultra rapide (inférieur à la picoseconde) accueillir des électrons issus de donneurs.¹²⁴ Il possède, de plus, une bonne mobilité électronique ($1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en OFET)¹²⁵ et est connu pour transporter les charges de manière isotrope.¹²⁶ A côté de cela, il est possible d'influer sur sa solubilité et sa propension à former des nano-domaines au sein d'une hétérojonction grâce à une fonctionnalisation adéquate et/ou l'ajout d'additif.¹²² Enfin, ils peuvent être utilisés comme plateforme 3D pour greffer de multiples motifs différents.¹²⁷

Le fullerène C_{60} fut tout d'abord utilisé dans une cellule de type bicouche avec le **MEH-PPV**.¹²⁸ Par la suite, des cellules **BHJ** ont été fabriquées à partir de polymères conjugués et du **PC₆₁BM**, dérivé soluble du C_{60} et son homologue supérieur **PC₇₁BM** (Figure 1.21).^{36a,124a} Ils présentent tous deux de bonnes mobilités électroniques du même ordre de grandeur ($0,21$ et $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en OFET, 2×10^{-3} et $6,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en SCLC, respectivement pour **PC₆₁BM** et **PC₇₁BM**).^{125,129} En revanche, les dérivés du C_{70} absorbent plus largement la lumière visible que les analogues C_{60} , ce qui se traduit souvent par un courant J_{sc} plus élevé.¹³⁰ En outre, du fait de sa

¹²⁰ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162-163.

¹²¹ W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354-358.

¹²² (a) Y. He, Y. Li, *Phys Chem Chem Phys*, **2011**, 13, 1970-1983. (b) C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, *J Mater Chem*, **2012**, 22, 4161-4177.

¹²³ Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J Am Chem Soc*, **1992**, 114, 3978-3980.

¹²⁴ (a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, 258, 1474-1476. (b) C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys Rev B*, **1993**, 48, 15425-15433. (c) G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl Phys Lett*, **1994**, 64, 3422-3424.

¹²⁵ (a) Nam, S. Y.; Park, E. Y.; Kim, T.-D.; Cho, S.; Park, J.-G.; Lee, K.-S. *Curr Appl Phys* **2011**, 11, e44. (b) Andersson, L. M. *Org Electron* **2011**, 12, 300. (c) von Hauff, E.; Dyakonov, V.; Parisi, J. *Sol Energ Mat Sol C* **2005**, 87, 149. (d) Wöbkenberg, P. H.; Bradley, D. D. C.; Kronholm, D.; Hummelen, J. C.; de Leeuw, D. M.; Cölle, M.; Anthopoulos, T. D. *Synth Met* **2008**, 158, 468 (e) Anthony, J. E.; Facchetti, A.; Heeney, M.; Marder, S. R.; Zhan, X. *Adv Mater* **2010**, 22, 3876.

¹²⁶ D. M. Guldi, *Chem Commun*, **2000**, 321-327.

¹²⁷ (a) Yan, W.; Seifermann, S. M.; Pierrat, P.; Brase, S. *Org Biomol Chem* **2015**, 13, 25. (b) Busseau, A.; Villegas, C.; Dabos-Seignon, S.; Cabanetos, C.; Hudhomme, P.; Legoupy, S. *Chem Eur J* **2016**, 22, 8452.

¹²⁸ Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl Phys Lett* **1993**, 62, 585.

¹²⁹ (a) Mihailtchi, V. D.; van Duren, J. K. J.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Kroon, J. M.; Rispens, M. T.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M. *Adv Funct Mater* **2003**, 13, 43. (b) Zhang, F.; Zhuo, Z.; Zhang, J.; Wang, X.; Xu, X.; Wang, Z.; Xin, Y.; Wang, J.; Wang, J.; Tang, W.; Xu, Z.; Wang, Y. *Sol Energ Mat Sol C* **2012**, 97, 71.

¹³⁰ Pfuetzner, S.; Meiss, J.; Petrich, A.; Riede, M.; Leo, K. *Appl Phys Lett* **2009**, 94, 223307.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

géométrie ovoïde, il peut conduire à des morphologies différentes et à moins d'agrégation. Toutefois, il est important de signaler que les dérivés du C₇₀ sont plus onéreux. De plus, il est également intéressant de noter que la synthèse du **PC₇₁BM** produit trois isomères au lieu d'un seul pour le **PC₆₁BM**,^{81,131}. Des rendements **PV** de plus 11 % ont été obtenus avec le **PC₇₁BM**,⁹⁷ et le très étudié couple **P3HT/PC₆₁BM** a notamment permis d'obtenir des rendements reproductibles de plus de 4%.^{38,122}

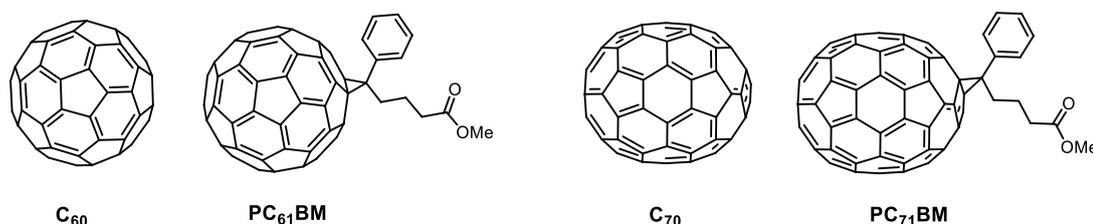


Figure 1.21 : Principaux fullerènes utilisés en OPV

Dans le but d'améliorer les performances, un grand nombre de méthano-fullerènes a été préparé. Le cycle phényle du **PC₆₁BM** peut être fonctionnalisé ou remplacé par d'autres groupements aromatiques,¹³² la chaîne aliphatique peut être allongée ou raccourcie,¹³³ et le méthyl terminal du groupement ester peut, quant à lui, être substitué par d'autres fonctions et/ou étendu (Figure 1.22).^{134,122a}

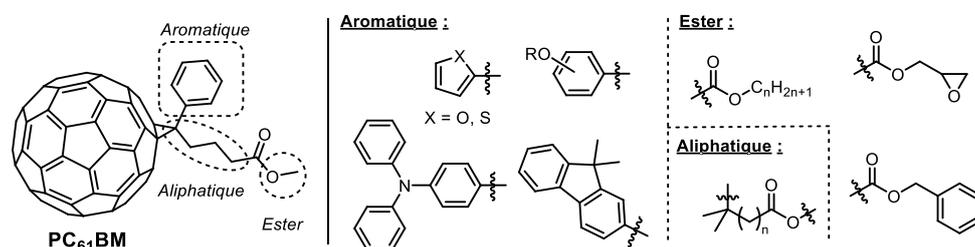


Figure 1.22 : Exemples de modifications possibles sur le **PC₆₁BM**

Par ailleurs, afin d'éloigner les niveaux **LUMO** des dérivés de fullerène des niveaux **HOMO** des matériaux donneurs pour maximiser la tension **V_{oc}**, une nouvelle classe de fullerènes a été mise au point : les indéno-fullerènes (Figure 1.23). Ceux-ci sont synthétisés en une seule étape de cycloaddition à partir du C₆₀¹³⁵ ou du C₇₀.¹³⁶ Les composés de double cycloaddition conduisant à l'**ICBA** (en version C₆₀ ou C₇₀) possèdent des niveaux **LUMO** plus élevés ce qui a permis d'améliorer

¹³¹ (a) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J Org Chem* **1995**, *60*, 532.

¹³² (a) Zhang, Y.; Yip, H.-L.; Acton, O.; Hau, S. K.; Huang, F.; Jen, A. K. Y. *Chem Mater* **2009**, *21*, 2598. (b) F. Matsumoto, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Ohno, *Beilstein J Org Chem*, **2008**, *4*, 33. (c) J. H. Choi, K.-I. Son, T. Kim, K. Kim, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J Mater Chem*, **2010**, *20*, 475-482.

¹³³ Zhao, G.; He, Y.; Xu, Z.; Hou, J.; Zhang, M.; Min, J.; Chen, H.-Y.; Ye, M.; Hong, Z.; Yang, Y.; Li, Y. *Adv Funct Mater* **2010**, *20*, 1480.

¹³⁴ (a) Zheng, L.; Zhou, Q.; Deng, X.; Yuan, M.; Yu, G.; Cao, Y. *J Phys Chem B* **2004**, *108*, 11921. (b) Drees, M.; Hoppe, H.; Winder, C.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Schwinger, W.; Schaffler, F.; Topf, C.; Scharber, M. C.; Zhu, Z.; Gaudiana, R. *J Mater Chem* **2005**, *15*, 5158.

¹³⁵ He, Y.; Chen, H.-Y.; Hou, J.; Li, Y. *J Am Chem Soc* **2010**, *132*, 1377.

¹³⁶ He, Y.; Zhao, G.; Peng, B.; Li, Y. *Adv Funct Mater* **2010**, *20*, 3383.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

les performances photovoltaïques avec notamment une efficacité de 6,5 % avec le système **IC₇₀BA/P3HT**.¹³⁷ Les 1,4-di(organo)fullerènes, synthétisés en deux étapes, sont également employés pour moduler des propriétés telles que la solubilité, les niveaux énergétiques ou encore l'orientation à l'état solide.^{122b} Ainsi, de nombreux dérivés ont vu le jour comme par exemple le **SIMEF** (Figure 1.23), fullerène qui permet, plus particulièrement, de faciliter la formation de domaines cristallins à l'état solide.¹³⁸ Les fulléropyrrolidines, autre classe de fullerène utilisé dans des dispositifs, sont obtenus par la réaction de Prato,¹³⁹ puissante et versatile réaction de synthèse permettant de greffer facilement une grande variété de groupements fonctionnels (Figure 1.23).¹⁴⁰ Parmi les nombreux autres dérivés, on retrouve notamment les dihydronaphtyle fullerènes¹⁴¹ et des espèces plus exotiques telles que les dérivés penta-fonctionnalisés¹⁴² ou encore les fullerènes ouverts (Figure 1.23).¹⁴³

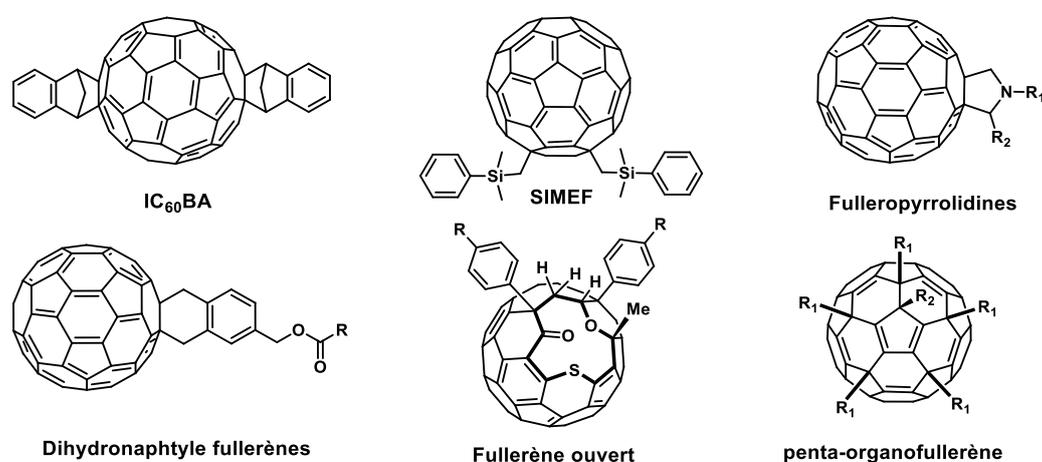


Figure 1.23 : Autres dérivés de fullerènes utilisés en OPV

Toutefois, bien que majoritairement utilisés comme accepteurs au sein de dispositifs photovoltaïques, ils ne sont pas pour autant exempts d'inconvénients. En effet, ils présentent malgré tout une faible absorption dans le visible, sont sensibles à l'air et au stress mécanique, restent, pour certains, chers et ont tendance à conduire à des phénomènes d'agrégation au sein de la couche photo-active, induisant une perte d'efficacité photovoltaïque dans le temps.¹⁴⁴ Par ailleurs, la fonctionnalisation des dérivés fullerène ne permet pas de modifier significativement le niveau des orbitales frontières. Dans ce contexte, on assiste depuis quelques années à une recrudescence d'intérêt

¹³⁷ Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. *Adv Mater* **2010**, *22*, 4355.

¹³⁸ Matsuo, Y.; Sato, Y.; Niinomi, T.; Soga, I.; Tanaka, H.; Nakamura, E. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 16048.

¹³⁹ M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J Am Chem Soc*, **1993**, *115*, 9798-9799.

¹⁴⁰ Matsumoto, K.; Hashimoto, K.; Kamo, M.; Uetani, Y.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 9226.

¹⁴¹ Backer, S. A.; Sivula, K.; Kavulak, D. F.; Fréchet, J. M. J. *Chem Mater* **2007**, *19*, 2927

¹⁴² Niinomi, T.; Matsuo, Y.; Hashiguchi, M.; Sato, Y.; Nakamura, E. *J Mater Chem* **2009**, *19*, 5804.

¹⁴³ (a) Chen, C.-P.; Lin, Y.-W.; Horng, J.-C.; Chuang, S.-C. *Adv Energy Mater* **2011**, *1*, 776. (b) Murata, M.; Morinaka, Y.; Murata, Y.; Yoshikawa, O.; Sagawa, T.; Yoshikawa, S. *Chem Commun* **2011**, *47*, 7335.

¹⁴⁴ (a) V. Brand, C. Bruner, R. H. Dauskardt, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, *99*, 182-189. (b) S. R. Dupont, M. Oliver, F. C. Krebs, R. H. Dauskardt, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, *97*, 171-175. (c) Savagatrup, S.; Printz, A. D.; O'Connor, T. F.; Zaretski, A. V.; Rodriguez, D.; Sawyer, E. J.; Rajan, K. M.; Acosta, R. I.; Root, S. E.; Lipomi, D. J. *Energy Environ Sci* **2015**, *8*, 55.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

pour le développement de nouveaux accepteurs d'électron dits non-fullerène (ou **NFAs** pour *Non-fullerene acceptors*).

b) Accepteurs Non-fullerènes.

Historiquement les premiers matériaux accepteurs utilisés pour l'OPV furent des **NFAs** moléculaires. A titre d'exemple et comme précédemment cité, Tang incorpora dès 1986 un dérivé de type pérylènebisbenzimidazole, le **PTCBI**.²⁵ Par la suite, les fullerènes se sont par la suite imposés et la grande majorité des recherches conduites sur la nature de la couche active s'est orientée vers la préparation de donneurs complémentaires. Néanmoins, la tendance s'est plutôt inversée au cours des dernières années et de nouveaux matériaux accepteurs atteignant des performances similaires voire supérieures à celles obtenues avec du **PC₇₁BM** ont récemment été publiées. Ainsi, grâce à une importante diversité structurale et une fonctionnalisation plus aisée, il est maintenant possible d'ajuster de façon fine les propriétés électroniques, d'agrégation et de transport de charge. En outre, avantage majeur, les **NFAs** sont désormais capables d'absorber fortement dans le visible et donc de participer à la génération d'excitons sur une plus grande plage spectrale que les dérivés fullerène (Figure 1.4). Les immenses possibilités d'ingénierie moléculaire ont ainsi permis l'émergence de nombreux systèmes performants dont un aperçu est donné ci-après.¹⁴⁵

Parmi les différentes familles d'accepteurs non-fullerènes, les dérivés de pérylènediimide (**PDI**, famille des rylènes) font l'objet de nombreuses études.¹⁴⁶ Cette plateforme **PDI** est connue pour associer une grande affinité électronique (3,6 eV) à de bonnes propriétés de transport d'électrons, et possède des coefficients d'absorption élevés dans le visible. En outre, l'unité **PDI** présente l'avantage en synthèse d'avoir trois positions différentes relativement facilement fonctionnalisables (Figure 1.24). Néanmoins, à cause de leurs fortes interactions intermoléculaires de type π - π (π -stacking), les dérivés du **PDI** ont tendance à s'agréger fortement et former des domaines cristallins étendus préjudiciables aux processus OPV.^{145c} L'ingénierie moléculaire a permis de contourner ce problème, et ce notamment par la synthèse d'oligomères de **PDI** présentant des torsions intramoléculaires qui induisent un caractère 3D limitant ainsi la formation de trop grand domaines (Figure 1.24).^{146b,147}

¹⁴⁵ (a) Li, H.; Earmme, T.; Ren, G.; Saeki, A.; Yoshikawa, S.; Murari, N. M.; Subramaniyan, S.; Crane, M. J.; Seki, S.; Jenekhe, S. A. *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 14589. (b) Zhan, C.; Zhang, X.; Yao, J. *RSC Advances* **2015**, *5*, 93002. (c) Zhan, C.; Yao, J. *Chem Mater* **2016**, *28*, 1948. (d) Stoltzfus, D. M.; Donaghey, J. E.; Armin, A.; Shaw, P. E.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Chem Rev* **2016**, *116*, 12920. (e) Chen, W.; Zhang, Q. *J Mater Chem C* **2017**, *5*, 1275.

¹⁴⁶ (a) Fernandez-Lazaro, F.; Zink-Lorre, N.; Sastre-Santos, A. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 9336. (b) Liu, Z.; Wu, Y.; Zhang, Q.; Gao, X. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 17604.

¹⁴⁷ (a) McAfee, S. M.; Topple, J. M.; Hill, I. G.; Welch, G. C. *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 16393. (b) Li, C.; Wonneberger, H. *Adv Mater* **2012**, *24*, 613.

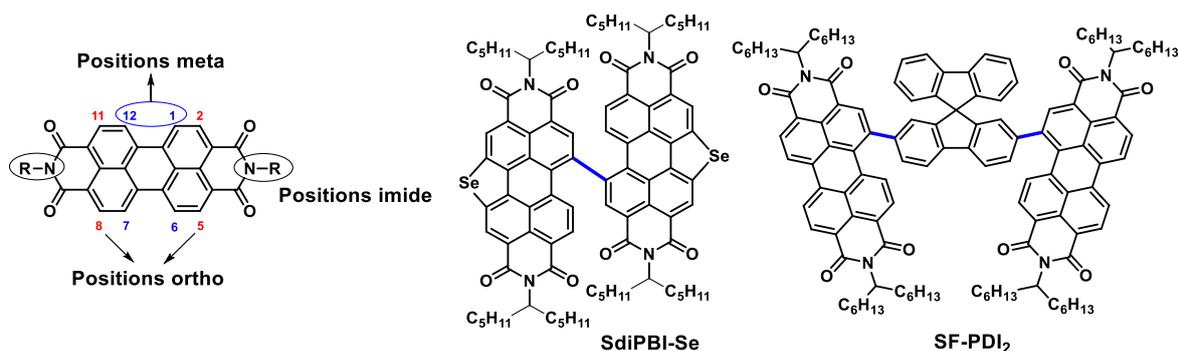


Figure 1.24 : Positions fonctionnalisables d'un perylènediimide et exemples de dimère accrochés en position *meta*.

La modification des **PDI** via la position *meta* est la voie de fonctionnalisation la plus étudiée de par sa relative accessibilité d'un point de vue synthétique (Figure 1.24). Elle a permis, avec succès, de diminuer l'agrégation des **PDI** et d'influer sur les propriétés électroniques.¹⁴⁸ Par ailleurs, il est également possible d'insérer des chaînes solubilisantes et des groupements π -conjugués (plus ou moins encombrants), de créer des hétérocycles fusionnés (thiophène, carbazole, sélénophène, etc...), de dimériser l'unité **PDI** via une simple liaison ou un système π -conjugué (spirobifluorène, oligothiophène, etc...) et même d'obtenir des trimères/tétramères autour de motifs phényle, triphénylamine, spirobifluorène, tétraphényléthylène, entre autres.^{146b} Evidemment, de multiples combinaisons ont été publiées, comme par exemple le dimère **SdiPBI-Se** qui permet d'obtenir des rendements de photoconversion de 8.4 % (Figure 1.24),¹⁴⁹ ou encore le **SF-PDI₂** publié avec une efficacité de 9.5 % (10.7 % en cellule homo-tandem) (Figure 1.24)¹⁵⁰ et enfin le **TPH-Se** pouvant atteindre 9.3 % (Figure 1.25).¹⁵¹

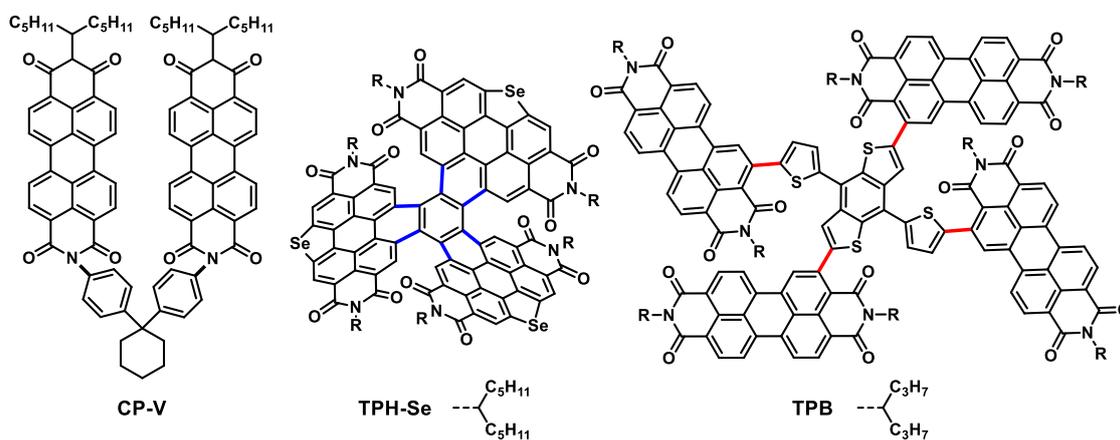


Figure 1.25 : Exemples de d'oligo PDI fonctionnalisés en position imide, *meta* ou ortho.

¹⁴⁸ Nielsen, C. B.; Holliday, S.; Chen, H.-Y.; Cryer, S. J.; McCulloch, I. *Acc Chem Res* **2015**, *48*, 2803.

¹⁴⁹ Meng, D.; Sun, D.; Zhong, C.; Liu, T.; Fan, B.; Huo, L.; Li, Y.; Jiang, W.; Choi, H.; Kim, T.; Kim, J. Y.; Sun, Y.; Wang, Z.; Heeger, A. J. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 375.

¹⁵⁰ (a) Liu, J.; Chen, S.; Qian, D.; Gautam, B.; Yang, G.; Zhao, J.; Bergqvist, J.; Zhang, F.; Ma, W.; Ade, H.; Inganäs, O.; Gundogdu, K.; Gao, F.; Yan, H. *Nat Commun* **2016**, *1*, 16089. (b) Chen, S.; Zhang, G.; Liu, J.; Yao, H.; Zhang, J.; Ma, T.; Li, Z.; Yan, H. *Adv Mater* **2017**, *29*, 1604231.

¹⁵¹ Meng, D.; Fu, H.; Xiao, C.; Meng, X.; Winands, T.; Ma, W.; Wei, W.; Fan, B.; Huo, L.; Doltsinis, N. L.; Li, Y.; Sun, Y.; Wang, Z. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 10184.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

Toutefois, principalement utilisée pour greffer des chaînes alkyles solubilisantes, la position imide peut aussi être mise à profit pour créer des di/tri/tétramères performants,^{146b} avec par exemple le dimère **CP-V** qui conduit un rendement **PV** de 5.3 % pour (Figure 1.25).

Mise au point en 2009,¹⁵² la fonctionnalisation des positions *ortho* est encore relativement peu utilisée mais demeure néanmoins très prometteuse. Cette approche maintient la planéité du système π , ce qui permet d'ajuster les propriétés sans distordre géométriquement le cœur **PDI**.^{153,147b} Ainsi, l'accepteur moléculaire **TPB** conduit à des cellules OPV présentant une efficacité de 8.5 % (Figure 1.25).¹⁵⁴

D'autres rylènes électro-attracteurs portant des fonctions imides font également partis d'architectures moléculaires plus ou moins complexes. On retrouve ainsi des dérivés de naphthalénediimide (**NDI**), avec par exemple **NIDCS-HO** qui permet d'atteindre un rendement **PV** de 7,5 % avec un polymère conjugué,¹⁵⁵ et de tétraaza-benzodifluoranthenediimide (**BFI**), avec une efficacité mesuré de 8,5 % pour **DBFI-EDOT** (Figure 1.26).¹⁵⁶

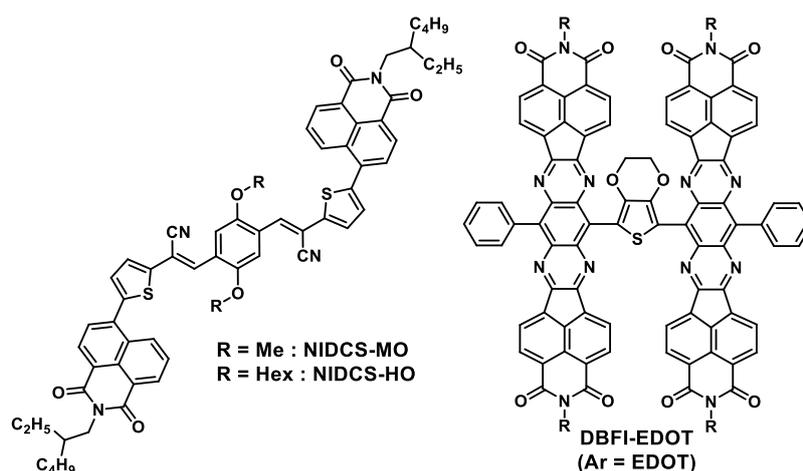


Figure 1.26 : Autres exemples de rylènes utilisés comme accepteurs moléculaires.

Autre famille de NFAs, les systèmes conjugués d'architecture **A-D-A** ou **A'-A-D-A-A'** ont également contribué au récent regain d'attention porté à l'OPV.^{145e} Ces dérivés, caractérisés par une importante absorption dans le visible, sont constitués d'une plateforme centrale rigide plutôt électro-riche (**D**) sur laquelle ont été greffés des motifs électro-attracteurs (**A** ou **A'-A**). L'intérêt étant de

¹⁵² (a) Nakazono, S.; Easwaramoorthi, S.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org Lett* **2009**, *11*, 5426. (b) Nakazono, S.; Imazaki, Y.; Yoo, H.; Yang, J.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Cédric, T.; Kageyama, H.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem Eur J* **2009**, *15*, 7530.

¹⁵³ Zhang, J.; Singh, S.; Hwang, D. K.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J Mater Chem C* **2013**, *1*, 5093.

¹⁵⁴ Wu, Q.; Zhao, D.; Schneider, A. M.; Chen, W.; Yu, L. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 7248.

¹⁵⁵ (a) Kwon, O. K.; Park, J.-H.; Kim, D. W.; Park, S. K.; Park, S. Y. *Adv Mater* **2015**, *27*, 1951. (b) Kwon, O. K.; Uddin, M. A.; Park, J.-H.; Park, S. K.; Nguyen, T. L.; Woo, H. Y.; Park, S. Y. *Adv Mater* **2016**, *28*, 910.

¹⁵⁶ (a) Li, H.; Hwang, Y.-J.; Courtright, B. A. E.; Eberle, F. N.; Subramaniyan, S.; Jenekhe, S. A. *Adv Mater* **2015**, *27*, 3266. (b) Hwang, Y.-J.; Li, H.; Courtright, B. A. E.; Subramaniyan, S.; Jenekhe, S. A. *Adv Mater* **2016**, *28*, 124.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

coupler de bonnes propriétés de transport électronique à une forte absorption dans le visible (Figure 1.27).

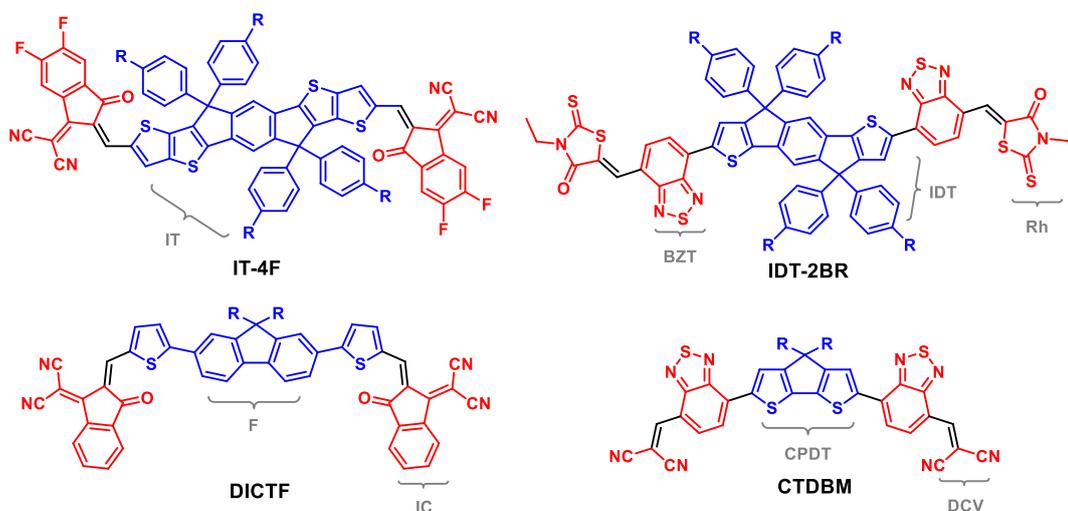


Figure 1.27 : Exemples d'accepteurs d'électrons moléculaires de type A-D-A ou A'-A-D-A-A'.

Ainsi, le bloc indacénodithiophène **IDT** et ses dérivés proches structurellement comme l'indacénodithiéthiophène **IT** ou encore l'indacénodisélénophène **IDS** sont très largement utilisés. Couplés à des motifs électro-déficients comme le benzothiadiazole **BZT**, l'éthyl-rhodanine **Rh**, le dicyanovinyl **DCV** ou l'indanedione-dicyanovinyl **IC**, ils ont récemment permis de détrôner les fullerènes en atteignant des records de conversion de plus de 13% (Figure 1.27).^{71,145e,157} D'autres blocs donneurs ont également été décrits comme le fluorène **F** (Figure 1.27),¹⁵⁸ le cyclopentadithiophène **CPDT** (Figure 1.27)¹⁵⁹ et le spirobifluorène **SBF**,¹⁶⁰ parmi d'autres.^{145e,161}

Par ailleurs, la fonctionnalisation de chromophores porteurs de fonctions amide comme le **DPP**^{91e,162} et l'isoindigo¹⁶³ a conduit aux composés **DPP-Pht₂** et **S4**. Ces accepteurs, une fois associés

¹⁵⁷ Wu, Y.; Bai, H.; Wang, Z.; Cheng, P.; Zhu, S.; Wang, Y.; Ma, W.; Zhan, X. *Energy Environ Sci* **2015**, *8*, 3215.

¹⁵⁸ (a) Holliday, S.; Ashraf, R. S.; Nielsen, C. B.; Kirkus, M.; Röhr, J. A.; Tan, C.-H.; Collado-Fregoso, E.; Knall, A.-C.; Durrant, J. R.; Nelson, J.; McCulloch, I. *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 898. (b) Li, M.; Liu, Y.; Ni, W.; Liu, F.; Feng, H.; Zhang, Y.; Liu, T.; Zhang, H.; Wan, X.; Kan, B.; Zhang, Q.; Russell, T. P.; Chen, Y. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 10409.

¹⁵⁹ Wang, K.; Firdaus, Y.; Babics, M.; Cruciani, F.; Saleem, Q.; El Labban, A.; Alamoudi, M. A.; Marszalek, T.; Pisula, W.; Laquai, F.; Beaujuge, P. M. *Chem Mater* **2016**, *28*, 2200

¹⁶⁰ Qiu, N.; Yang, X.; Zhang, H.; Wan, X.; Li, C.; Liu, F.; Zhang, H.; Russell, T. P.; Chen, Y. *Chem Mater* **2016**, *28*, 6770.

¹⁶¹ Holliday, S.; Ashraf, R. S.; Wadsworth, A.; Baran, D.; Yousaf, S. A.; Nielsen, C. B.; Tan, C. H.; Dimitrov, S. D.; Shang, Z.; Gasparini, N.; Alamoudi, M.; Laquai, F.; Brabec, C. J.; Salbeck, A.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Nat Commun* **2016**, *7*.

¹⁶² (a) Josse, P.; Dalinot, C.; Jiang, Y.; Dabos-Seignon, S.; Roncali, J.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 250. (b) Li, S.; Liu, W.; Shi, M.; Mai, J.; Lau, T.-K.; Wan, J.; Lu, X.; Li, C.-Z.; Chen, H. *Energy Environ Sci* **2016**, *9*, 604.

¹⁶³ (a) McAfee, S. M.; Topple, J. M.; Payne, A.-J.; Sun, J.-P.; Hill, I. G.; Welch, G. C. *Chem Phys Chem* **2015**, *16*, 1190. (b) McAfee, S. M.; Topple, J. M.; Sun, J.-P.; Hill, I. G.; Welch, G. C. *RSC Adv* **2015**, *5*, 80098. (c) Hendsbee, A. D.; McAfee, S. M.; Sun, J.-P.; McCormick, T. M.; Hill, I. G.; Welch, G. C. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 8904.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

au **P3HT** ou à une molécule de type **D-A-D'-A-D**, ont donné de dispositifs montrant des efficacités de plus de 3 % et presque 2 %, respectivement (Figure 1.28).

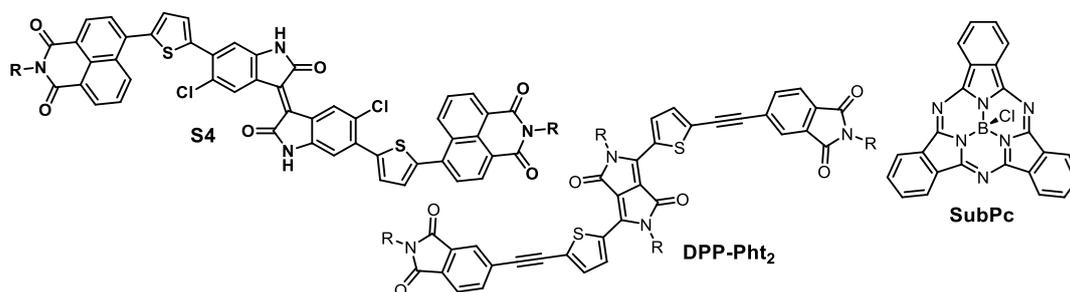


Figure 1.28 : Autres exemples d'accepteurs moléculaires.

Les dérivés de subphthalocyanine (**SubPc**) constituent une famille d'accepteurs très intéressante à l'origine de dispositifs performants dont la couche photo-active est composée de trois strates : deux films de subphthalocyanines différentes et une couche de sexithiophène, tous déposés par sublimations successives (Figure 1.28). Grâce à des processus électroniques en cascade, ce type de dispositif a conduit à un rendement **PV** de 8.4 %.¹⁶⁴

Enfin, il est important de noter que les polymères conjugués peuvent également être employés comme **NFAs**. En effet, leurs utilisation comme semi-conducteurs de type *n* date de 1995 avec la préparation du poly(cyanophénylènevinylène) (**CN-PPV**) (Figure 1.29).¹⁶⁵ Là encore les possibilités d'ingénierie moléculaire sont innombrables, permettant d'accéder à des systèmes aux niveaux énergétiques très variés et à des coefficients d'extinction molaire élevés sur de larges gammes de longueur d'onde.¹⁶⁶

Un bon nombre d'exemples de polymères accepteurs incorporent des unités rylènes (**PDI** et **NDI**) (Figure 1.29) dont la réactivité de l'azote ou du cœur aromatique est mise à profit.^{167,168} Les blocs connecteurs utilisés sont souvent des cycles aromatiques riches comme le thiophène, le fluorène, le dithiényothiophène (**DTT**), le cyclopentadithiophène (**CPDT**) ou le carbazole (Figure 1.29).^{145,166}

¹⁶⁴ (a) Cnops, K.; Rand, B. P.; Cheyns, D.; Verreert, B.; Empl, M. A.; Heremans, P. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3406. (b) Verreert, B.; Cnops, K.; Cheyns, D.; Heremans, P.; Stesmans, A.; Zango, G.; Claessens, C. G.; Torres, T.; Rand, B. P. *Adv Energy Mater* **2014**, *4*, 1301413.

¹⁶⁵ Yu, G.; Heeger, A. J. *J Appl Phys* **1995**, *78*, 4510.

¹⁶⁶ (a) Facchetti, A. *Materials Today* **2013**, *16*, 123. (b) Kim, Y.; Lim, E. *Polymers* **2014**, *6*, 382.

¹⁶⁷ (a) Mori, D.; Benten, H.; Okada, I.; Ohkita, H.; Ito, S. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 2939. (b) Jung, J. W.; Jo, J. W.; Chueh, C.-C.; Liu, F.; Jo, W. H.; Russell, T. P.; Jen, A. K. Y. *Adv Mater* **2015**, *27*, 3310.

¹⁶⁸ (a) J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, G. D. Sharma, P. Balraju, M. S. Roy, *J Phys Chem C*, **2009**, *113*, 7904-7912. (b) M. R. Raj, S. Ramkumar, S. Anandan, *RSC Adv*, **2013**, *3*, 5108-5120.

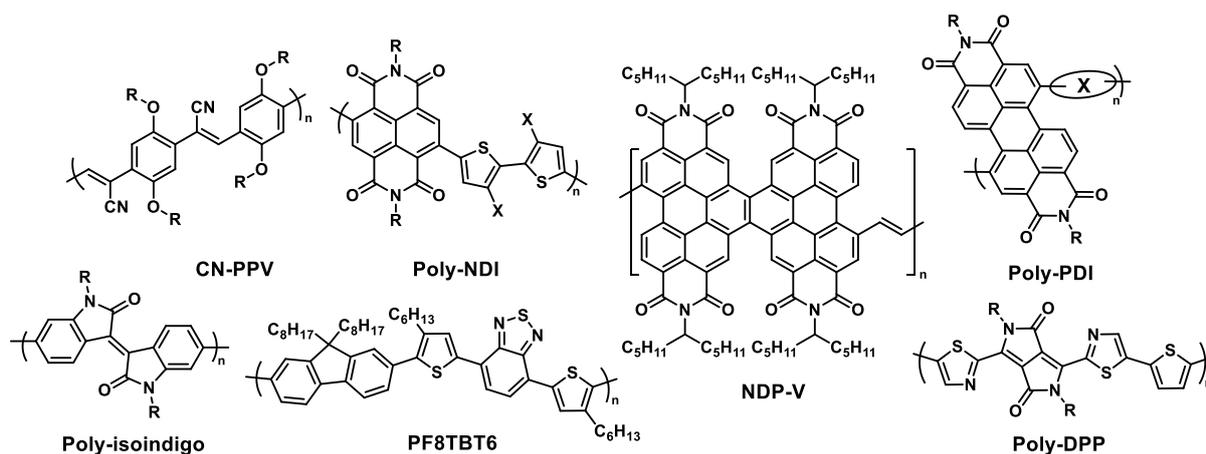


Figure 1.29 : Exemples de polymère utilisés comme matériaux accepteurs.

D'autres blocs électro-accepteurs sont aussi utilisés, comme par exemple le **BZT**,¹⁶⁹ l'isoidindo,¹⁷⁰ ou encore le **DPP** (Figure 1.29).¹⁷¹ L'association d'un polymère donneur et d'un polymère accepteur permet l'élaboration de cellules dites « tout-polymère » qui donnent de bons rendements photovoltaïques,^{166a,172} avec par exemple une efficacité de presque 8,5 % pour l'association du poly(naphthodipérylènetetraimide-vinylène) (**NPD-V**) avec le **PTB7-Th**.¹⁷³

¹⁶⁹ (a) Cao, Y.; Lei, T.; Yuan, J.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 5228.

¹⁷⁰ R. Stalder, J. Mei, J. Subbiah, C. Grand, L. A. Estrada, F. So, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 6303- 6310.

¹⁷¹ Li, W.; Roelofs, W. S. C.; Turbiez, M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv Mater* **2014**, *26*, 3304.

¹⁷² (a) Hwang, Y.-J.; Courtright, B. A. E.; Ferreira, A. S.; Tolbert, S. H.; Jenekhe, S. A. *Adv Mater* **2015**, *27*, 4578. (b) Li, Z.; Xu, X.; Zhang, W.; Genene, Z.; Mammo, W.; Yartsev, A.; Andersson, M. R.; Janssen, R. A. J.; Wang, E. *J Mater Chem A* **2017**, *5*, 11693.

¹⁷³ Guo, Y.; Li, Y.; Awartani, O.; Han, H.; Zhao, J.; Ade, H.; Yan, H.; Zhao, D. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700309.

E. Commercialisation et nouveaux horizons.

Il est indéniable que le domaine de l'OPV a connu au cours des dernières années une progression fulgurante en termes de rendement de photoconversion et de compréhension des mécanismes qui régissent le fonctionnement des cellules solaires. Ces avancées sont liées entre autres à la synthèse de nouveaux matériaux donneurs et accepteurs performants. Cependant le niveau de complexité de ces derniers, en termes de structure et de synthèse, peut parfois être élevé. L'examen des systèmes les plus performants montre en effet une tendance à la complexification des architectures impactant considérablement de nombre d'étapes de synthèse. Or, chaque étape supplémentaire implique le plus souvent des purifications additionnelles, une plus grande consommation de matières premières, une augmentation du coût en temps et en énergie, un accroissement de la quantité de déchets, un rendement global de plus en plus réduit et donc un matériau de plus en plus coûteux. Et au-delà du coût de fabrication des matériaux, il faut aussi ajouter le coût des dispositifs qui sont de plus en plus complexes (ITO, couches bloquantes, couches de transport de charges, électrodes métalliques, encapsulation, etc...).¹⁷⁴

On observe donc une situation paradoxale où la course aux rendements toujours plus élevés occulte les buts premiers de l'OPV et confine en quelque sorte le domaine à la recherche purement académique. Le défi majeur du photovoltaïque organique est d'arriver à produire des panneaux solaires légers à moindre coût et avec un retour sur énergie plus rapide par rapport au silicium dont les coûts de production baissent drastiquement depuis quelques temps. S'il semble peut être nécessaire de s'intéresser à des architectures moléculaires plus simples, la production de matériaux photo-actifs plus stables, à plus grande échelle, à moindre coût et à impacts environnementaux raisonnables est un passage obligatoire pour la commercialisation de l'OPV.

Une des façons de répondre à la problématique précédente repose sur la conception de matériaux donneurs et accepteurs efficaces et stables, facilement mis en œuvre et surtout d'accessibilité synthétique aisée (peu d'étapes de synthèse) afin d'effectuer une montée en échelle (*scale-up*) et de réduire les coûts de protection.¹⁷⁴ Une autre approche vise à simplifier les architectures des dispositifs, devenus de plus en plus élaborés et complexes à mettre en œuvre.

Les cellules solaires « mono-composant » (*Single Component Organic Solar Cells*, **SC-OSC**), imaginées dans le but de pallier aux inconvénients et limitations des hétérojonctions volumiques (en liant covalamment le donneur et l'accepteur), représentent un pas dans cette direction. Cette démarche, qui répond au critère de simplification des dispositifs *via* l'utilisation d'un seul matériau photo-actif, est ambitieuse.

Les intérêts, enjeux et défis de cette approche **SC-OSC** sont détaillés par la suite.

¹⁷⁴ Po, R.; Roncali, J. *J Mater Chem C* **2016**, *4*, 3677.

III). Les cellules solaires organiques « mono-composant » (SC-OSCs) :

A. Principe.

Une hétérojonction volumique idéale implique de pouvoir former des réseaux interpénétrés, du donneur et de l'accepteur, possédant des domaines de dimensions équivalentes à la longueur de diffusion des excitons et relativement continus afin de transporter les charges aux électrodes. Toutefois, pour arriver à cette morphologie « idéale », une optimisation fine de plusieurs paramètres expérimentaux est nécessaire lors du processus de fabrication. Peuvent être cités la concentration relative des matériaux donneurs et accepteurs, la nature du solvant, les conditions de dépôts et de traitement de la couche active, l'ajout d'additifs et les traitements thermiques (voir II.C.1.a.).

En outre, la morphologie optimisée de la couche active n'est pas thermodynamiquement stable et est susceptible d'évoluer dans le temps, diminuant ainsi les performances **PV**, et notamment dans le cas des dérivés des fullerènes qui ont une forte tendance à s'agréger. Une solution élégante pour stabiliser cette couche repose sur une étape de réticulation thermique réalisée après optimisation, soit en fonctionnalisant le **PC₆₁BM** par un groupe azido,¹⁷⁵ ou soit en ajoutant un additif diazido à la couche photo-active de **PC₆₁BM-P3HT**.¹⁷⁶ Une autre stratégie possible pour contourner les inconvénients décrits précédemment consiste à développer des matériaux ambivalents où le donneur et l'accepteur sont liés covalamment. Ces matériaux, dit « uniques », capables d'absorber la lumière, générer des excitons, les dissocier et de transporter les charges séparées aux électrodes, peuvent permettre d'élaborer des cellules solaires mono-composant (*Single Component Solar Cells, SC-OSC*) (Figure 1.30).¹⁷⁷

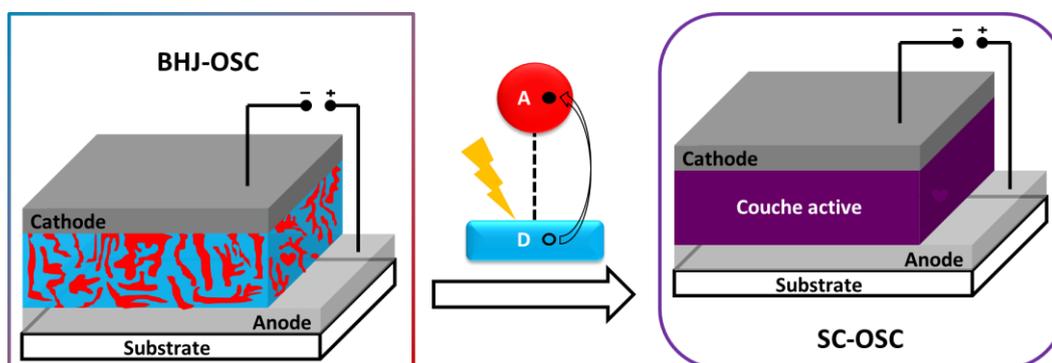


Figure 1.30 : Principe général de l'approche mono-composant.

¹⁷⁵ Diacon, A.; Derue, L.; Lecourtier, C.; Dautel, O.; Wantz, G.; Hudhomme, P. *J Mater Chem C* **2014**, *2*, 7163.

¹⁷⁶ Derue, L.; Dautel, O.; Tournebize, A.; Drees, M.; Pan, H.; Berthumeyrie, S.; Pavageau, B.; Cloutet, E.; Chambon, S.; Hirsch, L.; Rivaton, A.; Hudhomme, P.; Facchetti, A.; Wantz, G. *Adv Mater* **2014**, *26*, 5831.

¹⁷⁷ Roncali, J. *Adv Energ Mater* **2011**, *1*, 147.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

Ce type de matériau peut présenter plusieurs avantages tels que la simplification de la fabrication des dispositifs et la stabilisation de la morphologie de la couche active. De plus, l'absorption de la lumière et la séparation des charges a lieu sur la même molécule, ce qui élimine le problème de diffusion des excitons vers l'interface **D/A** associé à la faible longueur de diffusion caractéristique des semi-conducteurs organiques (Figure 1.31).

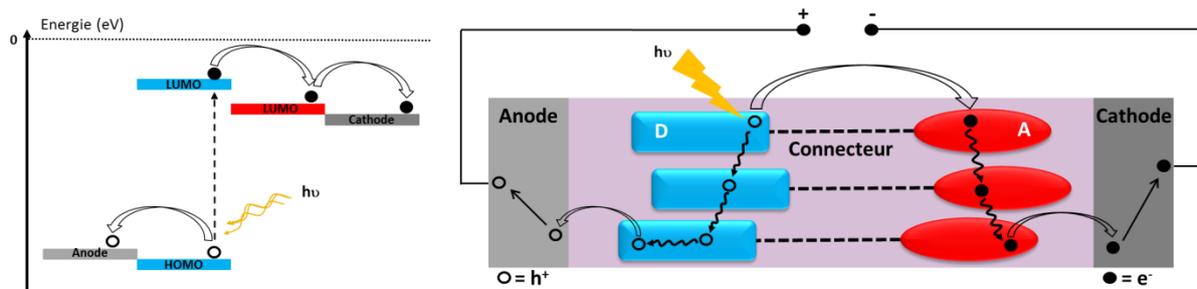


Figure 1.31 : Cas idéal du fonctionnement d'une cellule solaire mono-composant.

Toutefois, malgré l'apparente simplicité et élégance de cette approche, la conception de ce type de dérivé **D-σ-A** pose un réel défi. En effet, en plus de devoir absorber efficacement la lumière et posséder des niveaux énergétiques adéquats, ces systèmes doivent s'affranchir des problèmes liés à la recombinaison et au transport des charges. Ainsi, il semble nécessaire que ce type de matériau puisse promouvoir spontanément une certaine organisation au sein de la couche active afin de favoriser des interactions intermoléculaires entre unités acceptrices **A** d'une part, et donneuses **D**, d'autre part (Figure 1.31) ; une phase trop « homogène » serait néfaste pour le transport des charges et favoriserait ainsi les recombinaisons (Figure 1.32), diminuant donc les performances.

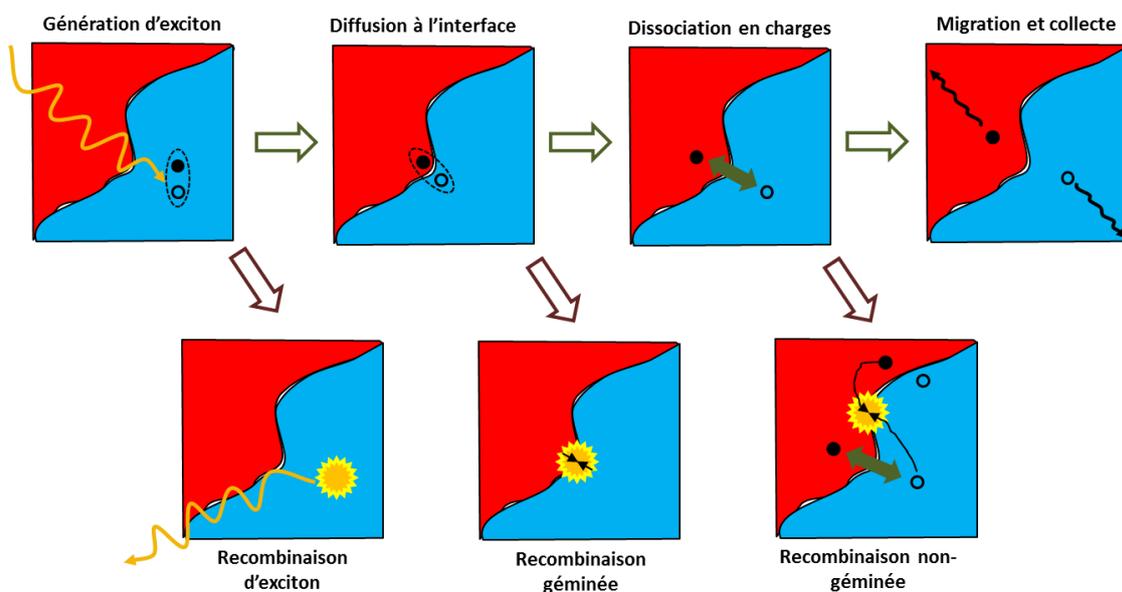


Figure 1.32 : Différents processus de recombinaison.¹⁷⁸

¹⁷⁸ Howard, I. A.; Laquai, F. *Macromol Chem Phys* **2010**, *211*, 2063.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

Dans le sillage des très nombreux développements sur la chimie du fullerène, un grand nombre d'architectures moléculaires combinant le C_{60} à des systèmes π -conjugués a été décrit. Alors que beaucoup de ces systèmes furent utilisés pour étudier les transferts d'électron et/ou d'énergie photo-induits,¹⁷⁹ certains furent plus spécifiquement synthétisés pour permettre le transport des charges positives et négatives via des canaux spécifiques et ainsi pouvoir être intégrés dans une cellule solaire organique, comme matériau ambipolaire photo-actif « unique ».¹⁸⁰

Le premier exemple de matériau « unique » a été publié en 1999 par J.-F. Nierengarten et G. Hadziioannou.¹⁸¹ Il s'agissait d'un oligophénylènevinylène fonctionnalisé à son extrémité par une unité C_{60} greffée par la méthode de Prato (Figure 1.33). Une cellule mono-composant de structure ITO/molécule/Al a montré un effet photovoltaïque sous éclairage monochromatique à 400 nm (5 mW/cm²). Malgré des valeurs de V_{oc} (0,2 V) et de J_{sc} (10 μ A/cm²) très faibles, ce résultat initial a validé le concept.

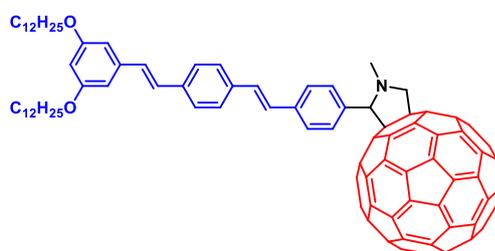


Figure 1.33 : Premier matériau unique pour l'OPV.¹⁸¹

Suite à cette découverte, divers matériaux « uniques » ont été testés dans des cellules mono-composant, ne donnant que de modestes performances photovoltaïques (**PCE** < 0,5 %). Ces résultats décevants ont probablement contribué au manque d'intérêt accordé à ce concept. Ils démontrent qu'il n'est pas chose aisée que de former un réseau efficace pour le transport des charges et s'expliquent sûrement par un fort taux de recombinaison de charges au sein de ces matériaux bifonctionnels. Néanmoins, des recherches plus récentes visant à contrôler l'auto-assemblage et la séparation de micro-phase ont permis d'obtenir des résultats très encourageants, que ce soit en utilisant des copolymères à blocs ou des « petites » molécules. De plus, de nouveaux matériaux donneurs et accepteurs d'électron décrits récemment pour l'OPV méritent d'être exploités pour la synthèse de matériaux « uniques ».

¹⁷⁹ Martín, N.; Sánchez, L.; Illescas, B.; Pérez, I. *Chem Rev* **1998**, *98*, 2527.

¹⁸⁰ (a) Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 31. (b) Roncali, J. *Chem Soc Rev* **2005**, *34*, 483.

¹⁸¹ Nierengarten, J.-F.; Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *Chem Commun* **1999**, 617.

B. Polymères.

Dans un premier temps, ce sont les polymères dit « double-câble » qui ont été extensivement étudiés.¹⁸² Le principe de cette approche est d'homo-polymériser un précurseur π -conjugué fonctionnalisé, *via* une chaîne pendante, par un dérivé du C_{60} , formant ainsi, dans un cas idéal, deux canaux transportant les électrons et les trous aux électrodes (Figure 1.34).

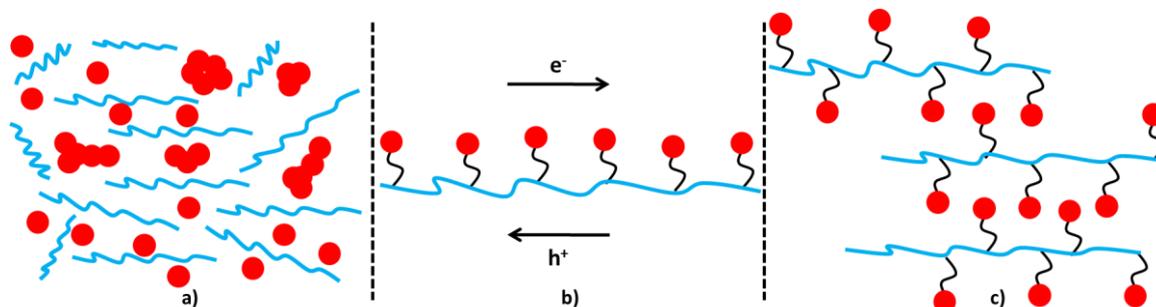


Figure 1.34 : a) BJJ Polymère/fullerène ; b) Cas idéal d'un polymère double-câble ; c) Représentation plus réaliste

Afin de permettre un transfert d'électron photo-induit du squelette π -conjugué donneur aux motifs fullerènes accepteurs, le lien les séparant ne doit pas être conjugué ou trop court. En effet, ce transfert doit pouvoir mener à un état de charges séparées métastable suffisamment long pour permettre aux charges électriques libres de se déplacer le long du câble (Figure 1.34).¹⁸²

Un des premiers exemples utilisant cette approche date de 2001 avec la copolymérisation d'un dérivé thiophène substitué par du C_{60} avec un autre motif thiophène fonctionnalisé par une chaîne latérale solubilisante de type polyéther (**1**, Figure 1.35). En variant le ratio des deux monomères, il est possible d'obtenir des copolymères aléatoires (*random copolymer*) solubles à quantité variable et définie de fullerène. La caractérisation à l'aide d'une photodiode a notamment montré une corrélation entre la quantité de C_{60} et l'efficacité de photo-conversion. Ainsi, une efficacité de conversion de 0,60 % a pu être mesurée sous irradiation monochromatique à 505 nm d'une puissance de $0,10 \text{ mW.cm}^{-2}$.¹⁸³

¹⁸² (a) Cravino, A.; Sariciftci, N. S. *J Mater Chem* **2002**, *12*, 1931. (b) Cravino, A. *Polymer International* **2007**, *56*, 943.

¹⁸³ Zhang, F.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Maggini, M.; Bucella, S.; Menna, E.; Inganäs, O. *Adv Mater* **2001**, *13*, 1871.

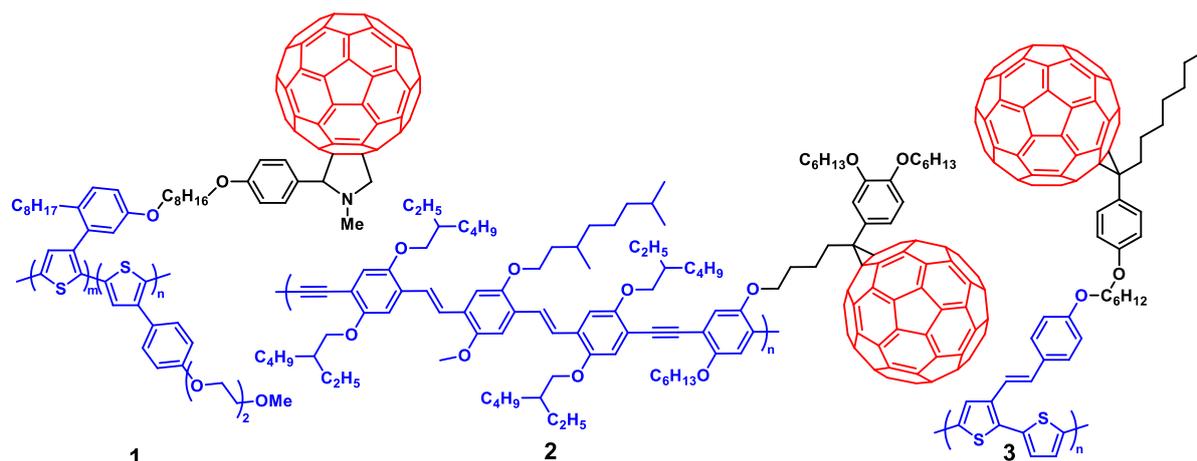


Figure 1.35 : Exemples de polymères double-câble utilisés comme matériau unique.

La même année, un polymère à base d'oligophénylènevinylène contenant un ratio de un C₆₀ pour quatre cycles benzène a été décrit (**2**, Figure 1.35). L'extinction de fluorescence du système π -conjugué observée à l'état solide et en solution fut attribuée à un transfert d'électron photo-induit vers le fullerène et la fabrication d'un dispositif simple a permis d'atteindre des performances de 0,1 % sous illumination par lumière blanche (100 mW.cm⁻²).¹⁸⁴

Quelques années plus tard, le groupe de Li a publié un polybithiophène fonctionnalisé par du C₆₀ à travers un espaceur flexible (**3**, Figure 1.35) conduisant à un rendement de photo-conversion amélioré de 0,52 %.¹⁸⁵

Par la suite, des copolymères di-bloc ont été développés puisque ce type de polymères peut présenter une séparation de phase à l'échelle nanométrique, conduisant à un auto-assemblage des blocs donneurs et accepteurs pour former des domaines de morphologie bien déterminée. Le but étant, dans un cas idéal, de promouvoir une architecture « lamellaire » pour former des domaines continus d'épaisseur nanométriques (ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons) jusqu'aux électrodes, ceci afin de transporter et collecter les charges efficacement (Figure 1.36).¹⁸⁶

¹⁸⁴ Ramos, A. M.; Rispens, M. T.; van Duren, J. K. J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 6714.

¹⁸⁵ Tan, Z. a.; Hou, J.; He, Y.; Zhou, E.; Yang, C.; Li, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1868.

¹⁸⁶ Mitchell, V. D.; Gann, E.; Huettner, S.; Singh, C. R.; Subbiah, J.; Thomsen, L.; McNeill, C. R.; Thelakkat, M.; Jones, D. J. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4942.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

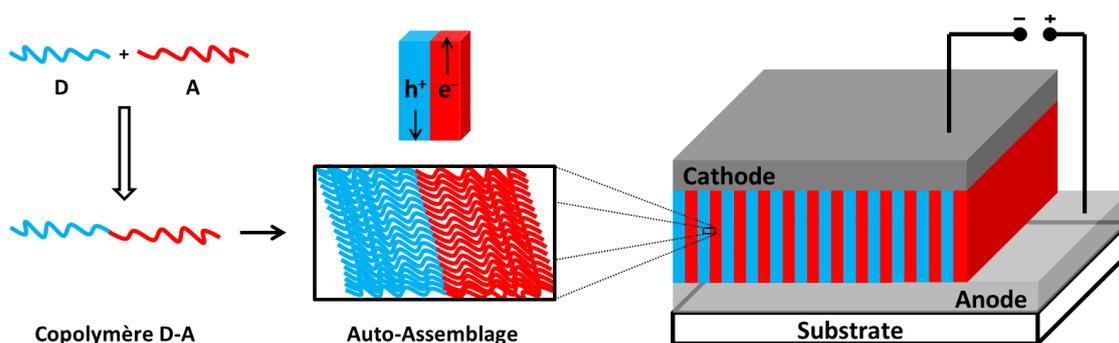


Figure 1.36 : Cas idéal d'organisation d'un copolymère D-A au sein d'une OSC.

Bien évidemment, les niveaux énergétiques, les capacités d'absorption de la lumière, la longueur des chaînes, la taille et la continuité des domaines de donneur et d'accepteur et ainsi que la structure et les propriétés des interfaces **D-A**, sont tout autant de critères à prendre en compte et contrôler pour espérer obtenir des rendements de photo-conversion convenables.

Bien que de nombreux polymères contenant deux blocs conjugués donneurs et accepteurs aient été étudiés¹⁸⁷, on n'observe comparativement que peu d'exemples d'utilisation dans des **SC-OSC**.^{188,189}

Ainsi, un premier exemple prometteur basé sur un copolymère contenant du **P3HT** régiorégulier comme bloc donneur et un polyacrylate de pérylènediimide comme bloc accepteur (**CoP(3HT)-(PDI)Acr**), Figure 1.37) fut publié en 2009. Ce copolymère montre une extinction de la photoluminescence à l'état solide et une efficacité photovoltaïque d'environ 0,5 %. Des clichés **TEM** (Transmission Electron Microscopy) et **AFM** (Atomic Force Microscopy) ont montré une structure en fibrilles, mettant ainsi en évidence une organisation du copolymère.¹⁹⁰

L'année suivante, un copolymère di-bloc basé sur du **P3HT** et fonctionnalisé par des dérivés de fullerènes (**CoP(3HT)-(HT-PC₆₁Bm)TrHT**), a été préparé selon une stratégie de post-fonctionnalisation (Figure 1.37). Tout d'abord, une réaction de copolymérisation entre le 3-hexylthiophène et le 3-(6-bromohexyl)thiophène catalysée par le nickel fournit un polymère à blocs intermédiaire dont les atomes de brome sont substitués par des groupements azido N₃ permettant la mise en œuvre de réactions de cycloaddition-1,3-dipolaire (chimie « click ») afin de greffer les fullerènes. Un rendement de photo-conversion de 1,70 % a été obtenu avec ce copolymère qui se rapproche du système binaire **P3HT-PC₆₁BM**.¹⁹¹

¹⁸⁷ Yassar, A.; Miozzo, L.; Girona, R.; Horowitz, G. *Prog Polym Sci* **2013**, *38*, 791.

¹⁸⁸ (a) Sun, S.-S.; Zhang, C.; Ledbetter, A.; Choi, S.; Seo, K.; Jr., C. E. B.; Drees, M.; Sariciftci, N. S. *App Phys Lett* **2007**, *90*, 043117. (b) Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M.; Sharma, G. D.; Balraju, P.; Roy, M. S. *The J Phys Chem C* **2009**, *113*, 7904.

¹⁸⁹ (a) Lindner, S. M.; Hüttner, S.; Chiche, A.; Thelakkat, M.; Krausch, G. *Angew Chem Int Ed* **2006**, *45*, 3364. (b) Sommer, M.; Lindner, S. M.; Thelakkat, M. *Adv Funct Mater* **2007**, *17*, 1493

¹⁹⁰ Zhang, Q.; Cirpan, A.; Russell, T. P.; Emrick, T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1079.

¹⁹¹ Miyanishi, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem Commun* **2010**, *46*, 6723.

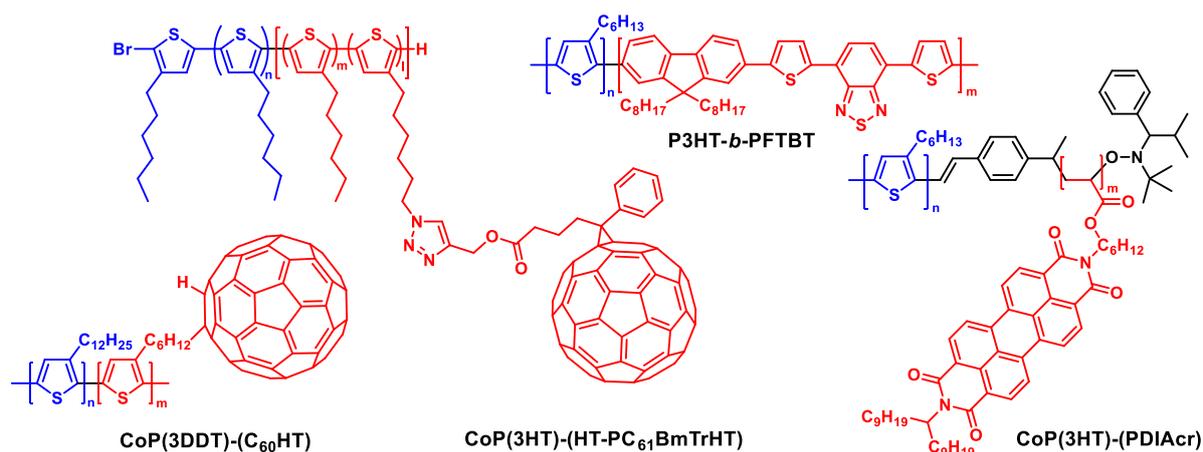


Figure 1.37 : Exemples de copolymères di-bloc utilisés comme matériaux uniques

Des performances **PV** atteignant les 3 % ont été obtenues avec un copolymère qui s'auto-assemble à l'échelle mésoscopique pour former une morphologie lamellaire principalement verticale (**P3HT-*b*-PFTBT**, Figure 1.37).¹⁹² Il est intéressant de signaler que ces performances sont très proches de celles mesurées avec les cellules dites « tout-polymère » à base du mélange de **P3HT** et du polymère accepteur **PFTBT**.

Très récemment, un nouveau copolymère donneur-accepteur possédant une régiorégularité élevée, une masse molaire importante, un haut taux en fullerène et une bonne solubilité a été synthétisé (**CoP(3DDT)-(C₆₀HT)**, Figure 1.37). En utilisant la technique d'électro-filage, des nanofibres 1D du polymère ont pu être produites de façon continue et intégrées dans des dispositifs OPV. La morphologie ainsi obtenue est à l'origine de performances photovoltaïques exceptionnelles obtenues puisque un rendement record de 5,56 % a été mesuré.¹⁹³

Pour être complet sur les autres avancées publiées en 2017, des cellules mono-composant de structure inverse ont été fabriquées à partir d'un copolymère multi-blocs **P3HT-*b*-PFDP** constitué d'une chaîne **P3HT** reliée à son extrémité à un polymère de fullerène, ces dispositifs peuvent atteindre une efficacité de 2,8 %. Il est important de noter que des dispositifs de structure directe ont également été réalisés et donnent des résultats beaucoup plus modestes (Figure 1.38).¹⁹⁴

¹⁹² Guo, C.; Lin, Y.-H.; Witman, M. D.; Smith, K. A.; Wang, C.; Hexemer, A.; Strzalka, J.; Gomez, E. D.; Verduzco, R. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2957.

¹⁹³ Pierini, F.; Lanzi, M.; Nakielski, P.; Pawłowska, S.; Urbanek, O.; Zembrzycki, K.; Kowalewski, T. A. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4972.

¹⁹⁴ Raissi, M.; Erothu, H.; Ibarboure, E.; Bejbouji, H.; Cramail, H.; Cloutet, E.; Vignau, L.; Hiorns, R. C. *J Mater Chem A* **2017**, *5*, 7533.

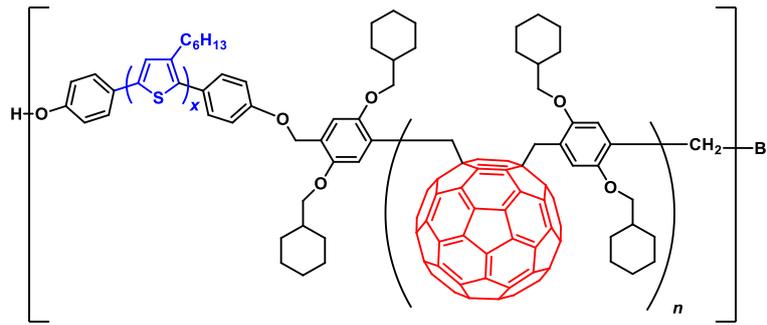


Figure 1.38 : Structure de P3HT-b-PFDB.

Enfin, un autre système intéressant à base de copolymères a également été publié depuis peu. Il est constitué d'un enchainement alterné de blocs **DPP** et **BDT** fonctionnalisés par des unités **PDI** pendantes. L'étude montre l'importance cruciale de la longueur du connecteur non-conjugué puisque l'augmentation de la longueur, dans ce cas, conduit à une augmentation importante des performances **PV** via une meilleure séparation de nanophase. En outre, l'utilisation de groupement alkylsulfanylthiophène (à la place de groupements alkylthiophène) sur le bloc **BDT** permet d'augmenter la cristallinité du polymère, et donc l'organisation du matériau. Le système étudié est efficace puisqu'un rendement de 2,74 % a pu être mesuré pour le copolymère **SCP3** (Figure 1.39).¹⁹⁵

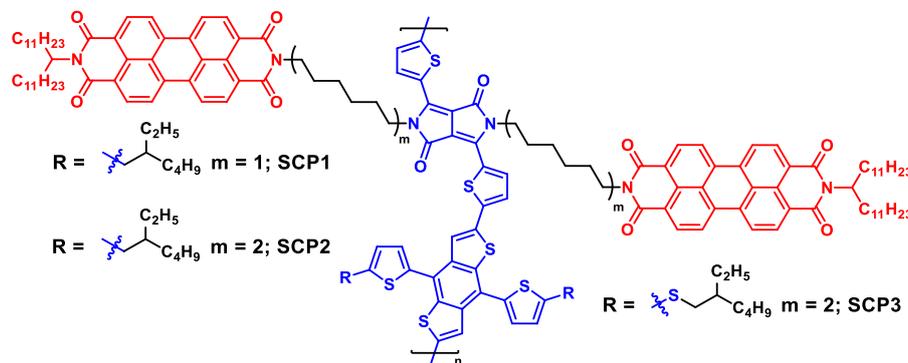


Figure 1.39 : Structure de SCP3.

Malgré tout, dans un objectif de simplification, les copolymères di-bloc présentent toujours les inconvénients inhérents aux polymères. Ainsi, une approche « moléculaire » a été développée en parallèle avec un objectif de simplification ultime des dispositifs.

C. Oligomères et petites molécules.

Comparativement aux polymères, les molécules « uniques » présentent une structure discrète permettant une analyse plus aisée des relations structures-propriétés. Cependant, comme les matériaux polymère le font, les « petites » molécules doivent être capables de promouvoir une organisation en

¹⁹⁵ Lai, W.; Li, C.; Zhang, J.; Yang, F.; Colberts, F. J. M.; Guo, B.; Wang, Q. M.; Li, M.; Zhang, A.; Janssen, R. A. J.; Zhang, M.; Li, W. *Chem Mater* **2017**, *29*, 7073.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

micro-domaines de donneur et d'accepteur pour permettre le transport et la collecte des charges, ce qui représente un réel défi.

Naturellement, la majorité des systèmes étudiés utilise des dérivés de fullerène comme bloc accepteur. On retrouve ainsi de nombreux exemples de dyades et de triades possédant un ou deux motifs fullerènes, où les variations se font surtout sur le bloc donneur, ainsi que sur la longueur et la nature de l'espaceur non-conjugué.¹⁷⁷ Néanmoins, quelques exemples dérivés d'accepteurs non-fullerènes ont également été décrits. Une sélection des molécules les plus performantes est donnée ci-après dans les conditions **AM 1,5** (100 mW.cm^{-2}).

C'est en 2009, sur la base des travaux sur des dyades oligothiophène-fullerène,¹⁹⁶ que K. Hashimoto et K. Tajima publient pour la première fois une dyade dépassant le pourcent de rendement de photo-conversion. Cet édifice utilise un oligophénylènevinylène comme bloc donneur, séparé du C_{60} par une chaîne oligoéthylèneglycol (**PPV- C_{60}** , Figure 1.40). Avec une V_{oc} élevée de 0,88 V, une J_{sc} de $3,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ et un facteur de forme de 0,44, la cellule mono-composant réalisée avec cette dyade atteint un rendement de 1,28 %. Néanmoins la surface de mesure est de seulement $0,06 \text{ cm}^2$.¹⁹⁷ Quelques années plus tard, en remplaçant le C_{60} par du C_{70} , les performances atteignent presque les 2 % avec un rendement de 1,92 % sur une surface illuminée de $0,12 \text{ cm}^2$.¹⁹⁸

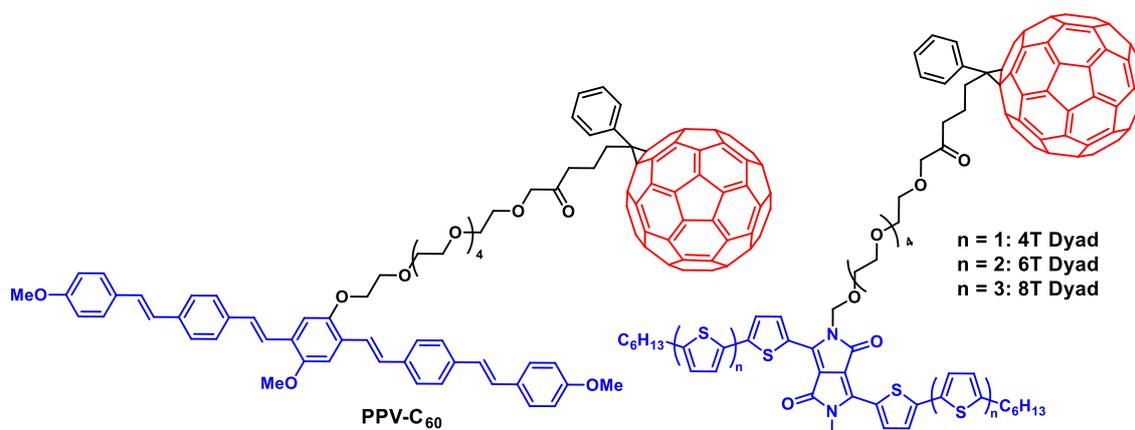


Figure 1.40 : Exemples de dyades basées sur du C_{60} .

En 2011, une série de dyades associant un système conjugué à base du cœur **DPP** et une unité C_{60} séparés par une chaîne oligoéthylèneglycol, a été synthétisé par le même groupe. Dans ce cas, le composé **8T Dyad** (Figure 1.40) intégré dans des cellules de $0,06 \text{ cm}^2$ de surface active, a permis d'obtenir un facteur de forme de 0,46 et un bon courant J_{sc} de $4,79 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour donner un rendement de photoconversion de 1,11 %.¹⁹⁹

¹⁹⁶ Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424017.

¹⁹⁷ Nishizawa, T.; Lim, H. K.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem Commun* **2009**, 2469.

¹⁹⁸ Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16138.

¹⁹⁹ Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Chem Commun* **2011**, *47*, 6365.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

La même année, une triade basée sur un cœur oligothiophène-**DPP**-oligothiophène est décrite (**6T Triad**, Figure 1.41) Ce dérivé présente une large bande d'absorption de 250 à 800 nm avec des coefficients d'absorption molaire élevés, notamment grâce au colorant **DPP** central. Le bloc donneur est relié aux deux C_{60} par des chaînes alkyles de plus en plus longues et un rendement de photoconversion d'environ 0,5 % a été mesuré pour le dérivé « **6T Triad 3** ». Néanmoins l'aire active est seulement de $0,03 \text{ cm}^2$ et les valeurs de FF sont inférieures à 0,3, ce qui suggère une faible mobilité des charges au sein du dispositif.²⁰⁰

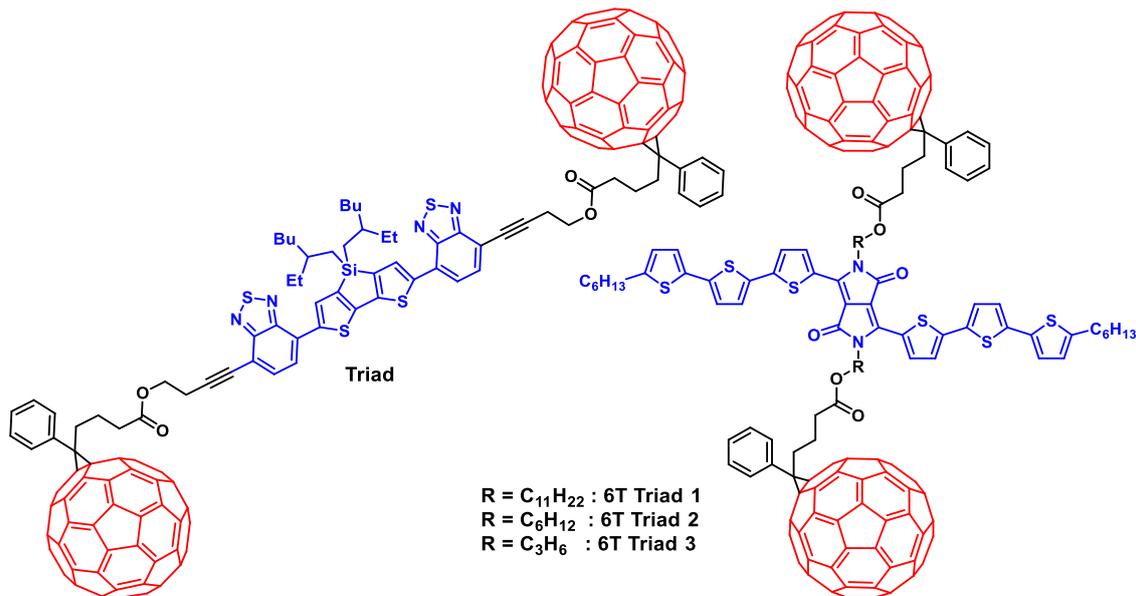


Figure 1.41 : Exemples de triades basées sur du C_{60} .

Quelques années plus tard, un autre exemple de triade est décrit à partir d'un motif dithiénylosilole-dibenzothiadiazole comme bloc donneur relié à deux unités C_{60} via un espaceur relativement court dérivé de but-1-yne (**Triad**, Figure 1.41). L'efficacité mesurée est cette fois de 0,4 %, ce résultat plus modeste est néanmoins obtenu sur une surface de 4 mm^2 .²⁰¹

Plus récemment, un dérivé porphyrine donneur a été relié par un lien rigide à du C_{60} (**r-BP- C_{60}** , Figure 1.42) pour donner environ 0,4 % d'efficacité pour une aire active de 4 mm^2 .²⁰²

²⁰⁰ Chen, T. L.; Zhang, Y.; Smith, P.; Tamayo, A.; Liu, Y.; Ma, B. *ACS Appl Mater Interfaces* **2011**, *3*, 2275.

²⁰¹ Cao, J.; Du, X.; Chen, S.; Xiao, Z.; Ding, L. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 3512.

²⁰² Tamura, Y.; Kuzuhara, D.; Suzuki, M.; Hayashi, H.; Aratani, N.; Yamada, H. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 15333.

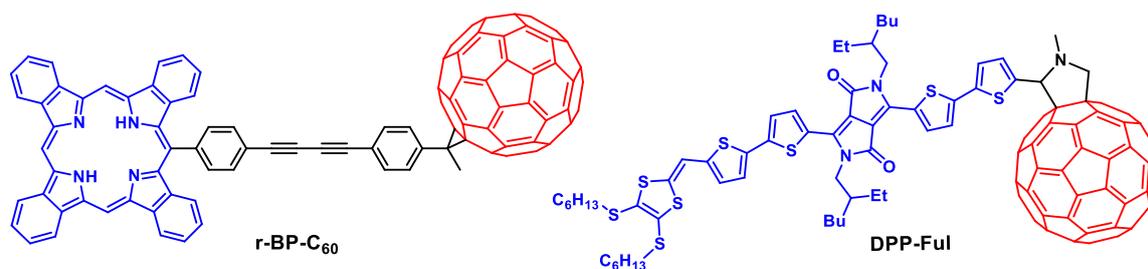


Figure 1.42 : Autres exemples de dyades

Enfin un rendement record de 2,2 % a été très récemment obtenu à partir d'une « petite » molécule à base de fullerène (surface d'illumination de 4 mm²). Il s'agit d'un segment conjugué oligothiophène-**DPP** fonctionnalisé d'un côté par du C₆₀ et de l'autre par un motif dithiafulvalène (**DPP-Ful**, Figure 1.42). Ces performances s'expliquent par la formation de domaines cristallins en fibrilles probablement due à l'interaction entre les unités dithiafulvalène et les unités C₆₀.²⁰³

Concernant l'utilisation de blocs accepteurs non-fullerène, un co-oligo(fluorène-bithiophène) a été couplé à une unité pérylènediimide pour conduire à des résultats prometteurs (**F5T8-epP**, Figure 1.43). Ce système peut s'auto-assembler en une nanostructure lamellaire alternant domaines donneur et accepteurs et une efficacité de 1,5 % a été mesurée (aire active de 3,14 mm²).²⁰⁴ Les performances ont pu être augmentée jusqu'à 2,30 % en ajoutant un espaceur non conjugué entre les deux motifs permettant ainsi des domaines un peu plus larges et distincts (**F5T8P-C4**, Figure 1.43). De plus, en augmentant la couverture spectrale en ajoutant une unité benzothiadiazole au sein du motif donneur (**F5T8BTP-C4**, Figure 1.43), l'efficacité de photo-conversion a pu de nouveau être améliorée, passant ainsi à 2,70 %, montrant ainsi le potentiel de l'ingénierie moléculaire (aires actives de 12 mm²).²⁰⁵ Les propriétés d'auto-assemblage particulières de ce type d'oligomères dérivés de **PDI** sont sûrement à l'origine des performances en OPV.²⁰⁶

²⁰³ Narayanaswamy, K.; Venkateswararao, A.; Nagarjuna, P.; Bishnoi, S.; Gupta, V.; Chand, S.; Singh, S. P. *Angew Chem Intl Ed* **2016**, *55*, 12334.

²⁰⁴ Bu, L.; Guo, X.; Yu, B.; Qu, Y.; Xie, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 13242.

²⁰⁵ Qu, J.; Gao, B.; Tian, H.; Zhang, X.; Wang, Y.; Xie, Z.; Wang, H.; Geng, Y.; Wang, F. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 3632.

²⁰⁶ Schwartz, P.-O.; Biniek, L.; Zaborova, E.; Heinrich, B.; Brinkmann, M.; Leclerc, N.; Méry, S. *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 5981.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

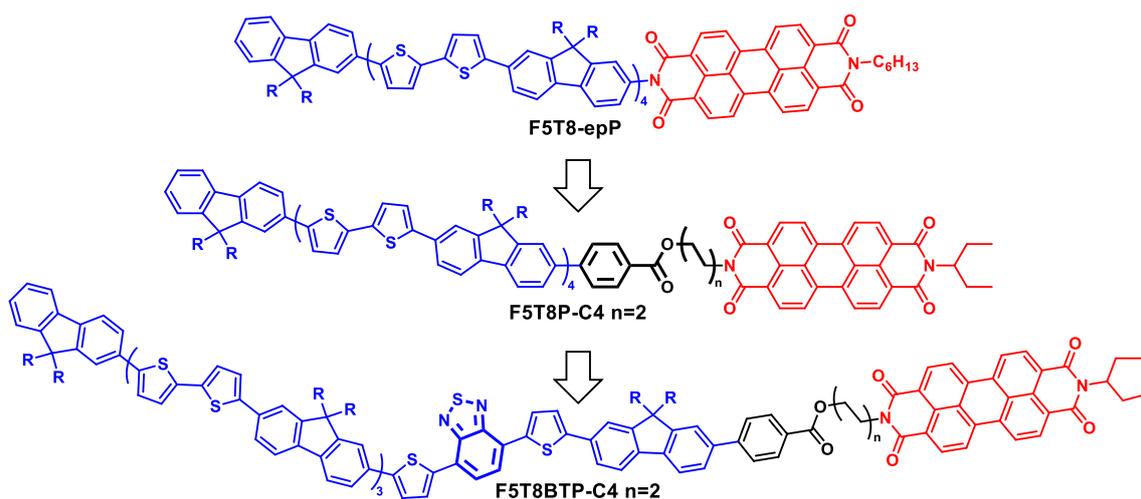


Figure 1.43 : Evolutions du système co-oligo(fluorène-bithiophène)/PDI.

Enfin, une molécule de type push-pull **D-A-A'** constituée d'un bloc donneur triphénylamine et deux blocs accepteurs consécutifs triazine et anthraquinone, a montré un comportement de semi-conducteur ambipolaire à l'état solide. Dans cette molécule, un effet cascade est mis à profit pour générer un état de charge séparé relativement long de 650 ns (**MTPA-TRC-AEAQ**, Figure 1.44). Cette approche originale a permis d'obtenir des performances d'environ 0,9 % (surface d'illumination de 1 cm²), ce qui est très intéressant au vue de la relative simplicité de la molécule, montrant ainsi l'intérêt de l'approche et le potentiel de ce type de molécule push-pull.²⁰⁷

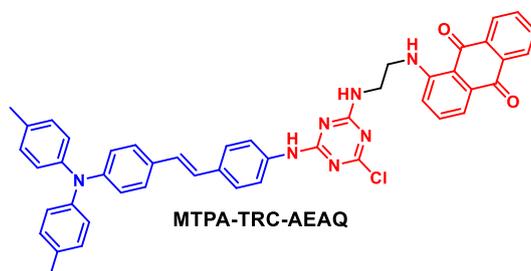


Figure 1.44 : Structure du système **D-A-A'**.

Ainsi, des résultats récents et prometteurs démontrent l'intérêt et le potentiel de l'approche « matériau unique moléculaire » pour cellules « mono-composant ». Si les efficacités **PV** de ces dispositifs ne rivalisent pas encore avec celles obtenues avec les matériaux « uniques » à base de copolymères, les progrès sont indéniables. Compte-tenu des avancées récentes en OPV tant dans le domaine des donneurs que celui des accepteurs moléculaires et bien sûr des innombrables possibilités de combinaison, il paraît envisageable de concevoir et synthétiser de nouvelles molécules pour l'élaboration de cellules solaires organiques mono-composant encore plus performantes. Mais les défis sont encore nombreux.

²⁰⁷ Wang, T.; Weerasinghe, K. C.; Liu, D.; Li, W.; Yan, X.; Zhou, X.; Wang, L. *J Mater Chem C* **2014**, 2, 5466.

IV). Objectifs de la thèse :

Comme vu précédemment, le développement intensif de la recherche sur le photovoltaïque organique a permis la synthèse et la mise en œuvre de très nombreux systèmes conjugués performants pour la conversion de l'énergie lumineuse en électricité. Les très nombreux progrès dans ce domaine ont notamment permis d'obtenir des dispositifs dont les rendements de conversion photovoltaïque, très important (~ 13 %), rivalisent avec le silicium amorphe (~10,5 %).

Néanmoins, ces dispositifs présentent des architectures toujours plus élaborées et utilisent des matériaux donneurs et accepteurs de plus en plus onéreux à synthétiser, et délicats à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. En outre, les cellules à réseaux interpénétrés requièrent une optimisation minutieuse de la morphologie de la couche active pour obtenir de bonnes performances. Celle-ci n'est de surcroît pas thermodynamiquement stable et peut évoluer spontanément vers une agrégation des dérivés fullerènes, encore énormément utilisés malgré l'essor récent des NFAs.

Pour contourner ce problème, un axe de recherche, relativement peu étudié, s'intéresse aux cellules solaires mono-composant. Comme nous l'avons vu, cette approche pleine de perspectives représente toujours un réel challenge et relativement peu d'exemples, au regard du nombre de publication scientifique dans le domaine du photovoltaïque organique, sont déjà décrits.

Depuis maintenant plusieurs années, l'équipe SCL s'intéresse, en autres, à la conception de donneurs moléculaires relativement simples et abordables, ainsi qu'aux relations structures propriétés de systèmes π -conjugués pour diverses applications.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'intéresse à la conception, la synthèse et aux propriétés d'assemblages moléculaires **D- σ -A** ou **A- σ -D- σ -A**, ainsi qu'à l'évaluation de leurs potentiels photovoltaïques par la réalisation de cellules solaires mono-composant.

Dans un premier temps, une famille de dyades et triades à base du bloc électro-donneur quaterthiophène a d'abord été étudiée. Cette partie décrit plus particulièrement la méthodologie générale d'assemblage des blocs **D** et **A** *via* une réaction de cycloaddition de type Huisgen.

Par la suite, plusieurs dyades **D- σ -A** basées sur un bloc électro-donneur push-pull ont ensuite été synthétisées et caractérisées. De nombreuses modifications structurales seront mises en œuvre sur ces systèmes afin d'étudier les relations structure-propriétés.

Enfin, un dernier chapitre décrit des multimères de structure 3D à base de blocs push-pull donneurs. Cette première étude nous permettra d'évaluer le potentiel de cette approche en réalisant des cellules solaires de types BHJ avec des dérivés solubles de fullerènes.

Références bibliographiques :

- [1] (a) BP statistical review of world energy 2016. (b) IEA Key World Energy Statistics 2016.
- [2] Supply of Uranium taken from the World Nuclear Association website.
- [3] IEA Solar Energy Perspectives 2011.
- [4] (a) A. E. Becquerel, *Compt Rend Acad Sci*, **1839**, 9, 145-149. (b) A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1839**, 9, 561-567.
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J Appl Phys* **1954**, 25, 676-677.
- [6] Green et al.: Solar Cell Efficiency Tables (Version 49), *Prog Photovoltaics*, **2017**, 25, 3-13
- [7] Photovoltaics Report, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE
- [8] O'Regan, B.; Gratzel, M., *Nature* **1991**, 353, 737-740.
- [9] Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050-6051
- [10] (a) Ning, Z.; Fu, Y.; Tian, H. *Energy Environ Sci* **2010**, 3, 1170. (b) Tetreault, N.; Gratzel, M. *Energy Environ Sci* **2012**, 5, 8506.
- [11] Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.-i.; Hanaya, M., *Chem Commun* **2015**, 51, 15894-15897
- [12] (a) <http://www.nrel.gov/ncpv/> (b) Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J.-Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J.-P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Gratzel, M., *Energy Environ Sci* **2016**, 9, 1989-1997
- [13] (a) Seo, J.; Noh, J. H.; Seok, S. I. *Acc Chem Res* **2016**, 49, 562. (b) Calió, L.; Kazim, S.; Grätzel, M.; Ahmad, S. *Angew Chem Int Ed* **2016**, 55, 14522.
- [14] H. S. Jung, N.-G. Park, *Small* **2015**, 11, 10-25.
- [15] (a) Berhe, T. A.; Su, W.-N.; Chen, C.-H.; Pan, C.-J.; Cheng, J.-H.; Chen, H.-M.; Tsai, M.-C.; Chen, L.-Y.; Dubale, A. A.; Hwang, B.-J., *Energy Environ Sci* **2016**, 9, 323-356. (b) Wang, D.; Wright, M.; Elumalai, N. K.; Uddin, A., *Sol Energ Mat Sol Cells* **2016**, 147, 255-275
- [16] Grancini, G.; Roldán-Carmona, C.; Zimmermann, I.; Mosconi, E.; Lee, X.; Martineau, D.; Narbey, S.; Oswald, F.; De Angelis, F.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *Nat. Commun.* **2017**, 8, 15684
- [17] Kearns, D.; Calvin, M., *Chem Phys.* **1958**, 29, 950-951
- [18] (a) G. A. Chamberlain, *Sol Cells*, **1983**, 8, 47-83. (b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv Mater*, **1991**, 3, 129-138. (c) Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R. *J Appl Phys* **2003**, 93, 3693.
- [19] Ghosh, A. K.; Morel, D. L.; Feng, T.; Shaw, R. F.; Jr., C. A. R., *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 230-236
- [20] C. W. Tang, A. C. Albrecht, *Nature*, **1975**, 254, 507-509.
- [21] V. Y. Merrit, H. J. Hovel, *Appl Phys Lett*, **1976**, 29, 414-415
- [22] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 16, 578-580
- [23] Weinberger, B. R.; Akhtar, M.; Gau, S. C., *Synth. Met.* **1982**, 4, 187-197.
- [24] (a) S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, 111, 93-103. (b) S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **1984**, 122, 9-17.
- [25] C. W. Tang, *Appl Phys Lett*, **1986**, 48, 183-185.
- [26] (a) O. V. Mikhnenko, P. W. M. Blom, T.-Q. Nguyen, *Energy Environ Sci* **2015**, 8, 1867-1888. (b) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J., *Angew Chem Int Ed*, **2008**, 47, 58-77.
- [27] (a) Koeppe, R.; Sariciftci, N. S., *Photochem Photobiol Sci* **2006**, 5, 1122-1131. (b) *Photoinduced Electron Transfer* (Eds.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- [28] (a) Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O., *Appl Phys Lett* **2004**, 84, 1609-1611. (b) M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv Mater*, **2006**, 18, 789-794.
- [29] (a) Elumalai, N. K.; Uddin, A., *Energy Environ Sci* **2016**, 9 (2), 391-410. (b) T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, M. D. McGehee, *Adv Energy Mater* **2015**, 5, 1500123-n/a
- [30] Mola, G. T.; Abera, N., *Physica B Condens Mater* **2014**, 445, 56-59.
- [31] (a) M.-S. Kim, B.-G. Kim, J. Kim, *ACS Appl Mater Interfaces* **2009**, 1, 1264-1269. (b) D. Gupta, S. Mukhopadhyay, K. S. Narayan, *Sol Energ Mat Sol C* **2010**, 94, 1309-1313.
- [32] (a) Braga, D.; Horowitz, G. *Adv Mater* **2009**, 21, 1473. (b) Klauk, H. *Chem Soc Rev* **2010**, 39, 2643.
- [33] Khan, M. A.; Xu, W.; Khizar-ul-Haq; Bai, Y.; Jiang, X. Y.; Zhang, Z. L.; Zhu, W. Q.; Zhang, Z. L.; Zhu, W. Q. *J Appl Phys* **2008**, 103, 014509.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

- [34] Baert, François. « Molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique : impact de la rigidification sur les propriétés des matériaux. » Thèse, Université d'Angers, **2015**.
- [35] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *J Appl Phys*, **1992**, 72, 3781-3787.
- [36] (a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, 270, 1789-1791. (b) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., *Nature* **1995**, 376, 498-500.
- [37] Cao, W.; Xue, J., *Energy Environ Sci* **2014**, 7, 2123-2144.
- [38] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv Mater*, **2011**, 23, 3597-3602.
- [39] (a) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C., *Appl Phys Lett* **2001**, 78, 841-84. (b) F. Zhang, K. G. Jespersen, C. Björström, M. Svensson, M. R. Andersson, V. Sundström, K. Magnusson, E. Moons, A. Yartsev, O. Inganäs, *Adv Funct Mater*, **2006**, 16, 667-674.
- [40] (a) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C., *Nat Mater* **2007**, 6, 497-500. (b) Salim, T.; Wong, L. H.; Brauer, B.; Kukreja, R.; Foo, Y. L.; Bao, Z.; Lam, Y. M., *J Mater Chem* **2011**, 21, 242-250. (c) Hoven, C. V.; Dang, X.-D.; Coffin, R. C.; Peet, J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C., *Adv Mater* **2010**, 22, E63-E66. (d) J. T. Rogers, K. Schmidt, M. F. Toney, E. J. Kramer, G. C. Bazan, *Adv Mater*, **2011**, 23, 2284-2288.
- [41] (a) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv Funct Mater*, **2005**, 15, 1617-1622. (b) P. Peumans, S. Uchida, S. R. Forrest, *Nature*, **2003**, 425, 158-162.
- [42] (a) Li, G.; Yao, Y.; Yang, H.; Shrotriya, V.; Yang, G.; Yang, Y., *Adv Funct Mat* **2007**, 17, 1636-1644. (b) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat Mater*, **2005**, 4, 864-868.
- [43] Xue, J.; Rand, B. P.; Uchida, S.; Forrest, S. R. Forrest, *J Appl Phys* **2005**, 98, 124903.
- [44] Y. Huang, E. J. Kramer, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Chem Rev*, **2014**, 114, 7006-7043.
- [45] Moon, J. S.; Takacs, C. J.; Cho, S.; Coffin, R. C.; Kim, H.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., *Nano Letters* **2010**, 10, 4005-4008.
- [46] Giridharagopal, R.; Cox, P. A.; Ginger, D. S., *Acc Chem Res* **2016**, 49, 1769-1776.
- [47] Josse, P.; Chávez, P.; Dindault, C.; Dalinot, C.; McAfee, S. M.; Dabos-Seignou, S.; Tondelier, D.; Welch, G.; Blanchard, P.; Leclerc, N.; Cabanetos, C. *Dyes Pigm* **2017**, 137, 576.
- [48] Josse, P.; Dabos-Seignou, S.; McAfee, S. M.; Welch, G. C.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *Dyes Pigm* **2017**, 145, 7.
- [49] Müller-Buschbaum, P., *Adv Mater* **2014**, 26 (46), 7692-7709.
- [50] (a) Roehling, J. D.; Baran, D.; Sit, J.; Kassar, T.; Ameri, T.; Unruh, T.; Brabec, C. J.; Moulé, A. J., *Sci Rep* **2016**, 6, 30915. (b) Mor, G. K.; Le, T. P.; Vakhshouri, K.; Kozub, D. R.; Gomez, E. D., *ACS Appl Mater Interfaces* **2014**, 6 (22), 19638-19643.
- [51] Arias, A. C.; Granström, M.; Thomas, D. S.; Petritsch, K.; Friend, R. H., *Physical Review B* **1999**, 60, 1854-1860.
- [52] Kim, Y.-H.; Lee, S.-H.; Noh, J.; Han, S.-H., *Thin Solid Films* **2006**, 510, 305-310.
- [53] Barito, A.; Sykes, M. E.; Bilby, D.; Amonoo, J.; Jin, Y.; Morris, S. E.; Green, P. F.; Kim, J.; Shtein, M., *J Appl Phys* **2013**, 113, 203110.
- [54] M. Hirade, C. Adachi, *Appl Phys Lett*, **2011**, 99, 153302.
- [55] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, Y. Yang, *Appl Phys Lett*, **2006**, 88, 073508.
- [56] (a) D. Y. Kim, J. Subbiah, G. Sarasqueta, F. So, H. Ding, Irfan, Y. Gao, *Appl Phys Lett*, **2009**, 95, 093304. (b) Murase, Y. Yang, *Adv Mater*, **2012**, 24, 2459-2462.
- [57] (a) S. Han, W. S. Shin, M. Seo, D. Gupta, S.-J. Moon, S. Yoo, *Org Electron*, **2009**, 10, 791-797. (b) H. Choi, B. Kim, M. J. Ko, D.-K. Lee, H. Kim, S. H. Kim, K. Kim, *Org Electron*, **2012**, 13, 959-968.
- [58] (a) Irwin, M. D.; Buchholz, D. B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J., *Proc Natl Acad Sci USA* **2008**, 105, 2783-2787. (b) K. X. Steirer, P. F. Ndione, N. E. Widjonarko, M. T. Lloyd, J. Meyer, E. L. Ratcliff, A. Kahn, N. R. Armstrong, C. J. Curtis, D. S. Ginley, J. J. Berry, D. C. Olson, *Adv Energy Mater*, **2011**, 1, 813-820.
- [59] Zhao, D. W.; Liu, P.; Sun, X. W.; Tan, S. T.; Ke, L.; Kyaw, A. K. K., *Appl Phys Lett* **2009**, 95, 153304.
- [60] Gupta, V.; Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Chand, S.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., *Sci Rep* **2013**, 3, 1965.
- [61] (a) Jabbour, G. E.; Kippelen, B.; Armstrong, N. R.; Peyghambarian, N., *Appl Phys Lett* **1998**, 73, 1185-1187. (b) Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P., *Appl Phys Lett* **2002**, 80, 1288-1290.
- [62] P. Peumans, V. Bulović, S. R. Forrest, *Appl Phys Lett*, **2000**, 76, 2650-2652.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

- [63] M. Y. Chan, C. S. Lee, S. L. Lai, M. K. Fung, F. L. Wong, H. Y. Sun, K. M. Lau, S. T. Lee, *J Appl Phys*, **2006**, *100*, 094506.
- [64] Zhang, Z.-G.; Qi, B.; Jin, Z.; Chi, D.; Qi, Z.; Li, Y.; Wang, J., *Energy Environ Sci* **2014**, *7*, 1966-1973.
- [65] Zhang, L.; He, C.; Chen, J.; Yuan, P.; Huang, L.; Zhang, C.; Cai, W.; Liu, Z.; Cao, Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9771.
- [66] (a) White, M. S.; Olson, D. C.; Shaheen, S. E.; Kopidakis, N.; Ginley, D. S., *Appl Phys Lett* **2006**, *89*, 143517. (b) Kyaw, A. K. K.; Sun, X. W.; Jiang, C. Y.; Lo, G. Q.; Zhao, D. W.; Kwong, D. L., *Appl Phys Lett* **2008**, *93*, 221107.
- [67] (a) Steim, R.; Choulis, S. A.; Schilinsky, P.; Brabec, C. J., *Appl Phys Lett* **2008**, *92*, 093303. (b) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H. H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J., *Adv Mat* **2006**, *18* (5), 572-576.
- [69] (a) Li, G.; Chu, C.-W.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yang, Y., *Appl Phys Lett* **2006**, *88*, 253503. (b) Liao, H.-H.; Chen, L.-M.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y., *Appl Phys Lett* **2008**, *92*, 173303.
- [69] Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J.; Meyer, J.; Giordano, A. J.; Li, H.; Winget, P.; Papadopoulos, T.; Cheun, H.; Kim, J.; Fenoll, M.; Dindar, A.; Haske, W.; Najafabadi, E.; Khan, T. M.; Sojoudi, H.; Barlow, S.; Graham, S.; Brédas, J.-L.; Marder, S. R.; Kahn, A.; Kippelen, B. *Science* **2012**, *336*, 327.
- [70] (a) Lai, T.-H.; Tsang, S.-W.; Manders, J. R.; Chen, S.; So, F., *Mater Today* **2013**, *16*, 424-432. (b) Tao, C.; Ruan, S.; Xie, G.; Kong, X.; Shen, L.; Meng, F.; Liu, C.; Zhang, X.; Dong, W.; Chen, W., *Appl Phys Lett* **2009**, *94*, 043311. (c) Huang, J.-S.; Chou, C.-Y.; Liu, M.-Y.; Tsai, K.-H.; Lin, W.-H.; Lin, C.-F., *Org Electron* **2009**, *10*, 1060-1065. (d) Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Baek, N. S.; Zou, J.; O'Malley, K.; Jen, A. K.-Y., *Appl Phys Lett* **2008**, *92*, 253301.
- [71] Zhao, W.; Li, S.; Yao, H.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Yang, B.; Hou, J., *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 7148-7151.
- [72] Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. *Energy Environ Sci* **2009**, *2*, 347.
- [73] (a) T. Ameri, N. Li, C. J. Brabec, *Energy Environ Sci*, **2013**, *6*, 2390-2413. (b) Zhou, H.; Zhang, Y.; Mai, C.-K.; Collins, S. D.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Heeger, A. J., *Adv Mater* **2015**, *27*, 1767-1773.
- [74] Li, W.; Furlan, A.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 5529.
- [75] Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J. W.; Khan, T. M.; Kippelen, B. *Energy Environ Sci* **2012**, *5*, 9827.
- [76] Cui, Y.; Yao, H.; Gao, B.; Qin, Y.; Zhang, S.; Yang, B.; He, C.; Xu, B.; Hou, J. *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 7302.
- [77] (a) Ameri, T.; Khoram, P.; Min, J.; Brabec, C. J. *Adv Mater* **2013**, *25*, 4245. (b) Cheng, P.; Zhan, X. *Mater Horiz* **2015**, *2*, 462.
- [78] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solid*, Oxford University Press, London, **1956**.
- [79] J. Roncali, *Chem Rev*, **1997**, *97*, 173-205.
- [80] (a) G. A. Chamberlain, *Sol Cells*, **1983**, *8*, 47-83. (b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv Mater*, **1991**, *3*, 129-138.
- [81] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew Chem Int Edit*, **2003**, *42*, 3371-3375.
- [82] H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, **1998**, *280*, 1741-1744.
- [83] Holliday, S.; Ashraf, R. S.; Wadsworth, A.; Baran, D.; Yousaf, S. A.; Nielsen, C. B.; Tan, C.-H.; Dimitrov, S. D.; Shang, Z.; Gasparini, N.; Alamoudi, M.; Laquai, F.; Brabec, C. J.; Salleo, A.; Durrant, J. R.; McCulloch, I., *Nat Comm* **2016**, *7*, 11585.
- [84] Mazzio, K. A.; Luscombe, C. K., *Chem Soc Rev* **2015**, *44*, 78-90.
- [85] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, Y. Yang, *Chem Phys Lett*, **2005**, *411*, 138-143.
- [86] (a) G. Dennler, M. C. Scharber, C. J. Brabec, *Adv Mater*, **2009**, *21*, 1323-1338. (b) T. Umeyama, H. Imahori, *J Mater Chem A*, **2014**, *2*, 11545-11560. (c) Xu, T.; Yu, L., *Mater Today* **2014**, *17*, 11-15.
- [87] Ie, Y.; Aso, Y., *Polym J* **2017**, *49*, 13-22.
- [88] (a) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y., *Nat Photon* **2012**, *6*, 591-595. (b) He, Z.; Xiao, B.; Liu, F.; Wu, H.; Yang, Y.; Xiao, S.; Wang, C.; Russell, T. P.; Cao, Y., *Nat Photon* **2015**, *9*, 174-179.
- [89] Mateker, W. R.; Douglas, J. D.; Cabanetos, C.; Sachs-Quintana, I. T.; Bartelt, J. A.; Hoke, E. T.; El Labban, A.; Beaujuge, P. M.; Frechet, J. M. J.; McGehee, M. D. *Energy Environ Sci* **2013**, *6*, 2529.
- [90] J. Roncali, P. Frère, P. Blanchard, R. de Bettignies, M. Turbiez, S. Roquet, P. Leriche, Y. Nicolas, *Thin Solid Films*, **2006**, *511-512*, 567-575.
- [91] (a) J. Roncali, *Acc Chem Res*, **2009**, *42*, 1719-1730. (b) A. Mishra, P. Bauerle, *Angew Chem Int Edit*, **2012**, *51*, 2020-2067. (c) J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv Mater*, **2014**, *26*, 3821-3838. (d) Du,

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

- J.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C., *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 15771-15787. (e) Tang, A.; Zhan, C.; Yao, J.; Zhou, E., *Adv Mater* **2017**, *29*, 1600013-n/a.
- [92] Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bäuerle, P., *Chem Rev* **2009**, *109*, 1141-1276.
- [93] (a) Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F., *Solid State Commun* **1989**, *72*, 381-384. (b) Sakai, J.; Taima, T.; Saito, K., *Organic Electronics* **2008**, *9*, 582-590.
- [94] Noma, N.; Tsuzuki, T.; Shirota, Y., *Adv Mater* **1995**, *7*, 647-648.
- [95] (a) K. Schulze, C. Uhrich, R. Schuppel, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Brier, E. Reinold, P. Bauerle, *Adv Mater*, **2006**, *18*, 2872-2875. (b) R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Korner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiss, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bauerle, *Adv Funct Mater*, **2011**, *21*, 897-910. (c) R. Fitzner, C. Elschner, M. Weil, C. Uhrich, C. Korner, M. Riede, K. Leo, M. Pfeiffer, E. Reinold, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *Adv Mater*, **2012**, *24*, 675-680. (d) Baert, F.; Cabanetos, C.; Leliege, A.; Kirchner, E.; Segut, O.; Aleveque, O.; Allain, M.; Seo, G.; Jung, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P., *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 390-398.
- [96] Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Huang, F.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y., *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 3886-3893
- [97] Deng, D.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Wang, Z.; Zhu, L.; Fang, J.; Xia, B.; Wang, Z.; Lu, K.; Ma, W.; Wei, Z., *Nat Commun* **2016**, *7*, 13740.
- [98] Coughlin, J. E.; Henson, Z. B.; Welch, G. C.; Bazan, G. C., *Acc Chem Res* **2014**, *47*, 257-270.
- [99] Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J *Nat Mater* **2012**, *11*, 44-48.
- [100] Wang, J.-L.; Yin, Q.-R.; Miao, J.-S.; Wu, Z.; Chang, Z.-F.; Cao, Y.; Zhang, R.-B.; Wang, J.-Y.; Wu, H.-B.; Cao, Y., *Adv Funct Mater* **2015**, *25*, 3514-3523.
- [101] Palilis, L. C.; Lane, P. A.; Kushto, G. P.; Purushothaman, B.; Anthony, J. E.; Kafafi, Z. H., *Org Electron* **2008**, *9*, 747-752.
- [102] A. K. Pandey, J. M. Nunzi, *Adv Mater*, **2007**, *19*, 3613-3617.
- [103] Winzenberg, K. N.; Kempainen, P.; Fanchini, G.; Bown, M.; Collis, G. E.; Forsyth, C. M.; Hegedus, K.; Singh, T. B.; Watkins, S. E., *Chem Mater* **2009**, *21*, 5701-5703.
- [104] Collis, G. E., 2015; Proc. of SPIE Vol. 9668 96683O-1.
- [105] Chen, G.; Sasabe, H.; Igarashi, T.; Hong, Z.; Kido, J., *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 14517-14534.
- [106] Zimmerman, J. D.; Lassiter, B. E.; Xiao, X.; Sun, K.; Dolocan, A.; Gearba, R.; Vanden Bout, D. A.; Stevenson, K. J.; Wickramasinghe, P.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *ACS Nano* **2013**, *7*, 9268-9275.
- [107] Tang, A.; Zhan, C.; Yao, J.; Zhou, E., *Adv Mater* **2017**, *29*, 1600013-n/a.
- [108] Wang, J.-L.; Wu, Z.; Miao, J.-S.; Liu, K.-K.; Chang, Z.-F.; Zhang, R.-B.; Wu, H.-B.; Cao, Y., *Chem Mater* **2015**, *27*, 4338-4348.
- [109] Kesters, J.; Verstappen, P.; Kelchtermans, M.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W., *Adv Energy Mater* **2015**, *5*, 1500218-n/a.
- [110] Qin, H.; Li, L.; Guo, F.; Su, S.; Peng, J.; Cao, Y.; Peng, X. *Energy Environ Sci* **2014**, *7*, 1397.
- [111] Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Retailleau, P.; Rihn, S.; Mirloup, A.; Ziessel, R. *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 17404.
- [112] Srinivasa Rao, R.; Bagui, A.; Hanumantha Rao, G.; Gupta, V.; Singh, S. P., *Chem Commun* **2017**, *53*, 6953-6956.
- [113] Arjona-Esteban, A.; Krumrain, J.; Liess, A.; Stolte, M.; Huang, L.; Schmidt, D.; Stepanenko, V.; Gsänger, M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Würthner, F., *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 13524-13534.
- [114] V. Steinmann, N. M. Kronenberg, M. R. Lenze, S. M. Graf, D. Hertel, K. Meerholz, H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, F. Würthner, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 888-893.
- [115] Malytskyi, V.; Simon, J.-J.; Patrone, L.; Raimundo, J.-M. *RSC Adv* **2015**, *5*, 354.
- [116] (a) A. Cravino, S. Roquet, O. Alévêque, P. Leriche, P. Frère, J. Roncali, *Chem Mater*, **2006**, *18*, 2584-2590. (b) S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J Am Chem Soc*, **2006**, *128*, 3459-3466. (c) E. Ripaud, T. Rousseau, P. Leriche, J. Roncali, *Adv Energy Mater*, **2011**, *1*, 540-545.
- [117] Choi, J. W.; Kim, C.-H.; Pison, J.; Oyedele, A.; Tondelier, D.; Leliege, A.; Kirchner, E.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Geffroy, B., *RSC Adv* **2014**, *4*, 5236-5242.
- [118] Baert, F.; Cabanetos, C.; Allain, M.; Silvestre, V.; Leriche, P.; Blanchard, P., *Org Lett* **2016**, *18*, 1582-1585.
- [119] Zou, Y.; Holst, J.; Zhang, Y.; Holmes, R. J., *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 12397-12402.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

- [120] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162-163.
- [121] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354-358.
- [122] (a) Y. He, Y. Li, *Phys Chem Chem Phys*, **2011**, 13, 1970-1983. (b) C.-Z. Li, H.-L. Yip, A. K. Y. Jen, *J Mater Chem*, **2012**, 22, 4161-4177.
- [123] Q. Xie, E. Perez-Cordero, L. Echegoyen, *J Am Chem Soc*, **1992**, 114, 3978-3980.
- [124] (a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, 258, 1474-1476. (b) C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys Rev B*, **1993**, 48, 15425-15433. (c) G. Yu, K. Pakbaz, A. J. Heeger, *Appl Phys Lett*, **1994**, 64, 3422-3424.
- [125] (a) Nam, S. Y.; Park, E. Y.; Kim, T.-D.; Cho, S.; Park, J.-G.; Lee, K.-S. *Curr Appl Phys* **2011**, 11, e44. (b) Andersson, L. M. *Org Electron* **2011**, 12, 300. (c) von Hauff, E.; Dyakonov, V.; Parisi, J. *Sol Energ Mat Sol C* **2005**, 87, 149. (d) Wöbkenberg, P. H.; Bradley, D. D. C.; Kronholm, D.; Hummelen, J. C.; de Leeuw, D. M.; Cölle, M.; Anthopoulos, T. D. *Synth Met* **2008**, 158, 468 (e) Anthony, J. E.; Facchetti, A.; Heeney, M.; Marder, S. R.; Zhan, X. *Adv Mater* **2010**, 22, 3876.
- [126] D. M. Guldi, *Chem Commun*, **2000**, 321-327.
- [127] (a) Yan, W.; Seifermann, S. M.; Pierrat, P.; Brase, S. *Org Biomol Chem* **2015**, 13, 25. (b) Busseau, A.; Villegas, C.; Dabos-Seignon, S.; Cabanetos, C.; Hudhomme, P.; Legoupy, S. *Chem Eur J* **2016**, 22, 8452.
- [128] Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl Phys Lett* **1993**, 62, 585.
- [129] (a) Mihailetchi, V. D.; van Duren, J. K. J.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Kroon, J. M.; Rispens, M. T.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M. *Adv Funct Mater* **2003**, 13, 43. (b) Zhang, F.; Zhuo, Z.; Zhang, J.; Wang, X.; Xu, X.; Wang, Z.; Xin, Y.; Wang, J.; Wang, J.; Tang, W.; Xu, Z.; Wang, Y. *Sol Energ Mat Sol C* **2012**, 97, 71.
- [130] Pfuetzner, S.; Meiss, J.; Petrich, A.; Riede, M.; Leo, K. *Appl Phys Lett* **2009**, 94, 223307.
- [131] (a) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J Org Chem* **1995**, 60, 532.
- [132] (a) Zhang, Y.; Yip, H.-L.; Acton, O.; Hau, S. K.; Huang, F.; Jen, A. K. Y. *Chem Mater* **2009**, 21, 2598. (b) F. Matsumoto, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Ohno, *Beilstein J Org Chem*, **2008**, 4, 33. (c) J. H. Choi, K.-I. Son, T. Kim, K. Kim, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J Mater Chem*, **2010**, 20, 475-482.
- [133] Zhao, G.; He, Y.; Xu, Z.; Hou, J.; Zhang, M.; Min, J.; Chen, H.-Y.; Ye, M.; Hong, Z.; Yang, Y.; Li, Y. *Adv Funct Mater* **2010**, 20, 1480.
- [134] (a) Zheng, L.; Zhou, Q.; Deng, X.; Yuan, M.; Yu, G.; Cao, Y. *J Phys Chem B* **2004**, 108, 11921. (b) Drees, M.; Hoppe, H.; Winder, C.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Schwinger, W.; Schaffler, F.; Topf, C.; Scharber, M. C.; Zhu, Z.; Gaudiana, R. *J Mater Chem* **2005**, 15, 5158.
- [135] He, Y.; Chen, H.-Y.; Hou, J.; Li, Y. *J Am Chem Soc* **2010**, 132, 1377.
- [136] He, Y.; Zhao, G.; Peng, B.; Li, Y. *Adv Funct Mater* **2010**, 20, 3383.
- [137] Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. *Adv Mater* **2010**, 22, 4355.
- [138] Matsuo, Y.; Sato, Y.; Niinomi, T.; Soga, I.; Tanaka, H.; Nakamura, E. *J Am Chem Soc* **2009**, 131, 16048.
- [139] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J Am Chem Soc*, **1993**, 115, 9798-9799.
- [140] Matsumoto, K.; Hashimoto, K.; Kamo, M.; Uetani, Y.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *J Mater Chem* **2010**, 20, 9226.
- [141] Backer, S. A.; Sivula, K.; Kavulak, D. F.; Fréchet, J. M. J. *Chem Mater* **2007**, 19, 2927
- [142] Niinomi, T.; Matsuo, Y.; Hashiguchi, M.; Sato, Y.; Nakamura, E. *J Mater Chem* **2009**, 19, 5804.
- [143] (a) Chen, C.-P.; Lin, Y.-W.; Horng, J.-C.; Chuang, S.-C. *Adv Energy Mater* **2011**, 1, 776. (b) Murata, M.; Morinaka, Y.; Murata, Y.; Yoshikawa, O.; Sagawa, T.; Yoshikawa, S. *Chem Commun* **2011**, 47, 7335.
- [144] (a) V. Brand, C. Bruner, R. H. Dauskardt, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, 99, 182-189. (b) S. R. Dupont, M. Oliver, F. C. Krebs, R. H. Dauskardt, *Sol Energ Mat Sol C*, **2012**, 97, 171-175. (c) Savagatrup, S.; Printz, A. D.; O'Connor, T. F.; Zaretski, A. V.; Rodriguez, D.; Sawyer, E. J.; Rajan, K. M.; Acosta, R. I.; Root, S. E.; Lipomi, D. J. *Energy Environ Sci* **2015**, 8, 55.
- [145] (a) Li, H.; Earmme, T.; Ren, G.; Saeki, A.; Yoshikawa, S.; Murari, N. M.; Subramaniyan, S.; Crane, M. J.; Seki, S.; Jenekhe, S. A. *J Am Chem Soc* **2014**, 136, 14589. (b) Zhan, C.; Zhang, X.; Yao, J. *RSC Advances* **2015**, 5, 93002. (c) Zhan, C.; Yao, J. *Chem Mater* **2016**, 28, 1948. (d) Stoltzfus, D. M.; Donaghey, J. E.; Armin, A.; Shaw, P. E.; Burn, P. L.; Meredith, P. *Chem Rev* **2016**, 116, 12920. (e) Chen, W.; Zhang, Q. *J Mater Chem C* **2017**, 5, 1275.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

- [146] (a) Fernandez-Lazaro, F.; Zink-Lorre, N.; Sastre-Santos, A. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 9336. (b) Liu, Z.; Wu, Y.; Zhang, Q.; Gao, X. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 17604.
- [147] (a) McAfee, S. M.; Topple, J. M.; Hill, I. G.; Welch, G. C. *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 16393. (b) Li, C.; Wonneberger, H. *Adv Mater* **2012**, *24*, 613.
- [148] Nielsen, C. B.; Holliday, S.; Chen, H.-Y.; Cryer, S. J.; McCulloch, I. *Acc Chem Res* **2015**, *48*, 2803.
- [149] Meng, D.; Sun, D.; Zhong, C.; Liu, T.; Fan, B.; Huo, L.; Li, Y.; Jiang, W.; Choi, H.; Kim, T.; Kim, J. Y.; Sun, Y.; Wang, Z.; Heeger, A. J. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 375.
- [150] (a) Liu, J.; Chen, S.; Qian, D.; Gautam, B.; Yang, G.; Zhao, J.; Bergqvist, J.; Zhang, F.; Ma, W.; Ade, H.; Inganäs, O.; Gundogdu, K.; Gao, F.; Yan, H. *Nat Commun* **2016**, *1*, 16089. (b) Chen, S.; Zhang, G.; Liu, J.; Yao, H.; Zhang, J.; Ma, T.; Li, Z.; Yan, H. *Adv Mater* **2017**, *29*, 1604231.
- [151] Meng, D.; Fu, H.; Xiao, C.; Meng, X.; Winands, T.; Ma, W.; Wei, W.; Fan, B.; Huo, L.; Doltsinis, N. L.; Li, Y.; Sun, Y.; Wang, Z. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 10184.
- [152] (a) Nakazono, S.; Easwaramoorthi, S.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org Lett* **2009**, *11*, 5426. (b) Nakazono, S.; Imazaki, Y.; Yoo, H.; Yang, J.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Cédric, T.; Kageyama, H.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem Eur J* **2009**, *15*, 7530.
- [153] Zhang, J.; Singh, S.; Hwang, D. K.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J Mater Chem C* **2013**, *1*, 5093.
- [154] Wu, Q.; Zhao, D.; Schneider, A. M.; Chen, W.; Yu, L. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 7248.
- [155] (a) Kwon, O. K.; Park, J.-H.; Kim, D. W.; Park, S. K.; Park, S. Y. *Adv Mater* **2015**, *27*, 1951. (b) Kwon, O. K.; Uddin, M. A.; Park, J.-H.; Park, S. K.; Nguyen, T. L.; Woo, H. Y.; Park, S. Y. *Adv Mater* **2016**, *28*, 910.
- [156] (a) Li, H.; Hwang, Y.-J.; Courtright, B. A. E.; Eberle, F. N.; Subramaniam, S.; Jenekhe, S. A. *Adv Mater* **2015**, *27*, 3266. (b) Hwang, Y.-J.; Li, H.; Courtright, B. A. E.; Subramaniam, S.; Jenekhe, S. A. *Adv Mater* **2016**, *28*, 124.
- [157] Wu, Y.; Bai, H.; Wang, Z.; Cheng, P.; Zhu, S.; Wang, Y.; Ma, W.; Zhan, X. *Energy Environ Sci* **2015**, *8*, 3215.
- [158] (a) Holliday, S.; Ashraf, R. S.; Nielsen, C. B.; Kirkus, M.; Röhr, J. A.; Tan, C.-H.; Collado-Fregoso, E.; Knall, A.-C.; Durrant, J. R.; Nelson, J.; McCulloch, I. *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 898. (b) Li, M.; Liu, Y.; Ni, W.; Liu, F.; Feng, H.; Zhang, Y.; Liu, T.; Zhang, H.; Wan, X.; Kan, B.; Zhang, Q.; Russell, T. P.; Chen, Y. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 10409.
- [159] Wang, K.; Firdaus, Y.; Babics, M.; Cruciani, F.; Saleem, Q.; El Labban, A.; Alamoudi, M. A.; Marszalek, T.; Pisula, W.; Laquai, F.; Beaujuge, P. M. *Chem Mater* **2016**, *28*, 2200
- [160] Qiu, N.; Yang, X.; Zhang, H.; Wan, X.; Li, C.; Liu, F.; Zhang, H.; Russell, T. P.; Chen, Y. *Chem Mater* **2016**, *28*, 6770.
- [161] Holliday, S.; Ashraf, R. S.; Wadsworth, A.; Baran, D.; Yousaf, S. A.; Nielsen, C. B.; Tan, C. H.; Dimitrov, S. D.; Shang, Z.; Gasparini, N.; Alamoudi, M.; Laquai, F.; Brabec, C. J.; Salleo, A.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Nat Commun* **2016**, *7*.
- [162] (a) Josse, P.; Dalinot, C.; Jiang, Y.; Dabos-Seignon, S.; Roncali, J.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 250. (b) Li, S.; Liu, W.; Shi, M.; Mai, J.; Lau, T.-K.; Wan, J.; Lu, X.; Li, C.-Z.; Chen, H. *Energy Environ Sci* **2016**, *9*, 604.
- [163] (a) McAfee, S. M.; Topple, J. M.; Payne, A.-J.; Sun, J.-P.; Hill, I. G.; Welch, G. C. *Chem Phys Chem* **2015**, *16*, 1190. (b) McAfee, S. M.; Topple, J. M.; Sun, J.-P.; Hill, I. G.; Welch, G. C. *RSC Adv* **2015**, *5*, 80098. (c) Hendsbee, A. D.; McAfee, S. M.; Sun, J.-P.; McCormick, T. M.; Hill, I. G.; Welch, G. C. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 8904.
- [164] (a) Cnops, K.; Rand, B. P.; Cheyns, D.; Verreert, B.; Empl, M. A.; Heremans, P. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3406. (b) Verreert, B.; Cnops, K.; Cheyns, D.; Heremans, P.; Stesmans, A.; Zango, G.; Claessens, C. G.; Torres, T.; Rand, B. P. *Adv Energy Mater* **2014**, *4*, 1301413.
- [165] Yu, G.; Heeger, A. J. *J Appl Phys* **1995**, *78*, 4510.
- [166] (a) Facchetti, A. *Materials Today* **2013**, *16*, 123. (b) Kim, Y.; Lim, E. *Polymers* **2014**, *6*, 382.
- [167] (a) Mori, D.; Benten, H.; Okada, I.; Ohkita, H.; Ito, S. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 2939. (b) Jung, J. W.; Jo, J. W.; Chueh, C.-C.; Liu, F.; Jo, W. H.; Russell, T. P.; Jen, A. K. Y. *Adv Mater* **2015**, *27*, 3310.
- [168] (a) J. A. Mikroyannidis, M. M. Stylianakis, G. D. Sharma, P. Balraju, M. S. Roy, *J Phys Chem C*, **2009**, *113*, 7904-7912. (b) M. R. Raj, S. Ramkumar, S. Anandan, *RSC Adv*, **2013**, *3*, 5108-5120.
- [169] (a) Cao, Y.; Lei, T.; Yuan, J.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 5228.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

- [170] R. Stalder, J. Mei, J. Subbiah, C. Grand, L. A. Estrada, F. So, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 6303- 6310.
- [171] Li, W.; Roelofs, W. S. C.; Turbiez, M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv Mater* **2014**, *26*, 3304.
- [172] (a) Hwang, Y.-J.; Courtright, B. A. E.; Ferreira, A. S.; Tolbert, S. H.; Jenekhe, S. A. *Adv Mater* **2015**, *27*, 4578. (b) Li, Z.; Xu, X.; Zhang, W.; Genene, Z.; Mammo, W.; Yartsev, A.; Andersson, M. R.; Janssen, R. A. J.; Wang, E. *J Mater Chem A* **2017**, *5*, 11693.
- [173] Guo, Y.; Li, Y.; Awartani, O.; Han, H.; Zhao, J.; Ade, H.; Yan, H.; Zhao, D. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700309.
- [174] Po, R.; Roncali, J. *J Mater Chem C* **2016**, *4*, 3677.
- [175] Diacon, A.; Derue, L.; Lecourtier, C.; Dautel, O.; Wantz, G.; Hudhomme, P. *J Mater Chem C* **2014**, *2*, 7163.
- [176] Derue, L.; Dautel, O.; Tournebize, A.; Drees, M.; Pan, H.; Berthumeyrie, S.; Pavageau, B.; Cloutet, E.; Chambon, S.; Hirsch, L.; Rivaton, A.; Hudhomme, P.; Facchetti, A.; Wantz, G. *Adv Mater* **2014**, *26*, 5831.
- [177] Roncali, J. *Adv Energ Mater* **2011**, *1*, 147.
- [178] Howard, I. A.; Laquai, F. *Macromol Chem Phys* **2010**, *211*, 2063.
- [179] Martín, N.; Sánchez, L.; Illescas, B.; Pérez, I. *Chem Rev* **1998**, *98*, 2527.
- [180] (a) Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 31. (b) Roncali, J. *Chem Soc Rev* **2005**, *34*, 483.
- [181] Nierengarten, J.-F.; Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *Chem Commun* **1999**, 617.
- [182] (a) Cravino, A.; Sariciftci, N. S. *J Mater Chem* **2002**, *12*, 1931. (b) Cravino, A. *Polymer International* **2007**, *56*, 943.
- [183] Zhang, F.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Maggini, M.; Bucella, S.; Menna, E.; Inganäs, O. *Adv Mater* **2001**, *13*, 1871.
- [184] Ramos, A. M.; Rispens, M. T.; van Duren, J. K. J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *J Am Chem Soc* **2001**, *123*, 6714.
- [185] Tan, Z. a.; Hou, J.; He, Y.; Zhou, E.; Yang, C.; Li, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1868.
- [186] Mitchell, V. D.; Gann, E.; Huettnner, S.; Singh, C. R.; Subbiah, J.; Thomsen, L.; McNeill, C. R.; Thelakkat, M.; Jones, D. J. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4942.
- [187] Yassar, A.; Miozzo, L.; Gironda, R.; Horowitz, G. *Prog Polym Sci* **2013**, *38*, 791.
- [188] (a) Sun, S.-S.; Zhang, C.; Ledbetter, A.; Choi, S.; Seo, K.; Jr., C. E. B.; Drees, M.; Sariciftci, N. S. *App Phys Lett* **2007**, *90*, 043117. (b) Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M.; Sharma, G. D.; Balraju, P.; Roy, M. S. *The J Phys Chem C* **2009**, *113*, 7904.
- [189] (a) Lindner, S. M.; Hüttner, S.; Chiche, A.; Thelakkat, M.; Krausch, G. *Angew Chem Int Ed* **2006**, *45*, 3364. (b) Sommer, M.; Lindner, S. M.; Thelakkat, M. *Adv Funct Mater* **2007**, *17*, 1493
- [190] Zhang, Q.; Cirpan, A.; Russell, T. P.; Emrick, T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1079.
- [191] Miyanishi, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem Commun* **2010**, *46*, 6723.
- [192] Guo, C.; Lin, Y.-H.; Witman, M. D.; Smith, K. A.; Wang, C.; Hexemer, A.; Strzalka, J.; Gomez, E. D.; Verduzco, R. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2957.
- [193] Pierini, F.; Lanzi, M.; Nakielski, P.; Pawłowska, S.; Urbanek, O.; Zembrzycki, K.; Kowalewski, T. A. *Macromolecules* **2017**, *50*, 4972.
- [194] Raissi, M.; Erothu, H.; Ibarboure, E.; Bejbouji, H.; Cramail, H.; Cloutet, E.; Vignau, L.; Hiorns, R. C. *J Mater Chem A* **2017**, *5*, 7533.
- [195] Lai, W.; Li, C.; Zhang, J.; Yang, F.; Colberts, F. J. M.; Guo, B.; Wang, Q. M.; Li, M.; Zhang, A.; Janssen, R. A. J.; Zhang, M.; Li, W. *Chem Mater* **2017**, *29*, 7073.
- [196] Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto K. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424017.
- [197] Nishizawa, T.; Lim, H. K.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem Commun* **2009**, 2469.
- [198] Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16138.
- [199] Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Chem Commun* **2011**, *47*, 6365.
- [200] Chen, T. L.; Zhang, Y.; Smith, P.; Tamayo, A.; Liu, Y.; Ma, B. *ACS Appl Mater Interfaces* **2011**, *3*, 2275.
- [201] Cao, J.; Du, X.; Chen, S.; Xiao, Z.; Ding, L. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, *16*, 3512.
- [202] Tamura, Y.; Kuzuhara, D.; Suzuki, M.; Hayashi, H.; Aratani, N.; Yamada, H. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 15333.

Chapitre 1 : Le photovoltaïque organique

- [203] Narayanaswamy, K.; Venkateswararao, A.; Nagarjuna, P.; Bishnoi, S.; Gupta, V.; Chand, S.; Singh, S. *P. Angew Chem Intl Ed* **2016**, *55*, 12334.
- [204] Bu, L.; Guo, X.; Yu, B.; Qu, Y.; Xie, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 13242.
- [205] Qu, J.; Gao, B.; Tian, H.; Zhang, X.; Wang, Y.; Xie, Z.; Wang, H.; Geng, Y.; Wang, F. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 3632.
- [206] Schwartz, P.-O.; Biniek, L.; Zaborova, E.; Heinrich, B.; Brinkmann, M.; Leclerc, N.; Méry, S. *J Am Chem Soc* **2014**, *136*, 5981.
- [207] Wang, T.; Weerasinghe, K. C.; Liu, D.; Li, W.; Yan, X.; Zhou, X.; Wang, L. *J Mater Chem C* **2014**, *2*, 5466.

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

I). Introduction :

Les oligothiophènes (**nTs**) constituent une famille de semi-conducteurs organiques de type *p* largement utilisée dans les dispositifs électroniques tels que les **OFET**, les **OLED** ou les cellules solaires organiques.¹

Historiquement, les premières cellules solaires (Schottky ou bicouches) à base de **nTs** ont conduit à des performances relativement faibles (**PCE** \ll 1%), dues, en partie, à une orientation des molécules défavorable pour l'absorption de la lumière.² En effet, les oligothiophènes linéaires non substitués ou substitués en positions terminales α et ω , comme le **6T** ou le α,ω -**diHex-6T** respectivement (Figure 2.1), ont tendance à adopter une orientation quasiment perpendiculaire au substrat lorsque déposés par évaporation sous vide.³ Cette orientation est particulièrement adaptée pour le transport de charges entre les deux électrodes source et drain d'un transistor à effet de champ mais défavorable à l'absorption de la lumière et au transport de charges dans un dispositif photovoltaïque. Une orientation horizontale, ou parallèle au substrat (*face-on*), est donc plus favorable pour absorber la lumière et transporter les charges aux électrodes d'une cellule solaire. Cette orientation préférentielle a notamment pu être mise en évidence dans le cas d'oligothiophènes de structure 2D en étoile (**Btt(H2T)₃**, Figure 2.1). Ces molécules 2D ont été utilisées comme matériau donneur d'électron dans des cellules bicouche conduisant à une efficacité **PV** proche du pourcent.⁴

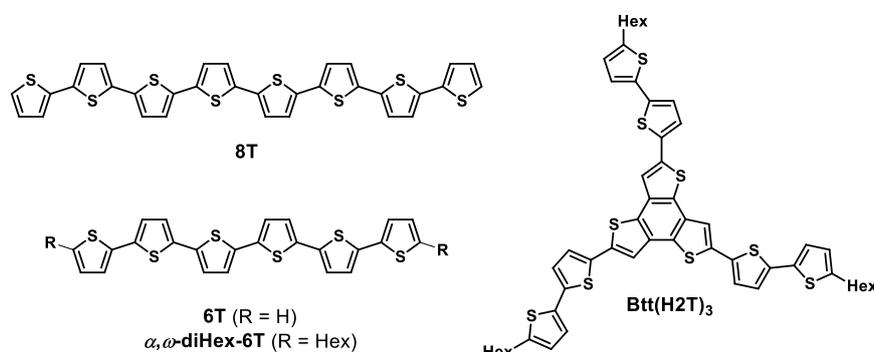


Figure 2.1 : Oligothiophènes (*nTs*) et structure en étoile (**Btt(H2T)₃**).

Par la suite, P. Bäuerle, K. Leo *et coll.* ont préparé de nombreux **nTs** fonctionnalisés aux extrémités par le groupement électro-déficient dicyanovinyl (**DCV**). Ces dérivés **DCVnTs**, utilisés comme matériaux donneurs dans des architectures multicouches, présentent l'avantage de pouvoir être

¹ (a) F. Garnier, *Acc Chem Res*, **1999**, 32, 209-215. (b) G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, *Adv Mater*, **2005**, 17, 1581-1593. (c) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem Rev*, **2009**, 109, 1141-1276. (d) F. Zhang, D. Wu, Y. Xu, X. Feng, *J Mater Chem*, **2011**, 21, 17590-17600.

² (a) N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv Mater*, **1995**, 7, 647-648. (b) C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Sol Energ Mat Sol C*, **2000**, 63, 69-82.

³ (a) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Sernet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J Am Chem Soc* **1993**, 115, 8716. (b) Yassar, A.; Horowitz, G.; Valat, P.; Wintgens, V.; Hmyene, M.; Deloffre, F.; Srivastava, P.; Lang, P.; Garnier, F. *J Phys Chem* **1995**, 99, 9155.

⁴ R. de Bettignies, Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, J. M. Nunzi, J. Roncali, *Adv Mater*, **2003**, 15, 1939-1943.

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

déposés par sublimation sous vide.⁵ L'introduction de ces groupements terminaux induit un important déplacement bathochrome des maxima d'absorption, permettant ainsi de collecter une plus grande partie du spectre visible. En outre, l'utilisation de différents substituants alkyles sur le squelette **nT** a permis de souligner le rôle clé du nombre, de la nature et de la position de courtes chaînes latérales sur la morphologie, et donc sur les propriétés de transport de charge et par conséquent, les performances photovoltaïques. En optimisant à la fois le nombre d'unité thiophènes, la position, le nombre et la taille des chaînes alkyles, ainsi que le dispositif lui-même, une efficacité record à l'époque de 6,9 % a pu être obtenue pour le dérivé **3'',4''-diméthyl-DCV5T** en le combinant avec du **C₆₀** (Figure 2.2).⁶

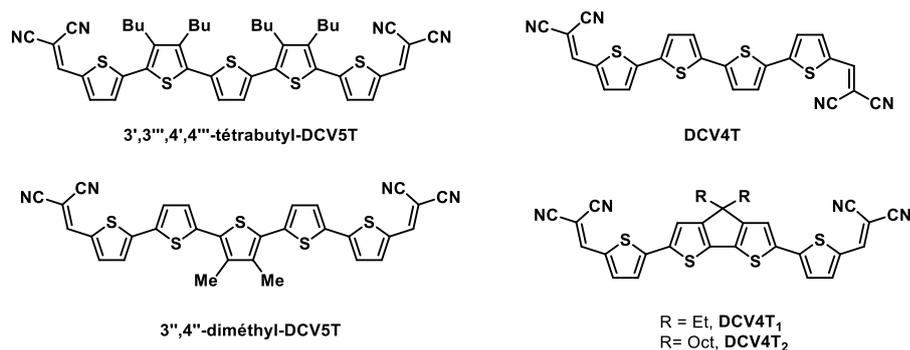


Figure 2.2 : Exemples de DCV5T et DCV4T.

Les dérivés de quaterthiophène (**4T**) furent identifiés comme semi-conducteurs de type *p* prometteurs dans les années 90.⁷ En effet, ces dérivés de faible masse molaire, synthétiquement accessibles, représentent un point de départ intéressant pour la conception de matériaux simples et relativement peu onéreux.⁸ Le dérivé **DCV4T** (Figure 2.2), préparé en 3 étapes, a notamment permis d'atteindre des performances de 3% une fois combiné avec du **C₆₀** dans un dispositif de type **HHJ** (hétérojonction hybride) d'architecture : **ITO/C₆₀/DCV4T:C₆₀/i-HTM/p-HTM/p-dopant/Au**.⁹ Par la suite, des travaux récents, réalisés au sein de l'équipe, portant sur l'impact de la rigidification sur les propriétés des matériaux, ont montré que le remplacement du bithiophène central par un motif cyclopentadithiophène (**CPDT**) permettait d'augmenter significativement les performances photovoltaïques (**PV**) dans des dispositifs simples de type bicouche (**DCV4T₁**, Figure 2.2).¹⁰ Cette

⁵ (a) Schulze, K.; Uhrich, C.; Schüppel, R.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Brier, E.; Reinold, E.; Bäuerle, P. *Adv Mater* **2006**, *18*, 2872. (b) Fitzner, R.; Reinold, E.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Ziehlke, H.; Körner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Weil, M.; Tsaryova, O.; Weiß, A.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *Adv Funct Mater* **2011**, *21*, 897. (c) Fitzner, R.; Elschner, C.; Weil, M.; Uhrich, C.; Körner, C.; Riede, M.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Reinold, E.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Adv Mater* **2012**, *24*, 675.

⁶ R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, A. Mishra, G. Schulz, E. Reinold, M. Weil, C. Korner, H. Ziehlke, C. Elschner, K. Leo, M. Riede, M. Pfeiffer, C. Uhrich, P. Bauerle, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 11064-11067.

⁷ Garnier, F.; Hajlaoui, R.; El Kassmi, A.; Horowitz, G.; Laigre, L.; Porzio, W.; Armanini, M.; Provasoli, F. *Chem Mater* **1998**, *10*, 3334.

⁸ Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Adv Mater* **2014**, *26*, 3821.

⁹ C. Koerner, C. Elschner, N. C. Miller, R. Fitzner, F. Selzer, E. Reinold, P. Bauerle, M. F. Toney, M. D. McGehee, K. Leo, M. Riede, *Org Electron* **2012**, *13*, 623-631.

¹⁰ Baert, François. « Molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique : impact de la rigidification sur les propriétés des matériaux. » Thèse, Université d'Angers, 2015.

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

amélioration des performances est aussi observée dans le cas d'un dispositif de type **HHJ** utilisant **DCV4T₁**, avec un rendement mesuré de 4,3 %.¹¹

Au cours de ce chapitre, nous avons choisi d'utiliser les dérivés **DCV4T** comme blocs donneurs d'électron et un dérivé du PC₆₁BM comme bloc accepteur d'électron afin de synthétiser des matériaux « uniques » pour la réalisation de cellules solaires mono composant. Pour des raisons d'accessibilité synthétique, une stratégie de synthèse convergente bloc par bloc a été développée (Figure 2.3).

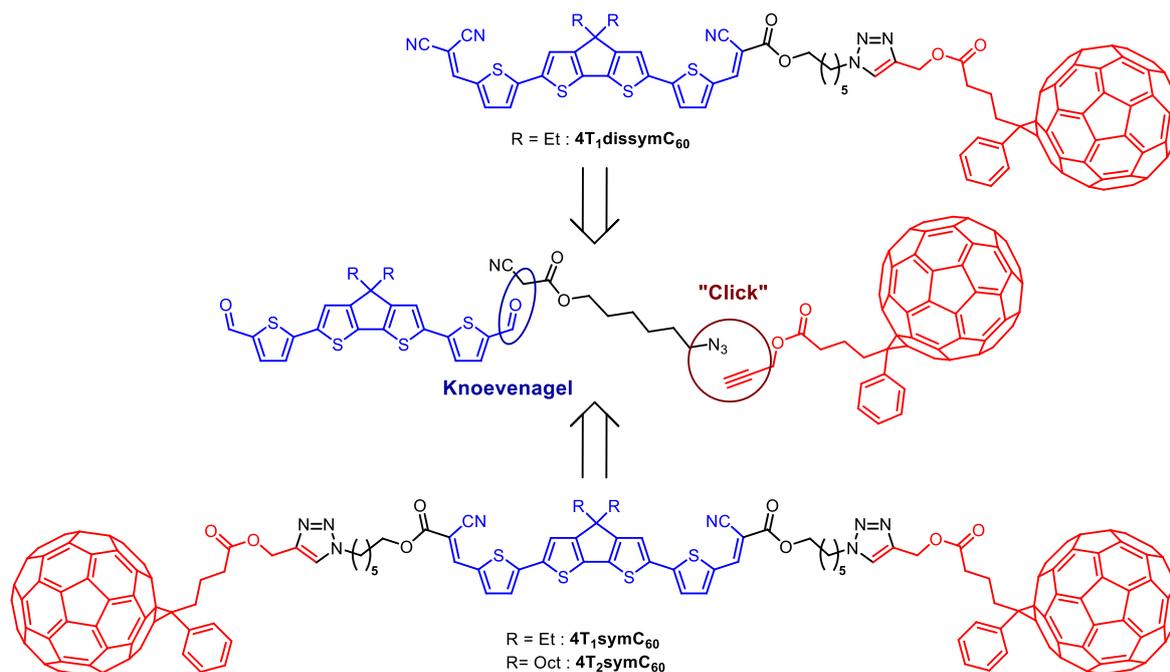


Figure 2.3 : Molécules cibles et stratégie de synthèse.

Ainsi, à titre comparatif, deux structures différentes ont été envisagées ; une dyade **D-σ-A** et une triade de type **A-σ-D-σ-A**, afin d'en évaluer l'impact du ratio donneur/accepteur sur les propriétés des matériaux. Dans le cas de la triade, pour anticiper un potentiel manque de solubilité, deux cœurs donneurs fonctionnalisés par des chaînes solubilisantes de longueur différentes ont été préparés en parallèle. De plus, l'assemblage des différents blocs reliés par des liens non-conjugués s'effectuera par condensation de Knoevenagel et par cycloaddition-1,3-dipolaire de type Huisgen catalysée au cuivre (**CuAAC**), déjà utilisée avec succès pour la synthèse d'édifices « uniques ».¹²

Ce chapitre décrira la synthèse et la caractérisation des propriétés de trois composés cibles (Figure 2.3), ainsi que l'évaluation de leurs performances **PV**.

¹¹ Baert, F.; Cabanetos, C.; Leliège, A.; Kirchner, E.; Segut, O.; Alevèque, O.; Allain, M.; Seo, G.; Jung, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *J Mater Chem C* **2015**, 3, 390.

¹² Miyanishi, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem Commun* **2010**, 46, 6723.

II). Molécules uniques dérivées du quaterthiophène et de C₆₀ :

A. Synthèse.

La synthèse des molécules est donc fondée sur une approche convergente afin de limiter le nombre d'étapes de synthèse et d'ouvrir la possibilité de modifier chaque bloc indépendamment.

1. Blocs donneurs quaterthiophène :

La préparation des blocs quaterthiophène reprend la synthèse développée au laboratoire par F. Baert durant sa thèse (Figure 2.4).¹⁰ La stratégie repose sur l'accès aux dialdéhydes **4T₁** et **4T₂** qui se différencie uniquement par la longueur des groupes alkyls solubilisants. Par conséquent, seule la synthèse de **4T₁** sera détaillée.

Ainsi, le 2,3-dibromothiophène est tout d'abord engagé dans un couplage pallado-catalysé régiosélectif de type Kumada-Tamao-Corriu en présence de l'organomagnésien du 2-bromothiophène, au préalable obtenu selon la méthode de Grignard.¹³ Un échange halogène-métal est ensuite réalisé entre le dérivé bromé **1** et le *n*-butyllithium générant un organolithien intermédiaire qui peut réagir, à son tour, sur la 3-pentanone pour former l'alcool **2**. Puis, l'étape de cyclisation intramoléculaire est réalisée en milieu acide afin de conduire au dérivé cyclique **3** qui sera par la suite distannylé.¹⁴ Enfin, l'intermédiaire **4** est engagé dans un double couplage pallado-catalysé de type Stille en présence du 5-bromo-2-thiophénecarboxaldéhyde afin de conduire au dialdéhyde cible **4T₁**.

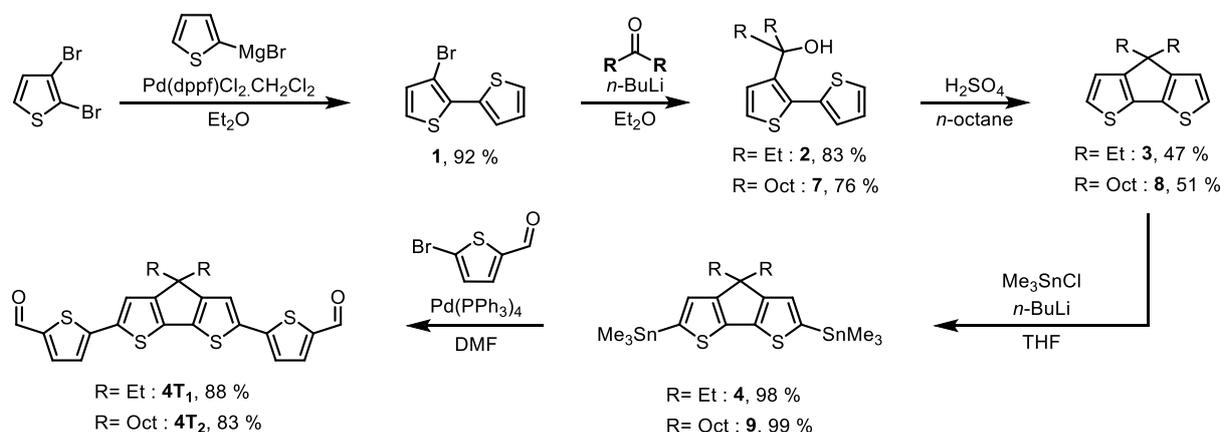


Figure 2.4 : Synthèse des blocs donneurs **4T₁** et **4T₂**.

Bien que l'efficacité de la synthèse soit limitée par l'étape de cyclisation (~ 50 %), les rendements globaux, respectivement de 31 % pour **4T₁** et de 29 % pour **4T₂**, sont relativement satisfaisants sur cinq étapes de synthèse.

¹³ U. Harm, R. Burgler, W. Furbeth, K. M. Mangold, K. Juttner, *Macromol Symp* **2002**, *187*, 65-75.

¹⁴ Van Mierloo, S.; Adriaensens, P. J.; Maes, W.; Lutsen, L.; Cleij, T. J.; Botek, E.; Champagne, B.; Vanderzande, D. J. *J Org Chem* **2010**, *75*, 7202.

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

2. Bloc accepteur et connecteur :

La synthèse du dérivé C₆₀ fonctionnalisé par une unité propargylique, déjà décrite dans la littérature,¹⁵ s'effectue en deux étapes à partir du **PC₆₁BM**. Tout d'abord, l'ester est saponifié sous l'action d'un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique générant l'intermédiaire acide carboxylique **PC₆₁BA**.¹⁶ Ce dernier est par la suite engagé dans une réaction d'estérification de Steglich modifiée avec de l'alcool propargylique, conduisant ainsi au **PC₆₁BP** désiré (Figure 2.5).¹⁷

Le connecteur **S₁** a également été préparé en deux étapes. Ainsi, l'acide cyanoacétique est tout d'abord estérifié avec le 6-bromohexanol pour former le cyanoester **6**, qui réagit, par la suite avec l'azoture de sodium (Figure 2.5).¹⁸

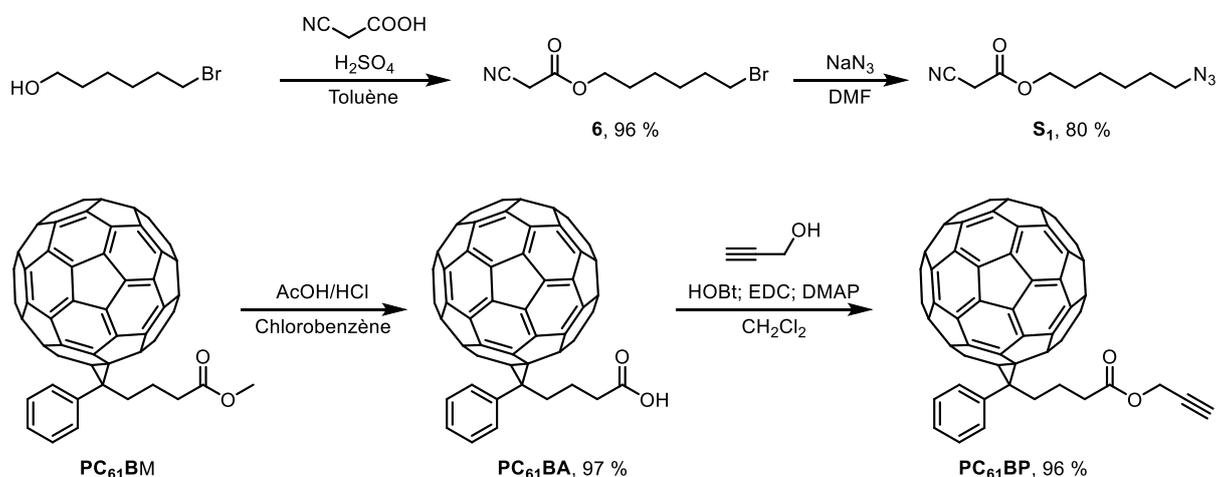


Figure 2.5 : Synthèse du connecteur et du motif accepteur.

Les rendements globaux pour ces deux synthèses sont respectivement de 77 % pour **S₁** et 93 % pour **PC₆₁BP**.

3. Assemblage des blocs :

En suivant une stratégie convergente, le connecteur **S₁** a tout d'abord été greffé aux blocs donneurs **4T₁** et **4T₂** par double réaction de Knoevenagel générant ainsi les intermédiaires « clickable » symétriques **4T₁symS₁** et **4T₂symS₁**. En parallèle, la dyade dissymétrique **4T₁dissymS₁** fut obtenue après deux condensations de Knoevenagel successives, d'abord entre le bloc **4T₁** et le malononitrile pour donner le mono-aldéhyde intermédiaire **4T₁dissym** puis en présence du connecteur **S₁** (Figure 2.6).

¹⁵ Miyanishi, S.; Zhang, Y.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6424.

¹⁶ Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J Org Chem* **1995**, *60*, 532.

¹⁷ Diacon, A.; Derue, L.; Lecourtier, C.; Dautel, O.; Wantz, G.; Hudhomme, P. *J Mater Chem C* **2014**, *2*, 7163.

¹⁸ (a) Kim, K.-H.; Yu, H.; Kang, H.; Kang, D. J.; Cho, C.-H.; Cho, H.-H.; Oh, J. H.; Kim, B. J. *J Mater Chem A* **2013**, *1*, 14538. (b) Shi, W.; Nacev, B. A.; Aftab, B. T.; Head, S.; Rudin, C. M.; Liu, J. O. *J Med Chem.* **2011**, *54*, 7363.

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

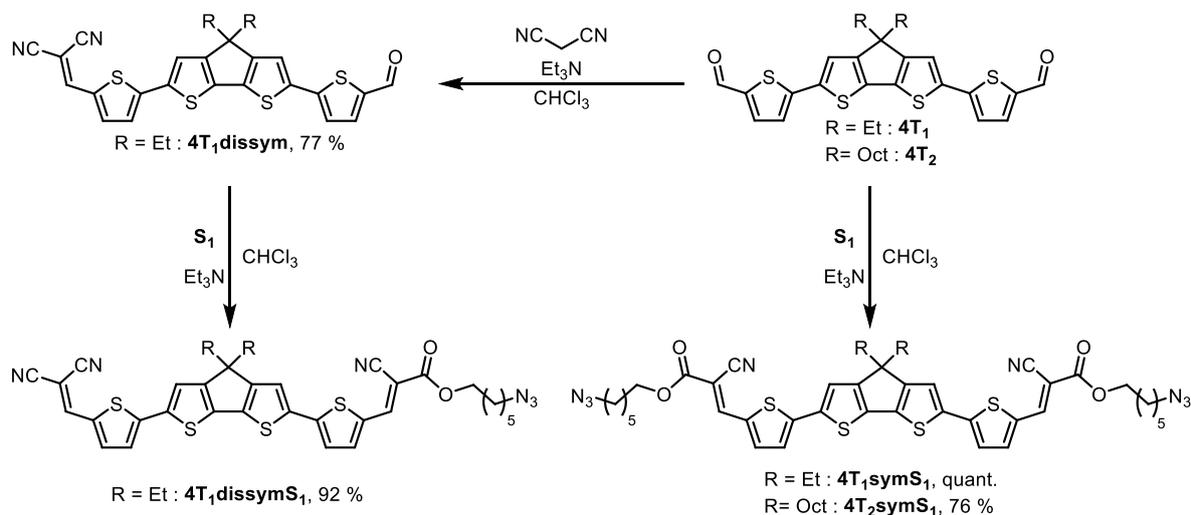


Figure 2.6 : Synthèse des intermédiaires « clickable ».

Enfin, la dernière étape a consisté à « clicker » le bloc fullerène « propargylique » aux intermédiaires azotures par réaction de cycloaddition-1,3-dipolaire catalysée par le cuivre (**CuAAC**) en présence de **PMDETA** (N,N,N',N'',N'' -Pentaméthyl-diéthyl-étri-amine) menant à la formation de cycle 1,2,3-triazole, et donc aux molécules cibles (Figure 2.7).¹⁵

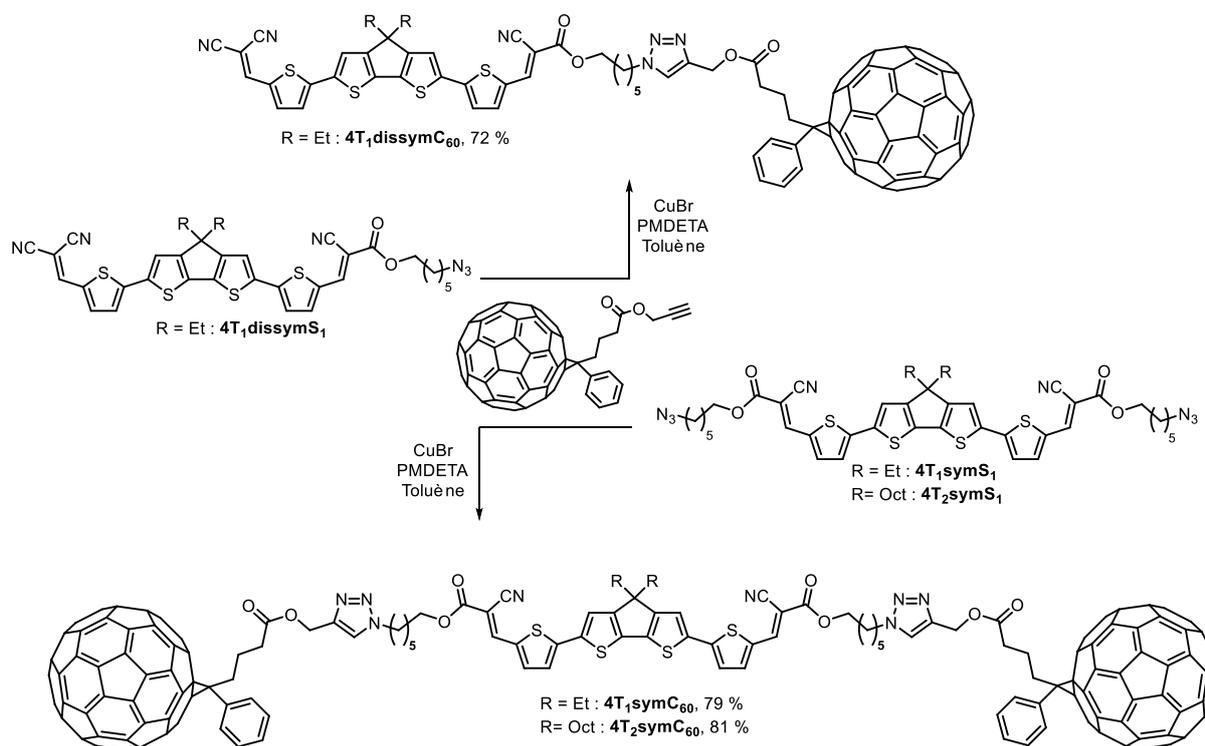


Figure 2.7 : Assemblage final.

Il est important de noter que, dans notre cas, la réaction de cycloaddition n'a lieu qu'en milieu anaérobie, c'est à dire en travaillant sous gaz inerte et avec des solvants et des poudres au préalable dégazés par la technique de « freeze, pump, thaw ». Si ces conditions strictes ne sont pas respectées, une grande quantité de produit issu de couplage de Glaser est observée. Comme redouté, la solubilité

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

des composés fonctionnalisés par des chaînes éthyles est plus faible. Les rendements globaux (en considérant la chaîne de réaction la plus longue dans chaque cas) varient de 24 % environ pour $4T_1symC_{60}$ à 15% pour $4T_1dissymC_{60}$, en passant par 18 % pour le dérivé $4T_2symC_{60}$.

B. Propriétés optiques.

Avant d'analyser les propriétés optiques de la dyade et des deux triades, les blocs intermédiaires ($4T_1symS_1$, $4T_1dissymS_1$ et $4T_2symS_1$) ont été, et à titre comparatif, caractérisés en solution dans le dichlorométhane par spectroscopies UV-visible et de fluorescence.

Ainsi, une large bande d'absorption intense entre 450 et 650 nm attribuée à une transition électronique de type $\pi-\pi^*$, est observée pour chacun des intermédiaires quaterthiophène $4T_1symS_1$, $4T_1dissymS_1$ et $4T_2symS_1$ (Figure 2.8). La présence d'un motif dicyanovinyl plus électroattracteur qu'un groupement cyanoester, au sein du dérivé dissymétrique $4T_1dissymS_1$, induit un léger déplacement bathochrome du maximum d'absorption probablement associé à une stabilisation du niveau LUMO (Tableau 1). Le $PC_{61}BM$ présente principalement, quant à lui, deux bandes d'absorption très intenses caractéristiques à 260 et 330 nm, en accord avec les transitions électroniques du C_{60} décrites dans la littérature (Figure 2.8).¹⁹

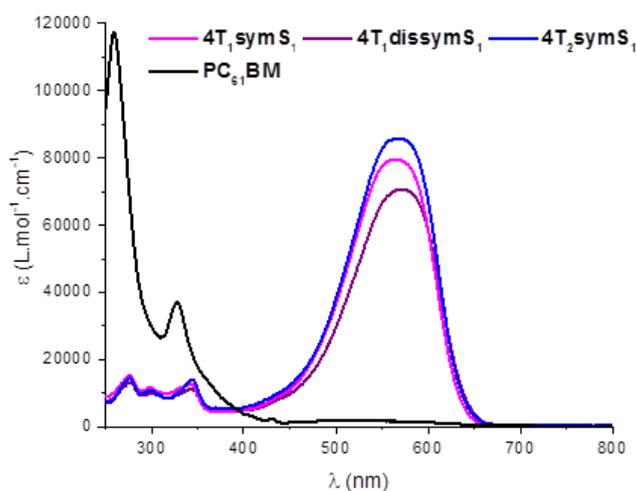


Figure 2.8 : Spectres UV-visible de $4T_1symS_1$ (magenta), $4T_1dissymS_1$ (violet), $4T_2symS_1$ (bleu) et du $PC_{61}BM$ (noir) dans CH_2Cl_2 .

Les spectres d'émission des trois intermédiaires quaterthiophène révèlent la présence de larges bandes d'émission de 600 à 800 nm centrées autour de 650 nm associées à des rendements quantiques de fluorescence d'environ 15 % et des déplacements de Stokes identiques, en accord avec la quasi isostructuralité du système π -conjugué (Figure 2.9).

¹⁹ Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R. *Chem Phys Lett* **1991**, 177, 394.

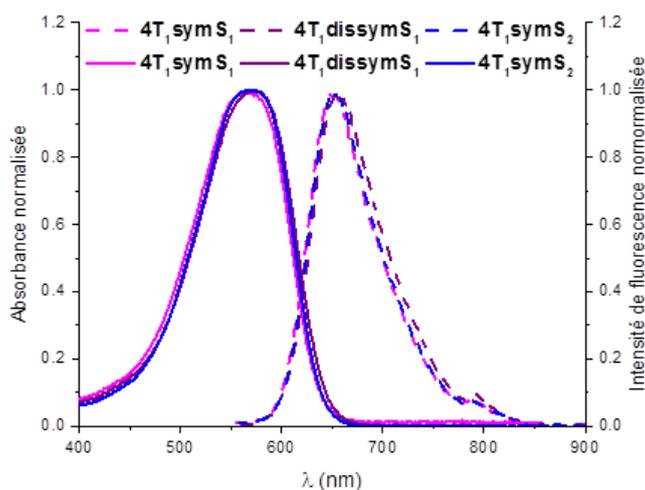


Figure 2.9 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) des intermédiaires azido dans CH_2Cl_2 ($\lambda_{exc} = 540 \text{ nm}$)

Le Tableau 2.1 récapitule les maxima d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaire, les rendements quantiques de fluorescence et les déplacements de Stokes.

Tableau 2.1 : Propriétés optiques de $4T_1symS_1$, $4T_1dissymS_1$, $4T_2symS_1$ et du $PC_{61}BM$ en solution dans CH_2Cl_2 .

Composé	λ_{max} (nm)	$\epsilon/1000$ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	$\lambda_{ém}$ (nm)	Φ_f^a (%)	Stokes (cm^{-1})
$4T_1symS_1$	565	79,6	650	16	2314
$4T_1dissymS_1$	572	70,5	657	15	2263
$4T_2symS_1$	568	84,8	653	18	2293
$PC_{61}BM$	260	117,4	-	-	-

^a $\lambda_{exc} = 540 \text{ nm}$, Standard : crésyl violet dans l'éthanol ($\Phi_f = 0,50$).²⁰

La spectroscopie UV-Visible des trois molécules cibles révèle la présence d'une large bande d'absorption de 450 à 650 nm correspondant au cœur quaterthiophène donneur, ainsi que deux bandes intenses à 330 et 260 nm attribuées par déduction au C_{60} . Les dérivés symétriques (triades), présentent des bandes d'absorption à 330 et 260 nm deux fois plus intenses, en accord avec la présence de deux motifs fullerène. En outre le spectre d'absorption correspond bien à la superposition du spectre individuel de chaque motif constituant, indiquant au passage une absence d'interaction électronique à l'état fondamental entre les différents blocs (Figure 2.10).

²⁰ Brouwer Albert, M. In *Pure Appl Chem* **2011**, 83, 2213.

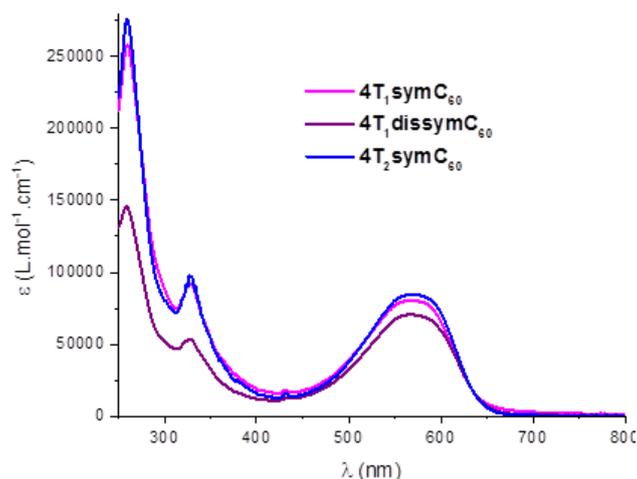


Figure 2.10 : Spectres UV-visible de $4T_1symC_{60}$ (magenta), $4T_1dissymC_{60}$ (violet) et $4T_2symC_{60}$ (bleu) dans CH_2Cl_2 .

A *contrario*, la fluorescence des molécules cibles est fortement impactée par le greffage d'unité(s) fullerène. Ainsi, dans les mêmes conditions d'excitation, si une fluorescence similaire à celle des intermédiaires azido est observée, elle est très fortement atténuée pour les molécules cibles et passe de 15 % environ à 1-2 % (Figure 2.11). Ce résultat suggère un transfert d'électron photo-induit du cœur donneur aux motif(s) accepteur(s). Si des études photo-physiques plus poussées sont nécessaires afin de mieux étudier et comprendre le phénomène, ce premier résultat souligne le potentiel de ces molécules pour l'élaboration de cellules solaires mono-composant.

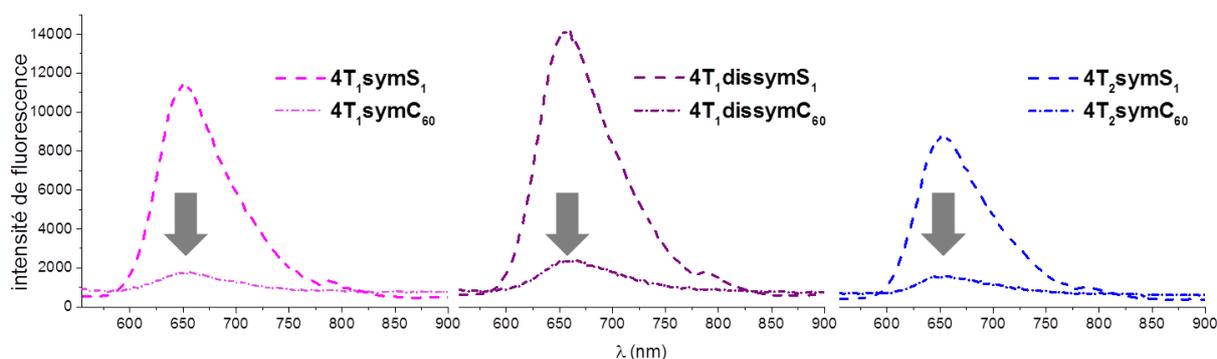


Figure 2.11 : Spectres d'émission, avant et après greffage des motifs fullerènes, dans CH_2Cl_2 ($\lambda_{exc} = 540 \text{ nm}$).

Les propriétés optiques des molécules cibles sont récapitulées dans le Tableau 2.2.

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

Tableau 2.2 : Propriétés optiques de $4T_1symC_{60}$, $4T_1dissymC_{60}$ et $4T_2symC_{60}$ en solution dans CH_2Cl_2 .

Composé	λ_{max} (nm)	$\epsilon/1000$ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	$\lambda_{ém}$ (nm)	Φ_f^a (%)	Stokes (cm^{-1})
$4T_1symC_{60}$	260 ; 330 ; 565	257,8 ; 92 ; 80,4	650	1	2314
$4T_1dissymC_{60}$	260 ; 330 ; 572	145,6 ; 53,1 ; 70,6	657	2	2263
$4T_2symC_{60}$	260 ; 330 ; 568	276 ; 96,9 ; 84,4	653	2	2293

^a $\lambda_{exc} = 540$ nm, Standard : crésyl violet dans l'éthanol ($\Phi_f = 0,50$).²⁰

Puis, dans un second temps, des films minces de $4T_1symC_{60}$, $4T_1dissymC_{60}$ et $4T_2symC_{60}$, préparés par enduction centrifuge (déposée à 4 000 RPM, à partir d'une solution à 15 mg.mL⁻¹ dans le chloroforme) ont été analysés par spectroscopie UV-Visible (Figure 2.12).

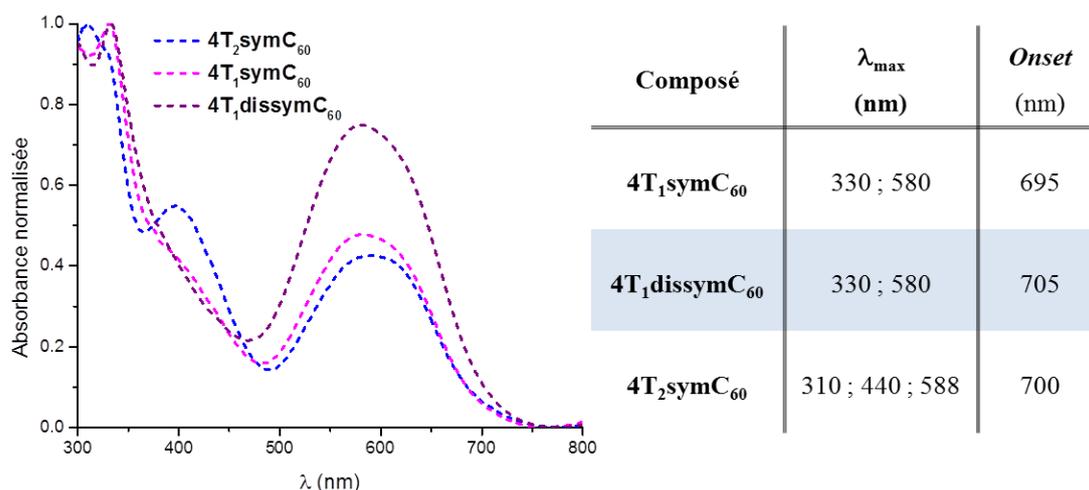


Figure 2.12 : Spectres UV-visible des films de $4T_1symC_{60}$, $4T_1dissymC_{60}$ et $4T_2symC_{60}$.

Comparés aux analyses enregistrées en solution, les spectres d'absorption des films présentent un décalage bathochrome, de 10 à 20 nm environ, des maxima d'absorption des blocs quaterthiophène et d'un élargissement des bandes d'absorption. Ces résultats tendent à montrer l'existence d'interactions π - π intermoléculaires entre blocs quaterthiophène à l'état solide.

C. Propriétés électrochimiques.

Les propriétés électrochimiques des intermédiaires azido avant « click » ont, dans un premier temps, été étudiées. Du fait de leurs faibles solubilités, les composés $4T_1symC_{60}$ et $4T_1dissymC_{60}$, porteurs de chaînes éthyles, ont été analysés par voltampérométrie cyclique (CV) en solution dans un mélange de chlorobenzène et d'acétonitrile. Dans le cas de $4T_2symC_{60}$, plus soluble, l'analyse a pu être effectuée dans le dichlorométhane. Dans les deux cas de l'hexafluorophosphate de

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

tétrabutylammonium a été utilisé comme électrolyte support et le ferrocène comme étalon/référence (V vs Fc^+/Fc).

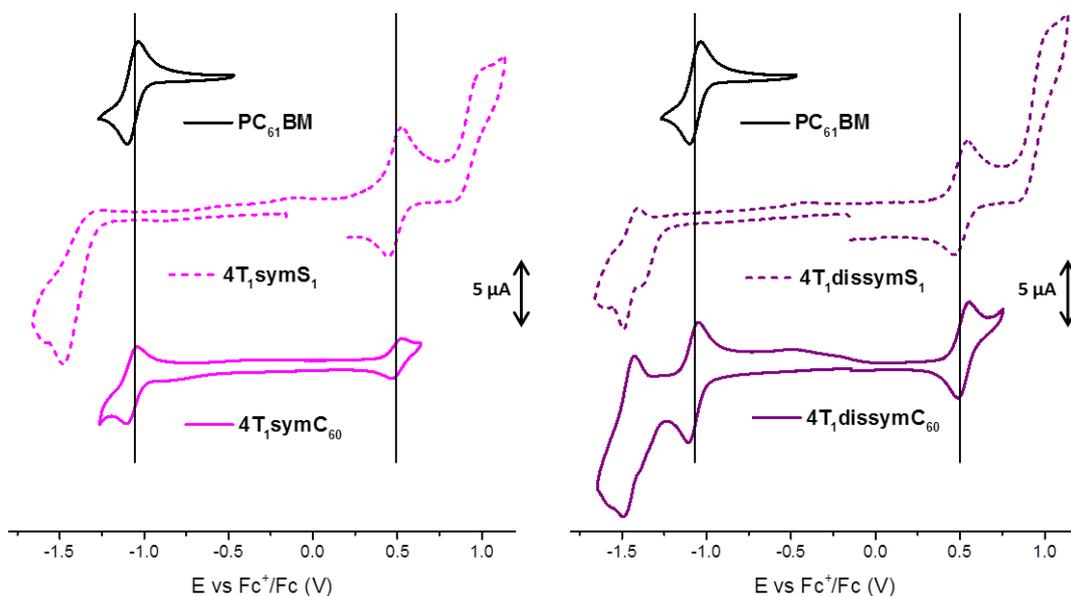


Figure 2.13 : Voltampérométrie cyclique à 0,5 mM ($4T_1symC_{60}$) ou 1 mM ($PC_{61}BM$, $4T_1dissymS_1$, $4T_1dissymC_{60}$, $4T_1symS_1$) dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CB/ACN 4/1 v/v. Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Les CVs de $4T_1symC_{60}$ et $4T_1dissymC_{60}$ (Figure 2.13) révèlent une première vague d'oxydation réversible à un électron aux potentiels respectifs $E_{pa}^1 = 0,53$ V et 0,55 V. Ce processus redox est attribué à la formation d'un radical cation stable sur le cœur donneur quaterthiophène de chacune de deux molécules, en accord avec les CVs de $4T_1symS_1$ et $4T_1dissymS_1$ (Figure 2.13). Pour ces derniers une deuxième vague d'oxydation irréversible est observée, aux potentiels respectifs de 0,99 V et 1,02 V, correspondant à la formation du dication. Il est à noter qu'une légère diminution d'environ 10 à 20 mV des potentiels d'oxydation est observée pour les dérivés symétriques $4T_1symS_1$ et $4T_1symC_{60}$ par rapport au dérivé dissymétrique $4T_1dissymS_1$ et $4T_1dissymC_{60}$ (Tableau 2.3), pouvant être associée à la substitution d'un groupement dicyanovinyl par un groupement cyanoester, moins électro-accepteur.

En balayant vers les potentiels négatifs, une première réduction réversible est observée au même potentiel $E_{pc}^1 = -1,10$ V pour les molécules $4T_1symC_{60}$ et $4T_1dissymC_{60}$. Ce processus correspond à la première réduction réversible à un électron des motifs fullerène, comme le montre le voltampérogramme du $PC_{61}BM$ enregistré dans les mêmes conditions (Figure 2.13). De plus, si on compare les intensités relatives de la première vague de réduction et de la première vague d'oxydation du $4T_1symC_{60}$ et $4T_1dissymC_{60}$, il en ressort que le processus de réduction est deux fois plus intense dans le cas de $4T_1symC_{60}$, en accord avec la présence de deux unités C_{60} . Par ailleurs, un second processus de réduction peut également être observé et attribué à la formation concomitante du radical anion du cœur quaterthiophène et du dianion du C_{60} , comme observé dans le cas de $4T_1dissymC_{60}$ (Figure 2.13).

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

Les caractéristiques électrochimiques des différents intermédiaires et molécules finales sont récapitulées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc^+/Fc).

Composé	E_{pc}^1 (V) ^a	E_{pc}^2 (V) ^a	E_{pa}^1 (V) ^a	E_{pa}^2 (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)
4T₁symS₁	-1,50*	-	0,53	0,99*	-5,52	-3,8
4T₁dissymS₁	-1,51*	-	0,54	1,02*	-5,53	-3,84
PC₆₁BM	-1,10	-	-	-	-	-4,11
4T₁symC₆₀	-1,10	-	0,53	-	-5,53	-4,11
4T₁dissymC₆₀	-1,10	-1,49*	0,55	-	-5,54	-4,10

*Processus irréversible. ^aV vs Fc^+/Fc . ^b $E(HOMO) = -(Onset_{ox} + 5,1)$, $E(LUMO) = -(Onset_{red} + 5,1)$.²¹

Par ailleurs, le dérivé **4T₂symC₆₀** étant plus soluble, il a pu être analysé en solution dans le dichlorométhane et caractérisé en boîte à gants sous atmosphère d'Argon. Cette méthode permet d'étudier les propriétés électrochimiques à des potentiels étendus, ouvrant ainsi une plus large fenêtre d'étude, tout en améliorant la résolution du voltampérogramme (Figure 2.14).

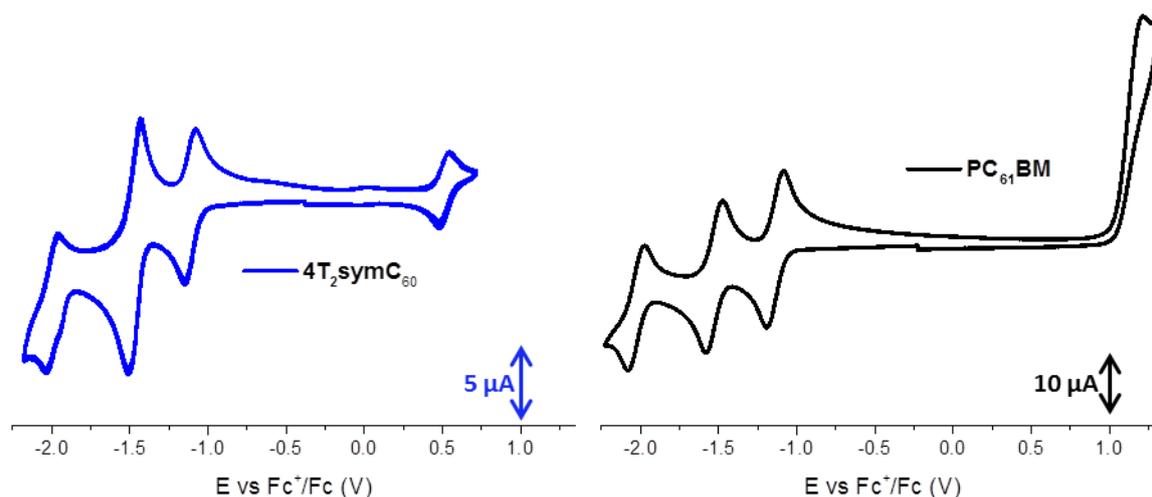


Figure 2.14 : Voltampérométrie cyclique à 0,5 mM (**4T₂symC₆₀**) ou 1 mM (**PC₆₁BM**) dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CH_2Cl_2 . Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Comme escompté, un processus d'oxydation réversible à un électron, attribué à l'oxydation en radical cation du cœur **4T₂** est observé. Il a été possible d'enregistrer une CV jusqu'à un potentiel de -2,3 V. Celui-ci révèle la présence de trois vagues de réduction aux potentiels respectifs de -1,15 V, -1,52 V et -2,04 V. Ces processus sont à deux électrons excepté le second qui semble être à trois

²¹ Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv Mater* **2011**, *23*, 2367.

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

électrons. En étudiant le spectre du **PC₆₁BM** enregistré dans les mêmes conditions, il apparaît clairement que les trois processus en réduction sont associés aux unités fullerènes avec toutefois une contribution irréversible propre au cœur quaterthiophène s'ajoutant à la seconde vague de réduction. Les données sont rassemblées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc^+/Fc).

Composé	E_{pc}^1 (V) ^a	E_{pc}^2 (V) ^a	E_{pc}^3 (V) ^a	E_{pa}^1 (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)
PC₆₁BM	-1,17	-1,56	-2,06	1,21	-6,15	-4,02
4T₂symC₆₀	-1,15	-1,52	-2,04	0,55	-5,55	-4,04

*Processus irréversible. ^aV vs Fc^+/Fc . ^b $E(HOMO) = -(Onset_{ox} + 5,1)$, $E(LUMO) = -(Onset_{red} + 5,1)$.²¹

D. Evaluation des performances photovoltaïques des matériaux.

Le potentiel photovoltaïque des matériaux a été évalué en réalisant des cellules solaires mono-composant (**SC-OSCs** pour « Single-Component Organic Solar Cells ») d'une surface active de 27 mm² et d'architecture très simple de type **ITO/PEDOT:PSS** (ca 40 nm)/**couche-active**/Al (100 nm). La couche active est déposée par enduction centrifuge (*spin-coating*) d'une solution de molécule « unique » et l'électrode d'aluminium par évaporation sous vide. Les paramètres **PV** de ces dispositifs sont mesurés sous illumination à 100 mW.cm⁻² et listés dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques.

Composé	V_{oc} (V) ^c (Max)	J_{sc} (mA.cm ⁻²) ^c (Max)	FF (%) ^c (Max)	η (%) ^c (Max)
4T₁dissymC₆₀^a	0,82 ± 0,02 (0,85)	2,09 ± 0,10 (2,22)	24,3 ± 0,2 (24,7)	0,42 ± 0,03 (0,45)
4T₁symC₆₀^b	0,76 ± 0,01 (0,79)	1,87 ± 0,10 (2,01)	24,6 ± 0,5 (25,7)	0,35 ± 0,02 (0,39)
4T₂symC₆₀^a	0,74 ± 0,04 (0,78)	2,67 ± 0,25 (2,92)	24,6 ± 0,4 (25,2)	0,43 ± 0,02 (0,46)

^a15 mg/mL, CHCl₃, 4000 rpm. ^b10 mg/mL, CHCl₃, 2000 rpm. ^cMoyenne sur 6 dispositifs et écart-type. Valeur maximale entre parenthèse.

Des résultats encourageants ont été obtenus puisque que quel que soit la molécule considérée et pour un surface active relativement grande de 27 mm², un effet photovoltaïque est observé avec des efficacités allant de environ 0,40 % à 0,45 %. Cependant, les résultats sont très variables d'un substrat

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

à l'autre, ainsi les valeurs de V_{oc} et J_{sc} peuvent parfois être divisées par deux. En effet, la position du substrat dans l'évaporateur par rapport à la source d'évaporation, contenant l'aluminium à déposer, semble influencer considérablement sur les performances. C'est pourquoi, les résultats sont moyennés sur seulement 6 dispositifs.

Toutefois, dans tous les cas, les FF mesurés sont particulièrement faibles (inférieurs ou égaux à 25 %). Cette valeur est probablement due à des problèmes d'interfaces aux électrodes couplés à un fort taux de recombinaison et une faible mobilité des charges. On peut également remarquer que la dyade $4T_1dissymC_{60}$ permet d'obtenir la meilleure tension de circuit ouvert ($V_{oc} = 0,85$ V), tandis que la triade $4T_2symC_{60}$ présente le meilleur courant de court-circuit ($J_{sc} = 2,92$ mA.cm⁻²). Finalement, $4T_1symC_{60}$ présente une V_{oc} analogue à $4T_2symC_{60}$ et une J_{sc} similaire à $4T_1dissymC_{60}$, ce qui se traduit par une efficacité de photoconversion plus faible que les deux autres systèmes (Figure 2.15).

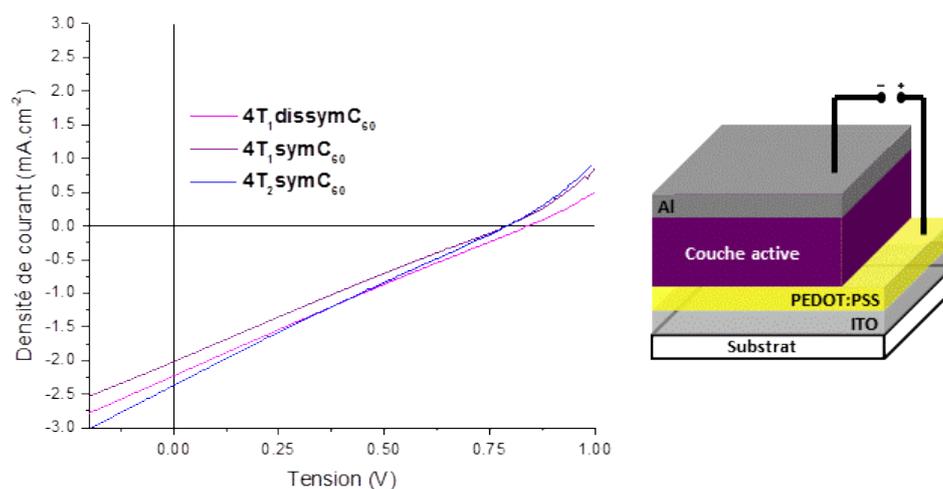


Figure 2.15 : Courbes $J(V)$ des meilleurs dispositifs et architecture du dispositif.

Par ailleurs, l'application d'un traitement thermique sur les cellules n'a produit aucun effet, si ce n'est une diminution des performances à partir de 120 °C pouvant être attribuée à la décomposition du cycle triazole (voir Chapitre 3. II. B.). Enfin, l'utilisation d'autres solvants de dépôt comme le chlorobenzène ou le xylène, ou d'additifs comme le 1-chloronaphtalène (CN) ou le 1,8-diodooctane (DIO) n'a également pas permis d'améliorer les performances photovoltaïques. A titre d'exemple, une diminution d'un facteur quatre des rendements de photoconversion a été observée lors de l'ajout de 2 % de DIO.

Les spectres d'efficacité quantique externe (EQE) des cellules, mesurant l'efficacité de conversion photon/électron à chaque longueur d'onde, ont été par la suite enregistrés pour les meilleures cellules (Figure 2.16). Ils révèlent une bande intense à 410 nm environ, correspondant à la contribution du bloc accepteur fullerène au photo-courant, ainsi qu'une autre bande intense centrée autour de 580 nm, attribuée au cœur donneur $4T$. Par conséquent, on constate dans tous les cas que les deux blocs donneur et accepteur participent de façon relativement égale au courant, et ce même dans le cas des triades.

Chapitre 2 : Dérivés quaterthiophène pour SC-OSC

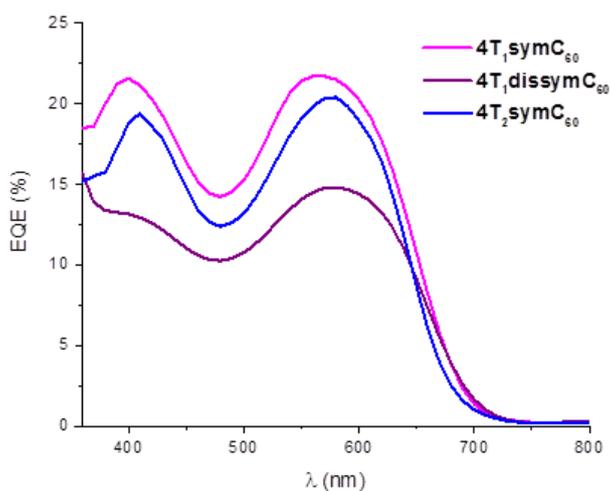


Figure 2.16 : Spectres d'efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique.

La morphologie des couches actives a été sondée par microscopie à force atomique (AFM). L'analyse révèle des surfaces des couches actives très peu rugueuses (RMS entre 0.5 et 1.5 nm) et homogènes. En sachant qu'une structuration en nano-domaines est quasiment indispensable pour obtenir une bonne extraction de charge, on peut supposer que le système possède des pseudo-domaines, de donneurs et d'accepteurs, trop petits pour le transport efficace des charges (Figure 2.17).

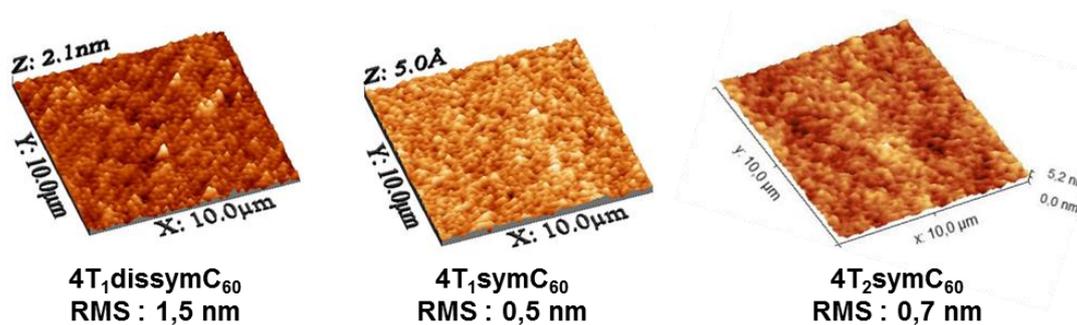


Figure 2.17: Clichés AFM des couches actives et rugosité (RMS : root mean square).

Ce résultat illustre la nécessité de structurer la couche active, pour que chaque bloc donneur et accepteur des molécules cibles puissent créer un chemin de percolation jusqu'aux électrodes.

III). Conclusion :

Trois assemblages moléculaires constitués d'un cœur quaterthiophène et d'unité(s) C_{60} ont été synthétisés en suivant une stratégie de synthèse convergente bloc par bloc. La méthodologie mise en place s'est révélée efficace pour produire ce type de système en relativement peu d'étapes et avec de bons rendements. En outre, la méthode peut facilement être transposée à tout système conjugué présentant une fonction terminale aldéhyde ou éventuellement cétone. Néanmoins, le cœur donneur quaterthiophène ponté nécessite cinq étapes de synthèse, dont une étape présentant un rendement aux alentours de 50 %, ce qui diminue le rendement global. Si l'on tient compte de la difficulté de purification liée à la faible solubilité de certains composés, il apparaît clairement que ces systèmes à cœur quaterthiophène sont relativement complexes et coûteux.

Les caractérisations par spectroscopie d'absorption et d'émission ainsi que par voltampérométrie cyclique, ont confirmé la structure des composés cibles et leur potentiel pour l'OPV.

La détermination des paramètres **PV** montre des premiers résultats encourageants pour ce type de dérivé, avec des performances globalement autour de 0,4 %. Dans les conditions de l'analyse, il est difficile de dégager une tendance et de conclure si l'une ou l'autre des trois structures se révèle plus performante. En effet, dans le cas des triades, si le remplacement des chaînes éthyloxy par des chaînes octyloxy a un effet notable sur la solubilité, l'augmentation des performances est toute relative au vu de l'écart des résultats obtenus, et donc non significative. Par ailleurs, il semble important de souligner que l'architecture des dispositifs est extrêmement simple et que peu d'optimisations ont été effectuées.

Au vu des résultats obtenus, il serait intéressant de pouvoir cartographier de façon plus précise les nano-domaines de C_{60} . Du fait de leurs propriétés électroniques, on peut en effet envisager de réaliser des clichés par AFM en mode résistif pour pouvoir visualiser les amas de C_{60} qui présentent de meilleures conductivités électroniques. Une autre possibilité serait d'effectuer de la microscopie électronique en transmission (**TEM**), qui permet également de visualiser les nano-domaines de C_{60} .

Au final, du fait de la longueur des synthèses et des purifications, et compte tenu des résultats photovoltaïques plutôt modestes, il semble nécessaire de se tourner vers un cœur donneur plus simple et plus facilement modulable. Ainsi, les travaux sur des assemblages moléculaires à bloc donneur push-pull seront détaillés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques :

- [1] (a) F. Garnier, *Acc Chem Res*, **1999**, *32*, 209-215. (b) G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, *Adv Mater*, **2005**, *17*, 1581-1593. (c) A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem Rev*, **2009**, *109*, 1141-1276. (d) F. Zhang, D. Wu, Y. Xu, X. Feng, *J Mater Chem*, **2011**, *21*, 17590-17600.
- [2] (a) N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv Mater*, **1995**, *7*, 647-648. (b) C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Sol Energ Mat Sol C*, **2000**, *63*, 69-82.
- [3] (a) Garnier, F.; Yassar, A.; Hajlaoui, R.; Horowitz, G.; Deloffre, F.; Servet, B.; Ries, S.; Alnot, P. *J Am Chem Soc* **1993**, *115*, 8716. (b) Yassar, A.; Horowitz, G.; Valat, P.; Wintgens, V.; Hmyene, M.; Deloffre, F.; Srivastava, P.; Lang, P.; Garnier, F. *J Phys Chem* **1995**, *99*, 9155.
- [4] R. de Bettignies, Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, J. M. Nunzi, J. Roncali, *Adv Mater*, **2003**, *15*, 1939-1943.
- [5] (a) Schulze, K.; Urich, C.; Schüppel, R.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Brier, E.; Reinold, E.; Bäuerle, P. *Adv Mater* **2006**, *18*, 2872. (b) Fitzner, R.; Reinold, E.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Ziehlke, H.; Körner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Weil, M.; Tsaryova, O.; Weiß, A.; Urich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *Adv Funct Mater* **2011**, *21*, 897. (c) Fitzner, R.; Elschner, C.; Weil, M.; Urich, C.; Körner, C.; Riede, M.; Leo, K.; Pfeiffer, M.; Reinold, E.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Adv Mater* **2012**, *24*, 675.
- [6] R. Fitzner, E. Mena-Osteritz, A. Mishra, G. Schulz, E. Reinold, M. Weil, C. Korner, H. Ziehlke, C. Elschner, K. Leo, M. Riede, M. Pfeiffer, C. Urich, P. Bauerle, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 11064-11067.
- [7] Garnier, F.; Hajlaoui, R.; El Kassmi, A.; Horowitz, G.; Laigre, L.; Porzio, W.; Armanini, M.; Provasoli, F. *Chem Mater* **1998**, *10*, 3334.
- [8] Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Adv Mater* **2014**, *26*, 3821.
- [9] C. Koerner, C. Elschner, N. C. Miller, R. Fitzner, F. Selzer, E. Reinold, P. Bauerle, M. F. Toney, M. D. McGehee, K. Leo, M. Riede, *Org Electron* **2012**, *13*, 623-631.
- [10] Baert, François. « Molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique : impact de la rigidification sur les propriétés des matériaux. » Thèse, Université d'Angers, 2015.
- [11] Baert, F.; Cabanetos, C.; Leliege, A.; Kirchner, E.; Segut, O.; Aleveque, O.; Allain, M.; Seo, G.; Jung, S.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 390.
- [12] Miyanishi, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem Commun* **2010**, *46*, 6723.
- [13] U. Harm, R. Burgler, W. Furbeth, K. M. Mangold, K. Juttner, *Macromol Symp* **2002**, *187*, 65-75.
- [14] Van Mierloo, S.; Adriaensens, P. J.; Maes, W.; Lutsen, L.; Cleij, T. J.; Botek, E.; Champagne, B.; Vanderzande, D. J. *J Org Chem* **2010**, *75*, 7202.
- [15] Miyanishi, S.; Zhang, Y.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6424.
- [16] Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J Org Chem* **1995**, *60*, 532.
- [17] Diacon, A.; Derue, L.; Lecourtier, C.; Dautel, O.; Wantz, G.; Hudhomme, P. *J Mater Chem C* **2014**, *2*, 7163.
- [18] (a) Kim, K.-H.; Yu, H.; Kang, H.; Kang, D. J.; Cho, C.-H.; Cho, H.-H.; Oh, J. H.; Kim, B. J. *J Mater Chem A* **2013**, *1*, 14538. (b) Shi, W.; Nacev, B. A.; Aftab, B. T.; Head, S.; Rudin, C. M.; Liu, J. O. *J Med Chem*. **2011**, *54*, 7363.
- [19] Hare, J. P.; Kroto, H. W.; Taylor, R. *Chem Phys Lett* **1991**, *177*, 394.
- [20] Brouwer Albert, M. In *Pure Appl Chem* **2011**, *83*, 2213.
- [21] Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv Mater* **2011**, *23*, 2367.

**Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀
pour cellules solaires mono-
composant**

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

I). Introduction :

Les molécules de type *push-pull* représentent une famille de semi-conducteurs aux propriétés électroniques et de transport de charge intéressantes et surtout modulables à souhait par ingénierie moléculaire. Leurs structures de type **D- π -A**, constituées d'un bloc électro-donneur **D**, souvent de type arylamine, et d'un bloc électro-attracteur **A** séparés par un système π -conjugué, sont en général facilement modifiables et accessibles synthétiquement, répondant ainsi à un critère de simplification des structures moléculaires. Ce type de composés, faciles à mettre en œuvre, aussi bien en solution que par sublimation, connaît actuellement un développement important en tant que matériau moléculaire donneur pour l'OPV.¹ A titre d'exemples, les structures et performances en OPV des molécules **TPA-T-DCV**,² **DTDCPB**³ et de la mérocyanine⁴ **4** sont présentées ci-dessous (Figure 3.1).

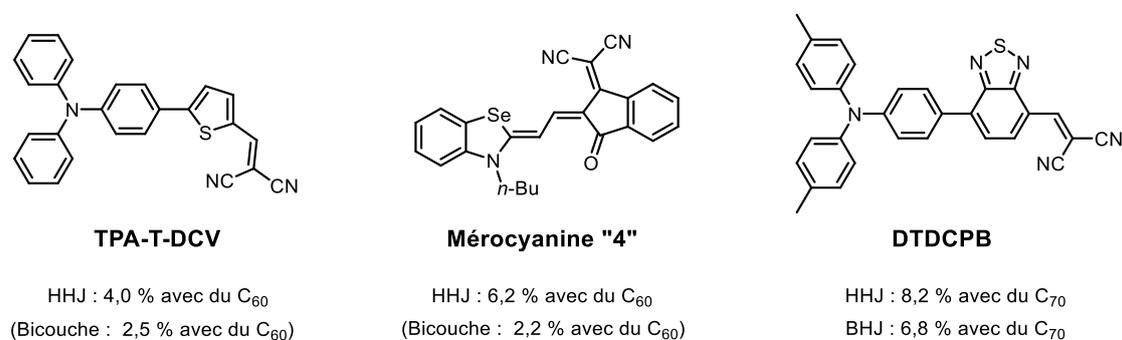


Figure 3.1 : Exemples de molécules de type push-pull performantes pour l'OPV.

La molécule **TPA-T-DCV**, système phare de l'équipe, préparée en peu d'étapes avec de bons rendements, est un bon exemple de petite molécule push-pull accessible, utilisée comme matériau donneur pour l'OPV. En effet, une fois incorporée dans des dispositifs de type hétérojonction planaire (bicouche) ou de type hétérojonction hybride co-évaporée (**HHJ**), des efficacités de photo-conversion respectives de 2,5 % et 4,0 % ont été mesurées.⁵

Ce dérivé développé dans l'équipe a constitué une structure de base pour l'étude de l'impact de différentes modifications structurales telles que :

- Le pontage covalent du groupement dicyanovinyle électro-attracteur² ou son remplacement par d'autres groupements électro-déficients (Figure 3.2).⁶

¹ (a) Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Adv Mater* **2014**, *26*, 3821. (b) Malyskiy, V.; Simon, J.-J.; Patrone, L.; Raimundo, J.-M. *RSC Adv* **2015**, *5*, 354.

² Leliege, A.; Regent, C.-H. L.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem Commun* **2012**, *48*, 8907.

³ (a) Chen, Y.-H.; Lin, L.-Y.; Lu, C.-W.; Lin, F.; Huang, Z.-Y.; Lin, H.-W.; Wang, P.-H.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T.; Wen, J.; Miller, D. J.; Darling, S. B. *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 13616. (b) Zou, Y.; Holst, J.; Zhang, Y.; Holmes, R. J. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 12397.

⁴ Arjona-Esteban, A.; Krumrain, J.; Liess, A.; Stolte, M.; Huang, L.; Schmidt, D.; Stepanenko, V.; Gsänger, M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Würthner, F. *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 13524.

⁵ Choi, J. W.; Kim, C.-H.; Pison, J.; Oyedele, A.; Tondelier, D.; Leliege, A.; Kirchner, E.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Geffroy, B. *RSC Adv* **2014**, *4*, 5236.

⁶ Jeux, V.; Segut, O.; Demeter, D.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Roncali, J. *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 697.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/ C_{60} pour cellules solaires mono-composant

- La substitution d'un cycle phényle de la triphénylamine (TPA) par un groupement méthyle⁷ ou par des groupements aromatiques étendus (Figure 3.2).⁸

- La miniaturisation du système D- π , en remplaçant la TPA par la diphenylamine (DPA) par exemple,⁹ couplée à une rigidification avec l'utilisation de l'hétérocycle thiéno[2,3-b]indole (Figure 3.2).¹⁰

Bien sûr, toutes ces approches peuvent être combinées, démontrant que même à partir d'une structure simple, un très grand nombre d'optimisations peut être réalisé.

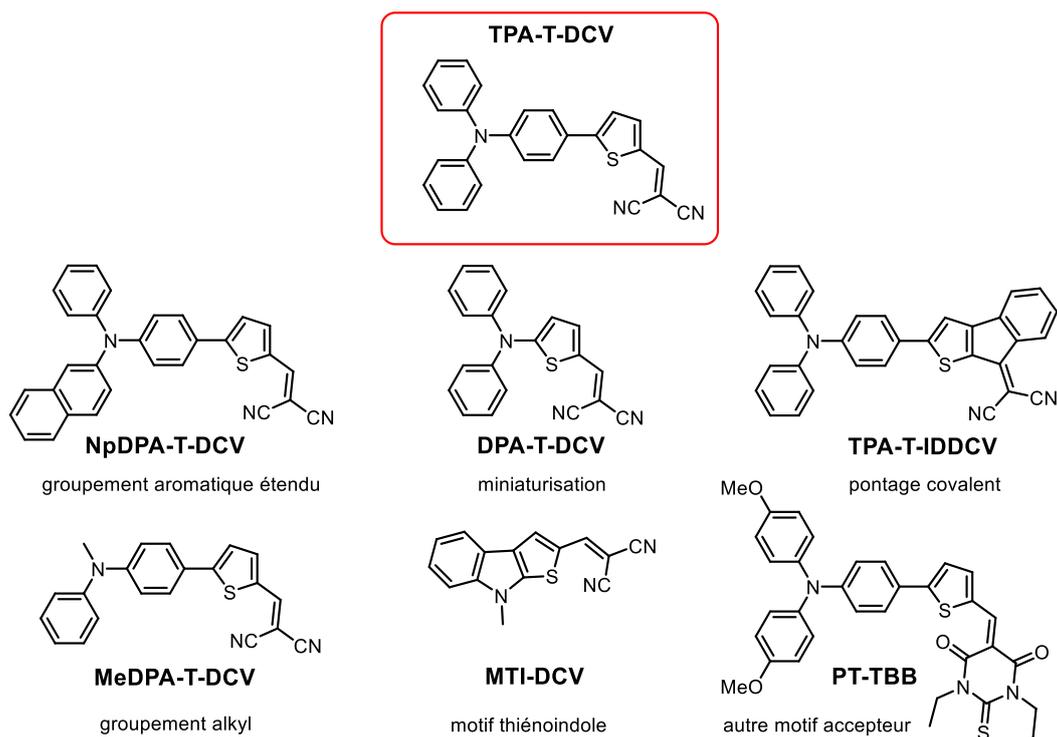


Figure 3.2 : Aperçu des modifications structurales réalisées à partir du composé TPA-T-DCV.

Compte tenu de son accessibilité synthétique, nous avons choisi d'utiliser le bloc donneur push-pull TPA-T-DCV pour la réalisation d'un matériau « unique ». La méthodologie développée au cours du chapitre précédent est ainsi mise à profit pour obtenir la molécule cible TPA-T-S₁-C₆₀ (Figure 3.3).

⁷ Jiang, Y.; Cabanetos, C.; Allain, M.; Liu, P.; Roncali, J. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 5145.

⁸ Mohamed, S.; Demeter, D.; Laffitte, J.-A.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Sci Rep* **2015**, *5*, 9031.

⁹ Jeux, V.; Demeter, D.; Leriche, P.; Roncali, J. *RSC Adv* **2013**, *3*, 5811.

¹⁰ Baert, F.; Cabanetos, C.; Allain, M.; Silvestre, V.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Org Lett* **2016**, *18*, 1582.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/ C_{60} pour cellules solaires mono-composant

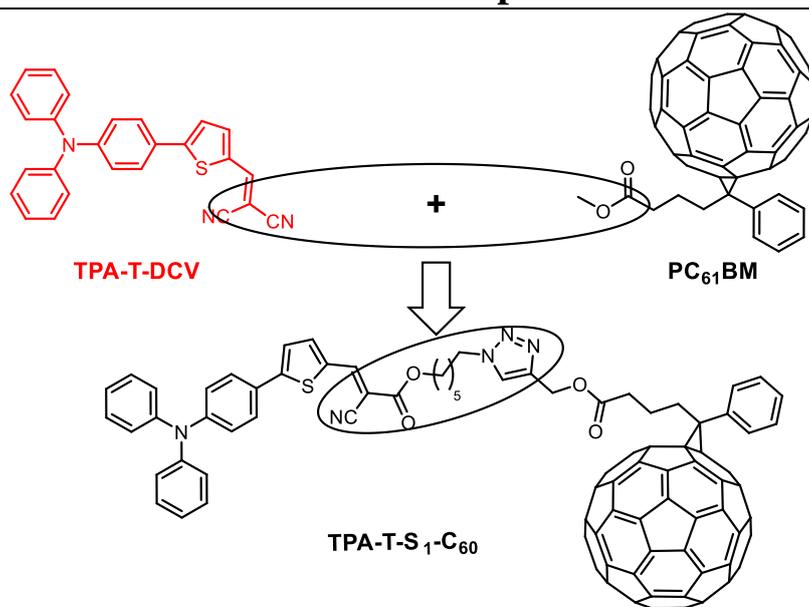


Figure 3.3 : Assemblage moléculaire ciblé

Ainsi, ce chapitre décrira la synthèse et l'étude des propriétés du composé **TPA-T-S₁-C₆₀**, et l'évaluation des performances photovoltaïques *via* la réalisation de cellules solaires mono-composant. Les études photo physiques et de morphologie de la couche active seront également abordées, afin de mieux comprendre le fonctionnement et les limitations de notre système.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

II). Dyade de référence TPA-T-S₁-C₆₀ :

A. Synthèse.

La molécule cible **TPA-T-S₁-C₆₀** a été obtenue selon la méthodologie de synthèse bloc par bloc mise en place pour les assemblages à cœur quaterthiophène (**Chapitre 2.II.A.**).

Le cœur *push-pull* donneur a d'abord été préparé en seulement deux étapes de synthèse. Après une réaction d'échange halogène-métal entre la 4-bromotriphénylamine et le *n*-BuLi, l'intermédiaire organolithien réagit avec le triisopropylborate pour mener à un dérivé boronate. Ce boronate est ensuite traité par HCl 2M et conduit à l'acide boronique **13**. Ensuite, un couplage de Suzuki-Miyaura activé par micro-ondes entre le 5-bromothiophène-2-carbaldéhyde et **13** permet d'accéder directement au dérivé aldéhyde **14** (Figure 3.4). Il est à noter que l'équipe a récemment publié une voie de synthèse permettant d'aboutir en une seule étape à ce même composé par arylation directe.¹¹

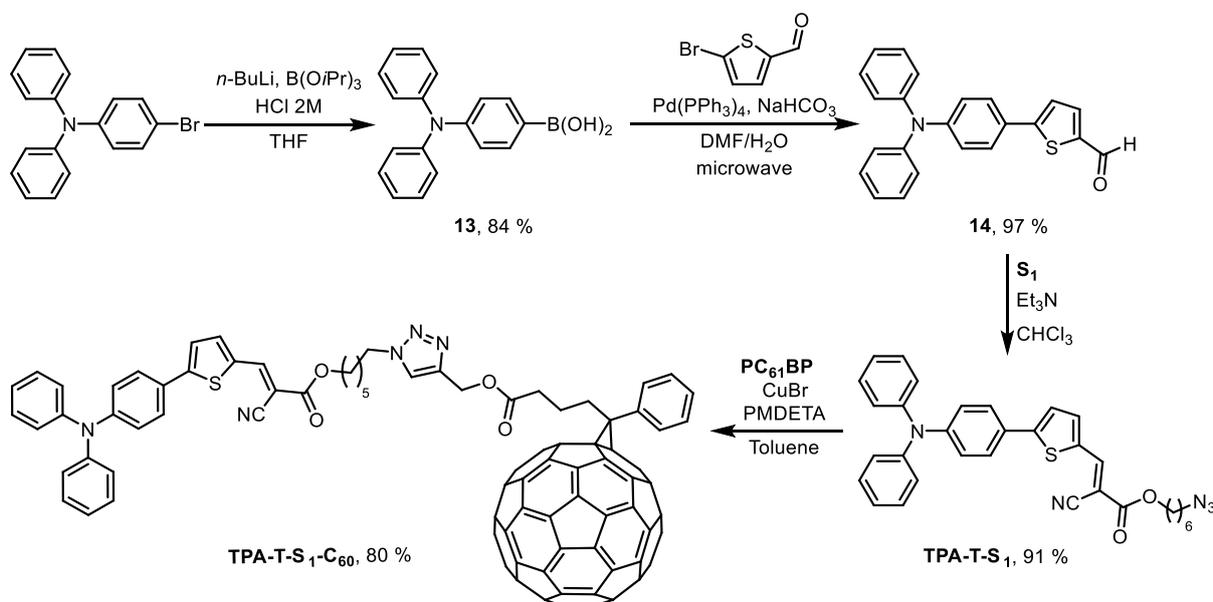


Figure 3.4 : Synthèse de **TPA-T-S₁-C₆₀**.

A partir de **14**, l'intermédiaire azoture est généré par condensation de Knoevenagel avec le bloc connecteur **S₁**. Pour finir, la molécule cible est obtenue par cycloaddition-1,3-dipolaire catalysée par le cuivre II avec le précurseur propargylique du **PC₆₁BM** (**PC₆₁BP**) (Figure 3.4). Contrairement aux quaterthiophènes, la molécule **TPA-T-S₁-C₆₀** est bien soluble dans le dichlorométhane rendant sa purification rapide et aisée. De plus, cette molécule a été isolée avec un rendement global de synthèse de 59 % sur quatre étapes, démontrant l'efficacité de la méthodologie.

¹¹ Grolleau, J.; Gohier, F.; Allain, M.; Legoupy, S.; Cabanetos, C.; Frère, P. *Org Electron* **2017**, *42*, 322.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

B. Analyse thermique.

Afin d'évaluer la stabilité thermique de la molécule, la température de décomposition a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère d'azote avec une rampe de 5 °C/min (Figure 3.5).

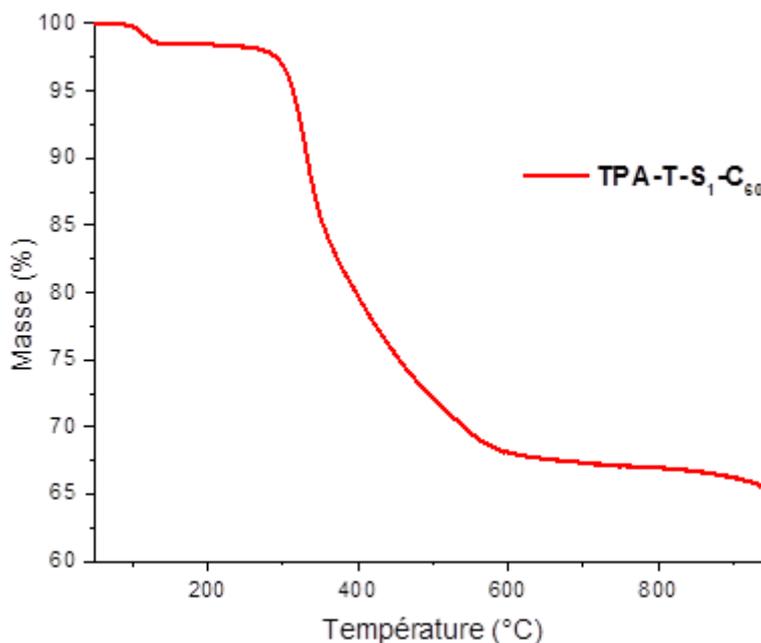


Figure 3.5 : Courbe ATG de TPA-T-S₁-C₆₀.

Généralement estimée à 5 % de perte de masse, la température de décomposition thermique de l'édifice serait de 310 °C. Cependant, on constate une perte de masse d'environ 2 % lors du passage à 140 °C, soit 29.65 g.mol⁻¹ pour une masse molaire totale de 1482,6 g.mol⁻¹. Aux incertitudes de mesures près, cela pourrait correspondre à la perte d'une molécule d'azote (N₂, M = 28,01 g.mol⁻¹) induite par la décomposition thermique du cycle 1,2,3-triazole. Cette température de décomposition limitera, par conséquent, les possibilités de recuit thermique de nos couches actives.

C. Caractérisations optiques.

Les propriétés optiques de TPA-T-S₁-C₆₀ ont été étudiées, en solution dans le dichlorométhane, par spectroscopie UV-visible et de fluorescence et comparées à celles de l'intermédiaire azido TPA-T-S₁.

Ainsi, une large bande d'absorption intense entre 400 et 550 nm, attribuée à un transfert de charge interne, est observée pour TPA-T-S₁. Cette signature caractéristique du motif push-pull se retrouve dans le spectre d'absorption de TPA-T-S₁-C₆₀. La contribution du bloc accepteur fullerène est identifiable par les bandes d'absorption à 330 et 260 nm (Figure 3.6). L'assemblage des blocs ne

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

modifie en rien les spectres de chacun des constituants suggérant l'absence d'interactions entre blocs donneur et accepteur à l'état fondamental.

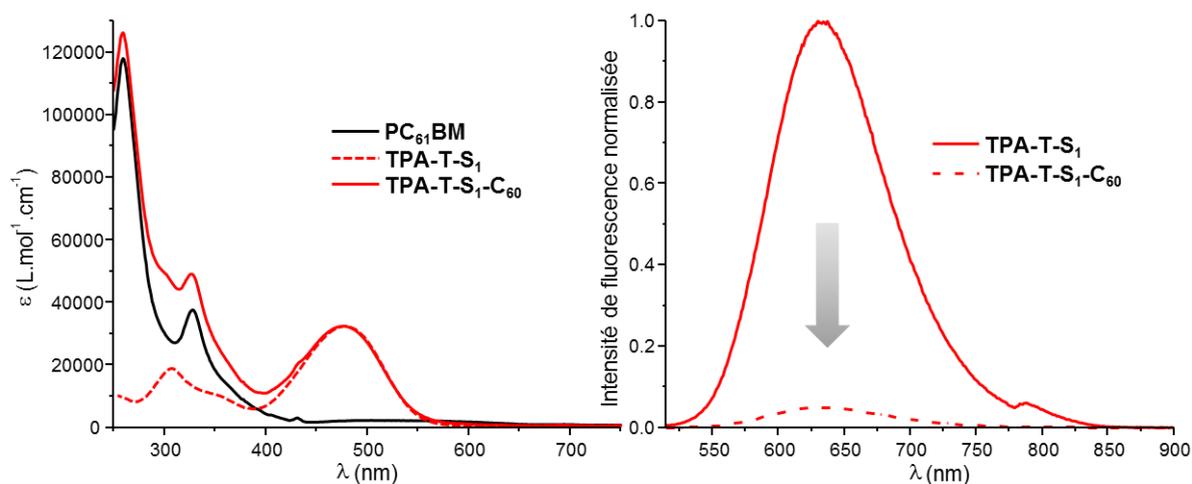


Figure 3.6 : Spectres UV-visible de **TPA-T-S₁**, **TPA-T-S₁-C₆₀** et du **PC₆₁BM** dans CH₂Cl₂ (à gauche). Spectres d'émission de **TPA-T-S₁** et **TPA-T-S₁-C₆₀** dans CH₂Cl₂ ($\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$) (à droite).

Le spectre de fluorescence de l'intermédiaire **TPA-T-S₁** révèle, quant à lui, la présence d'une large bande d'émission de 550 à 750 nm centrée à 630 nm, caractérisée par un rendement quantique de fluorescence d'environ 18 %. Comme attendu, le greffage de l'unité fullerène entraîne une forte atténuation de la fluorescence qui passe de 18 % à moins de 1 % (Figure 3.6). Cette observation suggère un transfert d'électron ou un transfert d'énergie photo-induit du cœur donneur au bloc accepteur. Le Tableau 3.1 (ci-dessous) rassemble les données optiques.

Tableau 3.1 : Propriétés optiques de **TPA-T-S₁**, **TPA-T-S₁-C₆₀** et du **PC₆₁BM** en solution dans CH₂Cl₂.

Composé	λ_{max} (nm)	$\epsilon/1000$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{ém}$ (nm)	Φ_f^a (%)	Stokes (cm ⁻¹)
PC₆₁BM	260 ; 329	117,4 ; 36,8	-	-	-
TPA-T-S₁	305 ; 478	20,1 ; 33,9	630	18	5047
TPA-T-S₁-C₆₀	260 ; 329 ; 478	126,6 ; 48,5 ; 34,3	630	1	5047

^a $\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$, Standard : Rhodamine B dans l'éthanol ($\Phi_f = 0,50$).¹²

Afin de mieux comprendre le phénomène d'atténuation de la fluorescence, une étude de l'extinction de la fluorescence de **TPA-T-S₁**, en fonction de la quantité de **PC₆₁BM** ajoutée, a été réalisée (Figure 3.7).

¹² Brouwer Albert, M. In *Pure Appl Chem* **2011**, 83, 2213.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/ C_{60} pour cellules solaires mono-composant

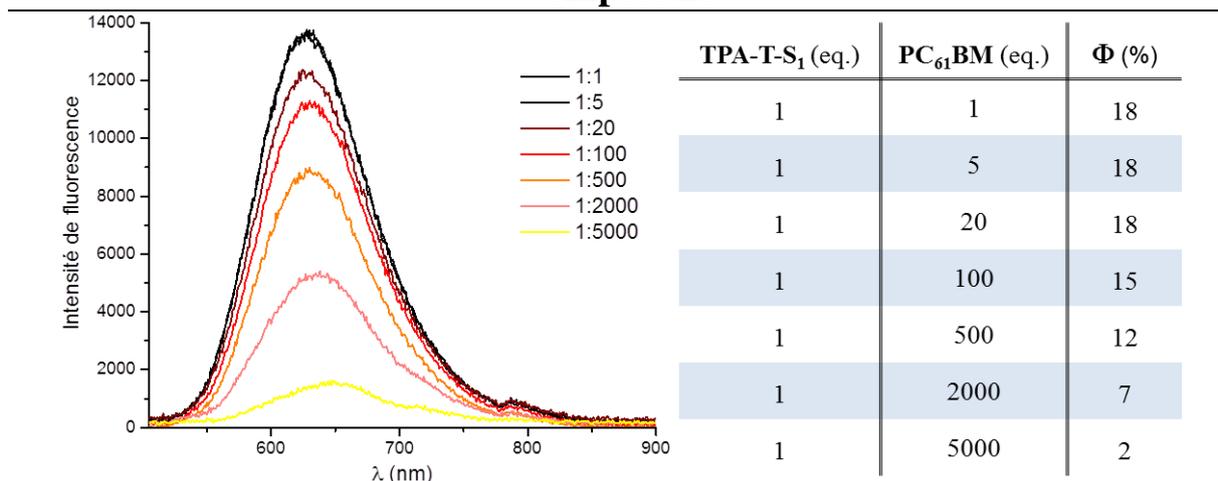


Figure 3.7 : Variation du spectre d'émission de **TPA-T-S₁** et du rendement quantique en fonction d'ajouts de **PC₆₁BM**.

L'étude montre qu'il a fallu 5000 équivalents de **PC₆₁BM** pour obtenir une atténuation de fluorescence comparable à celle observée pour **TPA-T-S₁-C₆₀**. Ce résultat confirme que le transfert d'électron ou d'énergie observé en solution pour **TPA-T-S₁-C₆₀** serait préférentiellement de type intramoléculaire et suggèrerait un repliement de la molécule sur elle-même en solution. Il souligne également le potentiel de **TPA-T-S₁-C₆₀** pour la réalisation de cellules solaires mono-composant.

Afin d'évaluer les propriétés optiques à l'état solide, un film mince de **TPA-T-S₁-C₆₀**, préparé par enduction centrifuge (déposé à 4 000 **RPM**, à partir d'une solution à 15 mg.mL⁻¹ dans le chloroforme) a été analysé par spectroscopie UV-Visible (Figure 3.8).

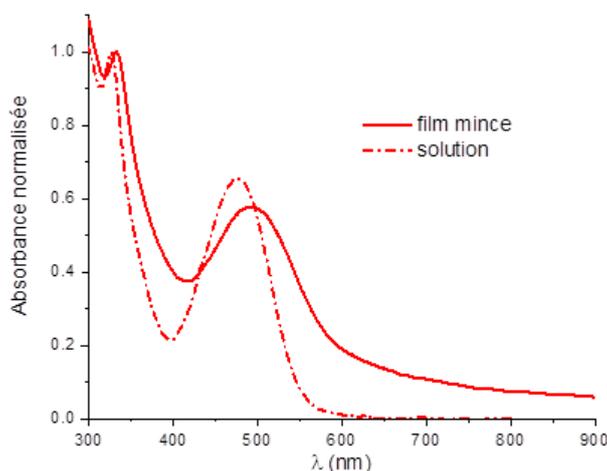


Figure 3.8 : Spectres UV-visible de **TPA-T-S₁-C₆₀** en solution (tirets) ou en film mince (trait plein)

Comparé à l'analyse enregistrée en solution, le spectre d'absorption du film présente un décalage bathochrome d'environ 15 nm environ des maxima d'absorption du bloc donneur. Ce décalage s'accompagne d'un élargissement des bandes d'absorption suggérant l'existence d'interactions π - π intermoléculaires entre les blocs à l'état solide.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/ C_{60} pour cellules solaires mono-composant

D. Propriétés électrochimiques.

Les propriétés électrochimiques de l'intermédiaire azido **TPA-T-S₁**, de **TPA-T-S₁-C₆₀** et du **PC₆₁BM** ont été analysées par voltampérométrie cyclique (CV) en solution dans le dichlorométhane et sous argon (boîte à gants) pour les dérivés portant un motif fullerène. De l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium a été utilisé comme électrolyte support et le ferrocène comme étalon/référence (**V vs Fc⁺/Fc**).

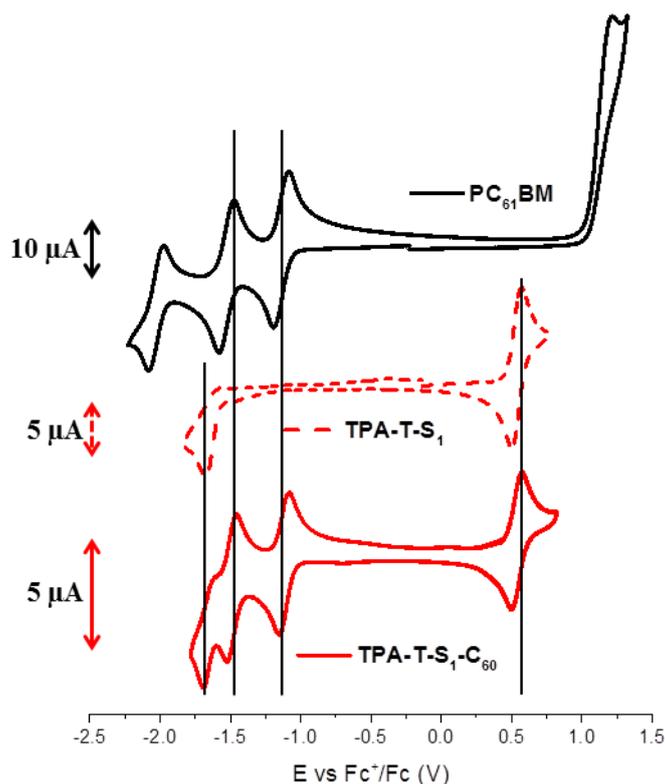


Figure 3.9 : Voltampérogrammes cycliques de **TPA-T-S₁-C₆₀** (0,5 mM), **TPA-T-S₁** (1 mM) et **PC₆₁BM** (1mM) dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CH_2Cl_2 . Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Le CV de **TPA-T-S₁-C₆₀** (Figure 3.9) révèle une première vague d'oxydation réversible à un électron au potentiel $E_{pa}^1 = 0,57$ V. Ce processus redox est attribué à la formation d'un radical cation stable sur le cœur donneur push-pull de la molécule, en accord avec le CV enregistré pour le dérivé **TPA-T-S₁** (Figure 3.9). En balayant vers les potentiels négatifs, deux vagues de réduction réversibles sont observées aux potentiels respectifs de -1,17 V et 1,56 V, résultant de la formation successive du radical anion et du dianion du C_{60} . Un troisième processus de réduction, irréversible, est également observé au potentiel $E_{pc}^3 = -1,69$ V, identifié comme la formation du radical anion du motif donneur (Figure 3.9). Au final, le CV de la dyade **TPA-T-S₁-C₆₀** correspond à la superposition des CVs individuels de chaque motif la constituant. Ce résultat, analogue aux observations d'absorption optique, confirme l'absence d'interaction électronique entre les blocs, en solution.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

Les caractéristiques électrochimiques de l'intermédiaire azido, du PC₆₁BM et de la molécule finale sont récapitulées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc⁺/Fc).

Composé	E _{pc} ¹ (V) ^a	E _{pc} ² (V) ^a	E _{pc} ³ (V) ^a	E _{pa} ¹ (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)
PC ₆₁ Bm	-1,17	-1,56	-2,06	1,21*	-6,15	-4,02
TPA-T-S ₁	-1,68*	-	-	0,57	-5,57	-3,54
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	-1,17	-1,52	-1,69*	0,57	-5,55	-4,05

*Processus irréversible. ^aV vs Fc⁺/Fc. ^bE(HOMO) = - (Onset_{ox} + 5,1), E(LUMO) = - (Onset_{red} + 5,1).¹³

E. Spectroélectrochimie.

En collaboration avec les Drs E. Levillain et O. Alévêque (MOLTECH-Anjou), la dyade TPA-T-S₁-C₆₀ a été analysée par spectroélectrochimie afin d'obtenir des informations sur la signature optique du radical cation push-pull⁺-σ-C₆₀ et du radical anion push-pull-σ-C₆₀⁻ (Figure 3.10). Ainsi, en utilisant la voltammétrie cyclique en condition de couche mince (cellule électrochimique de 50 μm d'épaisseur), une solution millimolaire de TPA-T-S₁-C₆₀ dans Bu₄NPF₆ 0,1 M dans CH₂Cl₂, a été successivement soumise à une oxydation électrochimique et une réduction (en accord avec le profil courant vs temps représenté en Figure 3.10). Simultanément les variations d'absorbance correspondantes dans la région UV-vis/proche infra-rouge ont été enregistrées.

¹³ Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv Mater* **2011**, *23*, 2367.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

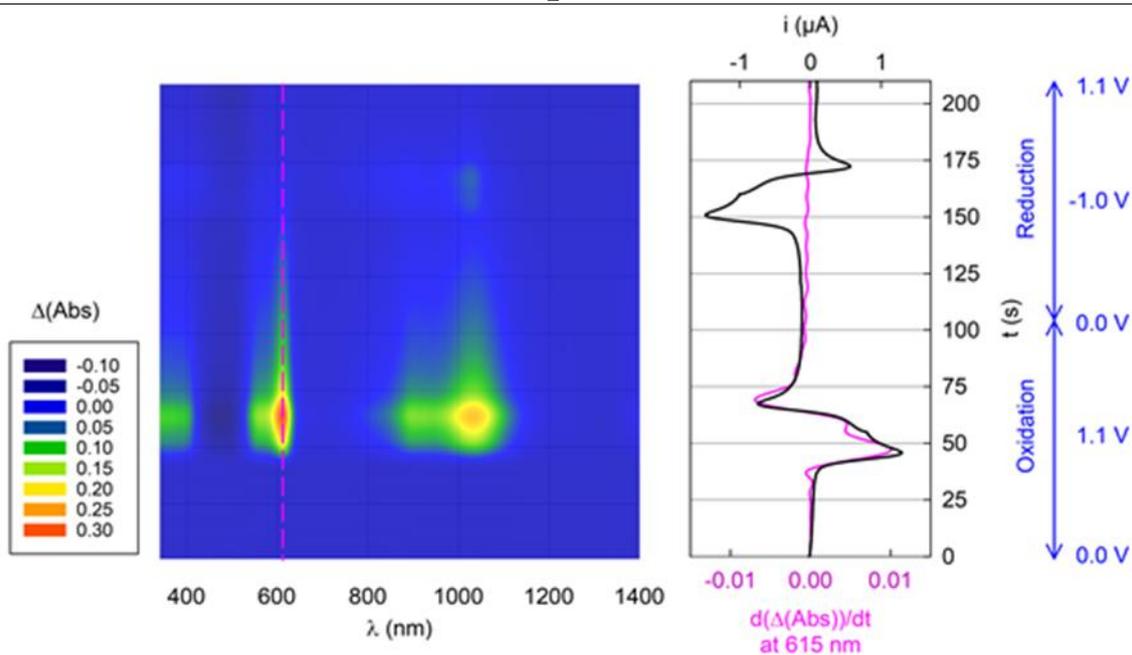


Figure 3.10 : Expérience de spectroélectrochimie d'absorption en condition de couche mince (50 μm) pendant une voltammétrie cyclique (en oxydation et en réduction) d'une solution à 1mM de **TPA-T-S₁-C₆₀** dans 0,1 M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂ à 20 mV/s et 20 °C. A gauche : représentation 3D avec x = longueur d'onde (nm), y = temps (s) et z = variation d'absorbance. A droite : Evolution du courant en fonction du temps et variation d'absorbance en fonction du temps d(absorbance)/dt à 615 nm. La variation d'absorbance à potentiel donné est déterminée par comparaison avec un spectre de référence enregistré au potentiel d'équilibre.

Après oxydation électrochimique de **TPA-T-S₁-C₆₀** (40 s < temps < 80 s), la bande d'absorption caractéristique du motif push-pull neutre à 478 nm décroît alors qu'une bande d'absorption relativement faible entre 345 et 400 nm apparaît en conjonction avec deux larges bandes intenses d'absorption centrées autour de 610 et 1033 nm, avec des épaulements à respectivement 559 et 913 nm. Ces signatures optiques caractéristiques sont attribuées à l'espèce radical cation push-pull⁺-σ-C₆₀.

Par ailleurs, la réduction électrochimique de **TPA-T-S₁-C₆₀** en radical anion push-pull-σ-C₆₀⁻ (150 s < temps < 180 s) est essentiellement accompagnée de l'apparition d'une bande d'absorption faiblement discernable centrée autour de 1030 nm. Ce résultat est en accord avec le maximum d'absorption à 1040 nm annoncée pour le radical anion des dérivés méthanofullerènes générés par réduction induite par radiation dans les solvants organiques,¹⁴ ainsi qu'avec la transition électronique à 1,2 eV (ca. 1033 nm) du **PC₆₁BM⁻** obtenue à partir de mesure d'absorption photo-induite sur un mélange d'oligo(*p*-phénylènevinylènes) et de **PC₆₁BM** ou sur un oligo(*p*-phénylènevinylènes) lié covalamment à du C₆₀.¹⁵

Il sera intéressant de comparer les signatures optiques de l'espèce oxydée push-pull⁺-σ-C₆₀ et réduite push-pull-σ-C₆₀⁻ générées électrochimiquement, à celle de l'espèce à charges séparées push-

¹⁴ Guldi, D. M.; Prato, M. *Acc Chem Res* **2000**, *33*, 695.

¹⁵ Marcos Ramos, A.; Rispens, M. T.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Synth Met* **2001**, *119*, 171.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

pull⁺-σ-C₆₀⁻ résultant de la dissociation de l'exciton (push-pull-σ-C₆₀)* photogénéré. Cependant, il est clair que la bande d'absorption à 1030 nm du radical anion push-pull-σ-C₆₀⁻, sera extrêmement difficile à détecter par spectroscopie d'absorption transitoire en raison de la formation simultanée du radical cation push-pull⁺-σ-C₆₀, dont l'absorption, plus intense, est dans la même région du proche infra-rouge.

F. Caractérisation photovoltaïque du matériau.

Le potentiel photovoltaïque de **TPA-T-S₁-C₆₀** a été, par la suite, évalué *via* la réalisation de cellules solaires mono-composant d'architecture très simple de type **ITO/PEDOT:PSS** (ca 40 nm)/**couche-active**/Al (100 nm) et de surface active de 27 mm². A titre comparatif, des cellules solaires de type **BHJ**, où la couche active est constituée d'un mélange **équimolaire** de **PC₆₁BM** et de **TPA-T-S₁**, ont également été préparées. Les différentes couches actives ont été déposées par induction centrifuge (*spin-coating*) et l'électrode d'aluminium par évaporation sous vide. Il est à noter que toutes les opérations, à l'exception du dépôt de l'électrode, ont été réalisées à l'air.

De plus, il ressort de cette étude que les résultats sont fortement impactés par la position du substrat par rapport à la source d'évaporation, ce qui se traduit par une mauvaise reproductibilité des résultats d'un substrat à l'autre. De ce fait, les valeurs sont moyennées sur six dispositifs (réalisée sur un même substrat) et les discussions se feront en comparant le meilleur résultat à chaque fois.

Les paramètres **PV** de ces dispositifs sont mesurés sous illumination à 100 mW.cm⁻² et listés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques.

Couche-active ^a	V _{oc} (V) (moyenne) ^b	J _{sc} (mA.cm ⁻²) (moyenne) ^b	FF (%) (moyenne) ^b	η (%) (moyenne) ^b
TPA-T-S₁-C₆₀	0,76 (0,77 ± 0,04)	5,00 (4,74 ± 0,23)	31,4 (30,9 ± 0,8)	1,19 (1,13 ± 0,06)
TPA-T-S₁:PC₆₁BM	0,76	3,4	25	0,80

^a 15 mg/mL, CHCl₃, 4000 rpm. ^b Moyenne sur 6 dispositifs et écart-type.

Ainsi, la molécule **TPA-T-S₁-C₆₀** montre un effet photovoltaïque d'une efficacité d'environ 1,19 %, pour une surface de 27 mm². Ce résultat, parmi les meilleurs recensés dans la littérature pour ce type de système moléculaire discret, est très intéressant puisque le pourcent « symbolique » est ainsi dépassé.

Il est intéressant de signaler que le facteur de forme est très faible (31 %), cette valeur est probablement due à un taux de recombinaison élevé et une faible mobilité des charges. Les premières

Chapitre 3 : Dyade push-pull/ C_{60} pour cellules solaires mono-composant

tentatives d'optimisation, en utilisant un additif comme le **DIO** par exemple, n'ont, comme pour les quaterthiophènes, pas conduit à une amélioration des performances (Figure 3.11).

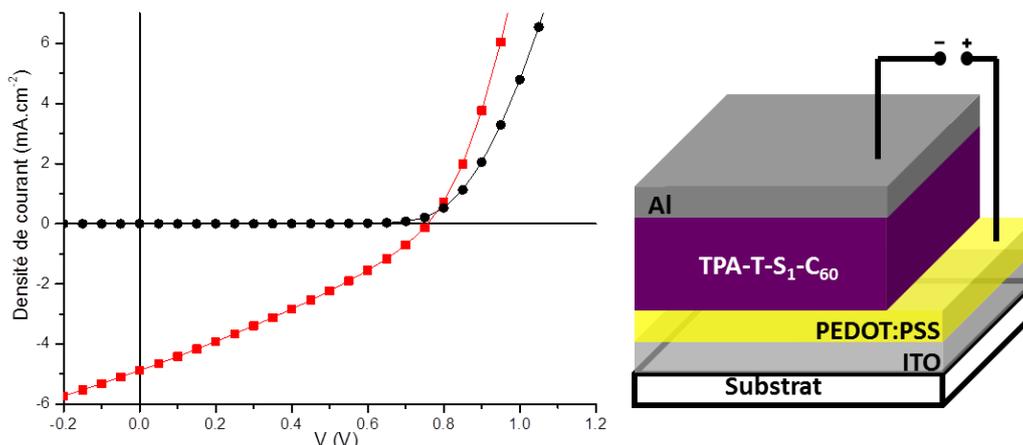


Figure 3.11 : Courbes $J(V)$ sous illumination (en rouge) et à l'obscurité (en noir) du meilleur dispositif utilisant $TPA-T-S_1-C_{60}$.

Pour le mélange équimolaire $TPA-T-S_1/PC_{61}BM$, déposé dans les mêmes conditions, un effet photovoltaïque est observé avec une efficacité d'environ 0,80 %. Bien qu'aucune optimisation de la couche active n'ait été effectuée, comme le montre le très faible facteur de forme (25 %), ce résultat souligne le potentiel de l'approche mono-composant.

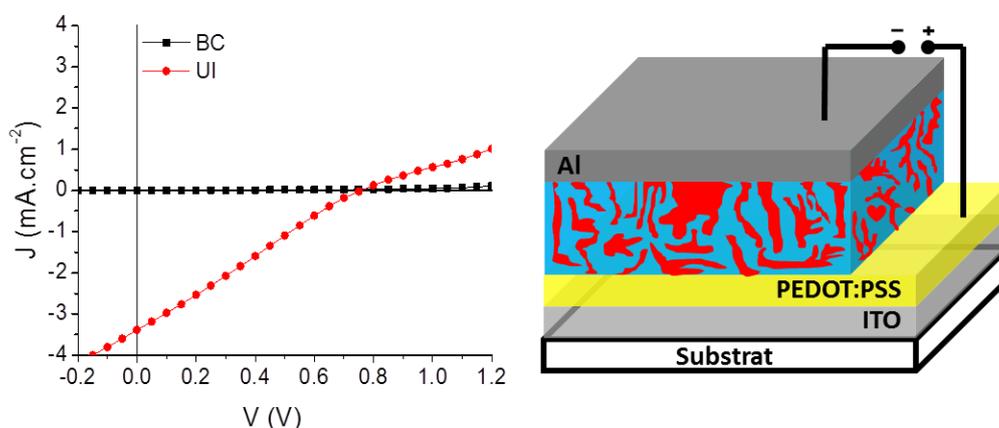


Figure 3.12 : Courbes $J(V)$ sous illumination (en rouge) et au noir (en noir) du meilleur dispositif utilisant le mélange équimolaire $TPA-T-S_1/PC_{61}BM$.

En parallèle, la courbe d'efficacité quantique externe (EQE) a été enregistrée et révèle une contribution intense (63 %) à 340 nm environ, correspondant à la contribution du bloc accepteur fullerène. Une seconde bande intense (35 %), centrée autour de 500 nm, est attribuée à la participation du cœur donneur push-pull. Ces observations sont en accord avec le spectre d'absorption du film mince. On peut toutefois remarquer que le bloc accepteur participe de manière plus importante au photocourant (Figure 3.13).

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

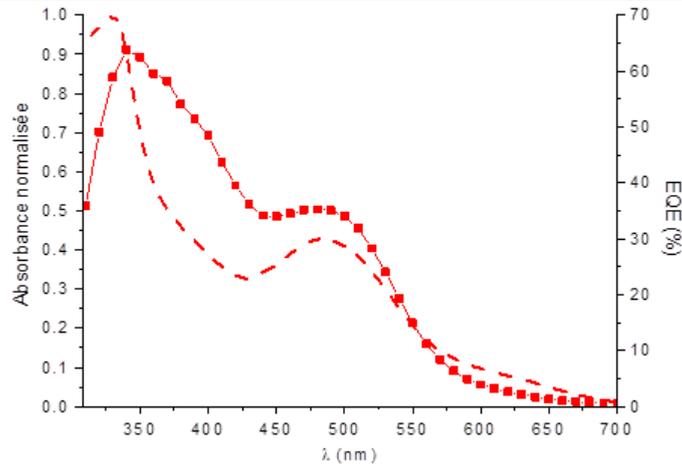


Figure 3.13 : Spectre d'efficacité quantique externe sous irradiation monochromatique (trait plein + symbole) du dispositif et spectre d'absorption UV-visible d'un film de TPA-T-S₁-C₆₀ (tiret).

L'intégration de la surface du spectre EQE donne une valeur de densité de courant $J = 5,03 \text{ mA.cm}^{-2}$, en accord avec la valeur de J_{sc} de $4,89 \text{ mA.cm}^{-2}$, mesurée sur la courbe $J(V)$ du dispositif mono-composant sous lumière blanche.

G. Morphologie de la couche active et mobilités des charges.

La morphologie de la couche active a tout d'abord été sondée par microscopie à force atomique (AFM). L'analyse révèle des couches actives très peu rugueuses ($RMS = 0,7 \text{ nm}$) et une surface très homogène. En parallèle, des clichés de microscopie en transmission électronique (TEM) ont été réalisés. Ceux-ci révèlent une très grande homogénéité de la couche active et des domaines de tailles très faibles ($< 10 \text{ nm}$), difficilement distinguables (Figure 3.14).

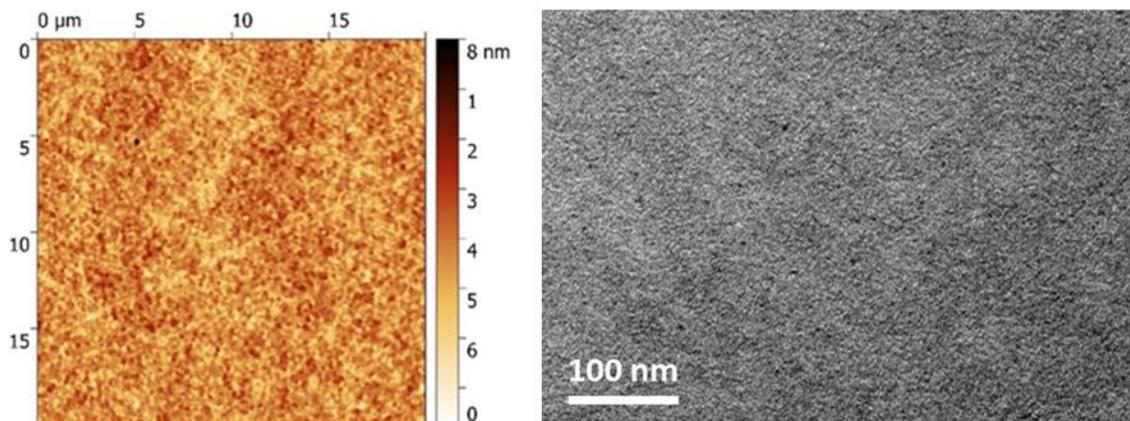


Figure 3.14 : Clichés AFM (à gauche) et TEM (à droite) d'un film de TPA-T-S₁-C₆₀.

Les valeurs de mobilités des trous (μ_h) et des électrons (μ_e) au sein de films minces de TPA-T-S₁-C₆₀, ont été estimées en utilisant la méthode du courant limitée par la charge d'espace (Space Charge Limited Current, SCLC), en appliquant l'équation de Mott-Gurney (cf Partie expérimentale) (Figure 3.15).

Chapitre 3 : Dyade push-pull/ C_{60} pour cellules solaires mono-composant

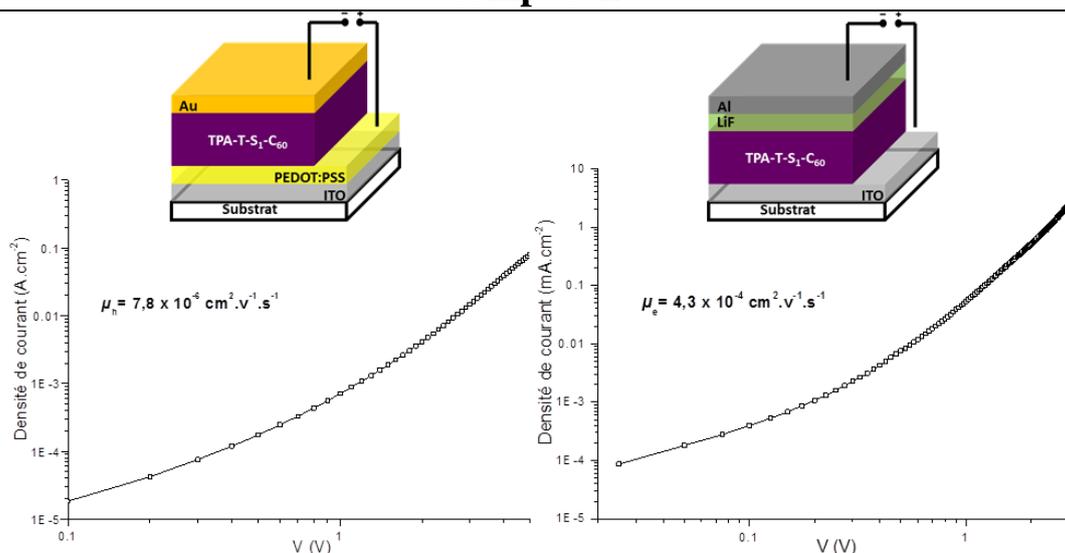


Figure 3.15 : Mesures de mobilités des porteurs de charge de $\text{TPA-T-S}_1\text{-C}_{60}$.

Ces mesures confirment que le matériau possède bien un caractère ambipolaire, nécessaire pour transporter les électrons et les trous. Cependant, si la mobilité électronique de $\text{TPA-T-S}_1\text{-C}_{60}$ est cinq fois inférieure à celle du PC_{61}BM ($2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $4,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),¹⁶ on constate qu'elle est pratiquement de deux ordres de grandeur supérieure à celle des trous ($7,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ce qui révèle un déséquilibre important dans le transport des charges au sein du matériau. Ce résultat peut expliquer, en partie, la faible valeur du facteur de forme observée sur les courbes J vs V des dispositifs suggérant également un manque d'organisation moléculaire au sein des films correspondants.

H. Etudes photo-physiques.

Afin de mieux comprendre les performances photovoltaïques des cellules mono-composant à base de $\text{TPA-T-S}_1\text{-C}_{60}$ et les processus qui limitent leur efficacité, les propriétés photo-physiques de la dyade ont été analysées par spectroscopie d'absorption transitoire en solution et à l'état solide. Ces analyses ont été complétées par des études réalisées sur le PC_{61}BM ainsi que sur le composé push-pull de référence TPA-T-MCA , disponible au laboratoire et possédant un groupe méthyl cyanoacrylate. Ces mesures ont été réalisées par le Dr. Julien Gorenflot dans l'équipe du Pr. Frederic Laquai à KAUST (King Abdullah University of Science and Technology) en Arabie Saoudite.

¹⁶ Mihaiilechi, V. D.; van Duren, J. K. J.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Kroon, J. M.; Rispen, M. T.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M. *Adv Funct Mater* **2003**, *13*, 43.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/ C_{60} pour cellules solaires mono-composant

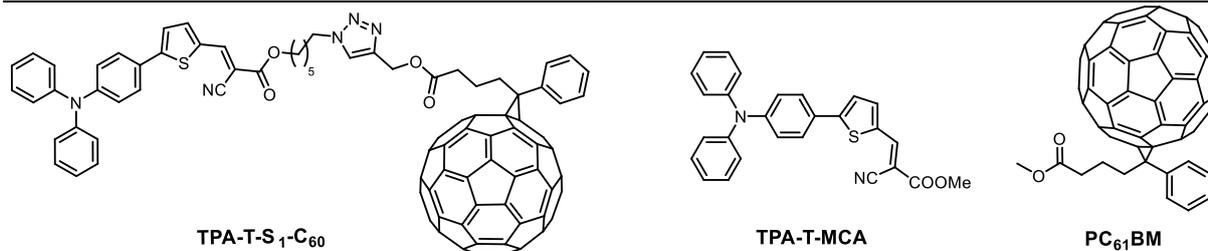


Figure 3.16 : Molécules étudiées par spectroscopie d'absorption transitoire.

La spectroscopie d'absorption transitoire est une technique d'analyse résolue dans le temps qui utilise le principe « *Pump-Probe* ». Cette méthode est une technique stroboscopique qui utilise deux impulsions laser de courte durée, synchronisée entre elles. La première impulsion (« *pump* ») irradie l'échantillon et induit ainsi un processus transitoire qui modifie ses propriétés optiques. La seconde impulsion laser (« *probe* ») traverse le matériau excité avec un délai Δt très court (par rapport au « *pump* ») afin d'analyser l'effet de l'irradiation à l'instant $t_0 + \Delta t$. Cette technique permet ainsi d'enregistrer les caractéristiques d'absorption de molécules/polymères (en solution ou à l'état solide) à l'état excité, et l'évolution transitoire de ces espèces.

Suivant la fréquence du laser sonde utilisée, cette technique d'analyse permet de caractériser les différentes étapes élémentaires de génération du photo-courant : la formation d'exciton (échelle de la femto seconde), le transfert de charge ultra-rapide ou la diffusion des excitons vers l'interface donneur:accepteur, la séparation de charge en compétition avec la recombinaison géminée (à l'échelle de la nanoseconde) et finalement la recombinaison non-géminée de charges séparées en compétition avec l'extraction des charges (échelle de la nanoseconde à plusieurs microsecondes). Au final, la spectroscopie d'absorption transitoire permet d'analyser les états excités et chargés impliqués dans le processus de génération de charges dont les temps de vie varient de la sub-picoseconde à quelques nanosecondes.

La Figure 3.17 présente les spectres d'absorption transitoire de **TPA-T-MCA** et **TPA-T-S₁-C₆₀** enregistrés dans le chloroforme (a et b, respectivement) ainsi qu'à l'état de films minces (c).

Chapitre 3 : Dyade push-pull/ C_{60} pour cellules solaires mono-composant

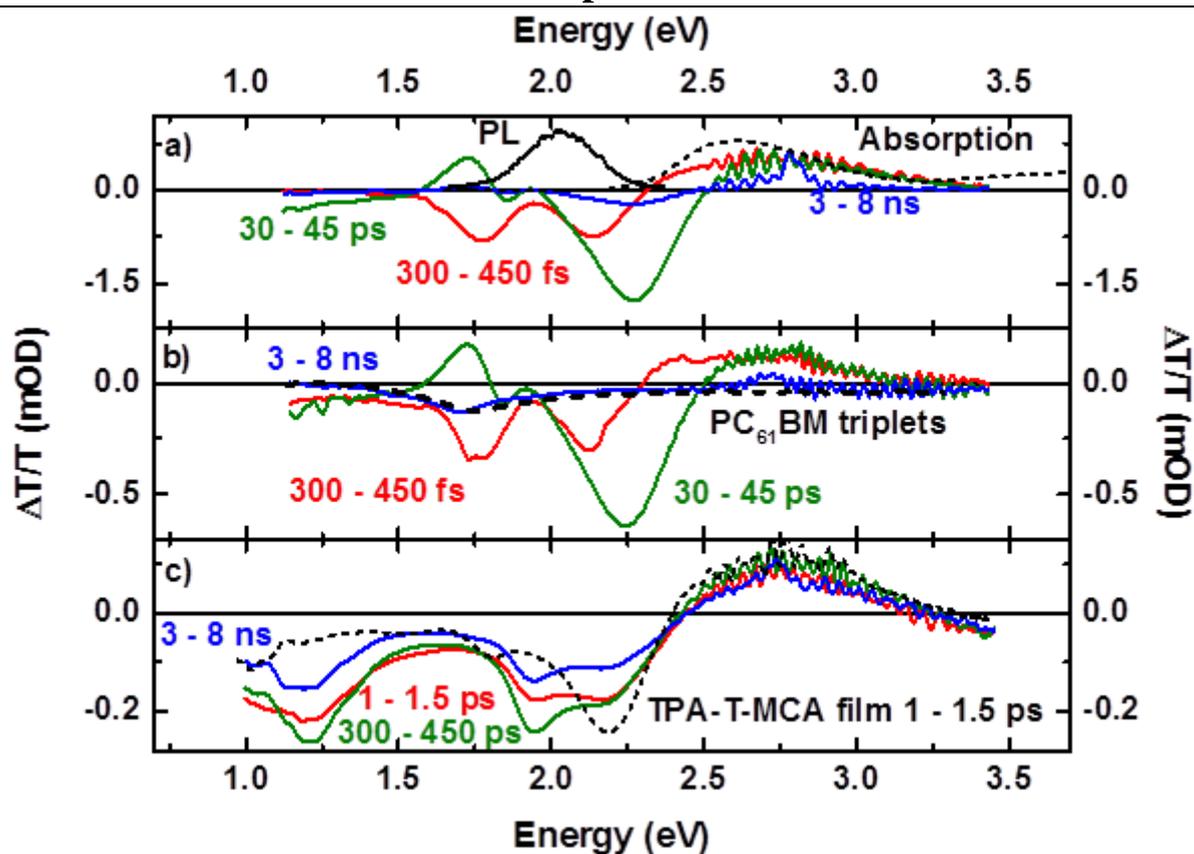


Figure 3.17 : Spectres d'absorption transitoire de : a) **TPA-T-MCA** à 0,1 mM dans le chloroforme ($\lambda_{exc} = 475$ nm, $11 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ par coup) avec la photoluminescence transitoire (*t*-PL, intégrée de 0 à 8 ns), et le spectre d'absorption UV-Visible ; b) la dyade **TPA-T-S₁-C₆₀** à 0,1 mM dans le chloroforme ($\lambda_{exc} = 480$ nm, $3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ par coup) avec la signature spectrale de l'état triplet du **PC₆₁BM** mesuré à partir d'une solution à 0,1 mM dans le chlorobenzène ; c) un film mince de **TPA-T-S₁-C₆₀** ($\lambda_{exc} = 480$ nm, $3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ par coup) et un film mince de **TPA-T-MCA** à titre comparatif.

Les spectres d'absorption transitoire (AT) en solution (Figure 3.17: a et b) montrent un couplage électronique faible entre le bloc push-pull et l'unité fullerène au sein de la dyade **TPA-T-S₁-C₆₀**. En effet, les spectres AT du composé push-pull **TPA-T-MCA** et de **TPA-T-S₁-C₆₀** jusqu'à l'échelle de la centaine de picosecondes sont presque identiques. Cette observation montre que le spectre AT de **TPA-T-S₁-C₆₀** en solution (Figure 3.17b) correspond essentiellement à la signature des excitons singulets du bloc push-pull. Ainsi, ces excitons sont caractérisés par la disparition (*Photobleaching*) de la bande d'absorption présente dans le spectre UV-vis de **TPA-T-MCA**, ce qui se traduit par l'apparition d'une bande positive située entre 2,3 et 3 eV (413 – 540 nm) sur les figures a et b. De plus une large bande photo-induite apparaît autour de 1,7 eV dans le cas de **TPA-T-S₁-C₆₀** et ressemble de très près à la signature de l'état triplet du **PC₆₁BM** en solution (Figure 3.17b).¹⁷ Cette signature est donc attribuable à des excitons triplets localisés sur le bloc fullerène de la dyade. Par conséquent, ces résultats obtenus en solution montrent qu'il n'y a pas de transfert d'électron du bloc push-pull vers le fullerène au sein de la dyade lorsque celle-ci est en solution. L'atténuation de la

¹⁷ Chow, P. C. Y.; Albert-Seifried, S.; Gélinas, S.; Friend, R. H. *Adv Mater* **2014**, *26*, 4851.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

fluorescence du bloc push-pull observée au sein de la dyade (voir paragraphe II) C.) résulterait d'un transfert d'énergie du bloc push-pull vers le fullerène pour peupler l'état triplet de ce dernier.

D'autre part, il apparaît que le spectre **AT** de **TPA-T-MCA** à l'état solide est voisin de celui observé en solution (Figure 3.17c). En revanche lorsqu'on étudie la dyade **TPA-T-S₁-C₆₀** à l'état de films, les spectres **AT** montrent une signature optique ainsi que des cinétiques bien différentes (Figure 3.17c). A l'état solide, le spectre de **TPA-T-S₁-C₆₀** présente une bande large positive entre 2.4 et 3 eV, correspondant à la disparition de la bande d'absorption de la molécule à l'état fondamental (*photobleaching*), tandis que la région d'absorption photo-induite est dominée par deux bandes d'absorption photo-induite de 1 à 1,45 eV et de 1,8 à 2,4 eV. Leur position est identique à celles observées après électro-oxydation de la dyade (oxydation du bloc donneur push-pull en radical cation) étudiée en solution par spectroélectrochimie (Figure 3.10). Ainsi, ce résultat montre l'existence d'un transfert d'électron photo-induit ultra-rapide (< 100 fs) du bloc push-pull vers l'unité fullerène au sein de la dyade **TPA-T-S₁-C₆₀** à l'état solide.

Pour résumer, trois observations principales peuvent être déduites de l'analyse par **AT** :

- Le couplage électronique entre les deux blocs **Accepteur** et **Donneur** de la dyade est très faible voir négligeable en solution.

- L'atténuation de la fluorescence en solution n'est pas due à un transfert électronique intramoléculaire, mais à la formation d'un état triplet stable au niveau du motif dérivé du **PC₆₁BM**.

- Un transfert d'électron ultra-rapide (< 100 fs) a par contre bien lieu du bloc **Donneur** vers le bloc **Accepteur** au sein des films de dyades.

Des analyses préliminaires non-détaillées ici (*Time Delayed Collection field experiments*) ont été effectuées sur la dyade pour mesurer le temps de vie des espèces à charges séparées. En particulier, la constante de temps du processus électronique de recombinaison géminée (*electron back-transfer*) a été estimée à 2,5 ns. De plus la recombinaison des charges séparées s'effectue selon un processus de recombinaison géminée à 66 % et donc de recombinaison non-géminée à 33 %. Ce dernier pourcentage montre que des charges peuvent se déplacer au sein de domaines de donneur ou d'accepteur de la couche active, ce qui peut conduire à l'extraction de charges aux électrodes.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

III). Conclusion :

En mettant à profit la méthodologie de synthèse développée au cours du chapitre précédent et l'expérience de l'équipe SCL pour la réalisation de donneurs accessibles, un assemblage moléculaire à bloc push-pull donneur a pu être isolé de manière très efficace puisque le rendement global de synthèse est de 59 %.

Le système obtenu est bien soluble et les caractérisations par spectroscopie d'absorption et d'émission et par voltampérométrie cyclique confirment la structure du composé ciblé. Des études de spectroélectrochimie ont même pu être réalisées et permettent d'obtenir la signature optique des espèces oxydées ou réduites, informations en accord avec les résultats de mesures photo-physiques.

La caractérisation **PV** met en évidence des résultats très intéressants puisqu'un rendement de photo-conversion supérieur au pourcent a été mesuré, malgré un facteur de forme toujours très faible de l'ordre de 30 %. Le potentiel de l'approche mono-composant a pu être souligné par la réalisation de cellules BHJ équimolaire **TPA-T-S1/PC₆₁BM** qui, dans les mêmes conditions, sont moins efficaces.

Les clichés **AFM** et **TEM** révèlent une couche active de morphologie très homogène, sans organisation particulière. Les mesures des mobilités des charges confirment le caractère ambipolaire de notre matériau, tout en révélant un déséquilibre important dans le transport des charges au sein du matériau, probablement dû à un manque de structuration au sein de la couche active.

Enfin, afin de mieux comprendre les performances photovoltaïques de notre matériau, des études photo-physiques ont été réalisées. Ainsi, bien que notre assemblage permette, à l'état solide, un transfert électronique photo-induit ultra-rapide du bloc donneur au motif accepteur, le cheminement inverse se produit de façon trop prononcée puisque qu'un taux de recombinaison géminée très élevé de 66 % a pu être estimé. Ce fort taux souligne le manque de structuration moléculaire de la couche photo-active.

Au vu des résultats obtenus, et du fait de la grande flexibilité synthétique de nos assemblages, nous pouvons envisager plusieurs modifications structurales pour optimiser notre système. Ainsi, le chapitre suivant présentera quelques approches d'ingénierie moléculaire mises en œuvre pour l'amélioration de notre matériau unique.

Chapitre 3 : Dyade push-pull/C₆₀ pour cellules solaires mono-composant

Références bibliographiques :

- [1] (a) Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Adv Mater* **2014**, *26*, 3821. (b) Malyskyi, V.; Simon, J.-J.; Patrone, L.; Raimundo, J.-M. *RSC Adv* **2015**, *5*, 354.
- [2] Leliege, A.; Regent, C.-H. L.; Allain, M.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Chem Commun* **2012**, *48*, 8907.
- [3] (a) Chen, Y.-H.; Lin, L.-Y.; Lu, C.-W.; Lin, F.; Huang, Z.-Y.; Lin, H.-W.; Wang, P.-H.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T.; Wen, J.; Miller, D. J.; Darling, S. B. *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 13616. (b) Zou, Y.; Holst, J.; Zhang, Y.; Holmes, R. J. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 12397.
- [4] Arjona-Esteban, A.; Krumrain, J.; Liess, A.; Stolte, M.; Huang, L.; Schmidt, D.; Stepanenko, V.; Gsänger, M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Würthner, F. *J Am Chem Soc* **2015**, *137*, 13524.
- [5] Choi, J. W.; Kim, C.-H.; Pison, J.; Oyedele, A.; Tondelier, D.; Leliege, A.; Kirchner, E.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Geffroy, B. *RSC Adv* **2014**, *4*, 5236.
- [6] Jeux, V.; Segut, O.; Demeter, D.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Roncali, J. *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 697.
- [7] Jiang, Y.; Cabanetos, C.; Allain, M.; Liu, P.; Roncali, J. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 5145.
- [8] Mohamed, S.; Demeter, D.; Laffitte, J.-A.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Sci Rep* **2015**, *5*, 9031.
- [9] Jeux, V.; Demeter, D.; Leriche, P.; Roncali, J. *RSC Adv* **2013**, *3*, 5811.
- [10] Baert, F.; Cabanetos, C.; Allain, M.; Silvestre, V.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Org Lett* **2016**, *18*, 1582.
- [11] Grolleau, J.; Gohier, F.; Allain, M.; Legoupy, S.; Cabanetos, C.; Frère, P. *Org Electron* **2017**, *42*, 322.
- [12] Brouwer Albert, M. In *Pure Appl Chem* **2011**, *83*, 2213.
- [13] Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv Mater* **2011**, *23*, 2367.
- [14] Guldi, D. M.; Prato, M. *Acc Chem Res* **2000**, *33*, 695.
- [15] Marcos Ramos, A.; Rispens, M. T.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J. *Synth Met* **2001**, *119*, 171.
- [16] Mihailetschi, V. D.; van Duren, J. K. J.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Kroon, J. M.; Rispens, M. T.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M. *Adv Funct Mater* **2003**, *13*, 43.
- [17] Chow, P. C. Y.; Albert-Seifried, S.; Gélinas, S.; Friend, R. H. *Adv Mater* **2014**, *26*, 4851.

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

I). Introduction :

Ce chapitre portera sur l'impact de différentes modifications structurales réalisées à partir du composé de base **TPA-T-S₁-C₆₀**, sur les propriétés physico-chimiques et sur les performances **PV** des dyades correspondantes (Figure 4.1).

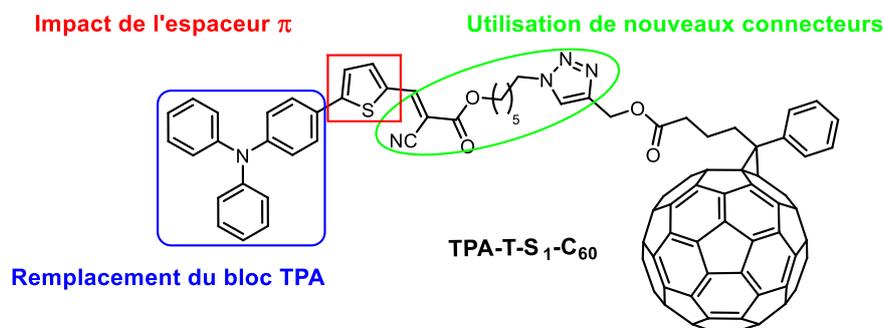


Figure 4.1 : Aperçu des différentes modifications structurales développées au cours de ce chapitre.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la modification de l'espaceur π -conjugué au sein du bloc donneur push-pull. Une première approche a consisté à faire varier la nature du chalcogène au sein de la dyade. Cet objectif fait suite à des travaux préliminaires réalisés au cours de cette thèse portant sur la synthèse d'analogues du donneur **TPA-T-DCV** où le cycle thiophène a été remplacé par un hétérocycle furane ou sélénohène. La synthèse de ces deux analogues est décrite ci-dessous (Figure 4.2).¹

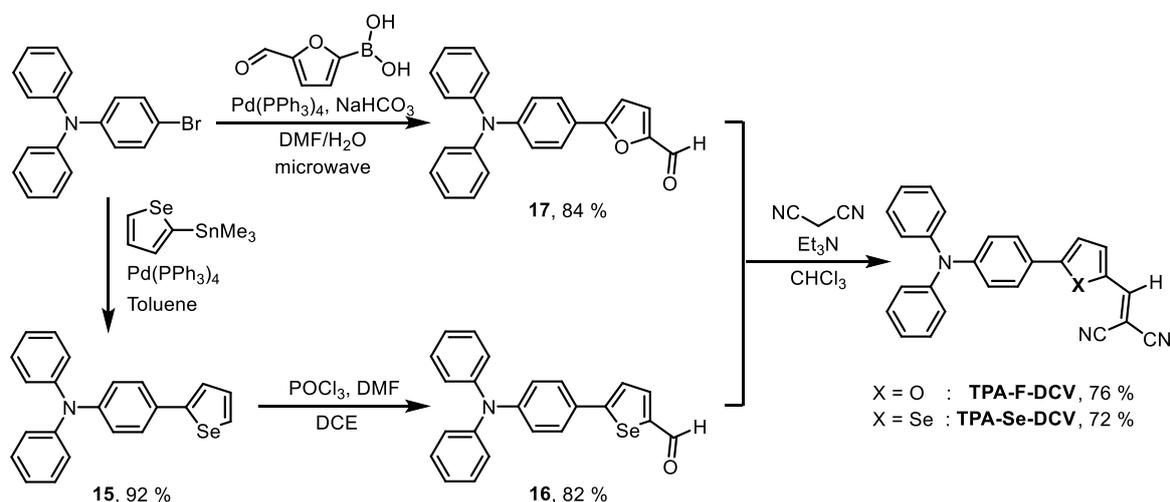


Figure 4.2 : Synthèse des molécules push-pull **TPA-F-DCV** et **TPA-Se-DCV**

Cette étude a montré que le passage d'un espaceur furane (**TPA-F-DCV**) à un espaceur thiophène (**TPA-T-DCV**) puis sélénohène (**TPA-Se-DCV**) mène à une diminution progressive du gap optique du matériau ($\lambda_{\max} = 499$ nm (O), 505 nm (S) et 520 nm (Se)), et à une augmentation de la

¹ Labrunie, A.; Jiang, Y.; Baert, F.; Leliege, A.; Roncali, J.; Cabanetos, C.; Blanchard, P. *RSC Adv* **2015**, *5*, 102550.

mobilité des trous ($\mu_h = 8,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (O), $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (S) et $1,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (Se)) et par conséquent du rendement de photo-conversion (Figure 4.3).

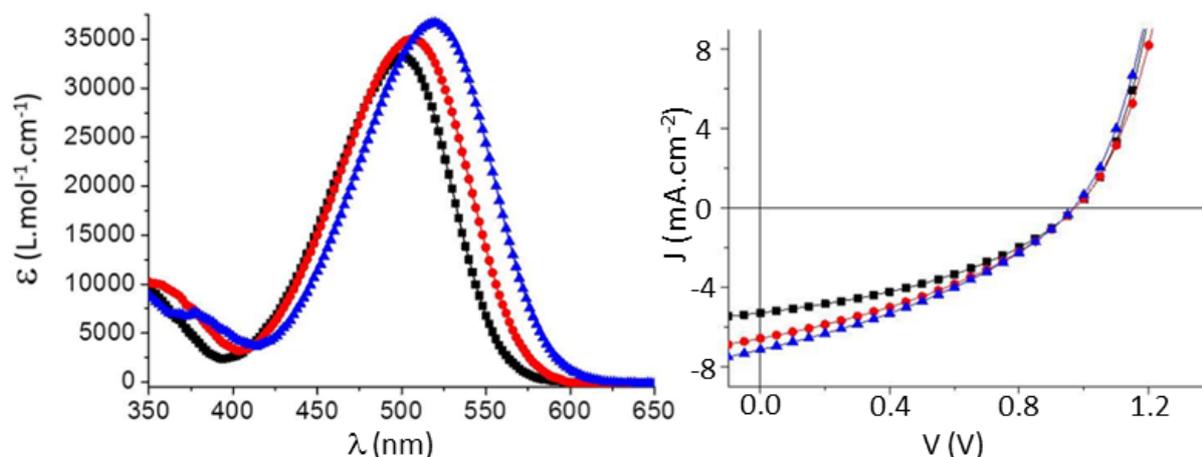


Figure 4.3 : Spectres d'absorption en solution (à gauche) et courbes $J(V)$ (à droite), de TPA-F-DCV (noir), TPA-T-DCV (rouge) et TPA-Se-DCV (bleu).

Ainsi, les dispositifs photovoltaïques de type BHJ ont été réalisés à l'air par voie « humide » avec ces dérivés push-pull donneurs d'électron et du PC₆₁BM comme accepteur. Une efficacité de 3,33 % a été obtenue avec le dérivé sélénohène TPA-Se-DCV tandis que les dérivés furane (TPA-F-DCV) et thiophène (TPA-T-DCV), mènent à des efficacités de conversion de 2,50 % et 3,0 %, respectivement (Figure 4.4).

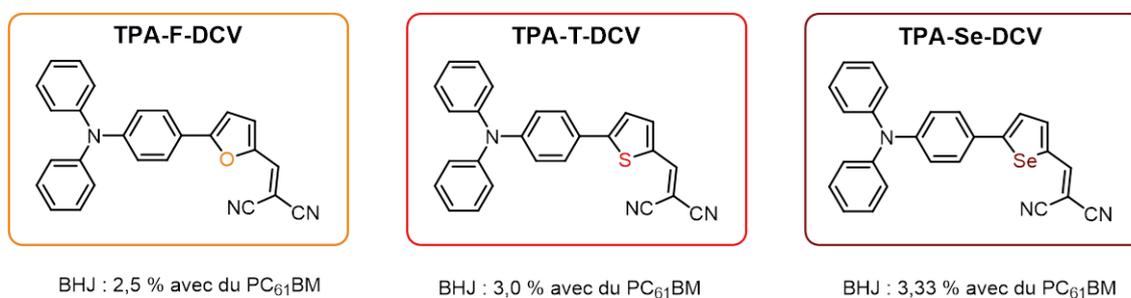


Figure 4.4 : Impact de la nature du connecteur π .

Ces nouveaux systèmes push-pull à base de furane et de sélénohène ont ensuite été exploités pour la synthèse des dyades correspondantes.

II). Impact de l'espaceur π du bloc push-pull :

Compte-tenu des résultats présentés dans le paragraphe précédent,¹ nous avons d'abord fait varier la nature de l'espaceur π du bloc push-pull de la dyade de référence TPA-T-S₁-C₆₀ en substituant le cycle thiophène par du furane ou du sélénophène (Figure 4.5).

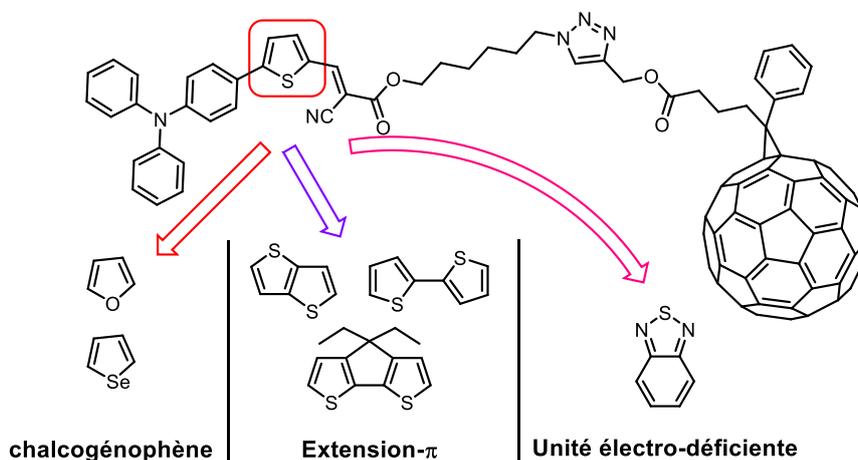


Figure 4.5 : Modifications envisagées sur l'espaceur π .

Puis, dans un second temps, l'espaceur π du bloc push-pull D- π -A sera étendu, le but étant ici d'optimiser l'absorption du spectre solaire et également de faciliter le transfert de charge au sein du bloc push-pull pour ensuite favoriser un transfert d'électron vers l'unité fullerène. Pour ce faire, trois espaceurs π -conjugués, progressivement plus étendus, ont été choisis : le thiéno[3,2-*b*]thiophène, le 2,2'-bithiophène et enfin le 4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiophène.

Finalement, l'impact d'un connecteur π électro-déficient tel que le benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole sera évalué, puisque les molécules push-pull de type D-A-A' ont déjà démontré un intérêt certain pour l'OPV.²

A. Synthèse.

1. Nature du chalcogénophène :

Les dérivés aldéhyde intermédiaires **16** et **17** déjà décrits, ne verront pas leur synthèse détaillée ici (voir partie expérimentale).

Comme pour leur analogue soufré, les molécules TPA-Se-S₁-C₆₀ et TPA-F-S₁-C₆₀ sont obtenues à partir des aldéhydes correspondants après une condensation de Knoevenagel en présence

² (a) Chen, Y.-H.; Lin, L.-Y.; Lu, C.-W.; Lin, F.; Huang, Z.-Y.; Lin, H.-W.; Wang, P.-H.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T.; Wen, J.; Miller, D. J.; Darling, S. B. *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 13616. (b) Zou, Y.; Holst, J.; Zhang, Y.; Holmes, R. J. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 12397.

du composé **S₁** suivie d'une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire avec des rendements globaux respectivement de 57 % et 60 % (Figure 4.6).

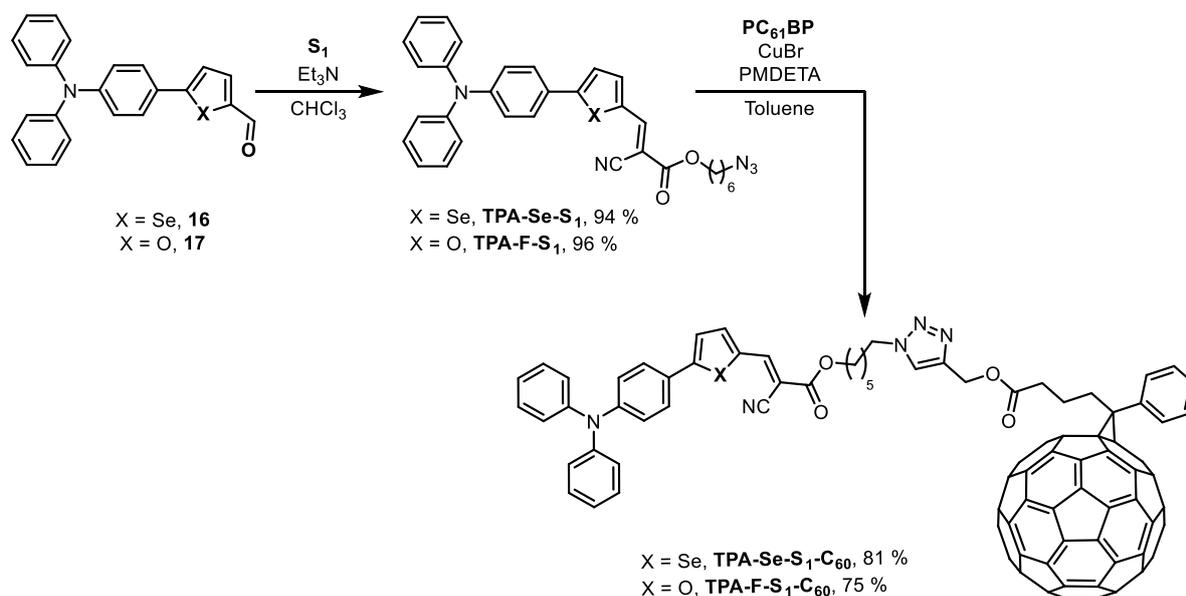


Figure 4.6: Synthèse de **TPA-F-S₁-C₆₀** et **TPA-Se-S₁-C₆₀**.

Ces nouvelles dyades se caractérisent par une bonne solubilité dans le dichlorométhane et se purifient aisément, tout comme le système de référence à espaceur thiophène.

2. Extension de l'espaceur π et insertion d'un motif *A*' électro-déficient :

Notre stratégie de synthèse convergente repose sur l'obtention d'espacesurs π conjugués fonctionnalisés aux extrémités par une fonction aldéhyde et un atome de brome. Ceux-ci seront ensuite engagés dans un couplage de Suzuki-Miyaura activé par micro-ondes avec l'acide boronique de la triphénylamine.

Ainsi, les briques de base 4,4-diéthyl cyclopentadithiophène **CPDT**, thiénothiophène **TT** et bithiophène **T-T**, disponibles au laboratoire ou facilement synthétisables, ont tout d'abord été engagées dans une formylation de Vilsmeier-Haack afin de mener aux intermédiaires mono-aldéhydes correspondants (**18**, **21**, **24**). Par la suite, une bromation avec le *N*-bromosuccinimide a permis d'obtenir les blocs bromo-aldéhyde **19**, **22** et **25** (Figure 4.7).

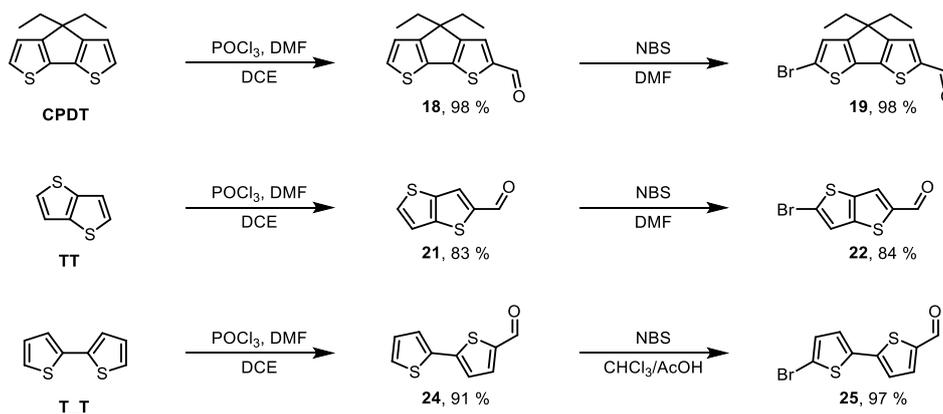


Figure 4.7 : Synthèse des blocs bromo-aldéhyde dérivés de **CPDT**, **TT** et **T-T**.

L'espaceur dérivé de benzothiadiazole **BZT** est quant à lui obtenu en quatre étapes à partir du 2,3-diaminotoluène selon une suite de réactions déjà décrites.³ Par l'action de chlorure de thionyle sur la diamine aromatique, le cycle benzothiadiazole **27** a d'abord été formé. Cet intermédiaire va pouvoir ensuite réagir avec du Br₂ et conduire au dérivé bromé **28**. Ce dernier, sous l'action de *N*-bromosuccinimide en présence de peroxyde de benzoyle, a été bromé sur la position méthyle selon un mécanisme radicalaire et a conduit au composé **29**. Enfin, l'aldéhyde **30** a été obtenu *via* une oxydation du groupement bromométhyle par le periodate de sodium (Figure 4.8).

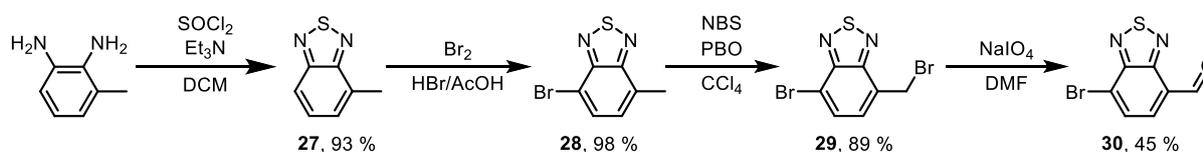


Figure 4.8 : Synthèse du bloc intermédiaire **BZT**.

Une fois les intermédiaires bromo-aldéhyde synthétisés, ceux-ci ont ensuite été engagés dans un couplage de Suzuki-Miyaura activé par micro-ondes afin de conduire aux blocs donneurs aldéhyde désirés avec de bons rendements (Figure 4.9).

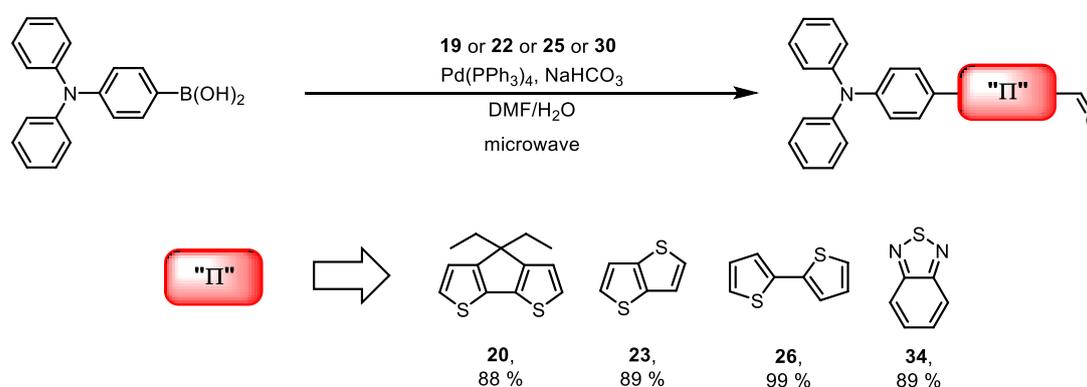


Figure 4.9 : Synthèse des blocs aldéhyde π -étendus.

³ Lin, L.-Y.; Chen, Y.-H.; Huang, Z.-Y.; Lin, H.-W.; Chou, S.-H.; Lin, F.; Chen, C.-W.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T. *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 15822.

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

Selon notre méthodologie de synthèse habituelle, les dérivés aldéhyde précédents **20**, **23**, **26**, **33** et **34** sont engagés dans une condensation de Knoevenagel avec le bloc connecteur **S₁** pour conduire aux intermédiaires azoture correspondants. Les molécules cibles sont finalement obtenues par chimie « click » (CuAAC) (Figure 4.10). Compte-tenu de leur bonne solubilité, les assemblages moléculaires ciblés ont été purifiés sans difficulté sauf dans le cas du dérivé **BZT** du fait de la présence d'un sous-produit à éliminer. Les rendements des deux étapes sont rassemblés dans le Tableau 4.1.

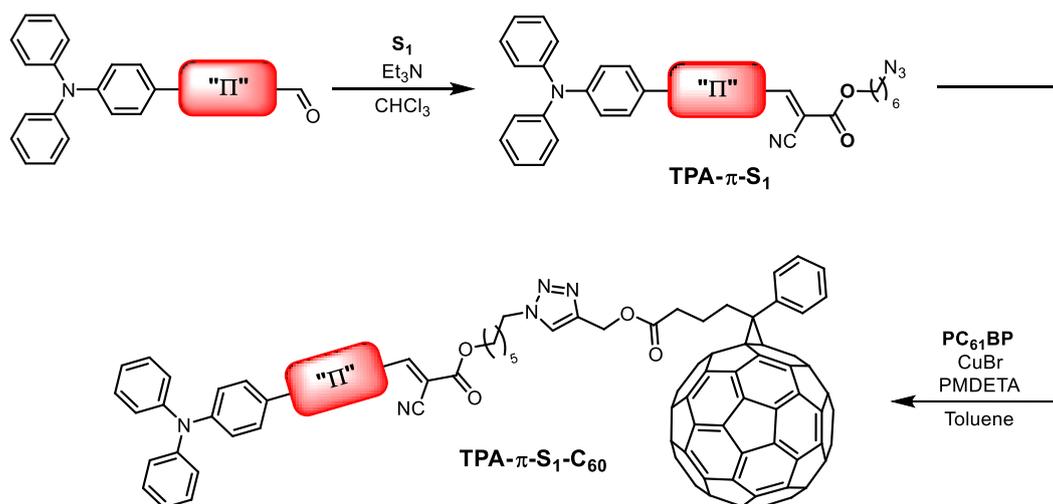


Figure 4.10 : Synthèse des assemblages à espaceurs π étendus.

Tableau 4.1 : Rendements de synthèse.

« π », R = H	Espaceur π	TPA- π -S ₁	TPA- π -S ₁ -C ₆₀
	Thiénothiophène « TT »	91 %	83 % (47%)*
	Bithiophène « T-T »	96 %	75 % (63 %)*
	Cyclopentadithiophène « CPDT »	95 %	91 % (26 %)*
	Benzothiadiazole « BZT »	83 %	46 % (12 %)*

*Rendement global entre parenthèses.

Les rendements globaux sont très disparates. Pour **TPA-TT-S₁-C₆₀** et **TPA-T-T-S₁-C₆₀** ils sont respectivement de 47 % et 63 % ce qui est acceptable au vu du nombre d'étapes et de la complexité des édifices finaux. Pour **TPA-CPDT-S₁-C₆₀**, le rendement global est affecté par les trois

étapes supplémentaires et notamment par l'étape de cyclisation (voir Chapitre 2. II) A. 1.). Enfin, dans le cas de TPA-BZT-S₁-C₆₀, le rendement global est limité de façon évidente par les étapes supplémentaires liées à la formation du bloc intermédiaire bromo-aldéhyde **30**, mais aussi curieusement par l'étape de cycloaddition dont le rendement est inférieur à 50 %. Cette baisse de rendement est probablement due à la formation d'un sous-produit non identifié à ce jour.

B. Caractérisations optiques.

1. Nature du chalcogénophène :

Les propriétés optiques des intermédiaires push-pull TPA-F-S₁ et TPA-Se-S₁ ont été caractérisées en solution dans le dichlorométhane par spectroscopie UV-visible et de fluorescence. Les caractéristiques du dérivé thiophène sont également reportées à titre comparatif.

Ainsi, une large bande d'absorption intense entre 400 et 550 nm, correspondant au transfert de charge interne, est observée pour chacun des intermédiaires. Contrairement aux cas des analogues à base de dicyanovinyl, la substitution de l'unité thiophène par une unité furane impacte peu les propriétés d'absorption puisqu'un décalage hypsochrome de la bande de transfert de charge de seulement 2 nm est constaté. En revanche, dans le cas du dérivé sélénophène, un décalage bathochrome significatif de 6 nm est observé. Ce décalage vers le rouge progressif de la bande de transfert de charge, lors du passage du furane au thiophène puis au sélénophène, est indicatif d'une légère diminution du gap HOMO-LUMO lors du changement de l'hétéroatome du chalcogénophène (Figure 4.11), observation en accord avec les travaux précédents.¹

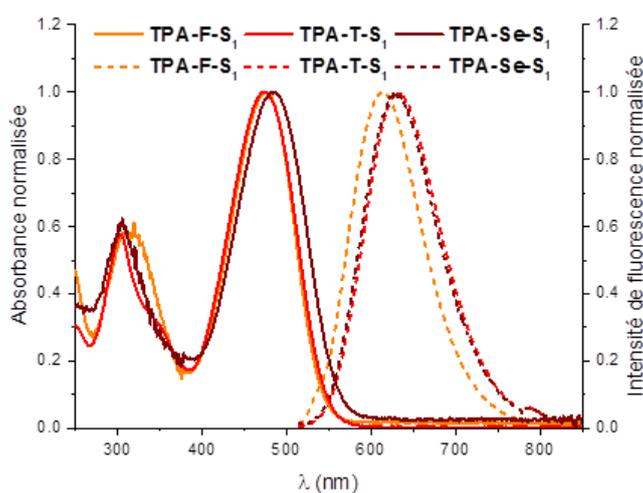


Figure 4.11 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) des intermédiaires azido dans CH₂Cl₂ ($\lambda_{exc} = 500$ nm)

Les spectres d'émission des trois intermédiaires révèlent la présence de larges bandes de 550 à 750 nm centrées autour de 615 nm (pour TPA-F-S₁) et 630 nm (pour TPA-T-S₁ et TPA-Se-S₁) associées à des rendements quantiques de fluorescence d'environ 20 % (Figure 4.11).

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

Le Tableau 4.2 récapitule les maxima d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaire, les rendements quantiques de fluorescence et les déplacements de Stokes.

Tableau 4.2 : Propriétés optiques de TPA-F-S₁, TPA-T-S₁ et TPA-Se-S₁ en solution dans CH₂Cl₂.

Composé	λ_{\max} (nm)	$\epsilon/1000$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	Φ_f^a (%)	Stokes (cm ⁻¹)
TPA-F-S ₁	315 ; 476	19,9 ; 33,2	615	20	4748
TPA-T-S ₁	305 ; 478	20,1 ; 33,9	630	18	5047
TPA-Se-S ₁	305 ; 484	20,3 ; 34,9	630	21	4788

^a $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, Standard : Rhodamine B dans l'éthanol ($\Phi_f = 0,50$).⁴

Comme précédemment, les spectres UV-Visible des molécules cibles TPA-F-S₁-C₆₀ et TPA-Se-S₁-C₆₀ correspondent à la superposition des signatures caractéristiques des motifs push-pull et du bloc accepteur fullerène, indiquant l'absence d'interaction électronique, en solution, à l'état fondamental entre les blocs (Figure 4.12).

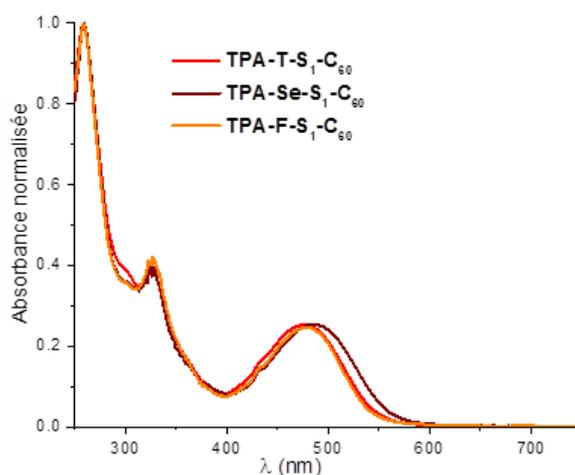


Figure 4.12 : Spectres UV-visible normalisés de TPA-F-S₁-C₆₀, TPA-T-S₁-C₆₀ et TPA-Se-S₁-C₆₀ dans CH₂Cl₂.

La fluorescence des molécules est une nouvelle fois fortement impactée par le greffage d'unités fullerène. Ainsi, l'émission des trois molécules cibles est fortement atténuée et passe d'environ 20 % à moins de 1 % (Tableau 4.3).

⁴ Brouwer Albert, M. In *Pure Appl Chem* **2011**, 83, 2213.

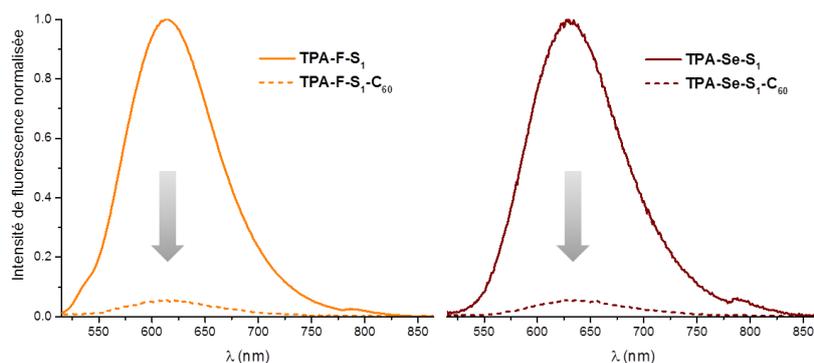


Figure 4.13 : Spectres d'émission, avant et après greffage des motifs fullerènes, dans CH₂Cl₂ ($\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$)

Tableau 4.3 : Propriétés optiques de TPA-F-S₁-C₆₀, TPA-T-S₁-C₆₀ et TPA-Se-S₁-C₆₀ dans CH₂Cl₂.

Composé	λ_{max} (nm)	$\epsilon/1000$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{ém}$ (nm)	Φ_f^a (%)	Stokes (nm)
TPA-F-S ₁ -C ₆₀	260 ; 329 ; 476	125,9 ; 51,7 ; 32,8	615	< 1	4748
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	260 ; 329 ; 478	126,6 ; 48,5 ; 34,3	630	1	5047
TPA-Se-S ₁ -C ₆₀	260 ; 329 ; 486	130,7 ; 51,7 ; 35,6	630	< 1	4788

^a $\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$, Standard : Rhodamine B dans l'éthanol ($\Phi_f = 0,50$).⁴

Les spectres d'absorption des films, déposés par enduction centrifuge, présentent comme escompté, un léger décalage bathochrome, de 10-15 nm environ, des maxima d'absorption des unités push-pull ainsi qu'un élargissement caractéristique des bandes d'absorption par rapport à ceux enregistrés en solution (Figure 4.14).

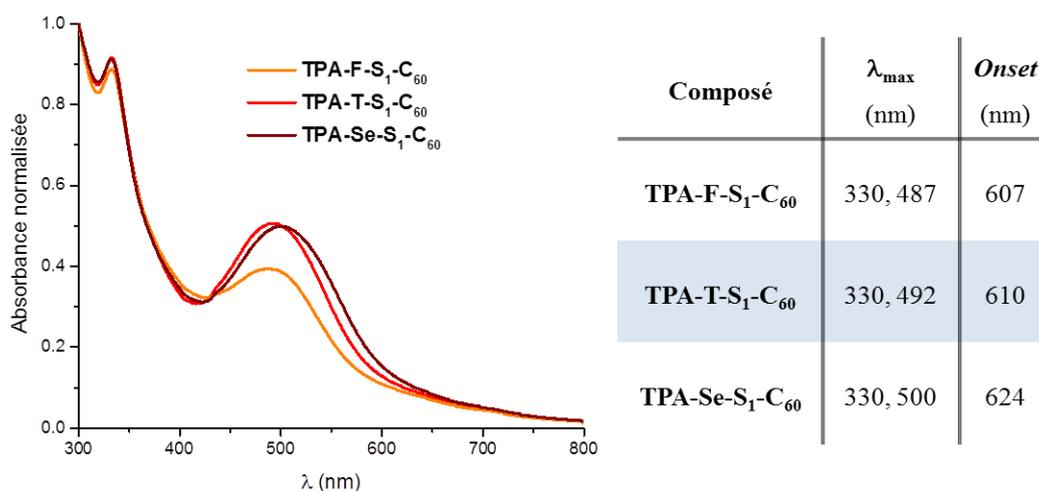


Figure 4.14 : Spectres UV-visible de film de TPA-F-S₁-C₆₀, TPA-T-S₁-C₆₀ et TPA-Se-S₁-C₆₀.

2. Espaces π étendus :

Pour cette série de molécules, les dérivés azido **TPA-TT-S₁**, **TPA-T-T-S₁** et **TPA-CPDT-S₁** montrent une large bande d'absorption intense entre 400 et 550-600 nm, correspondant à une bande de transfert de charge interne (Figure 4.15). Le passage du motif thiophène aux unités π -étendues s'accompagne d'un décalage bathochrome progressif des maxima d'absorption ainsi qu'à une augmentation des coefficients d'extinction molaire. Ainsi, le remplacement de l'espaceur thiophène (**T**, $\lambda_{\text{max}} = 478$ nm) par du thiénothiophène (**TT**, $\lambda_{\text{max}} = 483$ nm) se manifeste par un décalage vers les grandes longueurs d'onde de 5 nm. Pour le motif bithiophène (**T-T**, $\lambda_{\text{max}} = 488$ nm), plus étendu, un décalage supplémentaire de 5 nm également est observé. Enfin, dans le cas de l'espaceur **CPDT**, $\lambda_{\text{max}} = 521$ nm, un écart vers le rouge encore plus important de 43 nm est constaté par rapport au composé de référence **TPA-T-S₁**. En outre, l'espaceur **CPDT** présente un coefficient d'extinction molaire considérablement plus élevé (Tableau 4.4).

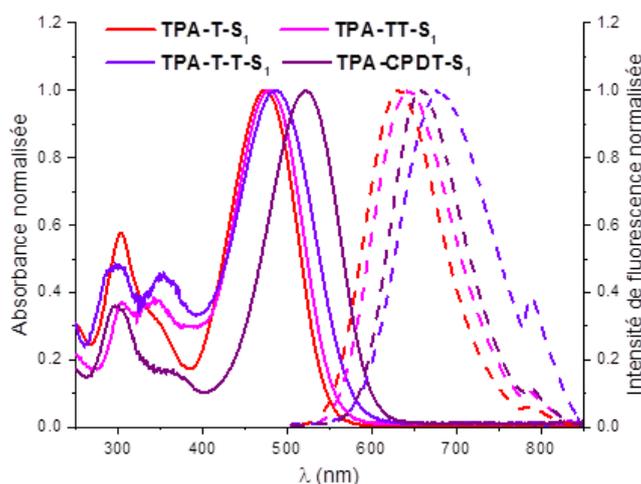


Figure 4.15 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) des intermédiaires azido dans CH_2Cl_2 ($\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm)

Ces observations indiquent que l'extension du système π conduit à une meilleure délocalisation électronique le long du système conjugué, se traduisant par une diminution du gap HOMO-LUMO. De plus, l'utilisation de motifs plus rigides s'accompagne d'une augmentation significative des coefficients d'extinction molaire.

Au niveau des propriétés de fluorescence des composés azido, ces dernières sont également affectées par l'extension de la conjugaison. En effet, le spectre d'émission du composé **TPA-TT-S₁** présente une large bande d'émission centrée à 645 nm, associée à un rendement quantique de fluorescence quasiment doublé par rapport à celui de **TPA-T-S₁** (passage de 18 % à 34%). Un comportement différent est observé pour **TPA-T-T-S₁**, puisque la longueur d'onde maximale d'émission est plus fortement décalée vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda_{\text{ém}} = 676$ nm) et une diminution du rendement quantique est observée par rapport au système de référence. Enfin, pour la

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

molécule **TPA-CPDT-S₁**, le spectre d'émission montre une bande d'émission relativement plus fine, centrée autour de 658 nm, et un rendement quantique de fluorescence de 22 %. De plus, le déplacement de Stokes du composé **TPA-CPDT-S₁** est notablement plus faible que celui des autres dérivés, ce qui peut s'expliquer par sa structure présentant moins de désordre rotationnel.

Les maxima d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaire et les rendements quantiques de fluorescence sont rassemblés dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Propriétés optiques de **TPA-T-S₁**, **TPA-TT-S₁**, **TPA-T-T-S₁** et de **TPA-CPDT-S₁** dans CH₂Cl₂.

Composé	λ_{\max} (nm)	$\epsilon/1000$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	Φ_f^a (%)	Stokes (cm ⁻¹)
TPA-T-S₁	305 ; 478	20,1 ; 33,9	630	18	5047
TPA-TT-S₁	305 ; 345 ; 483	16,1 ; 16,6 ; 47,1	645	34	5200
TPA-T-T-S₁	295 ; 353 ; 488	21,1 ; 18,8 ; 41,6	676	12	5699
TPA-CPDT-S₁	303 ; 521	22,6 ; 62,6	658	22	3997

^a $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, Standard : Rhodamine B dans l'éthanol ($\Phi_f = 0,50$).⁴

Une nouvelle fois et de façon analogue aux observations précédentes sur ce type de système, les spectres d'absorption UV-visible en solution des dyades à base de C₆₀ correspondent à la superposition du spectre individuel de chaque motif constituant (Figure 4.16).

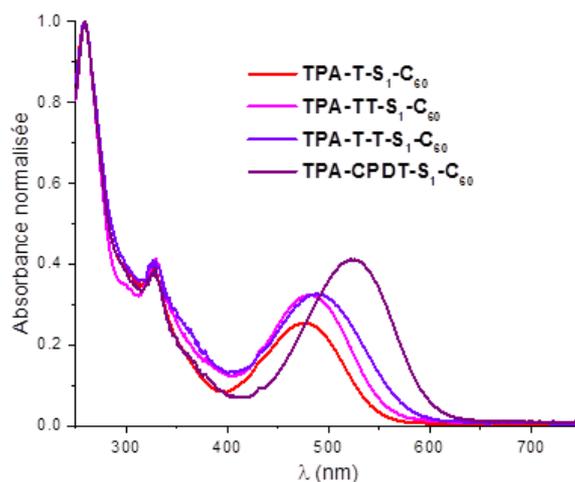


Figure 4.16 : Spectres UV-visible de **TPA-T-S₁-C₆₀**, **TPA-TT-S₁-C₆₀**, **TPA-T-T-S₁-C₆₀** et **TPA-CPDT-S₁-C₆₀** dans CH₂Cl₂.

La fluorescence des dyades en solution est également fortement atténuée par rapport aux intermédiaires azido (Figure 4.17, Tableau 4.5).

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

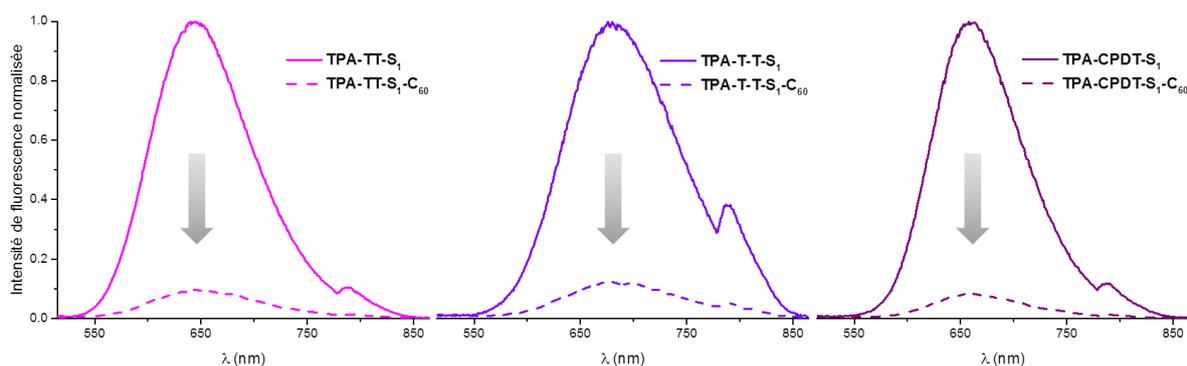


Figure 4.17 : Spectres d'émission, avant et après greffage des motifs fullerènes, dans CH₂Cl₂ ($\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$)

Tableau 4.5 : Propriétés optiques de TPA-T-S₁-C₆₀, TPA-TT-S₁-C₆₀, TPA-T-T-S₁-C₆₀ et de TPA-CPDT-S₁-C₆₀ dans CH₂Cl₂.

Composé	λ_{max} (nm)	$\epsilon/1000$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{ém}$ (nm)	Φ_f^a (%)	Stokes (cm ⁻¹)
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	260 ; 329 ; 478	126,6 ; 48,5 ; 34,3	630	1	5047
TPA-TT-S ₁ -C ₆₀	260 ; 329 ; 483	154,8 ; 63,6 ; 49,5	645	3	5200
TPA-T-T-S ₁ -C ₆₀	260 ; 329 ; 478	129,6 ; 52,9 ; 41,7	676	2	5699
TPA-CPDT-S ₁ -C ₆₀	260 ; 329 ; 521	150,1 ; 58,6 ; 61,9	658	2	3997

^a $\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$, Standard : Rhodamine B dans l'éthanol ($\Phi_f = 0,50$).⁴

Les spectres d'absorption de films minces de TPA-T-S₁-C₆₀, TPA-TT-S₁-C₆₀, TPA-T-T-S₁-C₆₀ et de TPA-CPDT-S₁-C₆₀ préparés par enduction centrifuge sont présentés en Figure 4.18 et révèlent, en plus d'un effet bathochrome et d'un élargissement attendu, une absorption significative entre 450 et 600 nm, voire jusqu'à presque 700 nm pour le dérivé CPDT.

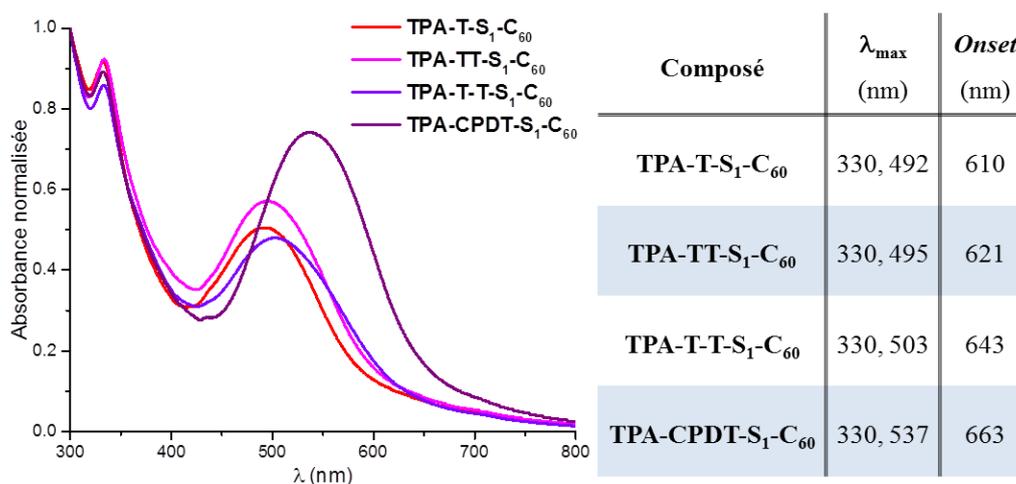


Figure 4.18 : Spectres UV-visible de film de TPA-T-S₁-C₆₀, TPA-TT-S₁-C₆₀, TPA-T-T-S₁-C₆₀ et de TPA-CPDT-S₁-C₆₀.

3. Système D-A-A' :

Le composé azido **TPA-BZT-S₁** montre une large bande d'absorption à $\lambda_{\max} = 512$ nm, correspondant à une bande de transfert de charge caractéristique du système push-pull. Une bande intense est également présente à 308 nm, liée à la présence du bloc benzothiadiazole (**BZT**) (Figure 4.19).

Le spectre d'absorption de la dyade **TPA-BZT-S₁-C₆₀** ne correspond pas exactement à la superposition du spectre du **PC₆₁BM** et de celui de l'intermédiaire azido correspondant. En effet, dans chaque cas, un décalage bathochrome, de 5 nm ou plus, de la bande à transfert de charge est constaté sans que la signature du fullerène soit affectée. Il est difficile d'expliquer ce phénomène mais pourrait être dû à un changement de conformation de la partie push-pull (Figure 4.19).

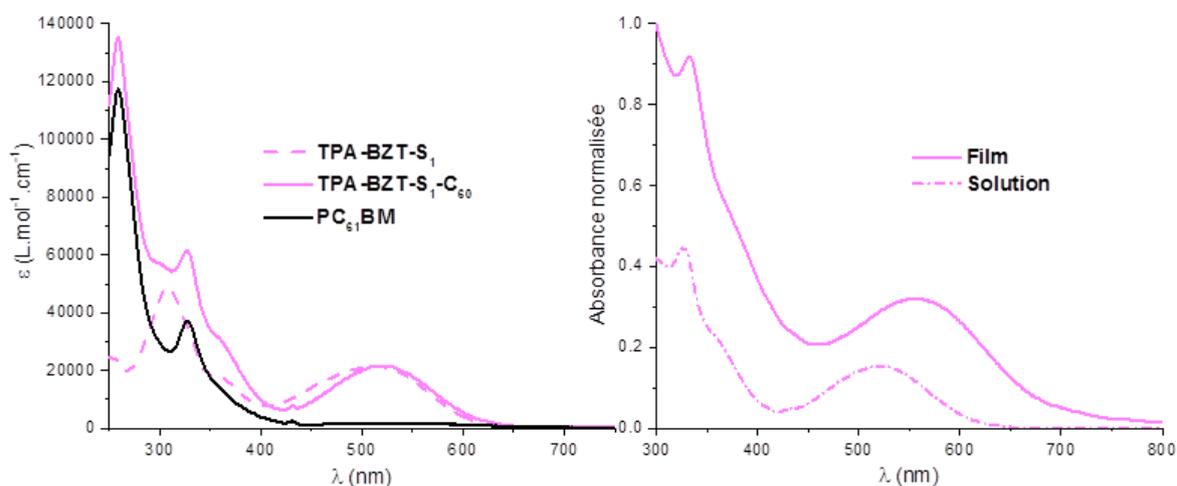


Figure 4.19 : Spectres UV-visible de **TPA-BZT-S₁**, **TPA-BZT-S₁-C₆₀** et du **PC₆₁BM** dans CH_2Cl_2 (à gauche) et spectre UV-visible d'un film de **TPA-BZT-S₁-C₆₀** (droite).

De façon surprenante l'intermédiaire azido **TPA-BZT-S₁** ne fluoresce pas ou très peu ($\Phi_f < 1$ %), ce qui est bien évidemment le cas de la dyade correspondante. Le Tableau 4.5 récapitule donc uniquement les maxima d'absorption et les coefficients d'extinction molaire.

Tableau 4.6 : Propriétés optiques des dérivés **TPA-BZT-S₁**, **TPA-BZT-S₁-C₆₀** et du **PC₆₁BM** dans CH_2Cl_2 .

Composé	λ_{\max} (sol) (nm)	$\epsilon/1000$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{\max} (film) (nm)	Onset (film) (nm)
TPA-BZT-S₁	308 ; 512	48,6 ; 21,6	-	-
TPA-BZT-S₁-C₆₀	260 ; 328 ; 519	135,5 ; 61,4 ; 21,6	332 ; 556	690
PC₆₁BM	260 ; 329	117,4 ; 36,8	-	-

Enfin et par rapport aux analyses enregistrées en solution, le spectre d'absorption du film présente un important décalage bathochrome de la bande à transfert de charge (37 nm). Ce résultat suggère l'existence d'interactions π - π intermoléculaires entre les motifs push-pull à l'état solide (Figure 4.19).

C. Propriétés électrochimiques.

Les propriétés électrochimiques des dérivés azido et des dyades ont été analysées par voltampérométrie cyclique (CV) en solution dans le dichlorométhane en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium et les valeurs de potentiels sont données par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (V vs Fc^+/Fc). Les dérivés portant un motif fullerène ont été analysés sous atmosphère inerte (boîte à gants).

1. Nature du chalcogénophène :

Les CVs de **TPA-F-S₁-C₆₀** et **TPA-Se-S₁-C₆₀** révèlent une première vague d'oxydation réversible à un électron aux potentiels respectifs $E_{pa}^1 = 0,55$ V et 0,58 V. Ce processus redox est attribué à la formation d'un radical cation stable sur le cœur push-pull de chacun des deux systèmes, en accord avec les analyses de **TPA-F-S₁** et **TPA-Se-S₁** (Figure 4.20). Le passage d'une unité thiophène à un motif sélénophène ne fait pas varier le potentiel d'oxydation et par conséquent le niveau HOMO. Le motif furane induit une légère baisse du potentiel anodique, ce qui traduit une destabilisation du niveau HOMO.

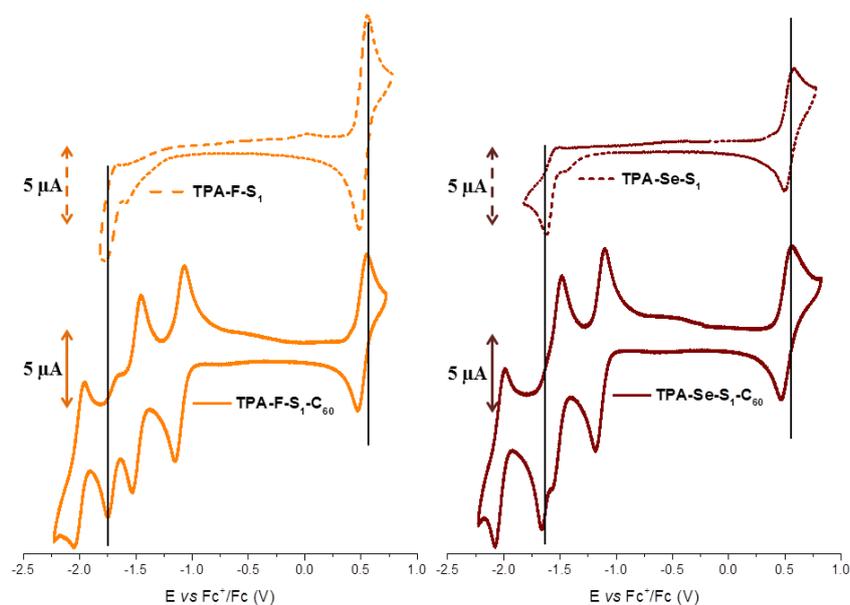


Figure 4.20 : Voltampérométrie cyclique à 1 mM dans CH_2Cl_2 de **TPA-F-S₁**, **TPA-F-S₁-C₆₀**, **TPA-Se-S₁** et de **TPA-Se-S₁-C₆₀** dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CH_2Cl_2 . Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

Le balayage vers les potentiels négatifs met en évidence, pour TPA-F-S₁-C₆₀ et TPA-Se-S₁-C₆₀, trois vagues de réduction réversibles à un électron aux potentiels $E_{pc}^1 = -1,15$ V, $E_{pc}^2 = -1,54$ V et $E_{pc}^4 = -2,05$ V. Ces trois processus correspondent aux réductions successives du motif fullerène (voir II) D.). Une réduction irréversible est également observée aux potentiels $E_{pc}^3 = -1,76$ V pour le dérivé furane et $E_{pc}^3 = -1,63$ V pour le dérivé sélénophène, attribuée à la formation du radical anion du push-pull.

En comparaison avec la molécule TPA-T-S₁-C₆₀ ($E_{pc}^3 = -1,69$ V), on constate une stabilisation progressive du niveau LUMO du bloc push-pull lorsque l'on passe du furane au thiophène, puis au sélénophène. Ainsi, tandis que les niveaux HOMO restent relativement inchangés, le gap électrochimique du motif push-pull diminue progressivement à mesure que l'on varie l'hétéroatome du chalcogénophène de l'oxygène au sélénium, montrant, de fait, que l'orbitale moléculaire LUMO est partiellement localisée sur l'espaceur π .

Les caractéristiques électrochimiques des différents intermédiaires et molécules finales sont indiquées dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc^+/Fc).

Composé	E_{pc}^1 (V) ^a	E_{pc}^2 (V) ^a	E_{pc}^3 (V) ^a	E_{pc}^4 (V) ^a	E_{pa}^1 (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)
TPA-F-S ₁	-1,77*	-	-	-	0,56	-5,56	-3,52
TPA-F-S ₁ -C ₆₀	-1,15	-1,54	-1,76*	-2,05	0,55	-5,55	-4,05
TPA-T-S ₁	-1,68*	-	-	-	0,57	-5,57	-3,54
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	-1,17	-1,52	-1,69*	-	0,57	-5,55	-4,05
TPA-Se-S ₁	-1,63*	-	-	-	0,57	-5,56	-3,58
TPA-Se-S ₁ -C ₆₀	-1,15	-1,54	-1,63*	-2,05	0,58	-5,55	-4,02

*Processus irréversible. ^aV vs Fc^+/Fc . ^b $E(HOMO) = -(Onset_{ox} + 5,1)$, $E(LUMO) = -(Onset_{red} + 5,1)$.⁵

2. Espaceurs π étendus :

L'impact des espaceurs π plus étendus au sein du push-pull est mis en évidence sans équivoque lorsque l'on examine les CVs des dérivés azido ou des dyades correspondantes dans la région des potentiels positifs. Tout d'abord, le passage d'une unité thiophène **T** ($E_{pa}^1 = 0,57$ V) à une unité thiénothiophène **TT** ($E_{pa}^1 = 0,53$ V) se manifeste par une diminution du potentiel d'oxydation

⁵ Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv Mater* **2011**, 23, 2367.

d'environ 40 mV. Ensuite, l'incorporation d'un motif bithiophène **T-T** ($E_{pa}^1 = 0,46$ V et $E_{pa}^2 = 0,90$ V) se traduit par une nouvelle diminution significative du potentiel de première oxydation (- 0.1 V) et l'apparition d'une seconde vague d'oxydation réversible associée à la formation du dication. Enfin, l'emploi d'un bloc cyclopentadithiophène **CPDT** ($E_{pa}^1 = 0,37$ V et $E_{pa}^2 = 0,75$ V) révèle une baisse supplémentaire du potentiel de première oxydation (-0.1 V par rapport à **T-T**, -0.2 V par rapport à **T**) et celle du deuxième processus d'oxydation réversible (Figure 4.21).

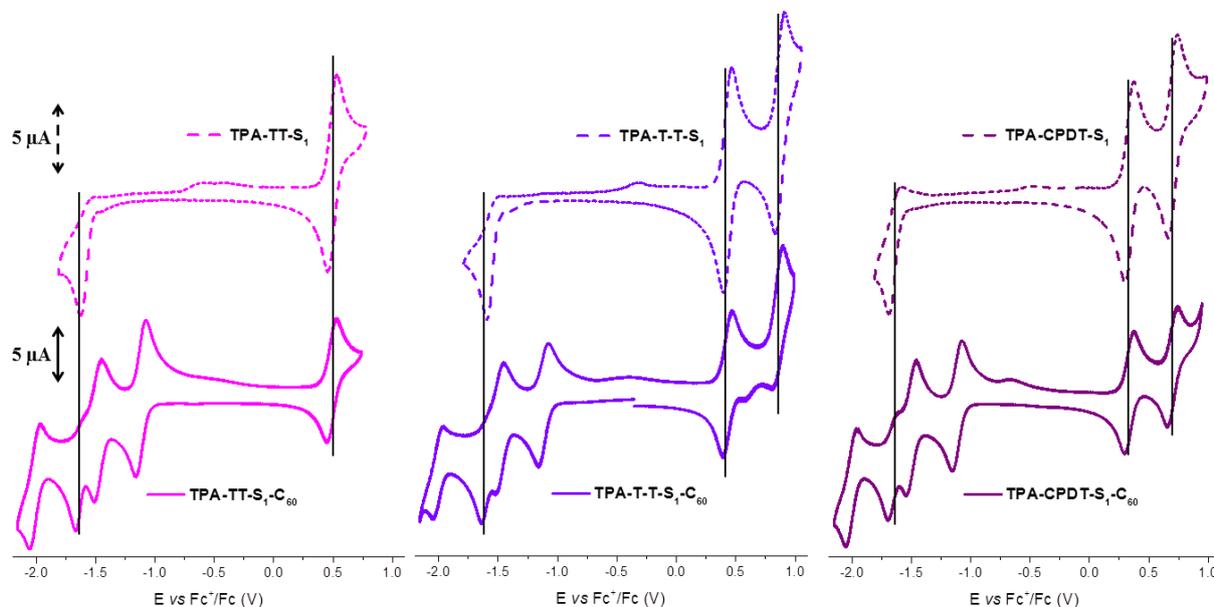


Figure 4.21 : Voltampérométrie cyclique à 1 mM de **TPA-TT-S₁**, **TPA-TT-S₁-C₆₀**, **TPA-T-T-S₁**, **TPA-T-T-S₁-C₆₀**, **TPA-CPDT-S₁** et de **TPA-CPDT-S₁-C₆₀** dans Bu₄NPF₆ 0,1 M dans CH₂Cl₂. Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Les CVs de **TPA-TT-S₁-C₆₀**, **TPA-T-T-S₁-C₆₀** et **TPA-CPDT-S₁-C₆₀** mettent en évidence, comme attendu, les trois processus réversibles de réduction du motif fullerène aux potentiels négatifs habituels. Concernant la vague de réduction irréversible liée à la formation du radical-anion du bloc push-pull, on constate un léger déplacement du potentiel de réduction vers les potentiels positifs pour les dérivés thiénothiophène **TT** (-1,66 V) et bithiophène **T-T** (-1,64 V) par rapport au dérivé thiophène ($E_{pc}^3 = -1,68$ V), ce qui suggère une légère stabilisation de la LUMO du push-pull. Pour le motif cyclopentadithiophène **CPDT**, ce potentiel est plus négatif ($E_{pc}^3 = -1,70$ V) indiquant un niveau LUMO un peu plus élevé du bloc push-pull.

Le Tableau 4.8 rassemble les caractéristiques électrochimiques des différents intermédiaires et molécules finales.

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

Tableau 4.8 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc⁺/Fc).

Composé	E _{pc} ¹ (V) ^a	E _{pc} ² (V) ^a	E _{pc} ³ (V) ^a	E _{pc} ⁴ (V) ^a	E _{pa} ¹ (V) ^a	E _{pa} ² (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)
TPA-T-S ₁	-1,68*	-	-	-	0,57	-	-5,57	-3,54
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	-1,17	-1,52	-1,69*	-	0,57	-	-5,55	-4,05
TPA-TT-S ₁	-1,63*	-	-	-	0,53	-	-5,54	-3,57
TPA-TT-S ₁ -C ₆₀	-1,16	-1,52	-1,66*	-2,05	0,53	-	-5,54	-4,04
TPA-T-T-S ₁	-1,61*	-	-	-	0,46	0,90	-5,47	-3,58
TPA-T-T-S ₁ -C ₆₀	-1,16	-1,52	-1,64*	-2,05	0,47	0,90	-5,47	-4,05
TPA-CPDT-S ₁	-1,69*	-	-	-	0,37	0,74	-5,37	-3,50
TPA-CPDT-S ₁ -C ₆₀	-1,15	-1,54	-1,70*	-2,05	0,37	0,75	-5,38	-4,05

*Processus irréversible. ^aV vs Fc⁺/Fc. ^bE(HOMO) = -(Onset_{ox} + 5,1), E(LUMO) = -(Onset_{red} + 5,1).⁵

En résumé, l'extension de la conjugaison au sein de l'espaceur π conduit donc à la déstabilisation croissante du niveau HOMO des blocs push-pull. On constate en outre une réduction progressive du gap HOMO-LUMO du push-pull, lors du passage d'un espaceur thiophène à un espaceur thiénothiophène, puis bithiophène et enfin cyclopentadithiophène.

3. Système D-A-A' :

Le CV de TPA-BZT-S₁-C₆₀ révèle une vague d'oxydation réversible à un électron au potentiel E_{pa}¹ = 0,60 V caractéristique de la formation d'un radical cation stable sur le cœur donneur push-pull (Figure 4.22, Tableau 4.9).

En balayant vers les potentiels négatifs, quatre réductions réversibles successives sont observées aux potentiels respectifs E_{pc}¹ = -1,15 V, E_{pc}² = -1,37 V, E_{pc}³ = -1,52 V et E_{pc}⁴ = -1,83 V. En comparant avec le CV du PC₆₁BM enregistré dans les mêmes conditions, on peut associer E_{pc}¹ et E_{pc}³ aux processus réversibles de réduction à un électron chacun du motif fullerène. Par analogie avec les systèmes précédents, on peut logiquement supposer que E_{pc}² correspond à la réduction réversible du cœur-pull en radical anion stable. Enfin, le pic à E_{pc}⁴ est probablement dû à la réduction réversible du cœur push-pull en dianion. Il apparaît donc que la présence du motif électro-déficient benzothiadiazole stabilise les espèces réduites.

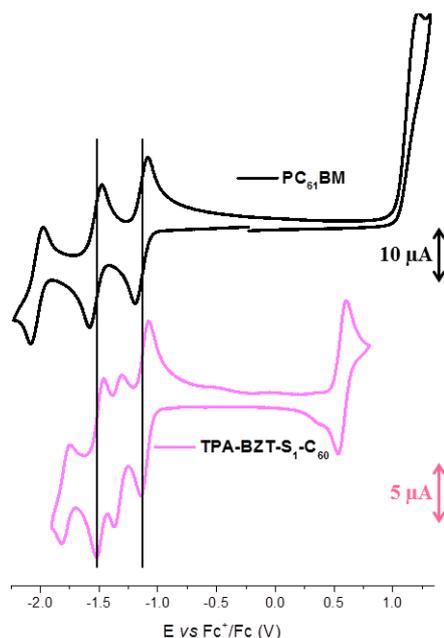


Figure 4.22 : Voltampérométrie cyclique à 0,5mM (TPA-BZT-S₁-C₆₀) et 1 mM (PC₆₁BM) dans Bu₄NPF₆ 0,1 M dans CH₂Cl₂. Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Ainsi, le motif benzothiadiazole (comparé au thiophène), permet un léger abaissement du niveau HOMO et une importante stabilisation de la LUMO du cœur donneur (-3,88 eV, calculé à partir du seuil du processus de deuxième réduction). Ceci se traduit par un gap réduit, en accord avec les mesures d'absorption UV-Vis. Les propriétés électrochimiques du motif fullerène ne sont, comme précédemment, pas affectées.

Tableau 4.9 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc⁺/Fc).

Composé	E _{pc} ¹ (V) ^a	E _{pc} ² (V) ^a	E _{pc} ³ (V) ^a	E _{pc} ⁴ (V) ^a	E _{pa} ¹ (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)
TPA-BZT-S ₁ -C ₆₀	-1,15	-1,37	-1,52	-1,83	0,60	-5,6	-4,06
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	-1,17	-1,52	-1,69*	-	0,57	-5,55	-4,05

*Processus irréversible. ^aV vs Fc⁺/Fc. ^bE(HOMO) = -(Onset_{ox} + 5,1), E(LUMO) = -(Onset_{red} + 5,1).⁵

A partir du seuil du processus de seconde réduction (-1,22 V), on détermine le niveau LUMO du motif push-pull donneur à -3,88 eV.

4. Diagramme énergétique :

A partir des données fournies par les CVs, les niveaux HOMO et LUMO des blocs donneurs push-pull ont été évalués et les résultats sont représentés dans le diagramme énergétique ci-dessous (Figure 4.23).

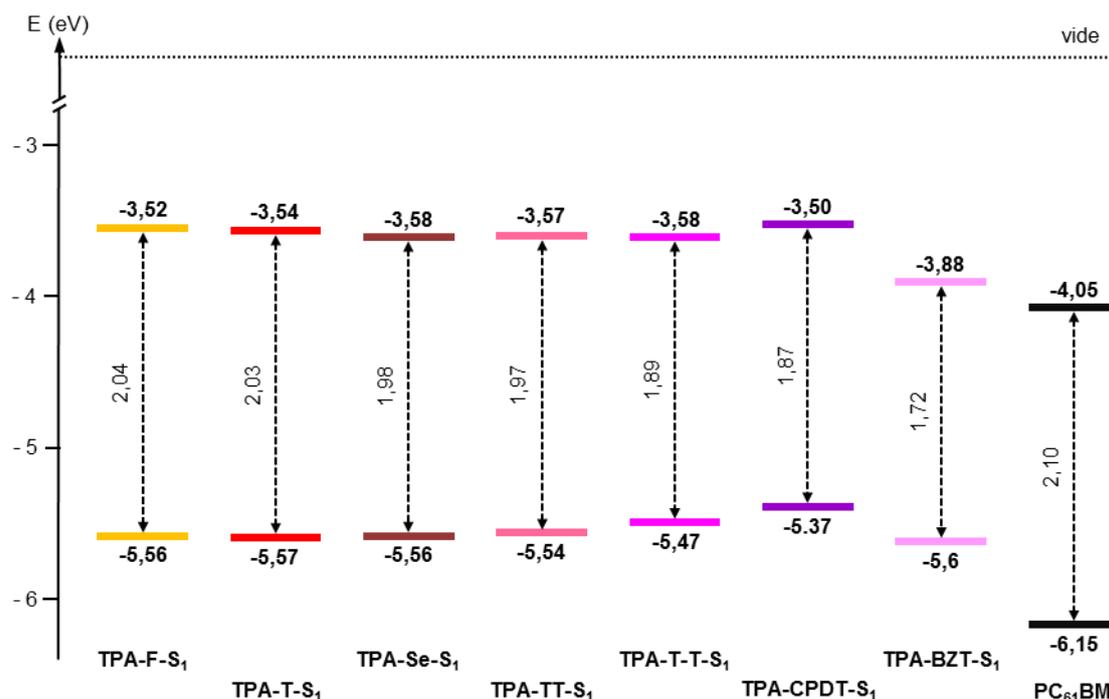


Figure 4.23 : Diagramme énergétique des niveaux HOMO et LUMO des blocs donneurs push-pull et du PC₆₁BM, obtenus par voltampérométrie cyclique.

Dans un premier temps, le changement de la nature de chalcogénophène n'influe pas sur le niveau HOMO, il se traduit par une stabilisation progressive de la LUMO (**F** > **T** > **Se**), et donc une diminution graduelle du gap.

Dans le cas des espaceurs π étendus, l'extension de la conjugaison se manifeste par une augmentation croissante des niveaux HOMO (**T** > **TT** > **T-T** > **CPDT**) et de fait, par une réduction progressive du gap. Il est à noter que pour le motif **CPDT**, le niveau LUMO est légèrement plus élevé que celui de la dyade à espaceur **T**.

Enfin, l'utilisation de l'espaceur **BZT** électroattracteur stabilise clairement le niveau LUMO, ce qui entraîne une nette diminution du gap puisque le niveau HOMO est pratiquement inchangé. Cette stabilisation importante rapproche le niveau LUMO du push-pull donneur de celui de l'accepteur fullerène.

D. Caractérisation photovoltaïque des matériaux.

Le potentiel photovoltaïque des différentes dyades étudiées dans ce paragraphe a été évalué en réalisant des cellules solaires mono-composant d'une surface active de 27 mm² et d'architecture très simple de type **ITO/PEDOT:PSS** (ca 40 nm)/**couche-active**/Al (100 nm). La couche active est déposée par enduction centrifuge (*spin-coating*) d'une solution de dyade et l'électrode d'aluminium par évaporation sous vide. Toutes les opérations (à l'exception du dépôt de l'électrode) sont réalisées à

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

l'air. Les paramètres **PV** de ces dispositifs sont mesurés sous illumination standard AM 1.5 à 100 mW.cm⁻².

1. Cas des dyades dérivées de push-pull à espaceur furane ou sélénophène :

Le Tableau 4.10 rassemble les performances **PV** des cellules « mono-composant » réalisées à partir des dyades TPA-F-S₁-C₆₀ et TPA-Se-S₁-C₆₀ ainsi que celles de TPA-T-S₁-C₆₀ à titre de comparaison.

Tableau 4.10 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques.

Couche-active ^a	V _{oc} (V) (moyenne) ^b	J _{sc} (mA.cm ⁻²) (moyenne) ^b	FF (%) (moyenne) ^b	η (%) (moyenne) ^b
TPA-F-S ₁ -C ₆₀	0,65 (0,65 ± 0,01)	4,44 (4,20 ± 0,22)	27,4 (27,4 ± 0,6)	0,79 (0,75 ± 0,02)
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	0,76 (0,77 ± 0,04)	5,00 (4,74 ± 0,23)	31,4 (30,9 ± 0,8)	1,19 (1,13 ± 0,06)
TPA-Se-S ₁ -C ₆₀	0,74 (0,74 ± 0,01)	3,79 (3,58 ± 0,12)	29,3 (29,7 ± 0,4)	0,82 (0,78 ± 0,03)

^a15 mg/mL, CHCl₃, 4000 rpm. ^b Moyenne sur 6 dispositifs et écart-type.

Deux comportements légèrement différents sont observés pour les deux assemblages moléculaires étudiés. La substitution du motif thiophène par un motif furane entraîne une diminution générale des caractéristiques du dispositif ($J_{sc} = 4,44 \text{ mA.cm}^{-2}$, $FF = 0,27$) et surtout de la tension V_{oc} qui passe de 0,76 V pour TPA-T-S₁-C₆₀ à 0,65 V pour TPA-F-S₁-C₆₀. Ces résultats se traduisent par une diminution de l'efficacité de photoconversion qui passe ainsi de 1,15 % (TPA-T-S₁-C₆₀) à 0,79 % (TPA-F-S₁-C₆₀). Dans le cas de TPA-Se-S₁-C₆₀, les performances **PV** sont également moins bonnes que pour le dérivé thiophène. Si la valeur de V_{oc} est moins affectée ($V_{oc} = 0,74 \text{ V}$, $FF = 0,29$), la valeur de J_{sc} l'est en revanche plus puisqu'elle diminue d'environ 1,2 mA.cm⁻². Ceci conduit à un rendement de photoconversion de 0,82 %. Cette observation va à contre-courant des résultats obtenus précédemment où une augmentation des performances avait été observée lors du passage du thiophène au sélénophène pour une série de molécules push-pull utilisées comme matériaux donneurs dans des cellules BHJ.¹

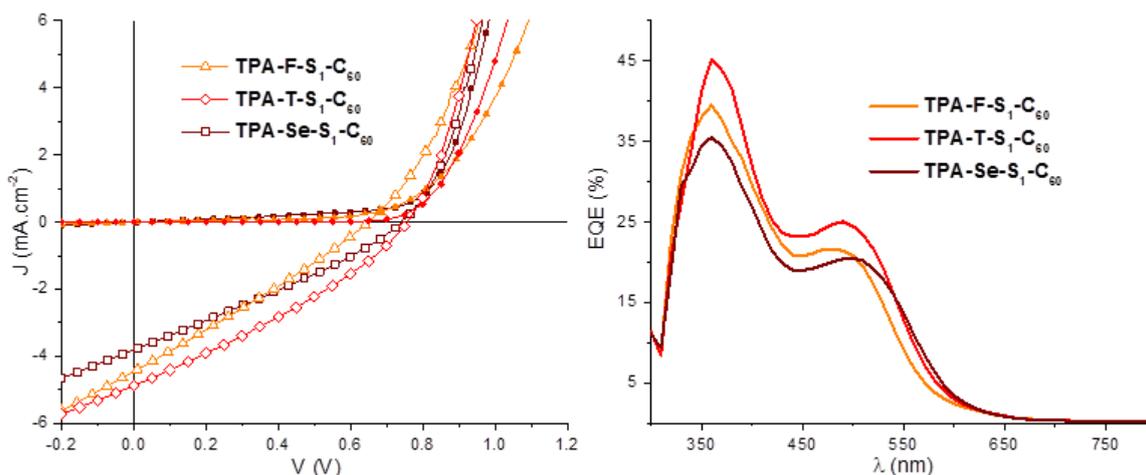


Figure 4.24 : Courbes $J(V)$ sous illumination (symboles vides) et au noir (symboles pleins) des meilleurs dispositifs (à gauche). Spectres d'efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique.

Les courbes d'efficacité quantique externe (EQE) révèlent des comportements similaires. Ainsi, dans chaque cas, une bande intense (à 360 nm environ) correspond à la contribution du bloc accepteur fullerène au photo-courant. Une seconde bande, de plus faible intensité, centrée autour de 490 nm, est attribuée au motif push-pull. Par conséquent, on remarque dans tous les cas que les deux blocs donneur et accepteur participent au courant même si la contribution du motif fullerène est plus importante.

La topologie de surface des couches actives a été sondée par AFM. Les clichés révèlent encore une fois des surfaces très peu rugueuses (RMS \sim 0,6 nm) et homogènes (Figure 4.25).

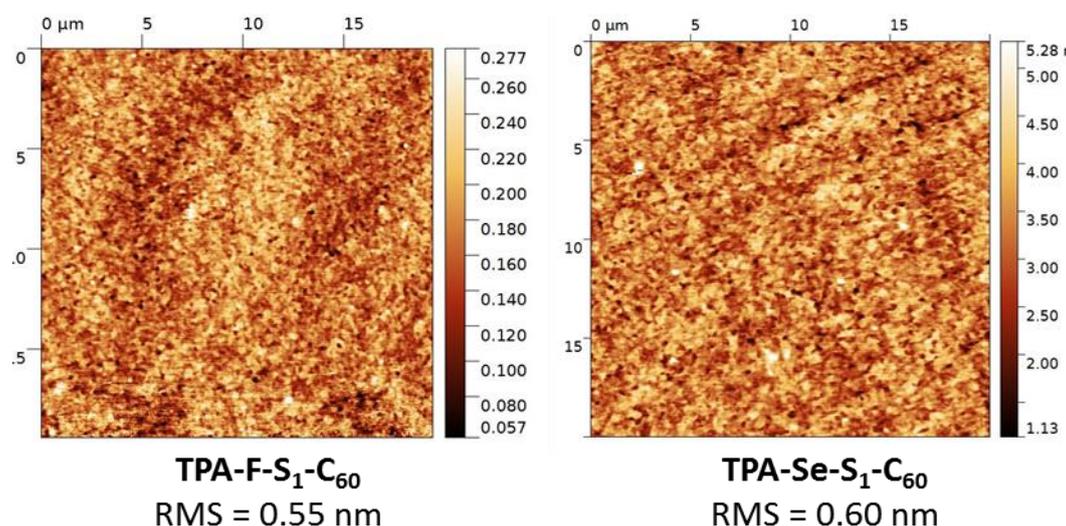


Figure 4.25 : Clichés AFM des couches actives et rugosité (RMS : root mean square).

Afin d'analyser la morphologie plus en profondeur, des clichés de TEM ont également été réalisés (Figure 4.26). Ceux-ci révèlent à nouveau une très grande homogénéité au sein des couches actives ainsi que des domaines (zones sombres attribuables à des agrégats de fullerène) de tailles très faibles et difficilement distinguables. Finalement, le passage d'un espaceur thiophène à un espaceur furane ou sélénophène n'a quasiment aucun effet sur la morphologie de la couche active. Ainsi, si le

changement de l'hétéroatome a un impact sur les performances photovoltaïques, une si petite modification structurale, par rapport à la taille globale de l'assemblage moléculaire, n'influe pas sur la structuration de la couche active.

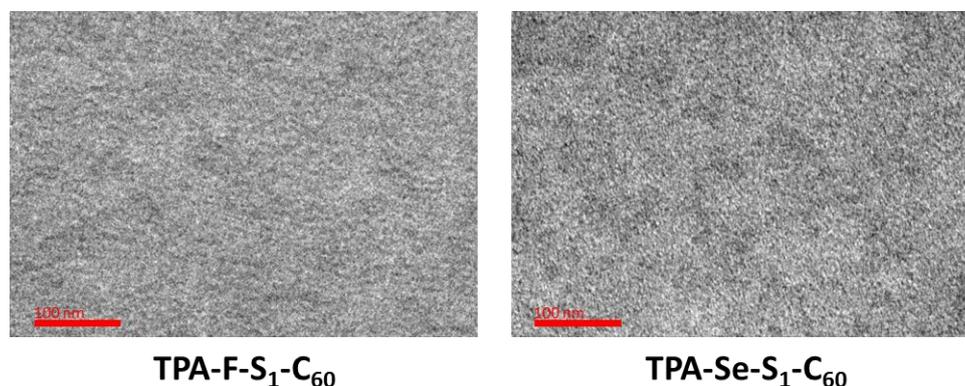


Figure 4.26 : Clichés TEM des couches actives.

2. Cas des dyades dérivées de push-pull à espaceurs π étendus :

Les paramètres **PV** des cellules « mono-composant » fabriquées avec les dyades de type **TPA- π -S₁-C₆₀**, avec π correspondant au thiophène (**T**), thiénothiophène (**TT**), bithiophène (**T-T**) et cyclopentadithiophène (**CPDT**), sont présentés dans le Tableau 4.11.

Tableau 4.11 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques.

Couche-active ^a	V_{oc} (V) (moyenne) ^b	J_{sc} (mA.cm ⁻²) (moyenne) ^b	FF (%) (moyenne) ^b	η (%) (moyenne) ^b
TPA-T-S₁-C₆₀	0,76 (0,77 ± 0,04)	5,00 (4,74 ± 0,23)	31,4 (30,9 ± 0,8)	1,19 (1,13 ± 0,06)
TPA-TT-S₁-C₆₀	0,79 (0,78 ± 0,01)	6,48 (6,11 ± 0,30)	27,5 (27,8 ± 0,9)	1,40 (1,33 ± 0,05)
TPA-T-T-S₁-C₆₀	0,77 (0,77 ± 0,02)	5,18 (4,69 ± 0,25)	30,2 (30,9 ± 1,6)	1,21 (1,13 ± 0,09)
TPA-CPDT-S₁-C₆₀	0,75 (0,76 ± 0,04)	4,42 (3,99 ± 0,32)	29,2 (30,7 ± 1,7)	0,97 (0,92 ± 0,05)

^a15 mg/mL, CHCl₃, 4000 rpm. ^bMoyenne sur 6 dispositifs et écart-type.

Les résultats montrent que la modification de l'espaceur π ne modifie que peu les valeurs de tension V_{oc} et de facteur de forme FF, comparativement au système de référence **TPA-T-S₁-C₆₀**.

En revanche, la substitution d'un motif thiophène **T** par un motif thiénothiophène **TT** se manifeste par une élévation importante de la densité de courant J_{sc} qui passe de 5,0 mA.cm⁻² à 6,48

mA.cm⁻². Le rendement de photo-conversion passe ainsi de 1,19 % à 1,40 %. L'utilisation d'un motif bithiophène **T-T**, quant à lui, conduit à une légère élévation de la densité de courant ($J_{sc} = 5,18$ mA.cm⁻²) pour donner une efficacité d'environ 1,21 %. Finalement, de façon surprenante, malgré son absorption plus large et intense, l'espaceur π cyclopentadithiophène **CPDT** ne permet pas d'obtenir de meilleures performances puisqu'un courant moindre est mesuré ($J_{sc} = 4,42$ mA.cm⁻²), ce qui se traduit par un rendement légèrement inférieur au pourcent (Figure 4.27).

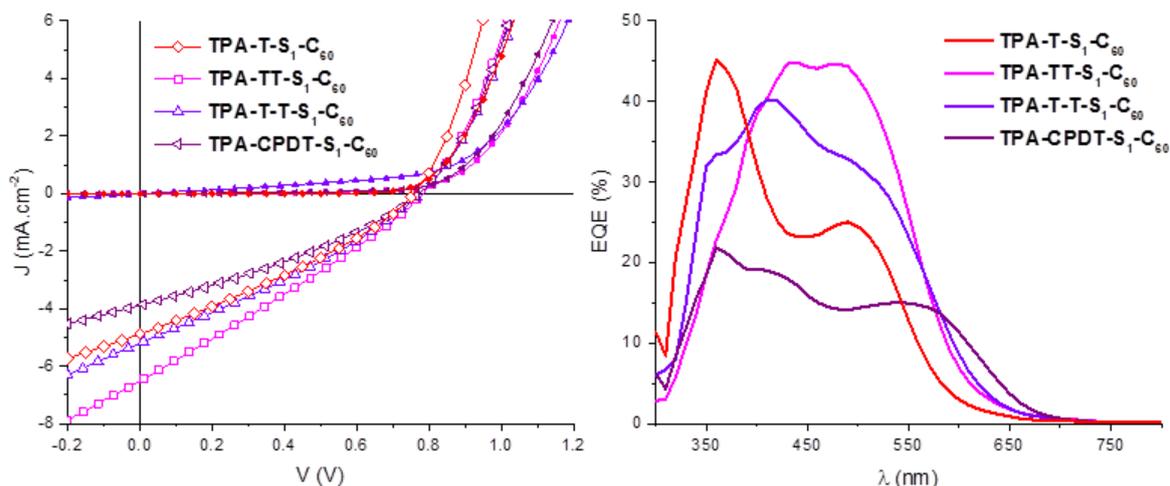


Figure 4.27 : Courbes $J(V)$ sous illumination (forme vide) et au noir (forme pleine) des meilleurs dispositifs (à gauche). Spectres d'efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique (à droite).

Au bilan, il apparaît que le dérivé **TT** est le plus efficace et que globalement ce type de dyades à base de molécules push-pull conduit à des cellules « mono-composant » dépassant le pourcent d'efficacité, les situant parmi les meilleurs matériaux uniques de la littérature pour l'OPV.

Les spectres EQE des cellules à base de **TPA-TT-S₁-C₆₀** et **TPA-T-T-S₁-C₆₀** montrent des taux de conversion photon-électron élevés sur la gamme de longueurs d'onde entre 300 et 650 nm, où la contribution du donneur push-pull semble plus importante que celle du motif fullerène. Ainsi, pour l'espaceur thiénothiophène **TT**, la courbe présente deux maxima à 430 et 490 nm (45 %), tandis que pour le motif bithiophène **T-T**, un maximum et deux épaulements peuvent être observés respectivement à 410 nm, 350 nm et 500 nm. Pour **TPA-CPDT-S₁-C₆₀**, le spectre EQE s'étend jusqu'à 650 nm et présente trois maxima à 360, 410 et 550 nm, mais les contributions sont deux à trois fois plus faibles.

L'analyse **AFM** des différentes couches actives révèle une nouvelle fois une très faible rugosité (**RMS** ~ 0,6 nm) et une surface très homogène ne suggérant pas de structuration particulière qui pourrait être bénéfique aux processus photovoltaïques (Figure 4.28).

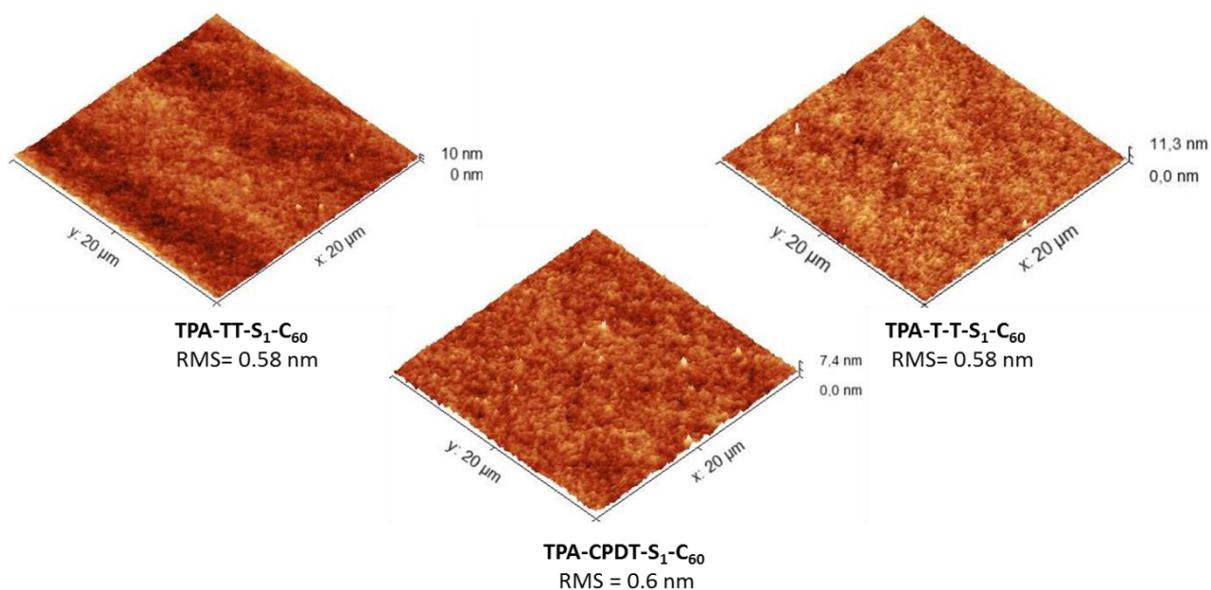


Figure 4.28 : Clichés AFM des couches actives et rugosité (RMS : root mean square).

3. Cas de la dyade TPA-BZT-S₁-C₆₀ :

Comme l'indique le Tableau 4.12, les dispositifs préparés à partir de la dyade **TPA-BZT-S₁-C₆₀** montrent une efficacité de conversion photovoltaïque d'environ 0,59%. L'utilisation de ce système push-pull D-A-A' ne conduit donc pas à une augmentation des performances par rapport à **TPA-T-S₁-C₆₀**. Néanmoins, de façon intéressante la V_{oc} est inchangée, tandis que la densité de courant diminue à 2,93 mA.cm⁻² et le facteur de forme à 27 % (Figure 4.29).

Tableau 4.12 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques.

Couche-active ^a	V_{oc} (V) (moyenne) ^b	J_{sc} (mA.cm ⁻²) (moyenne) ^b	FF (%) (moyenne) ^b	η (%) (moyenne) ^b
TPA-T-S₁-C₆₀	0,76 (0,77 ± 0,04)	5,00 (4,74 ± 0,23)	31,4 (30,9 ± 0,8)	1,19 (1,13 ± 0,06)
TPA-BZT-S₁-C₆₀	0,76 (0,75 ± 0,02)	2,93 (2,62 ± 0,25)	26,8 (27,5 ± 0,8)	0,59 (0,54 ± 0,05)

^a15 mg/mL, CHCl₃, 4000 rpm. ^bMoyenne sur 6 dispositifs et écart-type.

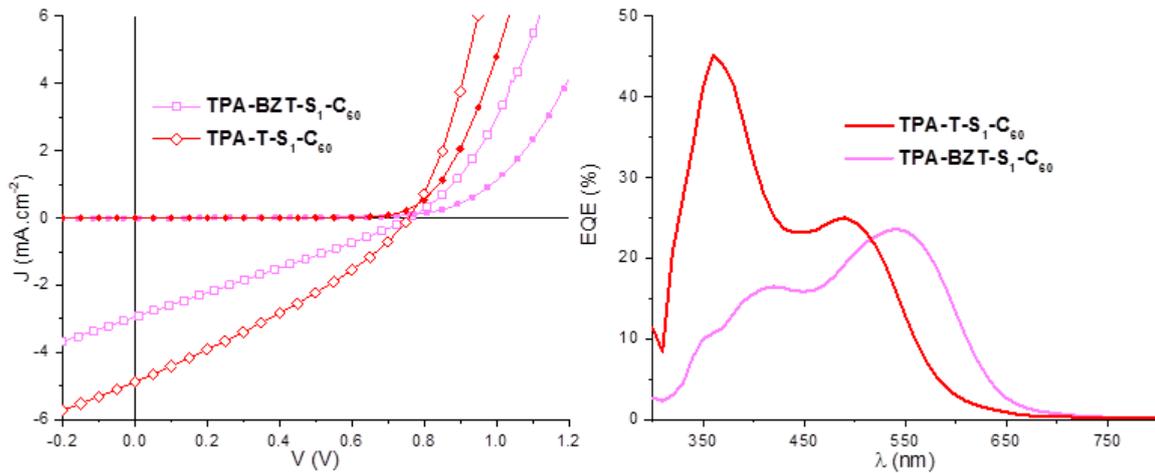


Figure 4.29 : Courbes $J(V)$ sous illumination (forme vide) et au noir (forme pleine) des meilleurs dispositifs (à gauche). Spectres d'efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique (à droite).

Le spectre EQE de la cellule à base de **TPA-BZT-S₁-C₆₀** montre une forte diminution de la contribution du motif fullerène (environ 10 % à 360 nm), tandis que le bloc donneur push-pull contribue environ deux fois plus (25 % à 560 nm).

La morphologie de la couche active a également été sondée par **AFM** conduisant, comme pour le composé de référence thiophène et tous les systèmes précédents, à une grande homogénéité de surface et une faible rugosité (**RMS** ~ 0,6 nm) (Figure 4.30).

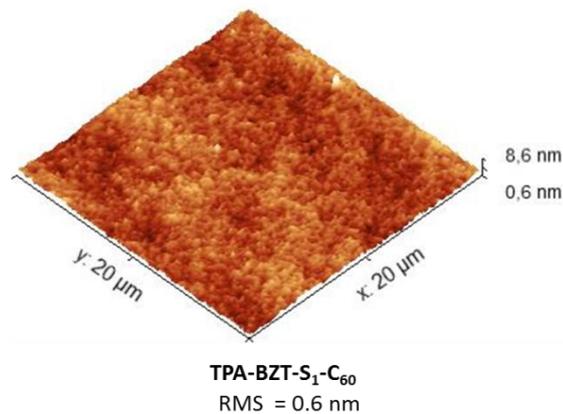


Figure 4.30 : Clichés AFM de la couche active et rugosité (RMS : root mean square).

E. Conclusion.

Plusieurs molécules « uniques » à bloc donneur push-pull dont la nature de l'espaceur σ conjugué a été modifiée, ont été synthétisées avec succès *via* la méthodologie mise en place au chapitre précédent. Les caractérisations optiques et électrochimiques confirment la structure des composés cibles.

La détermination des paramètres **PV** des dyades révèle que le remplacement du cycle thiophène par du sélénophène, ne se traduit pas par une augmentation des performances, au contraire de ce qui était attendu. Ce résultat souligne qu'il est difficile de transposer certaines propriétés observées pour des matériaux donneurs d'électron pour l'OPV aux matériaux « uniques ».

Les travaux d'optimisation de l'espaceur π du bloc donneur push-pull se sont montrés concluants puisque pour l'espaceur **TT**, une augmentation significative des performances **PV** a été constatée (1,4 %). Cette amélioration est peut-être due à un transfert de charge facilité entre le bloc donneur et l'accepteur fullerène, des études de photo-physiques couplées à des mesures de mobilités permettraient sûrement d'expliquer ce phénomène.

Si l'utilisation d'un motif **T-T** ne semble pas influencer de façon notable sur les performances, l'utilisation du bloc **CPDT** s'est révélée peu concluante. Alors que celui-ci absorbe de façon plus intense sur une plus grande gamme de longueurs d'onde, le matériau débite un courant moins important. Là encore, des études photo-physiques apporteraient certainement des éclaircissements.

L'emploi de l'espaceur électro-déficient **BZT** s'est également révélé décevant, puisque les performances sont globalement divisées par un facteur deux. En observant les spectres d'absorption, on remarque que, malgré une absorption sur une plus grande gamme de longueurs d'onde, les coefficients d'extinction molaire des dérivés à base de **BZT** sont très faibles comparativement autres systèmes, ce qui pourrait expliquer la faible valeur de densité de courant **J_{sc}**.

Nos travaux sur la dyade **TPA-BZT-S₁-C₆₀** s'inspiraient des performances photovoltaïques exceptionnelles de la molécule push-pull **DTDCPB** (Figure 3.1) utilisée en tant que matériau donneur d'électron. Cependant, à la différence de nos travaux, le composé **DTDCPB** est déposé par sublimation sous vide.² Ceci illustre le fait qu'une molécule déposée par sublimation peut avoir un comportement et une organisation drastiquement différente par rapport à un dépôt par voie liquide.

Pour conclure, si les performances **PV** ont pu être améliorées, les couches actives semblent toujours trop homogènes et non structurées. Une façon de résoudre ce problème, consisterait à favoriser le π -stacking au niveau du bloc triphénylamine pour améliorer la mobilité des trous et la structuration en nano-domaines. Ces travaux font l'objet du paragraphe suivant.

III). Remplacement de l'unité TPA au sein des dyades :

Dans ce paragraphe, l'impact de la partie « push » du système push-pull sur les propriétés physico-chimiques et photovoltaïques des dyades résultantes, a été évalué.

Une première modification structurale a consisté à remplacer un des deux noyaux phényle externes du bloc triphénylamine, par un groupement méthyle. En effet, une étude récente menée dans l'équipe sur des molécules push-pull utilisées comme donneurs d'électron en OPV, a montré que cette substitution affecte fortement la structure du matériau et conduit à une augmentation significative de la mobilité des trous, résultant probablement de plus fortes interactions intermoléculaires π - π au sein du matériau. Cette modification structurale s'accompagne aussi d'une diminution de la bande interdite du matériau qui se traduit par une amélioration des performances PV.⁶ La question est de savoir si on peut transposer ce résultat aux dyades et si une si petite modification, au regard de la taille de la dyade cible, peut avoir un impact sur le matériau résultant.

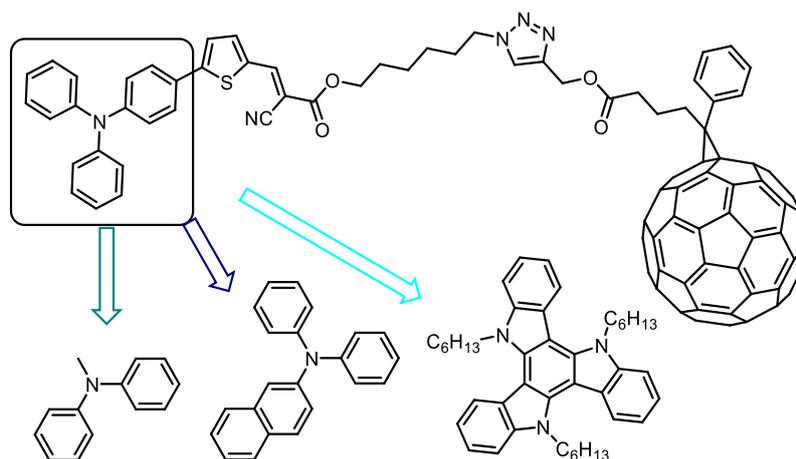


Figure 4.31 : Modifications envisagées sur le bloc « push ».

Dans le même temps, nous nous proposons d'introduire un groupement naphthyle, ayant également permis d'améliorer la mobilité des trous et donc le rendement de photo-conversion.⁷

Enfin, le triazatruxène (TAT), qui consiste en trois cycles carbazole fusionnés en une molécule de symétrie C₃, est un motif électro-donneur plan qui offre de bonnes propriétés de « π -stacking », ce qui se traduit par une très bonne mobilité des trous.⁸ Ce dérivé est en outre bien soluble (après alkylation des motifs indoles) et relativement facilement fonctionnalisable, comme cela a été

⁶ Jiang, Y.; Cabanetos, C.; Allain, M.; Liu, P.; Roncali, J. *J Mater Chem C* **2015**, 3, 5145.

⁷ Mohamed, S.; Demeter, D.; Laffitte, J.-A.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Sci Rep* **2015**, 5, 9031.

⁸ (a) Zhao, B.; Liu, B.; Png, R. Q.; Zhang, K.; Lim, K. A.; Luo, J.; Shao, J.; Ho, P. K. H.; Chi, C.; Wu, J. *Chem Mater* **2010**, 22, 435. (b) Ye, Q.; Chang, J.; Shao, J.; Chi, C. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 13180.

démontré récemment pour des applications en OPV.⁹ Nous avons donc cherché à remplacer l'unité TPA par le noyau TAT pour en exploiter ces propriétés remarquables au sein d'une dyade.

A. Synthèse.

1. Modification de la TPA :

La synthèse des dérivés aldéhyde **35** et **36** est mise en œuvre selon des procédures déjà décrites.^{6,7} Comme précédemment, l'assemblage des blocs est réalisé par réaction de Knoevenagel suivie d'une cycloaddition-1,3-dipolaire avec le PC₆₁BP (Figure 4.32).

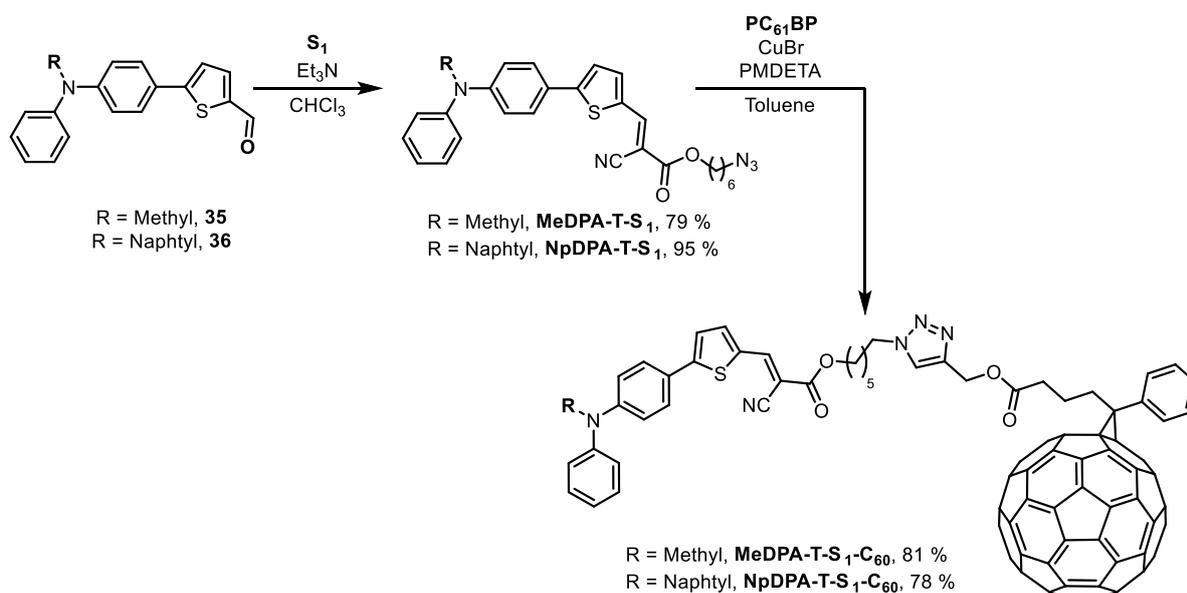


Figure 4.32 : Synthèse des assemblages moléculaires **MeDPA-T-S₁-C₆₀** et **NpDPA-T-S₁-C₆₀**.

Les dyades obtenues présentent une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels et les rendements globaux de synthèse sont respectivement de 32 % pour **MeDPA-T-S₁-C₆₀** et de 19 % pour **NpDPA-T-S₁-C₆₀** (en tenant compte des rendements de synthèse des précurseurs aldéhyde).

2. Plateforme triazatruxène :

La plateforme triazatruxène (**TAT**), du fait de sa symétrie C₃, peut conduire à des dyades, des triades et même des tétrades. Ainsi, trois édifices fonctionnalisés par un, deux ou trois motifs C₆₀ ont été envisagés (Figure 4.33). Ainsi, le défi proposé est de réussir à fonctionnaliser le **TAT** par une, deux ou trois unités thiophène-carbaldéhyde.

⁹ (a) Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *Org Lett* **2011**, *13*, 6030. (b) Bura, T.; Leclerc, N.; Bechara, R.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *Adv Energy Mater* **2013**, *3*, 1118. (c) Bulut, I.; Leveque, P.; Heinrich, B.; Heiser, T.; Bechara, R.; Zimmermann, N.; Mery, S.; Ziessel, R.; Leclerc, N. *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 6620.

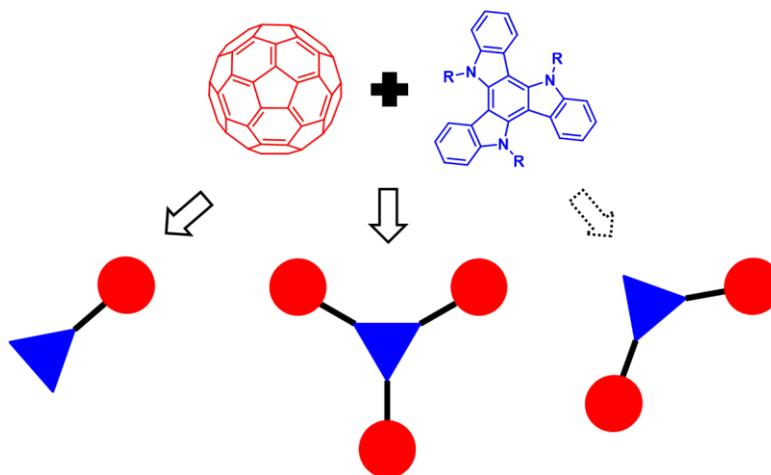


Figure 4.33 : Fonctionnalisations possibles de la plateforme triazatruxène.

a. Structure DA.

La synthèse de la plateforme **TAT**, déjà décrite dans la littérature,^{9a} s'effectue en une étape à partir de l'hétérocycle oxindole. Les chaînes solubilisantes sont introduites sur les positions azotées avant ou après formation de la plateforme rigide. Par la suite, le cœur π -conjugué peut être poly-fonctionnalisé pour accéder aux structures cibles.

Ainsi, l'oxindole commercial est dans un premier temps alkylé avec du 1-bromohexane afin d'obtenir l'intermédiaire **37**. L'étape suivante de cyclisation est réalisée dans le trichlorure de phosphore et conduit au cœur triazatruxène **38**. Puis, sous l'action de *N*-bromosuccinimide, la plateforme est mono-bromée pour obtenir le composé **39** (Figure 4.34).

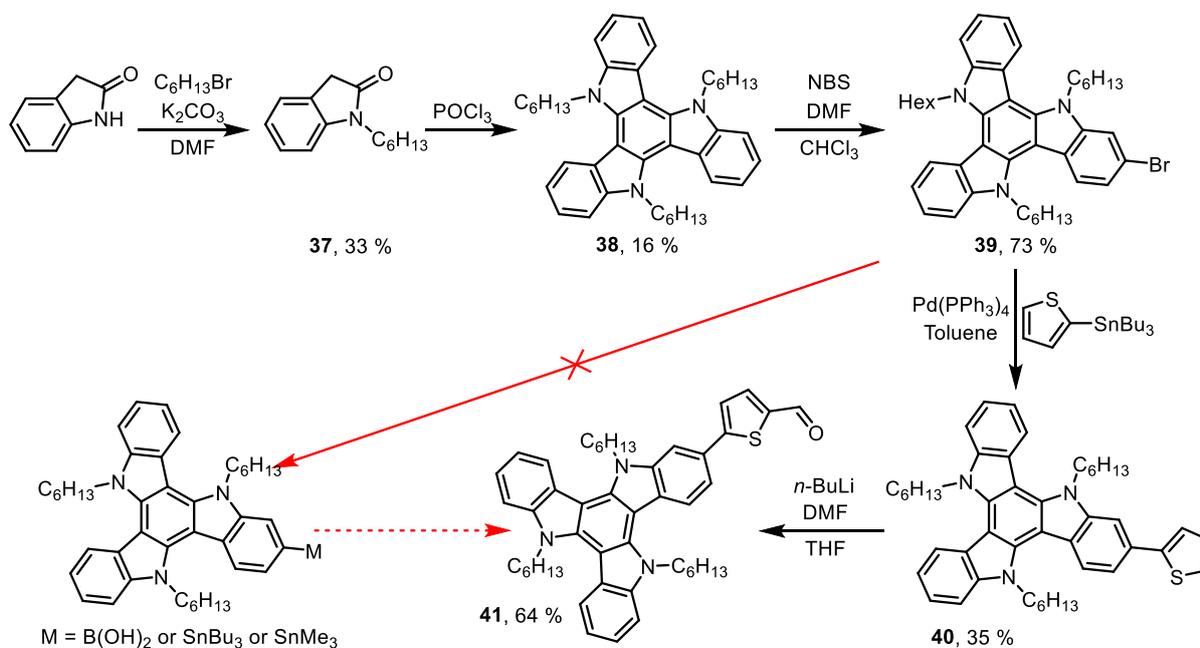


Figure 4.34 : Synthèse du cœur triazatruxène mono-fonctionnalisé.

Plusieurs tentatives de synthèse de dérivés organométalliques (bore/étain) du **TAT**, pouvant par la suite être mis à profit dans des réactions de couplage pallado-catalysé en présence de dérivés bromo-aldéhyde, se sont malheureusement systématiquement soldées par des échecs. La méthode classique, passant par un échange halogène-métal en une étape *via* l'action de *n*-butyle lithium ou dérivé, ne semble pas fonctionner et conduit à une alkylation des positions bromées ou à une débromation. En conséquence, une approche plus directe a donc été mise en place. Ainsi, le dérivé bromé **39** est engagé dans un couplage pallado-catalysé de type Stille en présence du 2-tributylstannylthiophène afin de conduire à l'intermédiaire **40**. Une formylation de Bouveault est ensuite opérée, en utilisant le *n*-butyle lithium et du DMF, pour mener à l'aldéhyde correspondant **41** (Figure 4.34).

Par la suite, en utilisant la méthodologie déjà développée, une réaction de Knoevenagel permet d'obtenir l'intermédiaire « clickable » **TAT-T-S₁**. Enfin, le greffage du fullerène C₆₀ s'effectue par cycloaddition-1,3-dipolaire (CuAAC) pour fournir la dyade **TAT-T-S₁-C₆₀** (Figure 4.35).

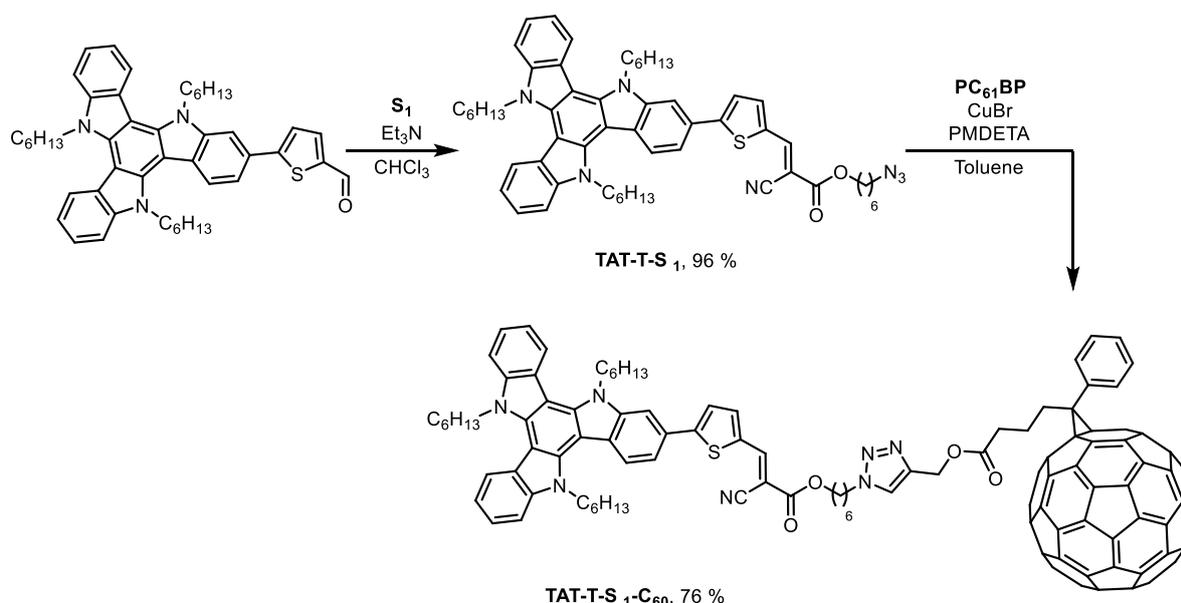


Figure 4.35 : Synthèse de **TAT-T-S₁-C₆₀**.

La formation de la plateforme **TAT** s'effectuant pour le moment avec de faibles rendements, le rendement global de la synthèse est relativement faible (0.63 %).

b. Structure DA₃.

Concernant la structure **DA₃**, l'approche la plus directe consiste à faire réagir le cœur triazatruxène **38** avec trois équivalents de *N*-bromosuccinimide, afin d'obtenir le dérivé tri-bromé souhaité. Cependant, expérimentalement, un mélange complexe d'isomères de positions et d'adduit tétra-bromé est obtenu, le produit désiré se révélant impossible à isoler. De fait, une autre voie de synthèse a été utilisée. Ainsi, le dérivé alkylé **37** est d'abord bromé sous l'action de *N*-bromosuccinimide pour donner l'intermédiaire **42**. L'étape de cyclisation est réalisée dans le

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

trichlorure de phosphoryle et conduit au cœur triazatruxène tribromé **43**. Celui-ci est engagé dans un triple couplage pallado-catalysé de type Stille en présence du 2-tributylstannylthiophène afin de conduire au dérivé **44**. La plateforme tri-fonctionnalisable **45** est enfin obtenue après formylation de Vilsmeier-Haack, qui s'effectue avec du trichlorure de phosphoryle et du DMF (Figure 4.36).

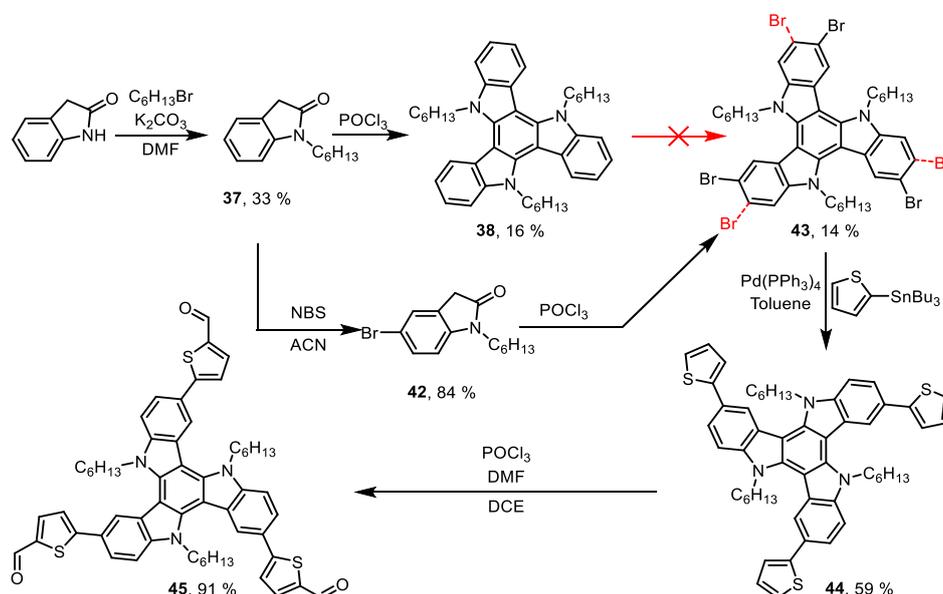


Figure 4.36 : Synthèse du cœur triazatruxène tri-fonctionnalisable.

Le système **DA₃** est ensuite obtenu en utilisant la même méthodologie de synthèse mise au point précédemment. Néanmoins, si l'intermédiaire triazoture est préparé sans difficulté, l'assemblage moléculaire ciblé, porteur de trois unités C₆₀, se révèle insoluble et donc inexploitable. Sa présence a néanmoins été confirmée par spectrométrie de masse (Figure 4.37).

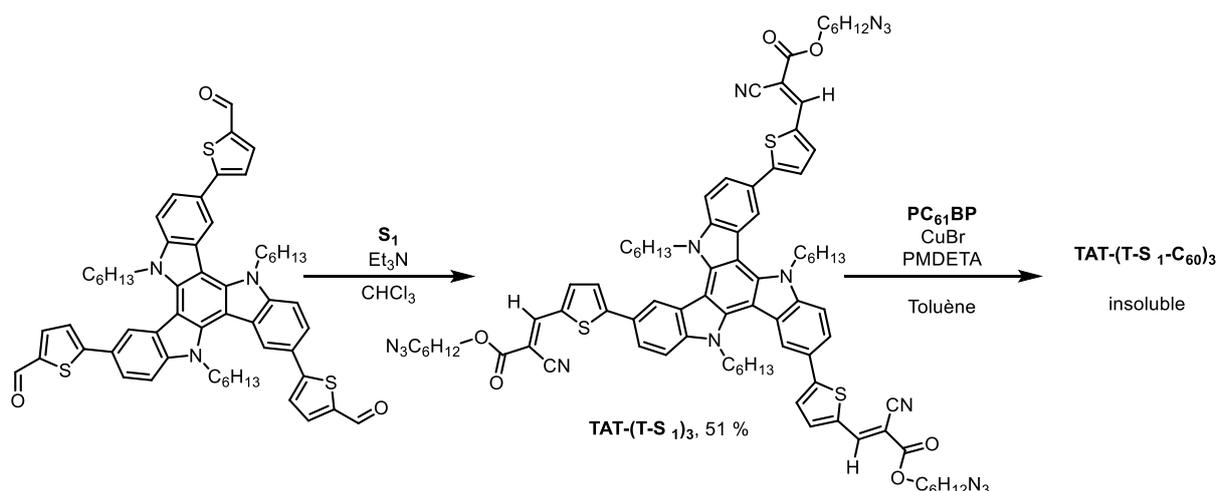


Figure 4.37 : Tentative d'obtention de TAT-(T-S₁-C₆₀)₃.

B. Caractérisations optiques.

1. Dyades dérivées de TPA modifiées :

Tout d'abord, les propriétés optiques des intermédiaires **NpDPA-T-S₁** et **MeDPA-T-S₁** ont été caractérisées en solution dans le dichlorométhane par spectroscopie UV-visible et de fluorescence. Les caractéristiques du dérivé **TPA-T-S₁** sont également indiquées à titre comparatif.

Ainsi, comme attendu, une large bande d'absorption intense entre 400 et 550 nm, correspondant au transfert de charge interne, est observée pour chacun des intermédiaires. La substitution d'un phényle du bloc **TPA** par un méthyle ou un naphthyle, ne conduit pas à des variations des maxima d'absorption ni des coefficients d'extinction molaire de la bande à transfert de charge. En revanche, la bande d'absorption centrée autour de 305 nm de **TPA-T-S₁**, attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ du bloc triphénylamine, est impactée. Dans le cas du dérivé naphthyle, l'extension du système π génère un décalage bathochrome de 15 nm et une augmentation du coefficient d'extinction molaire. Pour le dérivé méthyle, le contraire est observé puisqu'un déplacement hypsochrome de 5 nm a lieu, déplacement qui s'accompagne d'une diminution du coefficient d'absorption.

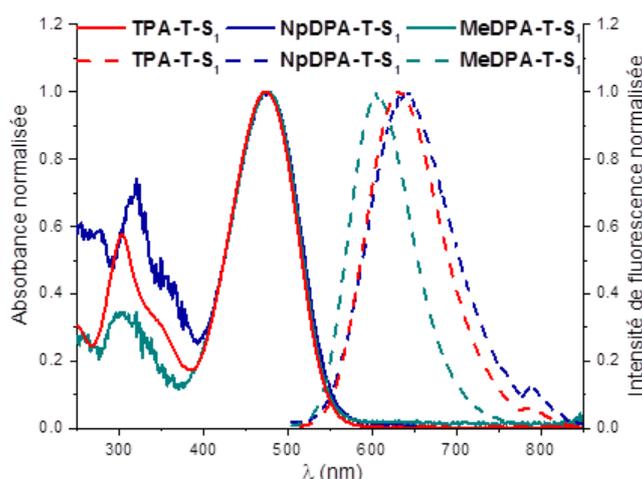


Figure 4.38 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) des intermédiaires azido dans CH_2Cl_2 ($\lambda_{exc} = 500$ nm)

Les spectres d'émission des trois intermédiaires révèlent, comme prévu, la présence de larges bandes d'émission de 550 à 750 nm, centrés autour de 605, 630 et 645 nm, selon le dérivé. Pour le composé naphthyle, un décalage bathochrome de 15 nm du maximum d'émission est observé par rapport au système de référence **TPA**, cette déviation s'accompagne d'une chute importante du rendement quantique associé qui passe à 7 %. Dans le cas du dérivé méthyle, un décalage hypsochrome de 25 nm est constaté tandis que le rendement quantique de fluorescence reste quasiment inchangé ($\Phi_f = 20$ %). Ces derniers résultats suggèrent que la substitution d'un phényle par un méthyle limite le désordre rotationnel, conduisant à un déplacement de Stokes plus faible.

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

Le Tableau 4.13 récapitule les maxima d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaire, les rendements quantiques de fluorescence et les déplacements de Stokes.

Tableau 4.13 : Propriétés optiques de TPA-T-S₁, NpDPA-T-S₁ et de MeDPA-T-S₁ en solution dans CH₂Cl₂.

Composé	λ_{max} (nm)	$\epsilon/1000$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	Φ_f^a (%)	Stokes (cm ⁻¹)
TPA-T-S ₁	305 ; 478	20,1 ; 33,9	630	18	5047
NpDPA-T-S ₁	320 ; 479	25,8 ; 34,2	645	7	5373
MeDPA-T-S ₁	300 ; 480	12,1 ; 34,9	605	20	4304

^a $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, Standard : Rhodamine B dans l'éthanol ($\Phi_f = 0,50$).⁴

Sans grande surprise, la spectroscopie UV-Visible, des dyades, révèle les signatures caractéristiques des motifs push-pull ainsi que la contribution du bloc accepteur fullerène. Le spectre d'absorption correspond donc à la superposition du spectre individuel de chaque motif constituant, ceci indique, une fois de plus, une absence d'interaction électronique, en solution, à l'état fondamental entre les blocs (Figure 4.39, Tableau 4.14).

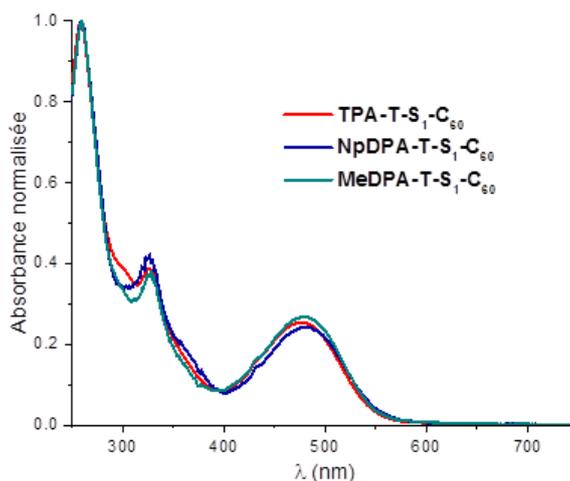


Figure 4.39 : Spectres UV-visible de TPA-T-S₁-C₆₀, NpDPA-T-S₁-C₆₀ et de MeDPA-T-S₁-C₆₀ en solution dans CH₂Cl₂.

Comme attendue, la fluorescence des dyades est fortement impactée par le greffage du fullerène puisque les rendements quantiques deviennent inférieurs à 1 % (Figure 4.40).

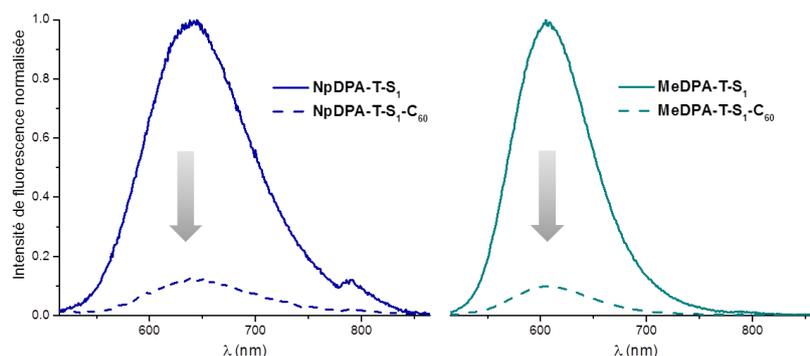


Figure 4.40 : Spectres d'émission, avant et après greffage du motif fullerène, dans CH₂Cl₂ ($\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$)

Tableau 4.14 : Propriétés optiques de TPA-T-S₁-C₆₀, NpDPA-T-S₁-C₆₀ et de MeDPA-T-S₁-C₆₀ en solution dans CH₂Cl₂.

Composé	λ_{max} (nm)	$\epsilon/1000$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{ém}$ (nm)	Φ_f^a (%)	Stokes (cm ⁻¹)
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	260 ; 329 ; 478	126,6 ; 48,5 ; 34,3	630	1	5047
NpDPA-T-S ₁ -C ₆₀	260 ; 328 ; 480	141,1 ; 59,6 ; 34,6	645	1	5373
MeDPA-T-S ₁ -C ₆₀	260 ; 328 ; 480	126 ; 48,2 ; 35,1	605	2	4304

^a $\lambda_{exc} = 500 \text{ nm}$, Standard : Rhodamine B dans l'éthanol ($\Phi_f = 0,50$).⁴

Enfin, des films minces de NpDPA-T-S₁-C₆₀ et de Me₂DPA-T-S₁-C₆₀ préparés par enduction centrifuge (déposée à 4 000 **RPM**, à partir d'une solution à 15 mg.mL⁻¹ dans le chloroforme) ont été analysés par spectroscopie UV-Visible (Figure 4.41). De façon curieuse, un déplacement hypsochrome de la bande de transfert de charge est observé en comparaison avec la dyade TPA de référence, à contre-courant des observations précédentes. Ceci suggère une organisation et des interactions intermoléculaires différentes à l'état solide.

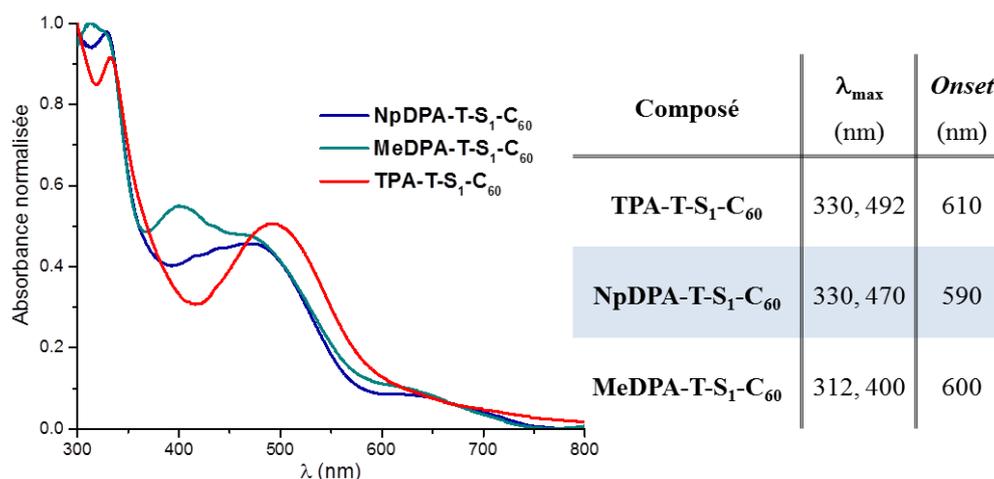


Figure 4.41 : Spectres UV-visible de films de TPA-T-S₁-C₆₀, NpDPA-T-S₁-C₆₀ et de MeDPA-T-S₁-C₆₀

2. Dyade à base de triazatruxène :

Les systèmes à base de **TAT** ont en premier lieu, été caractérisés en solution dans le dichlorométhane par spectroscopie UV-visible et de fluorescence. Toutefois il est important de noter que ces systèmes ne fluorescent pas puisqu'un rendement quantique inférieur au pourcent a été déterminé.

Ainsi, le composé azido **TAT-T-S₁** présente une large bande d'absorption de type transfert de charge interne entre 400 et 600 nm avec un maximum à 490 nm. La bande plus intense et plus étroite à 319 nm correspond à une transition π - π^* caractéristique de la plateforme rigide triazatruxène. Pour le **PC₆₁BM**, on observe encore une fois les mêmes transitions π - π^* à 328 et 260 nm (Figure 4.42).

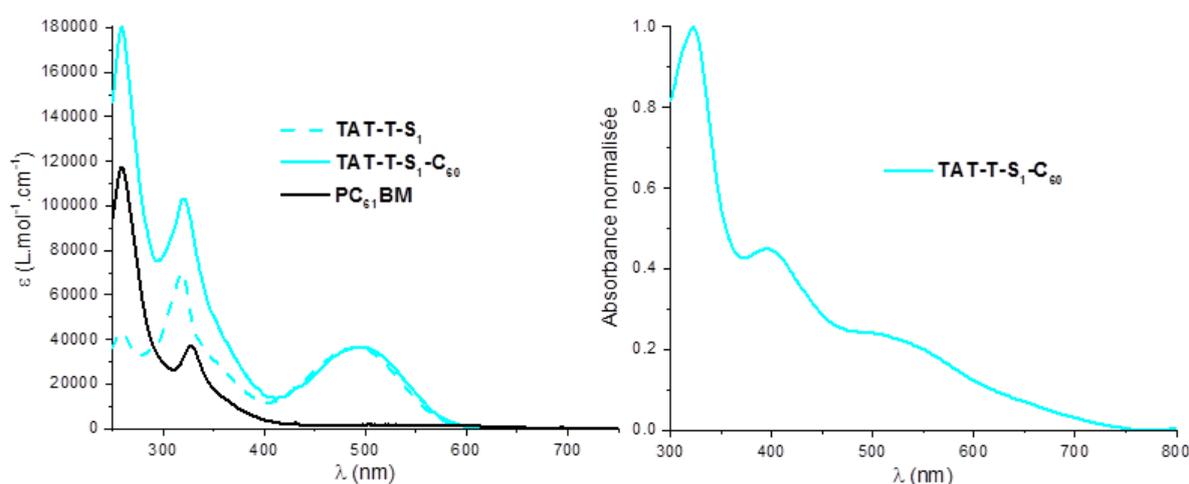


Figure 4.42 : Spectres UV-visible de **TAT-T-S₁-C₆₀**, **TAT-T-S₁** et du **PC₆₁BM** en solution dans CH_2Cl_2 (gauche) et spectre UV-visible d'un film de **TAT-T-S₁-C₆₀** (droite).

Comme attendu, le spectre d'absorption de la dyade **TAT-T-S₁-C₆₀** correspond à la superposition de l'absorption des deux chromophores constitutifs de l'assemblage moléculaire. Au sein de la dyade, la bande se situant autour de 320 nm devient relativement plus intense en raison de l'addition des contributions de la plateforme **TAT** et celle du **PC₆₁BM**.

En parallèle, un film mince de **TAT-T-S₁-C₆₀** préparé par enduction centrifuge a été analysé par spectroscopie UV-Visible. Son spectre d'absorption présente un important déplacement bathochrome de l'ensemble des maxima d'absorption. Ce décalage, s'accompagnant d'un élargissement des bandes d'absorption, suggère l'existence d'interactions π - π intermoléculaires à l'état solide (Figure 4.42, Tableau 4.15).

Tableau 4.15 : Propriétés optiques de TAT-T-S₁-C₆₀, TAT-T-S₁ et du PC₆₁BM en solution dans CH₂Cl₂.

Composé	λ_{\max}^a (nm)	$\epsilon/1000^a$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{\max}^b (nm)	Onset ^b (nm)
PC ₆₁ BM	260 ; 328	117,4 ; 36,8	-	-
TAT-T-S ₁	259 ; 319 ; 490	43,4 ; 70,4 ; 36,3	-	-
TAT-T-S ₁ -C ₆₀	259 ; 321 ; 494	180,3 ; 103,3 ; 36,6	323 ; 395 ; ca. 525	680

^aEn solution. ^bA l'état de film mince.

C. Propriétés électrochimiques.

1. Dyades dérivées de TPA modifiées :

Les modifications du bloc triphénylamine au sein du cœur push-pull ne produisent pas de changement significatif des propriétés électrochimiques. Ainsi, les voltampérogrammes cycliques de **MeDPA-T-S₁-C₆₀** et **NpDPA-T-S₁-C₆₀** présentent un vague d'oxydation réversible correspondant à la formation de radical cation aux potentiels voisins $E_{pa}^1 = 0,55$ V et $0,56$ V, respectivement (contre $0,57$ V pour la molécule de référence **TPA-T-S₁-C₆₀**) (Figure 4.43, Tableau 4.16). En balayant vers les potentiels négatifs, les trois processus réversibles de réduction à un électron du motif fullerène sont observés à $E_{pc}^1 = -1,15$ V, $E_{pc}^2 = -1,52$ V et $E_{pc}^4 = -2,05$ V. La réduction irréversible du cœur push-pull en radical anion est, quant à elle, mise en évidence par un processus irréversible à $E_{pc}^3 = -1,70$ V (contre $-1,69$ V pour la molécule de référence **TPA-T-S₁-C₆₀**) (Figure 4.43).

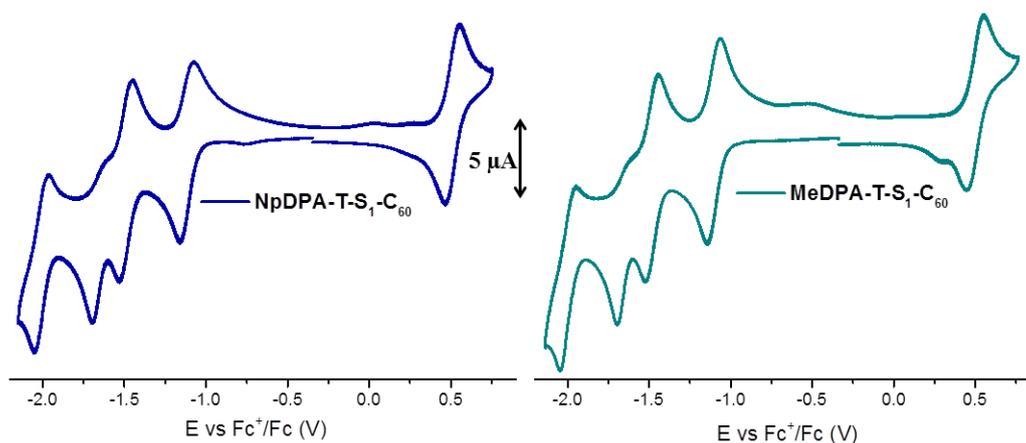


Figure 4.43 : Voltampérogrammes cycliques à 1 mM de **NpDPA-T-S₁-C₆₀** et de **MeDPA-T-S₁-C₆₀** dans Bu₄NPF₆ 0,1 M dans CH₂Cl₂. Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

Tableau 4.16 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc⁺/Fc).

Composé	E _{pc} ¹ (V) ^a	E _{pc} ² (V) ^a	E _{pc} ³ (V) ^a	E _{pc} ⁴ (V) ^a	E _{pa} ¹ (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	-1,17	-1,56	-1,69*	-	0,57	-5,55	-4,05
MeDPA-T-S ₁ -C ₆₀	-1,15	-1,52	-1,70*	-2,05	0,55	-5,54	-4,06
NpDPA-T-S ₁ -C ₆₀	-1,16	-1,53	-1,70*	-2,05	0,56	-5,54	-4,05

*Processus irréversible. ^aV vs Fc⁺/Fc. ^bE(HOMO) = -(Onset_{ox} + 5,1), E(LUMO) = -(Onset_{red} + 5,1).⁵

A partir des seuils des processus de troisième réduction, on détermine les niveaux LUMO des blocs push-pull donneurs des deux dyades, qui se situent respectivement à -3,58 eV et -3,57 eV.

2. Dyade à base de triazatruxène :

Concernant la dyade à base de TAT, son CV montre une première vague d'oxydation réversible à un électron, associée à la formation d'un radical cation stable sur le bloc donneur push-pull, au potentiel E_{pa}¹ = 0,38 V. Cette valeur de potentiel d'oxydation est bien plus faible que celle du composé de référence TPA-T-S₁-C₆₀ soulignant le plus fort caractère électro-donneur de la plateforme TAT par rapport celui de la TPA (E_{pa}¹ = 0,57 V). Une deuxième vague d'oxydation irréversible est également observée à un potentiel de 0,92 V, conduisant à la formation d'un dication relativement accessible toujours en raison du plus grand effet électro-donneur de la plateforme TAT (Figure 4.44).

En balayant vers les potentiels négatifs, on observe d'abord les deux vagues de réduction réversibles à E_{pc}¹ = -1,15 V et E_{pc}² = -1,51 V du fullerène, avant un troisième processus, irréversible, à E_{pc}³ = -1,68 V, correspondant à la réduction du bloc donneur push-pull en radical anion (Figure 4.44).

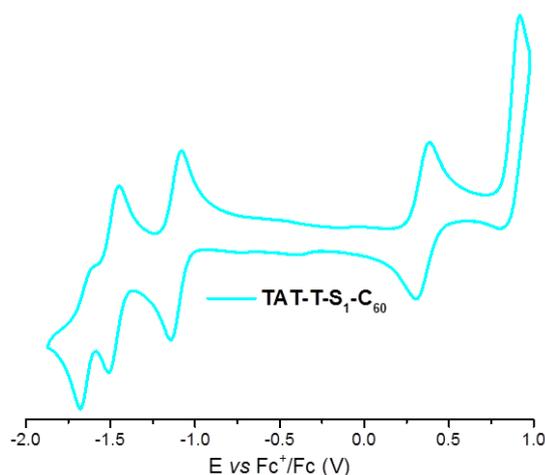


Figure 4.44 : Voltampérométrie cyclique à 1 mM de TAT-T-S₁-C₆₀ dans Bu₄NPF₆ 0,1 M dans CH₂Cl₂. Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

Si l'on considère uniquement la partie push-pull de la dyade TAT-T-S₁-C₆₀, il apparaît donc que l'utilisation d'une plateforme triazatruxène entraîne une élévation du niveau HOMO de 0,18 eV (par rapport à TPA-T-S₁-C₆₀), mais n'influe pas sur le niveau LUMO du push-pull. Les caractéristiques électrochimiques sont résumées dans le Tableau 4.17.

Tableau 4.17 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc⁺/Fc).

Composé	E _{pc} ¹ (V) ^a	E _{pc} ² (V) ^a	E _{pc} ³ (V) ^a	E _{pa} ¹ (V) ^a	E _{pa} ² (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)
PC ₆₁ BM	-1,17	-1,56	-2,06	1,21*	-	-6,15	-4,02
TAT-T-S ₁ -C ₆₀	-1,15	-1,51	-1,68*	0,38	0,92*	-5,37	-4,05
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	-1,17	-1,56	-1,69*	0,57	-	-5,55	-4,05

*Processus irréversible. ^aV vs Fc⁺/Fc. ^bE(HOMO) = -(Onset_{ox} + 5,1), E(LUMO) = -(Onset_{red} + 5,1).⁵

A partir du seuil du processus de troisième réduction, on détermine le niveau LUMO du bloc donneur TAT-T-S₁, qui se situe donc à -3,59 eV.

3. Diagramme énergétique :

Pour résumer, le diagramme énergétique de la Figure 4.45 représente les niveaux HOMO et LUMO des blocs donneurs push-pull évalués par voltampérométrie cyclique.

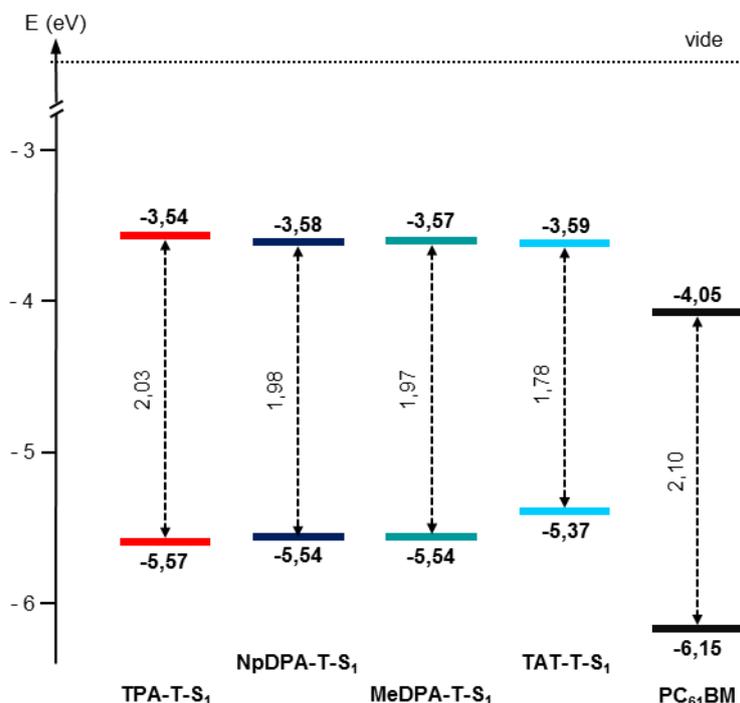


Figure 4.45 : Diagramme énergétique montrant les niveaux HOMO et LUMO des blocs donneurs push-pull et du PC₆₁BM, obtenus par voltampérométrie cyclique.

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

On observe immédiatement que le remplacement d'une unité phényle par une unité méthyle ou naphthyle se traduit par une très légère réduction du gap HOMO-LUMO,

Dans le cas de TAT-T-S₁-C₆₀, l'utilisation du motif TAT particulièrement riche en électron, se manifeste par une élévation significative du niveau HOMO (logiquement situé sur la plateforme rigide) et donc par une diminution du gap d'environ 0,2 eV.

D. Caractérisation photovoltaïque des dyades.

Le potentiel photovoltaïque des différentes dyades étudiées dans ce paragraphe a été évalué dans les mêmes conditions que précédemment, en réalisant le même type de dispositif. A titre comparatif, les performances de TPA-T-S₁-C₆₀ sont également mentionnées. Les paramètres PV de ces dispositifs sont mesurés sous illumination à 100 mW.cm⁻² et listés dans le Tableau 4.18.

Tableau 4.18 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques.

Couche-active ^a	V _{oc} (V) (moyenne) ^b	J _{sc} (mA.cm ⁻²) (moyenne) ^b	FF (%) (moyenne) ^b	η (%) (moyenne) ^b
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	0,76 (0,77 ± 0,04)	5,00 (4,74 ± 0,23)	31,4 (30,9 ± 0,8)	1,19 (1,13 ± 0,06)
NpDPA-T-S ₁ -C ₆₀	0,83 (0,80 ± 0,04)	4,09 (4,14 ± 0,22)	28,3 (27,8 ± 1,1)	0,96 (0,92 ± 0,04)
MeDPA-T-S ₁ -C ₆₀	0,66 (0,64 ± 0,06)	4,39 (4,21 ± 0,54)	27,1 (27,5 ± 1,0)	0,79 (0,72 ± 0,04)
TAT-T-S ₁ -C ₆₀	0,89 (0,88 ± 0,02)	3,75 (3,79 ± 0,22)	32,0 (31,2 ± 1,3)	1,07 (1,04 ± 0,04)

^a15 mg/mL, CHCl₃, 4000 rpm. ^b Moyenne sur 6 dispositifs et écart- type.

On constate immédiatement que chacune des trois modifications réalisées à partir du composé référence TPA-T-S₁-C₆₀ n'a pas permis d'améliorer le rendement de photoconversion des cellules « mono-composant » correspondantes. Néanmoins des performances comparables sont obtenues. De plus, trois comportements distincts sont observés. Tout d'abord, le système NpDPA-T-S₁-C₆₀ présente une tension V_{oc} légèrement supérieure par rapport à celle de TPA-T-S₁-C₆₀, cette augmentation s'accompagne d'une diminution du courant (J_{sc} = 4,09 mA.cm⁻²) et par conséquent du rendement de conversion photovoltaïque. Dans le cas de MeDPA-T-S₁-C₆₀, on remarque une importante baisse de V_{oc} à 0,66 V et une diminution de J_{sc} (4,39 mA.cm⁻²), ce qui se traduit par une baisse significative du rendement de photoconversion qui passe à 0,79 %. Enfin, pour TAT-T-S₁-C₆₀, une augmentation

significative de la V_{oc} est observée ($V_{oc} = 0,89$ V), qui s'accompagne malheureusement d'une diminution relativement importante de J_{sc} . L'efficacité résultante de 1,07 % se rapproche de près de celle mesurée pour TPA-T-S₁-C₆₀.

De façon intéressante, on remarque que le motif « push » le plus électro-donneur et rigide (TAT) conduit à la valeur de V_{oc} la plus élevée (Figure 4.46). Ce résultat qui est contradictoire avec de nombreux résultats de la littérature,¹⁰ montre une nouvelle fois que la tension de circuit ouvert n'est donc pas uniquement liée à la différence d'énergie LUMO (Accepteur)-HOMO (Donneur) mais dépend également, entre autre, de l'organisation moléculaire au sein des films.

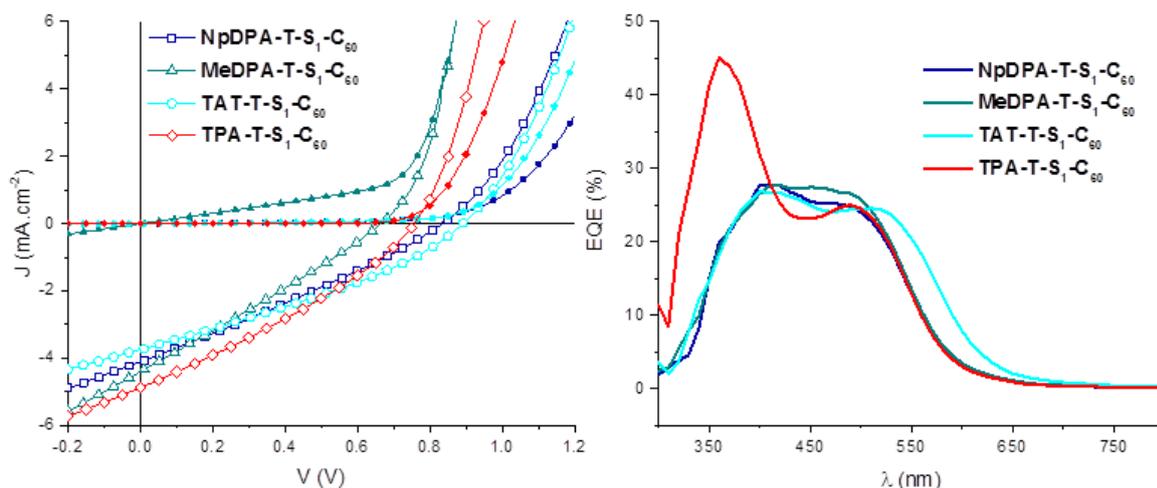


Figure 4.46 : Courbes $J(V)$ sous illumination (symboles vides) et à l'obscurité (symboles pleins) des meilleurs dispositifs (à gauche). Spectres d'efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique (à droite).

Les courbes EQE révèlent des comportements différents par rapport à la molécule de référence (Figure 4.46). Ainsi, la contribution du motif fullerène au courant est drastiquement diminuée pour arriver au même niveau que celle du motif push-pull donneur. On constate, logiquement, que TAT-T-S₁-C₆₀, contribue sur une plus grande plage de longueur d'onde, en accord avec son spectre UV-vis, avec deux maxima à 410 et 510 nm (ca. 25 %). MeDPA-T-S₁-C₆₀ et NpDPA-T-S₁-C₆₀, quant à eux, présentent des spectres EQE très ressemblants avec une large bande, de 350 à 550 nm, dont l'intensité sature à 25 %.

La morphologie des couches actives a été sondée par AFM. L'analyse révèle des surfaces des couches actives une nouvelle fois très peu rugueuses (RMS entre 0,5 et 0,9 nm) et homogènes (Figure 4.47). L'AFM ne montre donc pas d'effet du bloc push sur la morphologie de surface des couches actives, et ne révèle pas non plus de structuration évidente en nano-domaines.

¹⁰ Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv Mater* **2006**, *18*, 789.

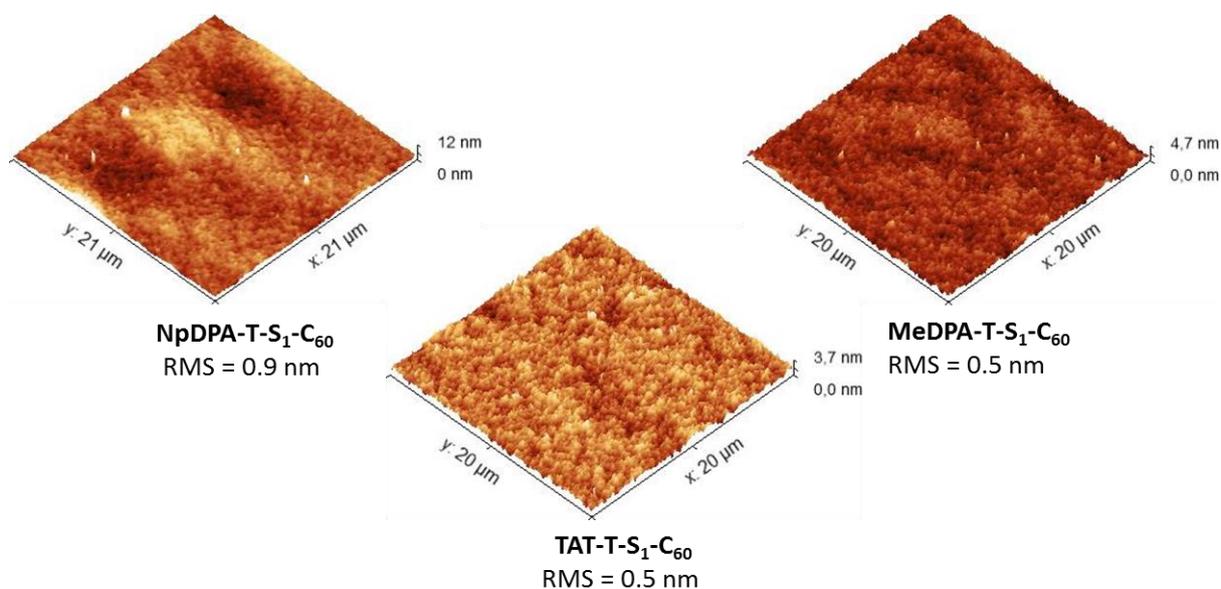


Figure 4.47 : Clichés AFM des couches actives et rugosité (RMS : root mean square).

E. Conclusion.

Plusieurs modifications structurales ont été développées avec succès. La méthodologie d'assemblage des blocs prouve une nouvelle fois son efficacité.

Pour les dérivés méthyle et naphthyle, les analyses montrent que la substitution d'un phényle n'influe pratiquement pas sur les propriétés électroniques. Les résultats **PV** ne montrent malheureusement pas d'impact positif sur les performances ou sur la morphologie du matériau.

Dans le cas de la dyade dérivée de la plateforme **TAT**, l'analyse des propriétés optiques des films montre l'existence d'interaction π - π intermoléculaires spécifiques. Des performances **PV** similaires à celles de la dyade de référence sont obtenues. Si les efforts de synthèse entrepris pour obtenir le système DA₃ n'ont pas abouti, il pourrait être intéressant d'envisager d'augmenter sa solubilité en utilisant des chaînes alkyles ramifiées sur les positions azotées.

Des mesures de mobilités des porteurs de charge et des clichés TEM permettraient également d'évaluer de façon plus fine l'impact de ces trois modifications structurales mises en œuvre.

L'ensemble de ces résultats suggèrent que le lien non conjugué apporte peut être trop de désordre pour qu'un effet de structuration puisse être observé. C'est ce que nous avons tenté d'évaluer dans le paragraphe suivant.

IV). Utilisation de nouveaux connecteurs σ :

Ce paragraphe porte sur l'utilisation de nouveaux connecteurs σ non-conjugués au sein des dyades et leur influence sur les propriétés physico-chimique et photovoltaïque des assemblages moléculaires. A cette occasion, des alternatives pour s'affranchir du cycle 1,2,3-triazole ont également été étudiées. Dans un premier temps, le connecteur σ employé jusqu'à présent a été raccourci en diminuant le nombre d'atomes de carbone constituant la chaîne alkyle en passant de six à trois. Le but étant de minimiser le désordre au sein de la structure à l'état solide en octroyant moins de flexibilité au lien σ .

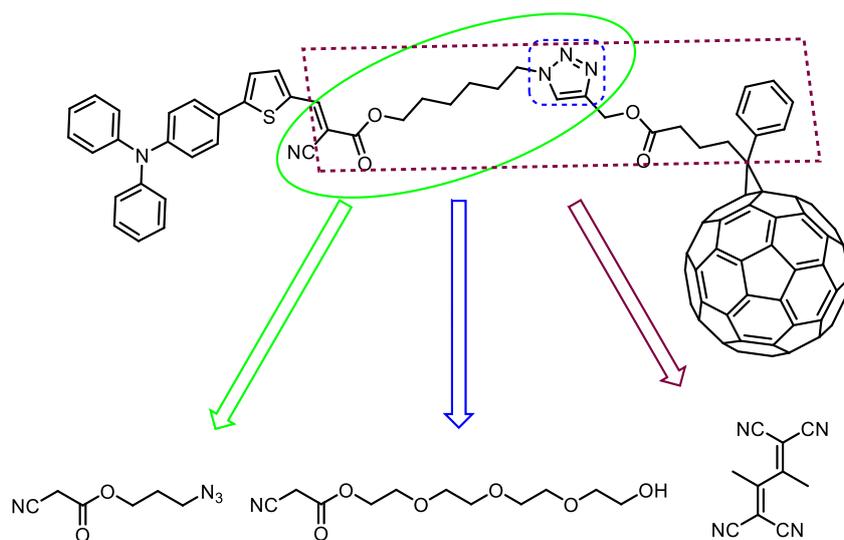


Figure 4.48 : Modifications envisagées sur le connecteur σ non-conjugué.

La seconde modification envisagée consiste à utiliser une chaîne polyéther dérivée du tétraéthylène glycol. Ce lien, qui permet de s'affranchir du triazole, pourrait avoir un impact sur l'organisation à l'état du solide du fait l'augmentation de la longueur du connecteur et de la présence de plusieurs fonctions éther apportant un caractère hydrophile.

Enfin, dans le but de s'affranchir complètement d'un lien flexible et du cycle triazole, la préparation d'un système donneur-accepteur relié par un motif 1,1,4,4-tétracyanobuta-1,3-diène (TCBD) a été envisagée. Ce motif, déjà utilisé dans des donneurs de type **D- π -A- π -D**, peut être obtenu facilement par réaction entre une triple liaison et le tétracyanoéthylène.¹¹ Ceci permettrait d'une part de former un système push-pull « rigide » dont la structure serait très proche du TPA-T-DCV avec une unité électro-acceptrice dicyanovinyle (DCV) plus efficace et d'autre part, de réduire pratiquement au maximum la taille du connecteur non-conjugué.

¹¹ Leliège, A.; Blanchard, P.; Rousseau, T.; Roncali, J. *Org Lett* **2011**, *13*, 3098.

A. Synthèse.

1. Dyades à connecteur σ court ou polyéther :

Tout d'abord, le connecteur **S₂**, analogue de **S₁** plus court de trois atomes de carbone, a été synthétisé en deux étapes à partir de matières premières commerciales. Le 3-bromopropanol est ainsi estérifié avec de l'acide cyanoacétique pour former le cyanoester **46**, qui réagit par la suite, avec l'azoture de sodium par substitution nucléophile (Figure 4.49).

L'intermédiaire azoture **TPA-T-S₂** est obtenu par condensation de Knoevenagel entre le dérivé aldéhyde **14** et **S₂**. La synthèse de la dyade **TPA-T-S₂-C₆₀** est réalisée par cycloaddition-1,3-dipolaire (CuAAC) (Figure 4.49).

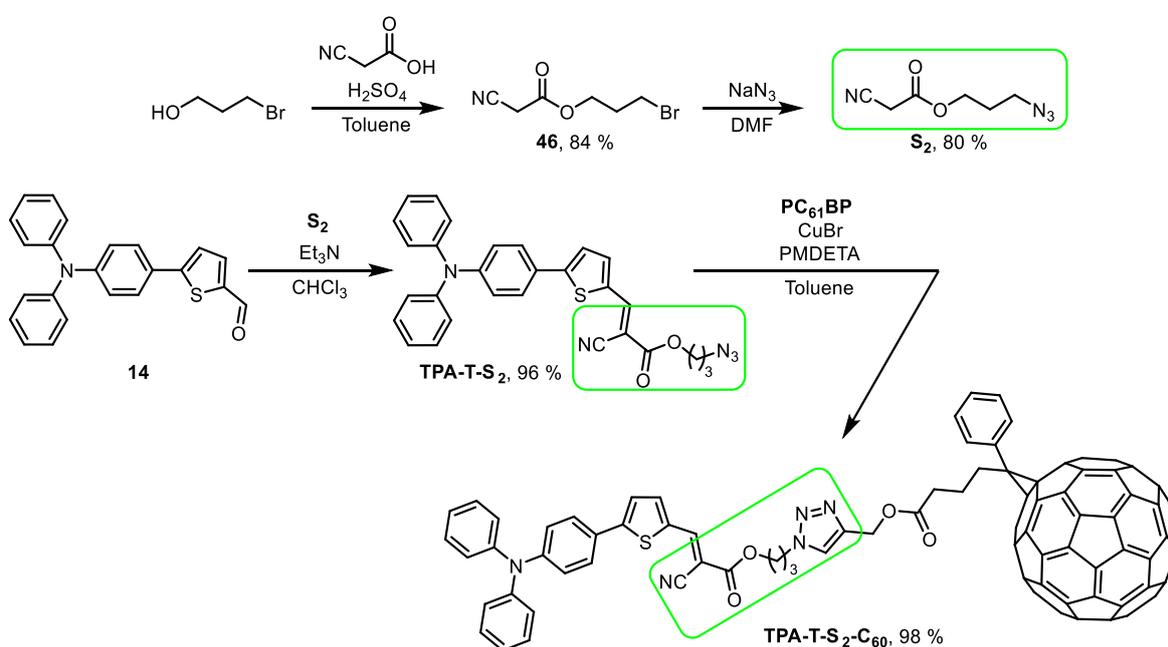


Figure 4.49 : Synthèse de la dyade **TPA-T-S₂-C₆₀** à lien σ raccourci.

La réduction de la taille du connecteur ne semble pas diminuer de façon significative la solubilité de la dyade ni le rendement global de la synthèse (76 %).

La synthèse de la dyade à connecteur polyéther est basée sur une approche légèrement différente. Les chaînes polyéther bromées étant onéreuses ou non disponibles commercialement, le tétraéthylène glycol a été choisi comme produit de départ. Par ailleurs, nous avons cherché ici à éviter la réaction de cycloaddition, qui génère des cycles 1,2,3-triazole, pouvant poser quelques soucis de stabilité thermique.

Ainsi, l'acide cyanoacétique est tout d'abord estérifié avec le tétraéthylène glycol pour former directement le connecteur **S₃**. Celui-ci est par la suite engagé dans une réaction d'estérification de Steglich modifiée avec le **PC₆₁BA**, conduisant ainsi au composé **S₃-C₆₀**. Le rendement de synthèse est

faible car non optimisé. La molécule cible est ensuite obtenue de façon simple par condensation de Knoevenagel sur l'aldéhyde **14** (Figure 4.50).

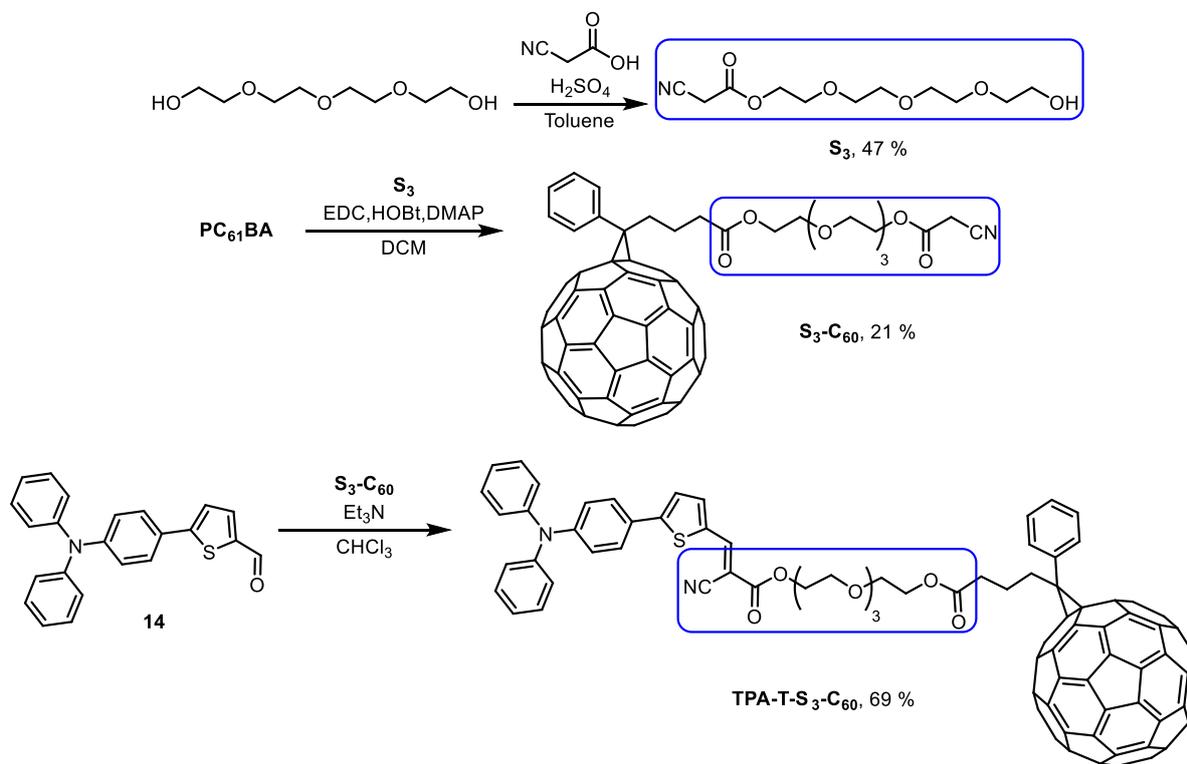


Figure 4.50 : Synthèse de la dyade TPA-T-S₃-C₆₀ à connecteur σ polyéther.

2. Tentatives de synthèse de dyades à connecteur de type TCBD :

a. Première approche.

Cette approche repose sur la réaction du tétracyanoéthylène (TCNE) sur une triple liaison enrichie en électron pour donner en une étape le motif électro-déficient 1,1,4,4-tétracyanobuta-1,3-diène (TCBD).¹² L'utilisation de ce type de connecteur au sein d'une dyade passe donc nécessairement par un intermédiaire alcyne disubstitué d'un côté par le précurseur du donneur push-pull, et de l'autre par un dérivé de fullerène (Figure 4.51). Pour obtenir cette architecture, le couplage direct de Sonogashira est une méthode de choix. Dans ce contexte, la synthèse d'un dérivé fullerène portant un alcyne terminal déjà décrite,¹³ tout comme celle du précurseur push-pull bromé, ont été développées (Figure 4.51).

¹² Kato, S.-i.; Diederich, F. *Chem Commun* **2010**, 46, 1994.

¹³ Tamura, Y.; Kuzuhara, D.; Suzuki, M.; Hayashi, H.; Aratani, N.; Yamada, H. *J Mater Chem A* **2016**, 4, 15333.

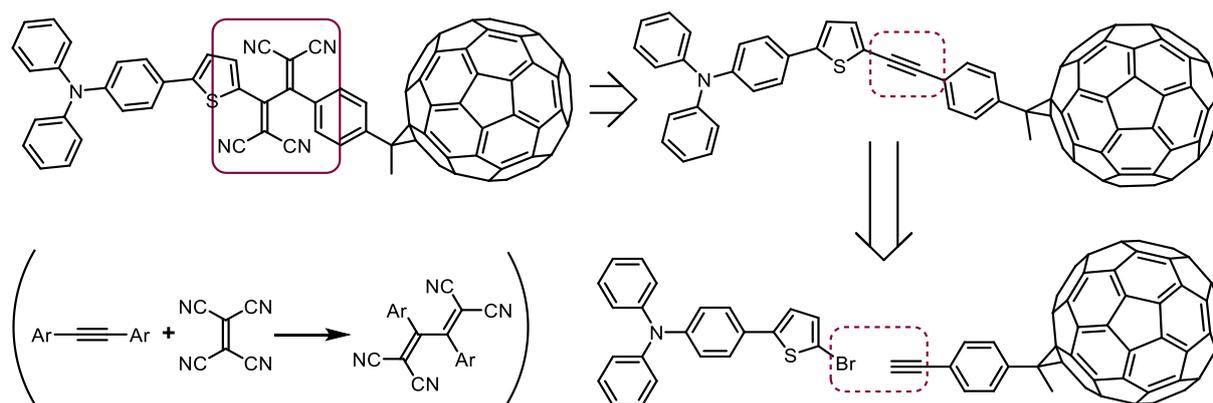


Figure 4.51 : Rétrosynthèse envisagée pour la dyade et synthèse de dérivés TCBD.

L'obtention de l'alcyne vrai portant un dérivé du fullerène s'effectue en cinq étapes à partir de 4-bromoacétophène commercial et passe par une réaction de Shapiro pour greffer le C₆₀. Le produit de départ va d'abord être engagé dans un couplage pallado-catalysé de type Sonogashira avec le triméthylsilyléthyne pour mener au dérivé **47**. Ce dérivé, sous l'action de tosylhydrazine, conduit à la tosylhydrazone **48** correspondante. Par la suite, le groupement tosylhydrazone est éliminé sous l'action d'une base générant ainsi un carbène, qui réagit *in-situ* avec du C₆₀ et conduit à la formation du composé **49**. Enfin, la déprotection de la triple liaison, sous l'action de K₂CO₃ et de méthanol, conduit à S₄-C₆₀ (Figure 4.52).

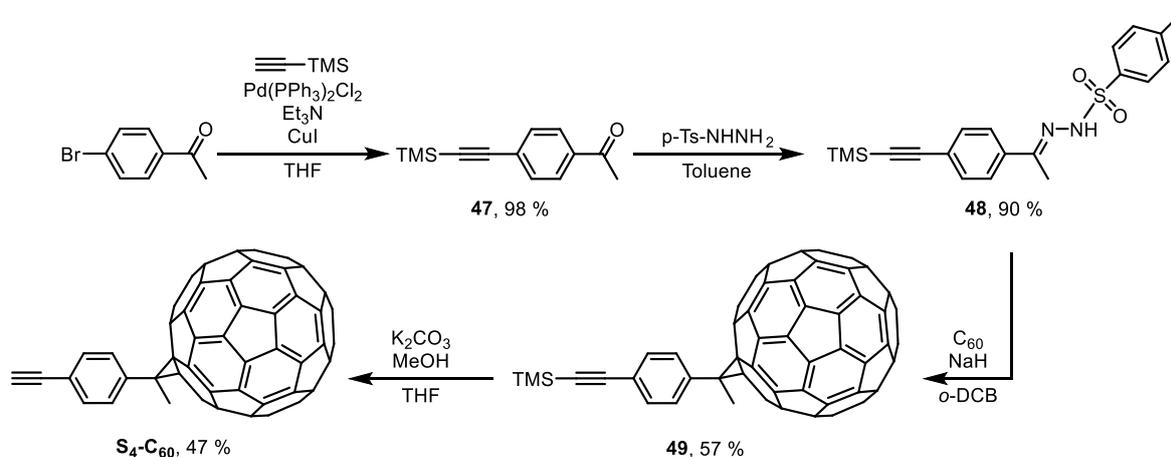


Figure 4.52 : Synthèse du dérivé alcyne-fullerène S₄-C₆₀.

La synthèse du bloc complémentaire **51** s'effectue quant à elle en deux étapes. Tout d'abord, un couplage de Suzuki-Miyaura activé par les micro-ondes entre l'acide boronique **14** et le 2-bromothiophène permet d'obtenir l'intermédiaire **50** qui est, par la suite bromé sous l'action de *N*-bromosuccinimide (Figure 4.53).

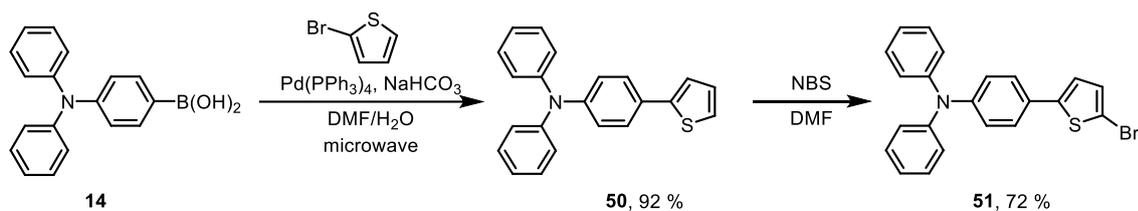


Figure 4.53 : Synthèse du précurseur bromé.

Une fois les deux blocs obtenus, plusieurs tentatives de couplages ont été effectuées. Malheureusement, le produit de couplage attendu s'avère pratiquement insoluble et donc non isolable. En outre, une quantité importante de sous-produit de réaction de Glaser est obtenue. (Figure 4.54).

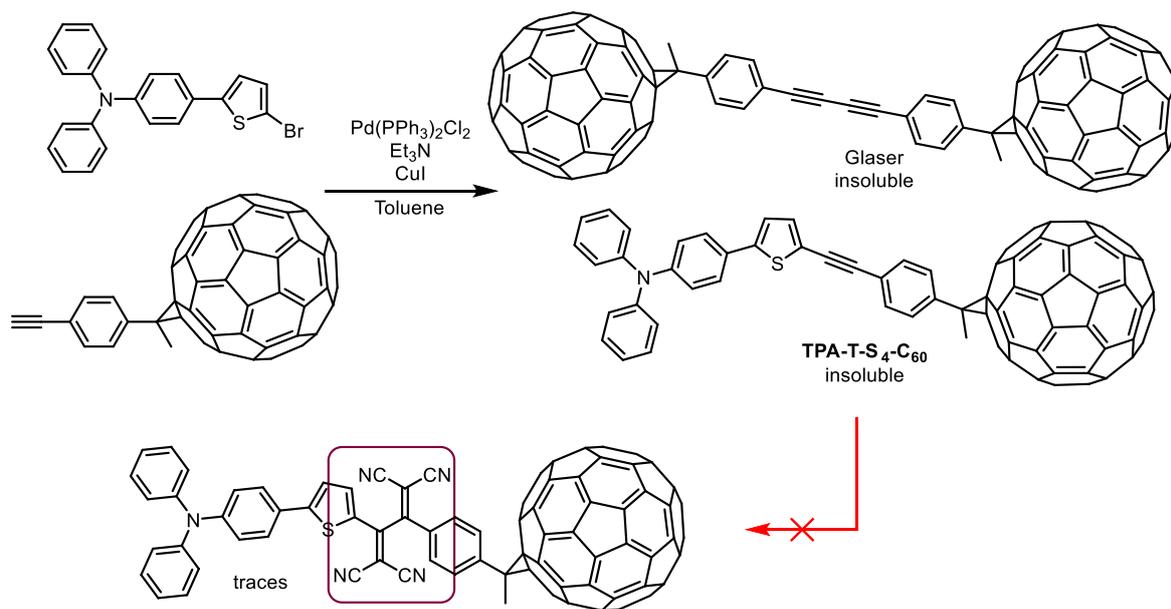


Figure 4.54 : Tentative d'obtention du système TPA-T-S₄-C₆₀.

b. Seconde voie de synthèse.

Dans le but d'améliorer la solubilité du système, le thiophène a été substitué par un groupement cyclopentadithiophène portant deux chaînes éthylo.

Dans un premier temps, le dérivé **CPDT** est mono-bromé sous l'action de *N*-bromosuccinimide pour fournir l'intermédiaire **52**. Celui-ci est ensuite engagé dans un couplage pallado-catalysé, activé par les micro-ondes, de Suzuki-Miyaura avec l'acide boronique **14**. Le produit obtenu **53** est soumis à une réaction de bromation avec le *N*-bromosuccinimide pour donner le précurseur de push-pull **54** (Figure 4.55).

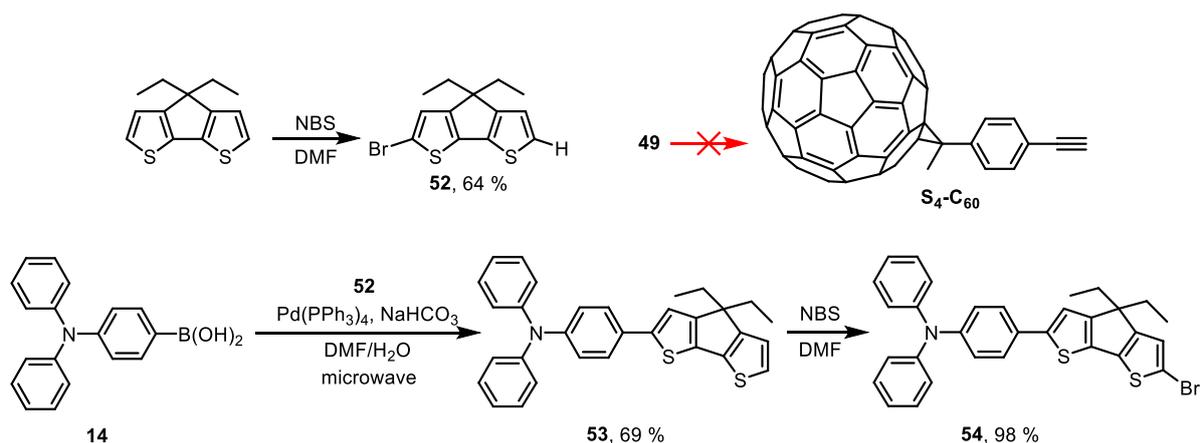


Figure 4.55 : Tentative d'obtention du système TPA-CPDT-S₄-C₆₀.

Dans le même temps, la synthèse de S₄-C₆₀ par déprotection de la triple liaison du composé **49**, protégée par un groupement TMS, n'a pu être reproduite malgré plusieurs essais en changeant les conditions.. Par manque de temps, la synthèse sur ces systèmes plus rigides n'a pas été poursuivie.

B. Caractérisations optiques.

Comme pour la dyade de référence TPA-T-S₁-C₆₀, les nouveaux composés TPA-T-S₂-C₆₀ et TPA-T-S₃-C₆₀ présentent une large bande d'absorption entre 400 et 600 nm, centrée autour de 480 nm, attribuée au bloc donneur push-pull. Un léger déplacement bathochrome de 6 nm est constaté lors du passage à l'espaceur plus court (S₂). La présence du fullerène C₆₀ est confirmée par l'existence des transitions électroniques caractéristique à 328 et 260 nm (Figure 4.56).

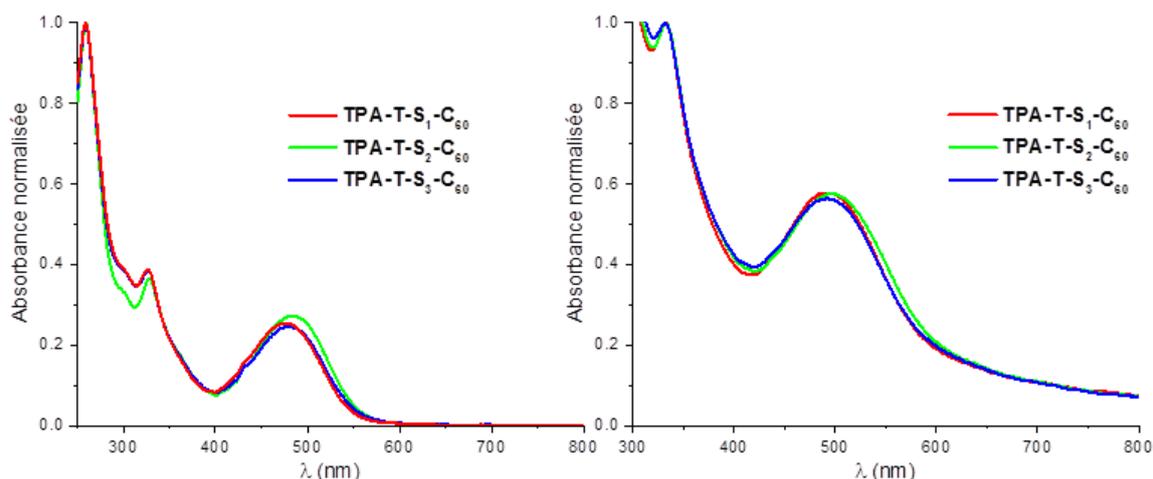


Figure 4.56 : Spectres UV-visible de TPA-T-S₁-C₆₀, TPA-T-S₂-C₆₀ et de TPA-T-S₃-C₆₀ en solution dans CH₂Cl₂ (gauche) ou en films minces (droite).

Enfin, des films minces préparés dans les mêmes conditions que précédemment ont été analysés par spectroscopie UV-Visible. Le spectre d'absorption du film montre un déplacement bathochrome des maxima d'absorption et un élargissement de la bande de transfert de charge. Les

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

modifications du connecteur ont peu d'impact sur l'organisation à l'état solide, puisque pour S₂, c'est seulement un très léger déplacement bathochrome de 5 nm qui est observé (Figure 4.56).

Tableau 4.19 : Propriétés optiques de TPA-T-S₁-C₆₀, TPA-T-S₂-C₆₀ et de TPA-T-S₃-C₆₀ en solution dans CH₂Cl₂.

Composé	λ_{\max} (sol) (nm)	$\epsilon/1000$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{\max} (film) (nm)	Onset (nm)
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	260 ; 329 : 478	126,6 ; 48,5 ; 34,3	330 ; 492	610
TPA-T-S ₂ -C ₆₀	260 ; 328 : 484	124,7 ; 46,6 ; 34,6	330 ; 497	620
TPA-T-S ₃ -C ₆₀	260 ; 328 : 480	139,6 ; 53,7 ; 34,1	330 ; 492	610

C. Propriétés électrochimiques.

L'analyse des voltampérogrammes cycliques de TPA-T-S₂-C₆₀ et TPA-T-S₃-C₆₀ révèle que la modification du connecteur σ n'influe pas sur les propriétés électrochimiques en solution des dyades. Ainsi, on observe pour chaque molécule, un vague d'oxydation réversible à $E_{pa}^1 = 0,56$ V, deux processus de réduction réversible à respectivement -1,15 V et -1,49 V et enfin, une vague de réduction irréversible à E_{pc}^3 (-1,69 V pour S₂ et -1,65 V pour S₃) (Figure 4.57, Tableau 4.20).

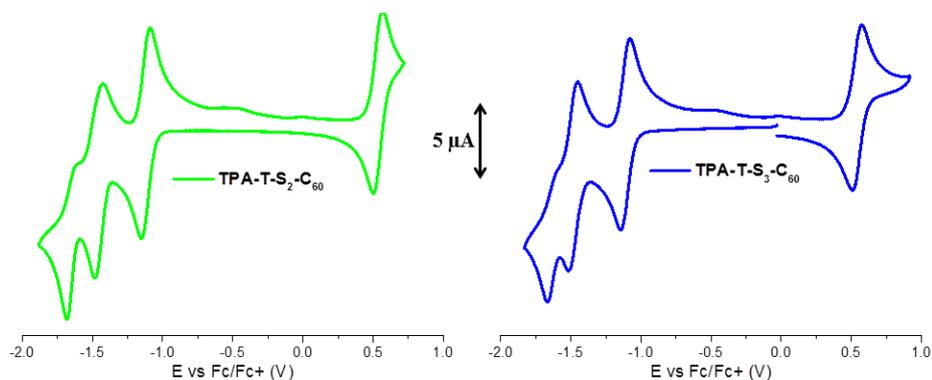


Figure 4.57 : Voltampérométrie cyclique à 1 mM de TPA-T-S₂-C₆₀ et de TPA-T-S₃-C₆₀ dans Bu₄NPF₆ 0,1 M dans CH₂Cl₂. Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

Tableau 4.20 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc⁺/Fc).

Composé	E _{pc} ¹ (V) ^a	E _{pc} ² (V) ^a	E _{pc} ³ (V) ^a	E _{pa} ¹ (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	-1,17	-1,52	-1,69*	0,57	-5,55	-4,05
TPA-T-S ₂ -C ₆₀	-1,15	-1,49	-1,69*	0,56	-5,54	-4,06
TPA-T-S ₃ -C ₆₀	-1,16	-1,49	-1,65*	0,56	-5,54	-4,05

*Processus irréversible. ^aV vs Fc⁺/Fc. ^bE(HOMO) = - (Onset_{ox} + 5,1), E(LUMO) = - (Onset_{red} + 5,1).⁵

D. Caractérisation photovoltaïque des dyades.

Les paramètres PV des dispositifs fabriqués comme dans les paragraphes précédents et mesurés sous illumination à 100 mW.cm⁻² sont listés dans le Tableau 4.21.

Tableau 4.21 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques.

Couche-active ^a	V _{oc} (V) (moyenne) ^b	J _{sc} (mA.cm ⁻²) (moyenne) ^b	FF (%) (moyenne) ^b	η (%) (moyenne) ^b
TPA-T-S ₁ -C ₆₀	0,76 (0,77 ± 0,04)	5,00 (4,74 ± 0,23)	31,4 (30,9 ± 0,8)	1,19 (1,13 ± 0,06)
TPA-T-S ₂ -C ₆₀	0,80 (0,77 ± 0,04)	6,25 (5,63 ± 0,53)	31,5 (30,8 ± 1,5)	1,41 (1,29 ± 0,09)
TPA-T-S ₃ -C ₆₀	0,93 (0,92 ± 0,02)	3,88 (3,95 ± 0,18)	29,3 (28,4 ± 1,9)	1,06 (1,02 ± 0,06)

^a15 mg/mL, CHCl₃, 4000 rpm. ^bMoyenne sur 6 dispositifs et écart-type.

Le tableau montre clairement que le raccourcissement du connecteur dans la dyade TPA-T-S₂-C₆₀ permet d'atteindre le rendement de conversion le plus élevé de 1,41 %. Ce résultat prometteur est dû à une augmentation importante de la densité de courant (J_{sc} = 6,25 mA.cm⁻²),

L'emploi de l'espaceur polyéther et plus long (S₃), impacte favorablement la tension V_{oc} qui passe à 0,93 V au lieu de 0,76 V pour le composé de référence TPA-T-S₁-C₆₀. Malheureusement la densité de courant diminue pour atteindre 3,88 mA.cm⁻². Le rendement de conversion photovoltaïque de 1,06 % est inférieur au résultat précédent mais reste néanmoins encourageant puisque supérieur au pourcent (Figure 4.58).

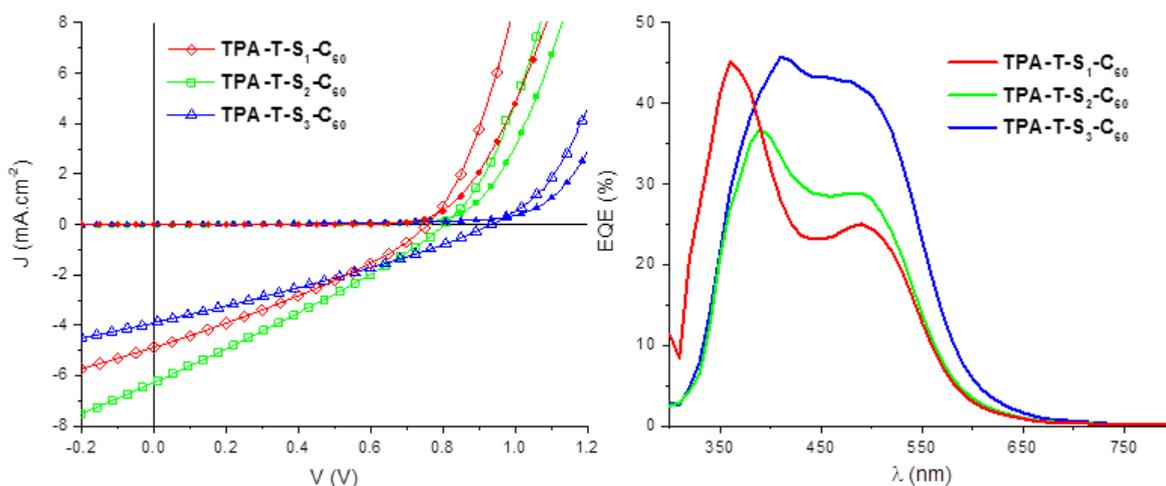


Figure 4.58 : Courbes $J(V)$ sous illumination (symboles vides) et à l'obscurité (symboles pleins) des meilleurs dispositifs (à gauche). Spectres d'efficacité quantique externe des cellules sous irradiation monochromatique (à droite).

Les spectres EQE de TPA-T-S₂-C₆₀ et TPA-T-S₃-C₆₀ révèlent, un comportement légèrement différent par rapport au système TPA-T-S₁-C₆₀. Ainsi, la contribution du fullerène est décalée vers des plus grandes longueurs d'onde avec une bande intense à 400 et 410 nm environ pour respectivement TPA-T-S₃-C₆₀ et TPA-T-S₂-C₆₀. La contribution du push-pull donneur est amplifiée et est identifiée par la bande à 490 nm, à 45 % pour le dérivé S₂ et 30 % pour le dérivé S₃. Par conséquent, on constate que les deux blocs donneur et accepteur participent de façon relativement égale au courant (Figure 4.58).

L'analyse AFM de la morphologie des couches actives ne montre toutefois aucun impact du connecteur sur la topologie de surface. Comme précédemment dans ces systèmes, les surfaces sont très peu rugueuses (RMS \sim 0.5 nm) et homogènes (Figure 4.59).

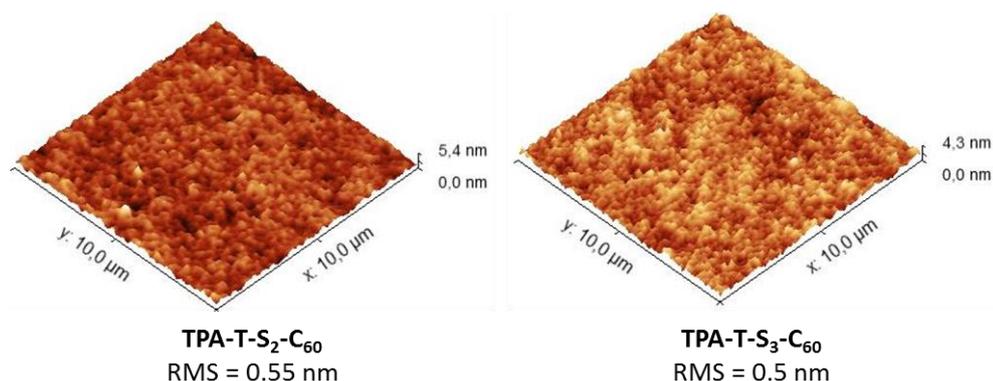


Figure 4.59 : Clichés AFM des couches actives et rugosité (RMS : root mean square).

Ce résultat illustre encore une fois la difficulté de structurer la couche active sur ce type d'assemblages moléculaires qui nécessitent probablement une optimisation des méthodes de dépôt.

E. Conclusion.

La modification du lien non-conjugué σ a été opérée avec succès selon différentes approches par raccourcissement ou bien en utilisant un lien de type polyéther ne possédant pas de cycle 1,2,3-triazole. Ces changements n'ont pas eu ou peu d'effet sur les propriétés électroniques de nos assemblages.

En revanche, les performances photovoltaïques ont été améliorées en utilisant la dyade **TPA-T-S₂-C₆₀** présentant le lien σ le plus court pour conduire à un rendement de conversion **PV** de 1,4 %. Si, une fois encore, des études photo physiques et des clichés TEM sont nécessaires pour la compréhension des mécanismes de photo-génération de charges et de la morphologie, on peut d'ores et déjà émettre l'hypothèse que le raccourcissement du lien se traduit par une diminution du « degré de liberté » de l'assemblage à l'état solide.

Le système **TPA-T-S₃-C₆₀**, contenant le lien σ polyéther, a lui aussi permis d'obtenir des cellules mono-composant montrant des efficacités **PV** dépassant le pourcent. Ce système au caractère amphiphile mériterait également d'être étudié plus en profondeur, en chauffant les films ou en utilisant d'autres solvants de dépôt, afin de favoriser une organisation privilégiée.

Les travaux sur la synthèse de la dyade à base du motif rigide TCBD, n'ont pour l'instant pas abouti même si le produit désiré a pu être détecté par spectrométrie de masse. Une autre voie de synthèse, passant par une inversion des groupements (dérivé bromé du côté fullerène et alcyne du côté donneur), devrait permettre de s'affranchir de la déprotection du dérivé fullerène protégé qui pose problème, et ainsi d'obtenir la molécule cible.

V). Conclusion et perspectives :

Le travail d'ingénierie moléculaire entrepris dans ce chapitre nous a permis de modifier relativement aisément chaque brique de notre assemblage moléculaire de référence.

Dans le but d'améliorer la couverture spectrale et le transfert de charge, nous avons dans un premier temps travaillé sur l'espaceur π du bloc push-pull donneur. Ce travail a porté ses fruits puisqu'une augmentation des performances photovoltaïques a pu être observée pour l'espaceur **TT** ($\eta = 1,4\%$), des mesures de photo physiques sont en cours pour mieux comprendre ce résultat.

Afin d'améliorer la structuration au sein de nos matériaux, nous avons étudié l'impact de l'unité « push » du bloc push-pull en modifiant ou en substituant la **TPA**. Malheureusement, si les premiers résultats sont très encourageants, il n'a pas été possible d'améliorer les performances photovoltaïques.

D'une manière générale, nous avons développé au cours de ce chapitre, des molécules push-pull originales, dont celles dérivées de la plateforme triazatruxène (**TAT**), qui sont potentiellement intéressantes afin de préparer des matériaux donneurs d'électron pour l'OPV.

En parallèle, nous nous sommes intéressés au connecteur σ non-conjugué, et plus particulièrement à l'effet de son raccourcissement ou de l'introduction d'une chaîne polyéther. Les caractérisations photovoltaïques ont mis en évidence une amélioration du rendement de photoconversion en utilisant le lien le plus court **S₂** ($\eta = 1,4\%$). Un assemblage plus rigide a également été envisagé, et s'il n'a pu être obtenu, les premiers résultats suggèrent néanmoins que sa synthèse est envisageable par une autre voie.

A la lueur des résultats précédents, d'autres pistes d'améliorations peuvent être envisagées. Une approche d'ingénierie moléculaire pourrait consister à assembler au sein d'une dyade, les différents constituants ayant conduit à une amélioration des performances **PV** : l'espaceur π thiénothiophène (**TT**) et le connecteur σ le plus court **S₂**. Ainsi, la synthèse de la dyade **TPA-TT-S₂-C₆₀** pourrait être envisagée (Figure 4.60).

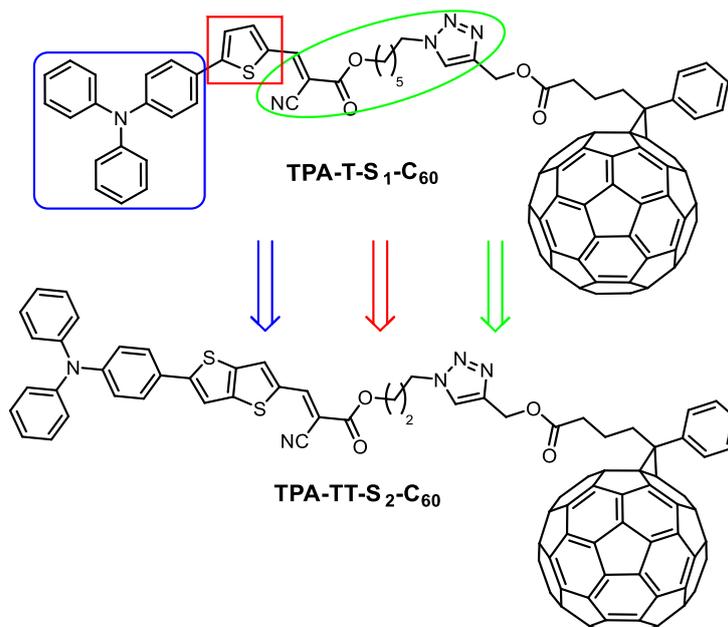


Figure 4.60 : Perspective de dyade optimisée pour cellules mono-composant.

Par ailleurs, une voie encore non explorée concerne la modification du motif accepteur. Une approche relativement simple à mettre en place serait d'utiliser un motif dérivé du **PC₇₁BM**, pour tenter d'améliorer les performances et étudier son impact sur la morphologie du matériau (Figure 4.61). Cette approche a déjà montré son efficacité dans des molécules uniques, avec une augmentation des performances d'environ 50 % (par rapport à un dérivé de **PC₆₁BM**).¹⁴

Egalement, au vu de l'essor des accepteurs non-fullerènes (**NFAs**), une perspective intéressante consisterait à évaluer des dyades associant nos donneurs push-pull à des blocs accepteurs dérivés de **NFAs** (Figure 4.61).

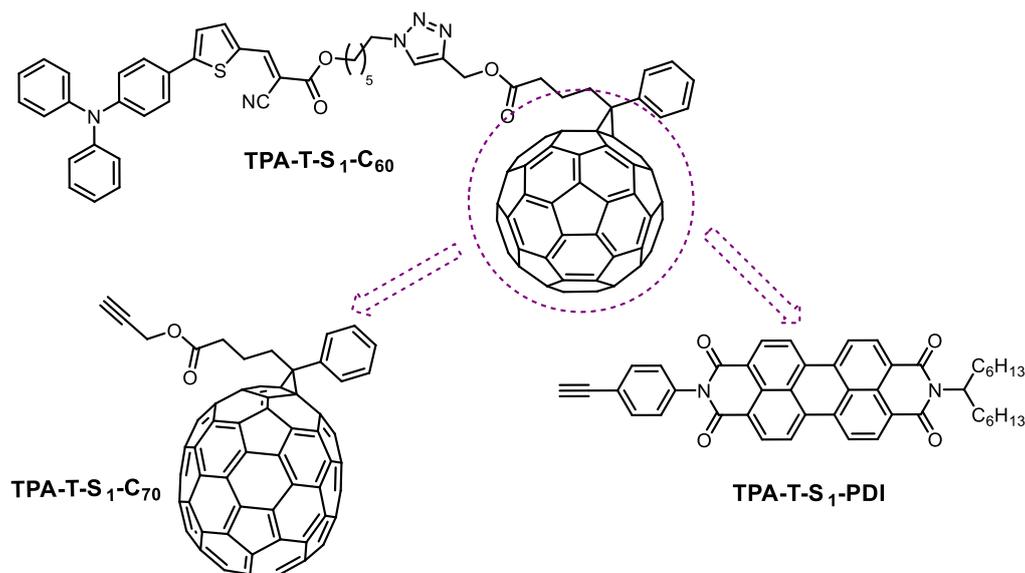


Figure 4.61 : Modifications envisagées pour le motif accepteur.

¹⁴ Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Phys Chem Chem Phys* **2012**, *14*, 16138.

Chapitre 4 : Ingénierie moléculaire autour de TPA-T-S₁-C₆₀

Enfin, il semble important de noter que nos systèmes présentent peu d'opportunités pour varier le ratio donneur/accepteur, qui reste un point crucial d'optimisation des dispositifs en général. Une approche possible pour résoudre ce problème, est proposée dans le chapitre suivant et repose sur le développement des systèmes multimères.

Références bibliographiques :

- [1] Labrunie, A.; Jiang, Y.; Baert, F.; Leliège, A.; Roncali, J.; Cabanetos, C.; Blanchard, P. *RSC Adv* **2015**, *5*, 102550.
- [2] (a) Chen, Y.-H.; Lin, L.-Y.; Lu, C.-W.; Lin, F.; Huang, Z.-Y.; Lin, H.-W.; Wang, P.-H.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T.; Wen, J.; Miller, D. J.; Darling, S. B. *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 13616. (b) Zou, Y.; Holst, J.; Zhang, Y.; Holmes, R. J. *J Mater Chem A* **2014**, *2*, 12397.
- [3] Lin, L.-Y.; Chen, Y.-H.; Huang, Z.-Y.; Lin, H.-W.; Chou, S.-H.; Lin, F.; Chen, C.-W.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T. *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 15822.
- [4] Brouwer Albert, M. In *Pure Appl Chem* **2011**, *83*, 2213.
- [5] Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv Mater* **2011**, *23*, 2367.
- [6] Jiang, Y.; Cabanetos, C.; Allain, M.; Liu, P.; Roncali, J. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 5145.
- [7] Mohamed, S.; Demeter, D.; Laffitte, J.-A.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Sci Rep* **2015**, *5*, 9031.
- [8] (a) Zhao, B.; Liu, B.; Png, R. Q.; Zhang, K.; Lim, K. A.; Luo, J.; Shao, J.; Ho, P. K. H.; Chi, C.; Wu, J. *Chem Mater* **2010**, *22*, 435. (b) Ye, Q.; Chang, J.; Shao, J.; Chi, C. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 13180.
- [9] (a) Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *Org Lett* **2011**, *13*, 6030. (b) Bura, T.; Leclerc, N.; Bechara, R.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *Adv Energy Mater* **2013**, *3*, 1118. (c) Bulut, I.; Leveque, P.; Heinrich, B.; Heiser, T.; Bechara, R.; Zimmermann, N.; Mery, S.; Ziessel, R.; Leclerc, N. *J Mater Chem A* **2015**, *3*, 6620.
- [10] Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv Mater* **2006**, *18*, 789.
- [11] Leliège, A.; Blanchard, P.; Rousseau, T.; Roncali, J. *Org Lett* **2011**, *13*, 3098.
- [12] Kato, S.-i.; Diederich, F. *Chem Commun* **2010**, *46*, 1994.
- [13] Tamura, Y.; Kuzuhara, D.; Suzuki, M.; Hayashi, H.; Aratani, N.; Yamada, H. *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 15333.
- [14] Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Phys Chem Chem Phys* **2012**, *14*, 16138.

Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

I). Introduction :

Comme nous l'avons vu au cours des chapitres précédents, la structuration de la couche active est un point critique pour la réalisation de cellules solaires mono-composant efficaces. A l'avenir, il serait intéressant de fonctionnaliser les dyades par des motifs structurants, par exemple doués de liaison hydrogène ou bien pouvant introduire une balance lipophile, hydrophile et/ou fluorophile, afin de promouvoir une organisation à l'échelle du matériau. Ces stratégies d'ingénierie moléculaire de dyades représentent un défi ambitieux qui méritera d'être relevé.

Une autre approche possible pourrait consister à jouer sur le ratio **D/A** ainsi que sur dimensionnalité des dyades push-pull. En effet des travaux réalisés précédemment dans l'équipe ont montré que pour des molécules conjuguées utilisées comme matériau donneur d'électron pour l'OPV, le passage progressif d'une structure 1D, 2D à 3D avait un impact considérable sur l'organisation moléculaire des films minces et leurs performances photovoltaïques.¹

Dans ce contexte, il nous a semblé intéressant de développer une approche originale visant à préparer des « multimères » de molécules push-pull de dimensionnalité accrue, par multifonctionnalisation d'une plateforme centrale pour tendre vers des structures 3D. Ce type d'édifices moléculaires permettrait d'une part de démultiplier les propriétés d'absorption et d'autre part d'obtenir une structuration différente à l'état solide.

Il est à noter qu'à ce jour, très peu d'exemples de multimères de donneurs d'électron non-conjugués ont été publiés pour l'OPV.² On peut néanmoins citer la très récente parution d'une revue décrivant, selon une démarche analogue à la nôtre, des dimères de push-pull **D- π -A** pour la fabrication de cellules à colorant de type DSSC.³ Enfin cette approche « multimères » a récemment été employée pour la synthèse d'accepteurs moléculaires non-fullerènes de structure 3D.⁴

De plus, si l'approche « multimères » n'a été que très peu développée pour la mise au point de donneurs moléculaires, elle pourra par la suite, être envisagée pour la synthèse de « molécules uniques » pour cellules mono-composant. En effet il semble possible de fonctionnaliser la plateforme centrale de façon suffisamment sélective pour introduire non seulement des motifs donneurs d'électrons tels que les blocs push-pull mais aussi des blocs accepteurs d'électron permettant de contrôler précisément le ratio **D/A**, et ce, au sein même de la molécule. Ainsi, nous avons choisi, au

¹ (a) de Bettignies, R.; Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Nunzi, J. M.; Roncali, J. *Adv Mater* **2003**, *15*, 1939. (b) Roncali, J.; Frère, P.; Blanchard, P.; de Bettignies, R.; Turbiez, M.; Roquet, S.; Leriche, P.; Nicolas, Y. *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 567. (c) Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. *Adv Mater* **2007**, *19*, 2045.

² (a) Zitzler-Kunkel, A.; Lenze, M. R.; Meerholz, K.; Wurthner, F. *Chem Sci* **2013**, *4*, 2071. (b) Guo, Y.-Q.; Wang, Y.; Song, L.-C.; Liu, F.; Wan, X.; Zhang, H.; Chen, Y. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 3694.

³ Meier, H.; Huang, Z.-S.; Cao, D. *J Mater Chem C* **2017**, *5*, 9828.

⁴ (a) Meng, D.; Fu, H.; Xiao, C.; Meng, X.; Winands, T.; Ma, W.; Wei, W.; Fan, B.; Huo, L.; Doltsinis, N. L.; Li, Y.; Sun, Y.; Wang, Z. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 10184. (b) Wu, Q.; Zhao, D.; Schneider, A. M.; Chen, W.; Yu, L. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 7248. (c) Sun, H.; Sun, P.; Zhang, C.; Yang, Y.; Gao, X.; Chen, F.; Xu, Z.; Chen, Z.-K.; Huang, W. *Chem Asian J* **2017**, *12*, 721.

Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

cours de ce chapitre, de synthétiser des tétramères de molécules push-pull analogues du **TPA-T-DCV**. Afin d'étudier les relations structures-propriétés de ce type d'édifice, l'espaceur thiophène (**T**) du push-pull sera remplacé par un motif 4,4'-diéthylcyclopentadithiophène (**CPDT**), plus conjugué (Figure 5.1).

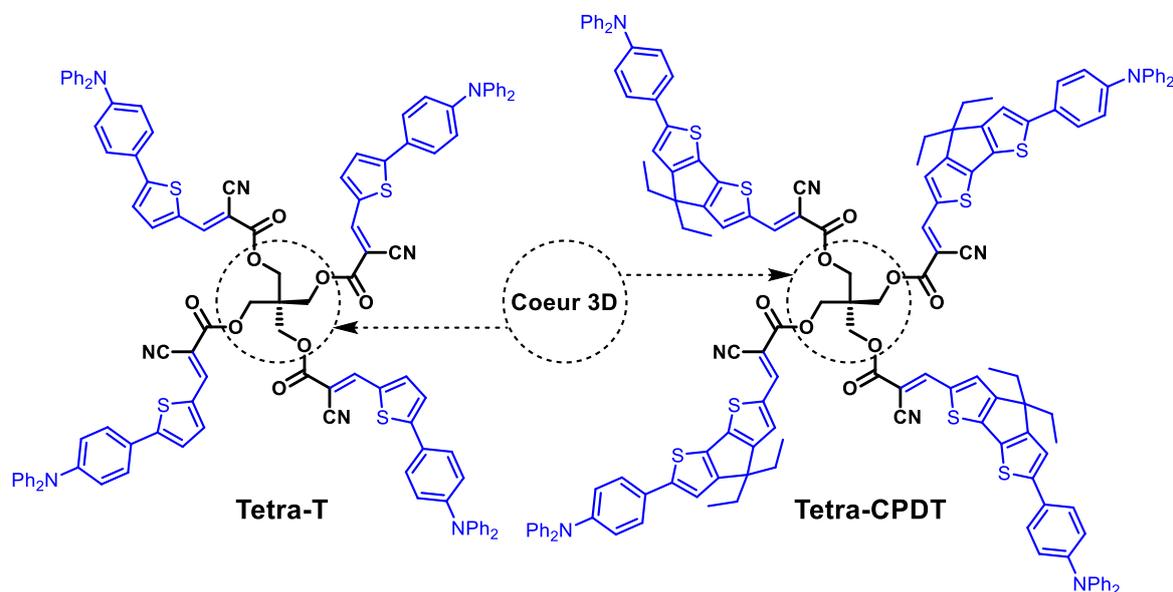


Figure 5.1 : Tétramères de molécules push-pull cibles

Ce chapitre décrira donc la synthèse et la caractérisation de deux tétramères construits sur un cœur 3D pentaérythritol, bloc facilement fonctionnalisable et peu onéreux, ainsi que l'évaluation de leur potentiel photovoltaïque comme matériau donneur d'électron.⁵

⁵ Labrunie, A.; Josse, P.; Dabos-Seignon, S.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *Sustainable Energy Fuels* **2017**, *1*, 1921.

II). Synthèse, caractérisation et évaluation de tétramères de push-pull pour l'OPV :

Les aldéhydes intermédiaires **14** et **20** ont déjà été obtenus précédemment (Voir Chapitre 3) et sont ici exploités pour la synthèse de nos multi-mères. Le cœur tétra fonctionnalisé **55** a, quant à lui, été obtenu par tétra estérification en milieu acide du pentaérythritol avec un excès d'acide cyanoacétique.⁶

Les molécules cibles **Tetra-T** et **Tetra-CPDT** sont synthétisées par simple polycondensation de Knoevenagel entre le cœur **55** et les aldéhydes correspondants (**14** pour **Tetra-T** et **20** pour **Tetra-CPDT**) (Figure 5.2).

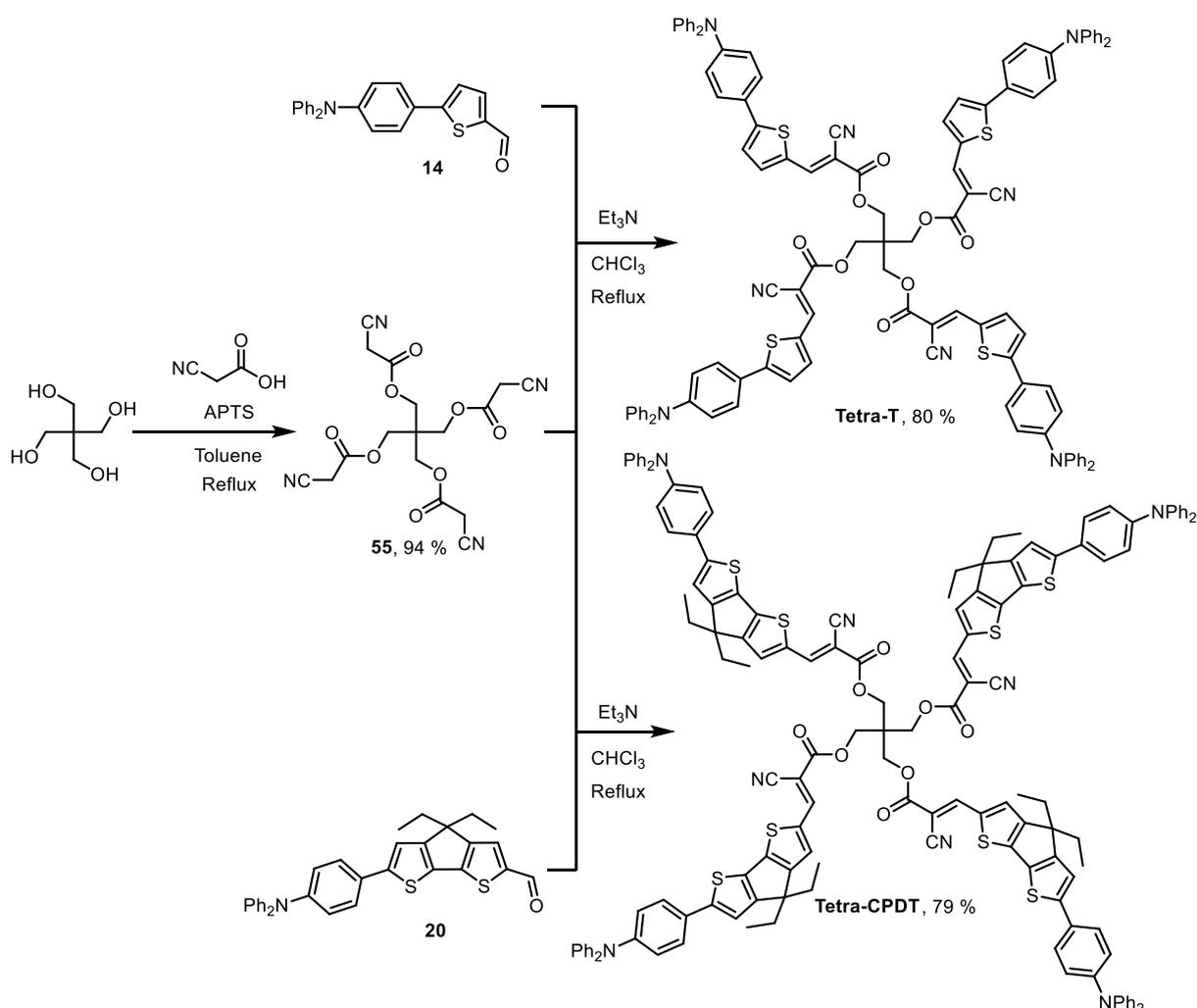


Figure 5.2 : Synthèse de **Tetra-T** et **Tetra-CPDT**.

Au final, malgré leur complexité apparente, les molécules cibles ont été isolées en peu d'étapes avec de bons rendements ($> 80\%$) puisque les rendements globaux sont respectivement de 65 % pour le dérivé thiophène (**T**) et 58 % pour le dérivé cyclopentadithiophène (**CPDT**).

⁶ Sadahiro, N.; Mitsuru, U. *Chem Lett* **2007**, 36, 452.

Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

Afin d'évaluer la stabilité thermique des deux molécules, les températures de décomposition ont été déterminées par ATG sous atmosphère d'azote avec une rampe de montée en température de 5°C/min (Figure 5.3).

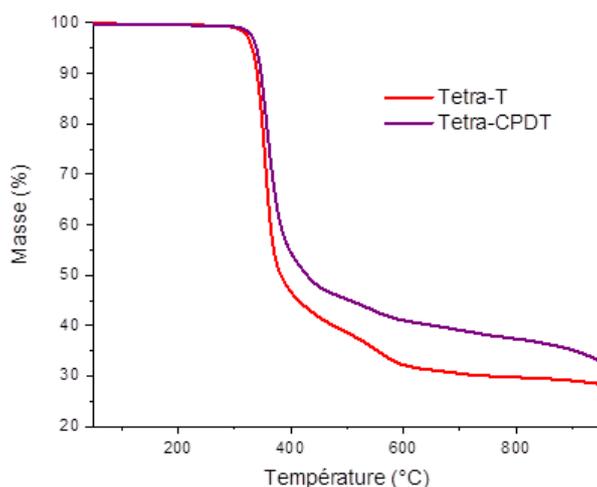


Figure 5.3 : Courbes ATG des composés **Tetra-T** et **Tetra-CPDT** enregistrées avec une rampe de 5°C/min sous N₂.

Les deux molécules présentent une bonne stabilité thermique avec des températures de décomposition (T_d) supérieure à 300 °C, puisque la perte de 5 % de masse a lieu à 330 °C pour **Tetra-T** et 340 °C pour **Tetra-CPDT**. Si l'on compare à la molécule **TPA-T-DCV** ($T_d = 255$ °C), une augmentation de la stabilité thermique de plus de 75 °C est constatée pour les tétramères et ce malgré la présence de fonctions ester potentiellement thermosensibles.

Par la suite, les propriétés optiques en solution dans le dichlorométhane des deux tétramères ont été étudiées par spectroscopie UV-visible et de fluorescence et comparées à celles des molécules push-pull **TPA-T-S₁** et **TPA-CPDT-S₁**, décrites dans le chapitre précédent et possédant elles aussi un groupement électro-attracteur de type cyanoacrylique.

Comme attendu, les spectres UV-vis révèlent en premier lieu de larges bandes d'absorption très intenses, de 400 à 600 nm pour **Tetra-T** ($\lambda_{\max} = 488$ nm) et jusqu'à 650 nm pour **Tetra-CPDT** ($\lambda_{\max} = 533$ nm), attribuées à un transfert de charge interne entre les motifs triphénylamine riches en électron et les unités cyanoester électro-déficientes. Toutefois, en comparant les spectres des multimères avec ceux des dérivés « monomères », **TPA-T-S₁** et **TPA-CPDT-S₁**, on constate une multiplication des coefficients d'absorption molaire par un facteur 4, en accord avec les quatre motifs push-pull greffés sur le cœur central 3D. Ainsi les coefficients d'extinction molaire de **Tetra-T** et **Tetra-CPDT** atteignent des valeurs respectives extrêmement élevées de 132000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et 222000 L.mol⁻¹.cm⁻¹. Un déplacement bathochrome des maxima d'absorption d'environ 10 nm est également observé pour les tétramères, probablement dû à un effet électro-attracteur plus important du bloc tétra-cyanoester central.

Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

Si l'on compare maintenant les deux multimères entre eux, on remarque un important déplacement bathochrome (+ 45 nm) vers les grandes longueurs d'onde de la bande à transfert de charge du **Tetra-CPDT**, couplée à une augmentation d'un facteur deux de son intensité, en accord avec l'extension du connecteur cyclopentadithiophène au sein du push-pull (Figure 5.4).

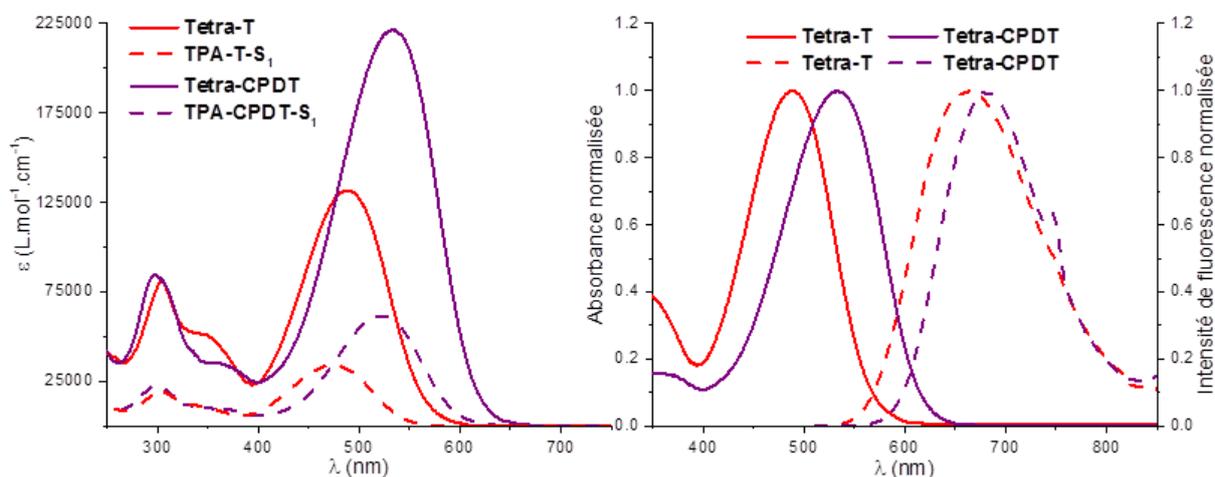


Figure 5.4 : Spectres UV-visible de **TPA-T-S₁**, **Tetra-T**, **TPA-CPD-T-S₁** et **Tetra-CPDT** dans CH_2Cl_2 (à gauche). Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (trait en pointillé) de **Tetra-T** et **Tetra-CPDT** dans CH_2Cl_2 ($\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$) (à droite).

Les spectres de fluorescence révèlent, quant à eux, une large bande d'émission de 550 à 800 nm. En accord avec la spectroscopie UV-visible, le **Tetra-CPDT** présente un maximum d'émission déplacé vers les plus grandes longueurs d'onde ($\lambda_{\text{ém}} = 680 \text{ nm}$) par rapport à celui de **Tetra-T** ($\lambda_{\text{ém}} = 665 \text{ nm}$). De plus, il est à noter que le maximum d'émission pour les tétramères se retrouve significativement décalé vers le rouge par rapport à celui des monomères (+ 35 nm pour **Tetra-T** vs **TPA-T-S₁** et + 22 nm pour **Tetra-CPDT** vs **TPA-CPDT-S₁**). Étonnamment, alors que le rendement quantique de fluorescence diminue légèrement en passant du monomère **TPA-T-S₁** ($\Phi_f = 18 \%$) au tétramère **Tetra-T** ($\Phi_f = 14 \%$), cette diminution est amplifiée entre **TPA-CPDT-S₁** ($\Phi_f = 22 \%$) et **Tetra-CPDT** ($\Phi_f = 4 \%$).

Les maxima d'absorption et d'émission, les coefficients d'extinction molaire ainsi que les rendements quantiques de fluorescence sont rassemblés dans le Tableau 5.1.

Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

Tableau 5.1 : Propriétés optiques de **TPA-T-S₁**, **Tetra-T**, **TPA-CPDT-S₁** et de **Tetra-CPDT** dans CH₂Cl₂.

Composé	λ_{\max} (nm)	$\epsilon/1000$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{ém}}$ (nm)	Φ_f^a (%)	Stokes (cm ⁻¹)
TPA-T-S₁	305 ; 478	20,1 ; 33,9	630	18	5047
Tetra-T	304 ; 488	80,4 ; 131,7	665	14	5454
TPA-CPDT-S₁	303 ; 521	22,6 ; 62,6	658	22	3997
Tetra-CPDT	297 ; 533	84,3 ; 221,8	680	4	4057

^a $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, Standard : Rhodamine B dans l'éthanol ($\Phi_f = 0,50$).⁷

Par la suite, des films minces de **Tetra-T** et **Tetra-CPDT**, ont été préparés par enduction centrifuge (déposée à 4 000 **RPM**, à partir d'une solution à 15 mg.mL⁻¹ dans le chloroforme) et analysés par spectroscopie UV-Visible (Figure 5.5).

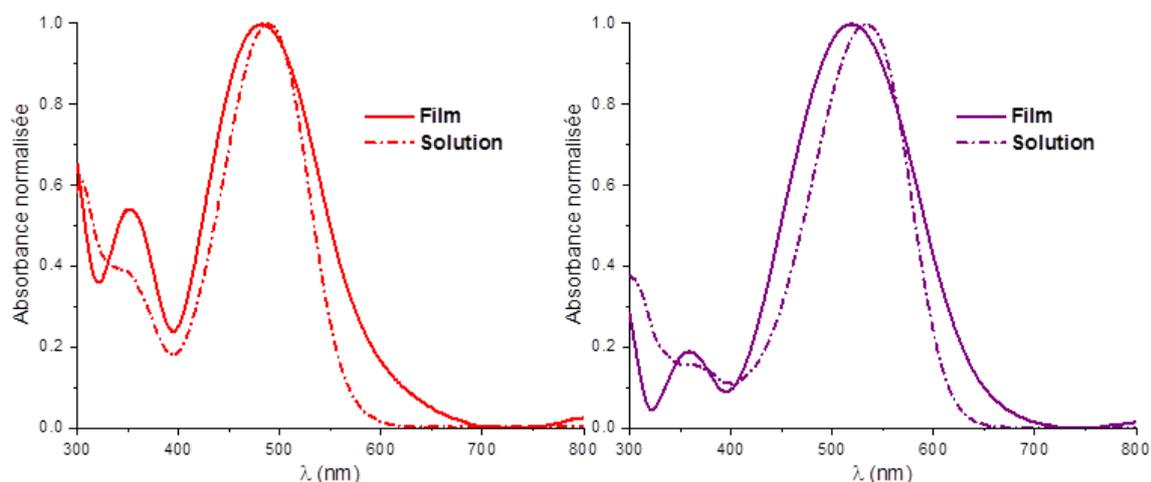


Figure 5.5 : Spectres UV-visible en solution (trait en pointillés) et à l'état de film (trait plein) de **Tetra-T** (à gauche) et **Tetra-CPDT** (à droite).

Ainsi, par rapport à l'analyse en solution, chaque spectre présente un élargissement des bandes d'absorption. Les gaps optiques (E_g^{opt}) sont estimés à 1,98 (**Tetra-T**) et 1,87 eV (**Tetra-CPDT**) (à partir des seuils d'absorption à basses énergies, *onset*). De façon surprenante les maxima d'absorption mesurés à l'état solide subissent un décalage hypsochrome de 5 nm pour le **Tetra-T** et 13 nm pour son homologue **Tetra-CPDT** (Tableau 5.2). En sachant que les films minces de dérivés push-pull présentent généralement des décalages bathochrome, nos observations montrent donc que le greffage sur la plateforme pentaérythritol affecte clairement les interactions intermoléculaires à l'état solide.⁸

Les caractéristiques optiques des films minces sont rassemblées ci-dessous.

⁷ Brouwer Albert, M. In *Pure Appl Chem* **2011**, 83, 2213.

⁸ Zitzler-Kunkel, A.; Lenze, M. R.; Meerholz, K.; Wurthner, F. *Chem Sci* **2013**, 4, 2071.

Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

Tableau 5.2 : Propriétés optiques de **Tetra-T** et de **Tetra-CPDT** dans CH_2Cl_2 et à l'état de film mince.

Composé	λ_{max} (sol) (nm)	λ_{max} (film) (nm)	Onset (nm)	E_g^{opt} (eV)
Tetra-T	488	483	624	1,98
Tetra-CPDT	533	520	661	1,87

Les propriétés électrochimiques des tétramères ont été analysées par voltampérométrie cyclique, celles de **TPA-T-S₁** et de **TPA-CPDT-S₁**, déjà analysées, sont de nouveau indiquées à titre comparatif dans le Tableau 5.3. L'analyse est effectuée en solution dans le dichlorométhane sous atmosphère inerte (boîte à gants). De l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium a été utilisé comme électrolyte support et le ferrocène comme étalon/référence (**V vs Fc^{+/Fc}**).

L'impact du connecteur π -conjugué (**T** ou **CPDT**) du push-pull est clairement mis en évidence lorsque l'on observe la région des potentiels positifs des CVs. En effet, alors que **Tetra-T** est caractérisé par une seule vague d'oxydation réversible à $E_{\text{pa}}^1 = 0,59$ V, le composé **Tetra-CPDT** présente deux vagues réversibles successives à $E_{\text{pa}}^1 = 0,39$ V et $E_{\text{pa}}^2 = 0,73$ V, assignées à la formation d'un radical cation stable puis d'un dication (Figure 5.6). Il est à noter que pour les tétramères, chaque processus d'oxydation implique quatre électrons, ce qui est confirmé par l'intensité des pics d'oxydation environ quatre fois plus importante que celles des monomères analysés dans les mêmes conditions de concentration (1 mM). De plus, les potentiels d'oxydation des tétramères sont inchangés par rapport à ceux des monomères confirmant l'absence d'interactions électroniques intramoléculaires à travers l'espace entre les quatre unités push-pull d'un même tétramère.

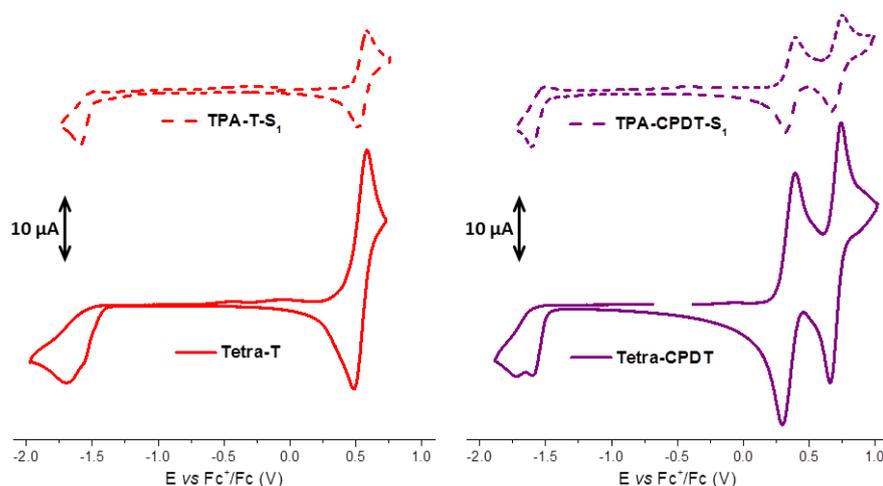


Figure 5.6 : Voltampérométrie cyclique à 1 mM de **TPA-T-S₁**, **Tetra-T**, **TPA-CPDT-S₁** et de **Tetra-CPDT** dans Bu_4NPF_6 0,1 M dans CH_2Cl_2 . Electrode de travail en platine (diamètre = 2 mm) et contre électrode en platine. Vitesse de balayage 100 mV/s.

Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

En balayant vers les potentiels négatifs, on observe dans chaque cas un processus de réduction irréversible, associé à la formation d'un radical anion. De plus, à partir des seuils des processus de première oxydation et de première réduction, les « gaps » électrochimiques ont pu être estimés. Ils montrent un gap HOMO-LUMO plus important d'environ 0,1 eV pour **Tetra-T** (1,84 eV) attribué à un niveau HOMO plus stabilisé, qui pourrait être bénéfique pour la tension de court-circuit des dispositifs photovoltaïques.⁹

En outre, par rapport aux monomères (**TPA-T-S₁** et **TPA-CPDT-S₁**), un abaissement de respectivement 0,16 eV (**Tetra-T**) et 0,11 eV (**Tetra-CPDT**) des niveaux LUMO est observé. Ce résultat tend à montrer que la proximité spatiale due au cœur 3D pentaérythritol a un impact sur la LUMO, qui semble bien être localisée sur le motif cyanoester et partiellement sur le connecteur π .

Les niveaux HOMO n'étant que très peu affectés, le passage à un tétramère se traduit donc par une diminution du gap HOMO-LUMO d'environ 0,2 eV pour le dérivé thiophène et 0,1 eV pour le dérivé cyclopentadithiophène (Tableau 5.3).

Tableau 5.3 : Potentiels des pics d'oxydation et de réduction par rapport au couple ferrocénium/ferrocène (Fc^+/Fc).

Composé	E_{pc}^1 (V) ^a	E_{pc}^2 (V) ^a	Onset _{red} (V) ^a	E_{pa}^1 (V) ^a	E_{pa}^2 (V) ^a	Onset _{ox} (V) ^a	HOMO ^b (eV)	LUMO ^b (eV)	Gap (eV)
TPA-T-S₁	-1,68*	-	-1,57	0,57	-	0,47	-5,57	-3,53	2,04
Tetra-T	-1,55*	-1,69*	-1,41	0,59	-	0,43	-5,53	-3,69	1,84
TPA-CPDT-S₁	-1,69*	-	-1,58	0,37	0,74	0,26	-5,36	-3,52	1,84
Tetra-CPDT	-1,60*	-1,80*	-1,49	0,39	0,73	0,26	-5,36	-3,61	1,75

*Processus irréversible. ^aV vs Fc^+/Fc . ^b $E(HOMO) = -(Onset_{ox} + 5,1)$, $E(LUMO) = -(Onset_{red} + 5,1)$.¹⁰

Par la suite, le potentiel photovoltaïque des tétramères comme matériaux donneurs (**D**) a été évalué en réalisant des cellules solaires **BHJ**, en utilisant le **PC₆₁BM** et le **PC₇₁BM** comme accepteurs (**A**).

Les dispositifs (surface de 27 mm²) mis en œuvre présentent une architecture classique de type **ITO/PEDOT:PSS** (ca 40 nm)/**Couche-active**/LiF (1 nm)/Al (120 nm), et toutes les étapes de fabrication, à l'exception du dépôt du LiF et de l'électrode d'aluminium, ont été réalisées à l'air.

Les conditions de dépôt ont, quant à elles, été optimisées en variant la vitesse de dépôt (1000 rpm, 2000 rpm ou 4000 rpm) des couches actives et les ratios donneur/accepteurs (1 : 1, 1 : 2 ou 1 : 3 en masse).

⁹ Mola, G. T.; Abera, N. *Phys B* **2014**, *445*, 56.

¹⁰ Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv Mater* **2011**, *23*, 2367.

Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

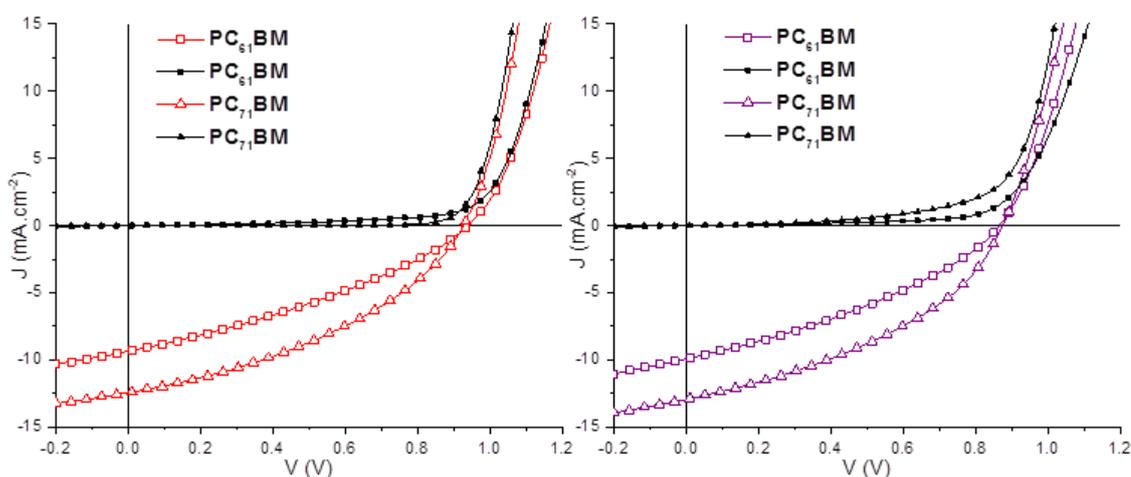
Ainsi, les meilleurs résultats sont obtenus pour des couches actives déposées par enduction centrifuge à 4000 rpm à partir de solutions de ratio massique **D/A** de 1/3 pour **Tetra-T** et de 1/2 pour **Tetra-CPDT**. Les paramètres photovoltaïques de ces dispositifs ont été mesurés sous illumination à 100 mW.cm^{-2} et sont listés dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Caractéristiques des cellules photovoltaïques.

Donneur ^a (eq)	Accepteur ^a (eq)	V_{oc} (V) ^b (Max)	J_{sc} (mA.cm^{-2}) ^b (Max)	FF (%) ^b (Max)	η (%) ^b (Max)
Tetra-T (1)	PC₆₁BM (3)	$0,89 \pm 0,05$ (0,94)	$8,59 \pm 0,65$ (9,36)	$34,5 \pm 0,9$ (33,5)	$2,62 \pm 0,25$ (2,95)
Tetra-T (1)	PC₇₁BM (3)	$0,91 \pm 0,02$ (0,93)	$12,18 \pm 0,31$ (12,43)	$38,8 \pm 1,9$ (39,1)	$4,29 \pm 0,20$ (4,52)
Tetra-CPDT (1)	PC₆₁BM (2)	$0,87 \pm 0,03$ (0,86)	$8,26 \pm 1,04$ (9,88)	$36,5 \pm 2,1$ (35,0)	$2,61 \pm 0,29$ (2,99)
Tetra-CPDT (1)	PC₇₁BM (2)	$0,88 \pm 0,03$ (0,88)	$12,51 \pm 0,30$ (12,93)	$39,3 \pm 1,8$ (39,7)	$4,37 \pm 0,35$ (4,51)

^a10 mg/mL, CHCl_3 , 4000 rpm ^bMoyenne sur 8 (**PC₆₁BM**) ou 14 (**PC₇₁BM**) dispositifs et écart-type. Valeur maximale entre parenthèses.

On peut noter que dans chaque cas, et de façon attendue, le passage du **PC₆₁BM** au **PC₇₁BM** s'accompagne d'une augmentation du facteur de forme et d'une importante élévation du courant d'environ 50 %, ce dernier point étant probablement dû à la meilleure absorption du **PC₇₁BM**. Des rendements très honorables et similaires d'environ 2,6 % sont néanmoins mesurés dans chaque cas avec du **PC₆₁BM**. Il est à noter que la tension V_{oc} ne dépend pas ou peu de la nature de l'accepteur fullerène (Figure 5.7).



Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

Figure 5.7 : Courbes $J(V)$ sous illumination (en couleur) et à l'obscurité (en noir) des meilleurs dispositifs utilisant un mélange **Tetra-T/fullerène 1/3** (à gauche en rouge) et **Tetra-CPDT/fullerène 1/2** (à droite en violet). Les courbes associées à l'accepteur **PC₇₁BM** (triangles) et **PC₆₁BM** (carrés) sont présentées dans chaque cas.

De façon intéressante, des rendements de photoconversion comparables et très prometteurs de 4,5 % ont été atteints pour les deux donneurs avec du **PC₇₁BM**. Avec des facteurs de forme voisins de près de 40 %, la densité de courant (J_{sc}) légèrement supérieure des dispositifs à base de **Tetra-CPDT** permet de compenser la plus faible tension de circuit ouvert (V_{oc}), en accord avec le niveau HOMO moins stabilisé de la molécule **Tetra-CPDT** (Figure 5.8).

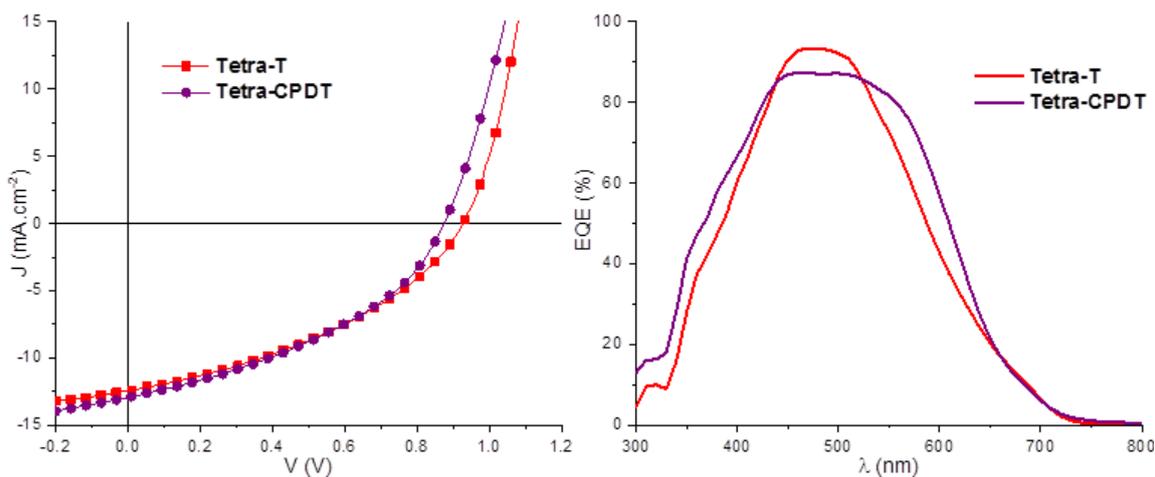


Figure 5.8 : Courbes $J(V)$ sous illumination (à gauche) et spectre d'efficacité quantique externe (à droite) des meilleurs dispositifs à base de **Tetra-T** (en rouge) et **Tetra-CPDT** (en violet).

Afin de mieux comprendre ces valeurs de J_{sc} élevées pour ce type de matériau push-pull à relativement large bande interdite, les courbes d'efficacité quantique externe (EQE) ont été enregistrées sur les meilleurs dispositifs. Bien que ces matériaux soient caractérisés par un spectre d'absorption relativement étroit, et en particulier pour le dérivé thiophène, il s'avère que des valeurs de conversion photon/électron impressionnantes ont été atteintes. En effet, des contributions allant jusqu'à 93 % à ~475 nm pour **Tetra-T** et 87 % à ~462 nm pour **Tetra-CPDT** ont été mesurées. Le dérivé **CPDT** présente des valeurs d'EQE plus élevées aux grandes longueurs d'onde en accord avec son spectre d'absorption.

Enfin, la topologie de surface des couches actives constituées de mélanges de tétramères et d'accepteurs fullerènes (**PC₇₁BM**) a été sondée par **AFM** (Figure 5.9).

Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

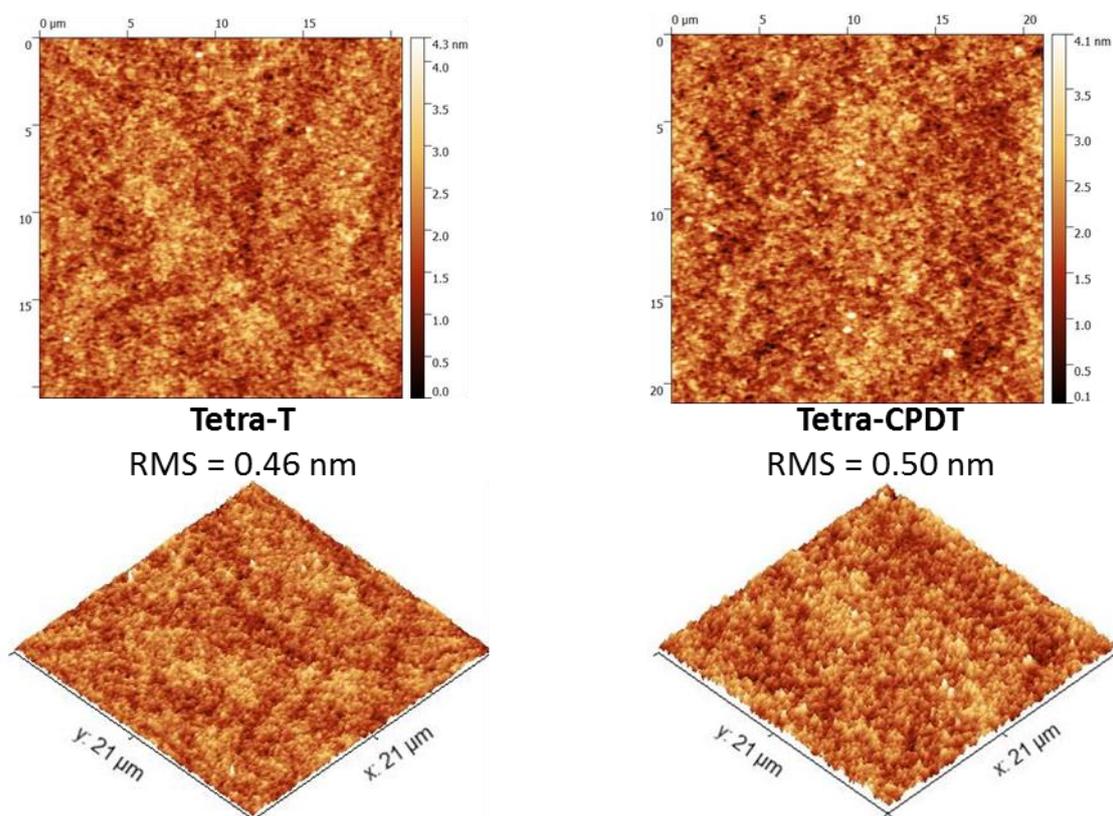


Figure 5.9 : Clichés AFM des couches actives (accepteur : $PC_{71}BM$) (RMS = « root mean square »).

La relative isostructuralité des deux tétramères mène à des topologies de surface très comparables et des surfaces très peu rugueuses. L'analyse révèle une morphologie caractérisée par des nano-domaines très homogènes, qui semblent, dans ce cas, bénéfiques pour le transport des charges et leurs collectes aux électrodes.

III). Conclusion et perspectives :

Deux édifices moléculaires 3D, constitués chacun de quatre blocs donneurs push-pull, ont été synthétisés simplement *via* une réaction de Knoevenagel sur un cœur pentaérythritol tétra-fonctionnalisé.

Ces deux systèmes, qui diffèrent par la nature de l'espaceur π -conjugué du motif push-pull, ont d'abord été caractérisés par spectroscopie d'absorption et d'émission ainsi que par voltampérométrie cyclique.

La caractérisation de cellules solaires de type BHJ réalisées à partir des deux tétramères donneurs montre des résultats prometteurs, puisque des rendements de photoconversion de 4,5 % ont été atteints avec du **PC₇₁BM**, utilisé comme accepteur moléculaire.

Ainsi, cette preuve de concept ouvre la voie vers la conception d'une nouvelle classe de matériaux « multimères » pour l'OPV. Si de nouveaux push-pull ou autres colorants riches en électron peuvent être considérés, pour obtenir des matériaux panchromatiques par exemple, cette stratégie « multimères » sera également étendue à des blocs électro-accepteurs pour la réalisation d'accepteurs non-fullerènes (**NFAs**) pour l'OPV (Figure 5.11).

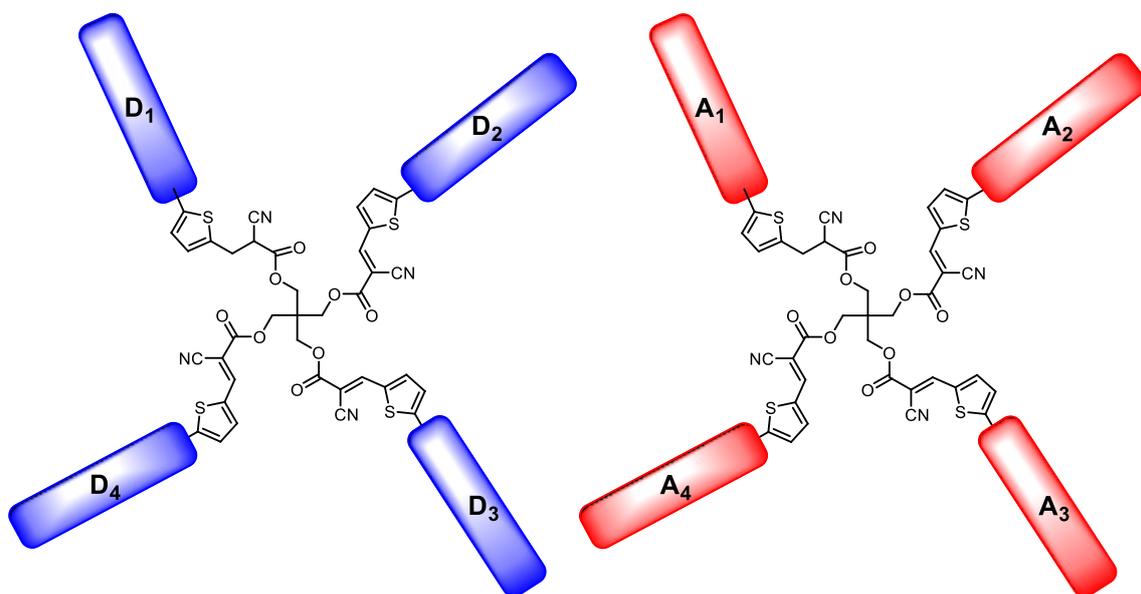


Figure 5.10 : Perspectives de tétramères pour l'obtention de matériaux donneurs panchromatiques ou de NFAs

Chapitre 5 : Tétramères de molécules push-pull

Enfin, au vu du potentiel de cette plateforme pentaérythritol, il paraît tout à fait envisageable de l'utiliser pour la conception et la mise en œuvre de molécules « uniques », associant des blocs donneur et accepteur pour la réalisation de cellules solaires mono-composant.

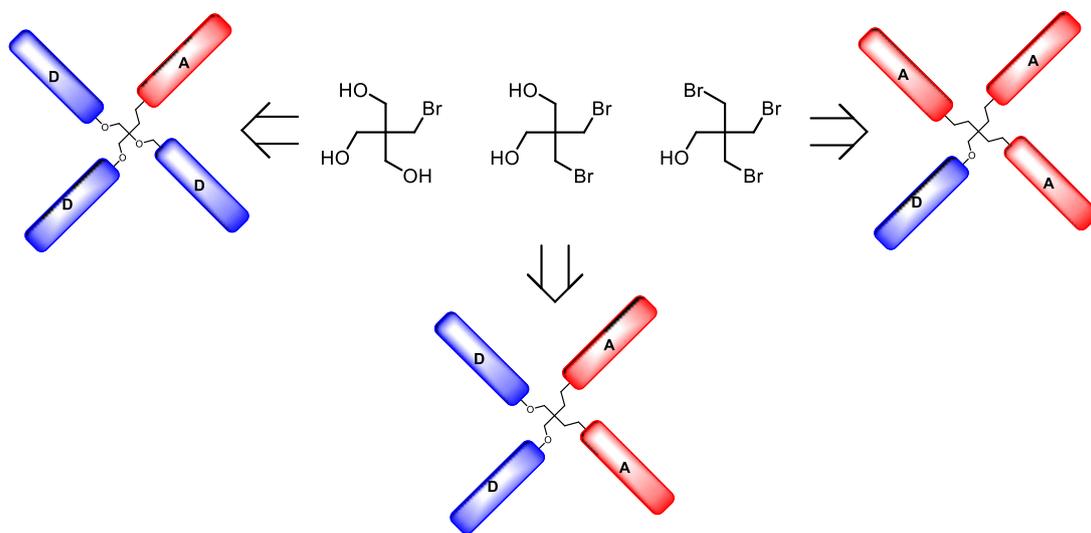


Figure 5.11 : Matériaux multimères pour des cellules monocomposant.

Références bibliographiques :

- [1] (a) de Bettignies, R.; Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Nunzi, J. M.; Roncali, J. *Adv Mater* **2003**, *15*, 1939. (b) Roncali, J.; Frère, P.; Blanchard, P.; de Bettignies, R.; Turbiez, M.; Roquet, S.; Leriche, P.; Nicolas, Y. *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 567. (c) Roncali, J.; Leriche, P.; Cravino, A. *Adv Mater* **2007**, *19*, 2045.
- [2] (a) Zitzler-Kunkel, A.; Lenze, M. R.; Meerholz, K.; Wurthner, F. *Chem Sci* **2013**, *4*, 2071. (b) Guo, Y.-Q.; Wang, Y.; Song, L.-C.; Liu, F.; Wan, X.; Zhang, H.; Chen, Y. *Chemistry of Materials* **2017**, *29*, 3694.
- [3] Meier, H.; Huang, Z.-S.; Cao, D. *J Mater Chem C* **2017**, *5*, 9828.
- [4] (a) Meng, D.; Fu, H.; Xiao, C.; Meng, X.; Winands, T.; Ma, W.; Wei, W.; Fan, B.; Huo, L.; Doltsinis, N. L.; Li, Y.; Sun, Y.; Wang, Z. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 10184. (b) Wu, Q.; Zhao, D.; Schneider, A. M.; Chen, W.; Yu, L. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 7248. (c) Sun, H.; Sun, P.; Zhang, C.; Yang, Y.; Gao, X.; Chen, F.; Xu, Z.; Chen, Z.-K.; Huang, W. *Chem Asian J* **2017**, *12*, 721.
- [5] Labrunie, A.; Josse, P.; Dabos-Seignon, S.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *Sustainable Energy Fuels* **2017**, *1*, 1921.
- [6] Sadahiro, N.; Mitsuru, U. *Chem Lett* **2007**, *36*, 452.
- [7] Brouwer Albert, M. In *Pure Appl Chem* **2011**, *83*, 2213.
- [8] Zitzler-Kunkel, A.; Lenze, M. R.; Meerholz, K.; Wurthner, F. *Chem Sci* **2013**, *4*, 2071.
- [9] Mola, G. T.; Abera, N. *Phys B* **2014**, *445*, 56.
- [10] Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. *Adv Mater* **2011**, *23*, 2367.

Conclusion générale

Conclusion générale

La couche photo-active des cellules solaires organiques simple jonction est en général constituée d'un mélange de deux matériaux semi-conducteurs organiques, l'un donneur (**D**) et l'autre accepteur (**A**) d'électron. L'objectif de ce travail de thèse a consisté à synthétiser des matériaux moléculaires dits uniques regroupant les propriétés des deux matériaux **D** et **A**. Cette stratégie qui constitue un réel défi, peut permettre d'élaborer des cellules solaires mono-composant (SC-OSCs).

Après avoir décrit le principe du photovoltaïque organique, l'évolution des dispositifs et l'état de l'art des matériaux semi-conducteurs organiques **D** et **A**, le chapitre d'introduction a abordé la problématique des matériaux uniques pour SC-OSCs et présenté les matériaux polymères et moléculaires les plus performants tout en montrant le regain d'intérêt que connaît actuellement cette approche. Celle-ci est basée sur des assemblages de blocs **D** et **A** reliés par des ponts non-conjugués.

Au cours du second chapitre, une méthodologie d'assemblage convergente a été développée pour la conception de matériaux uniques **D-σ-A** ou **A-σ-D-σ-A**. Les systèmes étudiés sont dotés d'un cœur donneur quaterthiophène fonctionnalisé par un ou deux motifs accepteurs dérivés de fullerènes. Ces dyades et triades utilisées comme matériau dans des SC-OSC conduisent à un effet photovoltaïque encourageant avec une efficacité de conversion d'environ 0,5%. Cependant, l'intérêt de ces systèmes reste limité en raison de leur manque de solubilité dans les solvants organiques courants et leurs faibles rendements de synthèse.

En tirant profit de la méthodologie de synthèse déjà mise en œuvre, une dyade moléculaire a été synthétisée en assemblant un bloc donneur push-pull et un bloc accepteur dérivé du C₆₀. Comparée aux systèmes quaterthiophène précédents, cette dyade est très facilement accessible avec de bons rendements de synthèse. Elle a été analysée par spectroscopies d'absorption et d'émission ainsi que par voltampérométrie cyclique et spectroélectrochimie, confirmant sa structure d'une part et ses propriétés électroniques propices à la fabrication de SC-OSCs. La caractérisation **PV** de ce matériau « unique » révèle, malgré un facteur de forme très faible, une efficacité d'environ 1,1 %, et le place parmi les meilleurs recensés dans la littérature. La morphologie de la couche active, sondée par **AFM** et **TEM**, présente une grande homogénéité et des « pseudo-domaines » de tailles très faibles. Une caractérisation plus poussée des propriétés électroniques de l'édifice, *via* des études photo-physiques par spectroscopie d'absorption transitoire, a mis en évidence un important taux de recombinaison géminée des charges photo-générées au sein du matériau, expliquant ainsi le faible facteur de forme des SC-OSCs et suggérant que la trop grande homogénéité de notre matériau est néfaste pour l'extraction des charges.

Au cours du quatrième chapitre, en tirant parti des conclusions précédentes et des possibilités de l'ingénierie moléculaire, un grand nombre de modifications structurales ont été mises en œuvre afin d'essayer d'améliorer les performances **PV** de la dyade précédente :

Conclusion générale

- Ainsi, une première approche à consister à modifier l'espaceur π du bloc donneur push-pull pour améliorer la couverture spectrale et diminuer le transfert de charge retour. L'emploi d'un espaceur thiénothiophène s'est avéré concluant puisque le rendement de photo-conversion a pu être augmenté à 1,4 %. Néanmoins cette amélioration ne s'est pas accompagnée d'une meilleure structuration au sein de la couche active.

- La seconde approche a cherché à circonvier à la trop grande homogénéité de nos couches photo-actives en tentant de favoriser le π -stacking via la modification du bloc triphénylamine (**TPA**) du push-pull. Si aucune amélioration n'a pu être constatée, la plateforme triazatruxène (**TAT**) montre des résultats très encourageants.

- La troisième approche a eu pour but d'influer sur le désordre créé par le connecteur non-conjugué σ . Ainsi, une nouvelle amélioration d'environ 20 % des performances PV a été obtenue en raccourcissant le connecteur σ .

Enfin, en mettant à profit la méthodologie de synthèse décrite précédemment, le dernier chapitre s'est intéressé à la mise au point de donneurs moléculaires de structure 3D à base de tétramères de push-pull constitué d'un cœur pentaérythritol non-conjugué. Ces tétramères ont montré un fort potentiel photovoltaïque puisque lorsqu'ils sont associés au **PC₇₁BM** dans des cellules solaires à réseaux interpénétrés d'architecture simple, des rendements de photo-conversion allant jusqu'à 4,5 % ont été atteints. Ainsi, cette preuve de concept de l'approche « multimères » ouvre la voie à la réalisation d'accepteurs non-fullerènes et aussi potentiellement, à de nouvelles structures « uniques » associant des blocs donneur et accepteur, à divers ratio, pour la réalisation de **SC-OSC**.

Pour conclure, la mise au point de matériaux uniques pour dispositifs photovoltaïques mono-composant représente toujours un défi et, à bien des égards, reste encore difficile. Néanmoins, ce sujet d'étude, profondément fondamental, ne doit pas être négligé par la communauté scientifique. Nos travaux montrent bien qu'il ne suffit pas de relier de façon covalente un donneur et un accepteur pour obtenir un système efficace. En effet, l'organisation au sein de la couche active est un point crucial, et un matériau trop homogène ne favorise par le processus PV. Une solution possible serait peut-être de recourir à la chimie supramoléculaire, qui permet d'envisager de la structuration à plus grande échelle.

Partie Expérimentale

I). General Informations :

All reagents and chemicals 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. Trimethyl(selenophen-2-yl)stannane was synthesized according to previously reported methods.¹

NMR spectra were recorded with a Bruker AVANCE III 300 (1H, 300 MHz and 13C, 75 MHz) and Bruker AVANCE DRX 500 (1H, 500 MHz and 13C, 125 MHz). Chemical shifts are given in ppm relative to tetramethylsilane TMS 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 spectra were recorded at room temperature on a Perkin Elmer Lambda 950 spectrometer or with a Shimadzu UV-1800.

Emission spectra were recorded on 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), or with a Shimadzu RF-6000.

Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization was performed on MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker Daltonics spectrometer using dithranol, DCTB or α -terthiophene as matrix.

TGA were performed with a TA Instruments Q500.

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 and recrystallized prior to use. Experiments were carried out under an inert atmosphere (Ar) using a glovebox, by scanning the negative potential first, in a one-compartment cell equipped with platinum working microelectrode ($\varnothing = 2$ mm) and a platinum wire counter electrode. A silver wire immersed in 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ was used as pseudo-reference electrode and checked against ferrocene/ferrocenium couple (Fc/Fc^+) before and after each experiment.

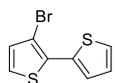
Atomic force microscopy (AFM) experiments were performed using the Nano-Observer device from CS Instrument. The topographic images were obtained at room temperature in tapping mode. Images were processed with the Gwyddion free SPM data analysis software.

Transmission electron microscopy (TEM) has been realized with a JEOL JEM1400 instrument at 120kV.

¹ Uy, R. L.; Yan, L.; Li, W.; You, W. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2289.

II). Synthetic procedures :

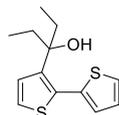
3-Bromo-2,2'-bithiophene (1):



A Grignard solution of 2-bromothiophene (6.20 g, 3.69 mL, 38.03 mmol) and Magnesium (1.45 g, 59.52 mmol) in dry diethyl ether (50 mL) was prepared (finally refluxing for 45 minutes under Argon). This Grignard solution was added dropwise under Argon to a stirred and cooled (about 0°C) suspension of Pd(dppf)Cl₂.CH₂Cl₂ ([1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium(II), complex with dichloromethane, 270 mg, 0.33 mmol) and 2,3-dibromothiophene (8 g, 3.74 mL, 33.07 mmol) in dry diethyl ether (25 mL). After stirring from 0°C to rt for 23h, 20 mL methanol was added to end the reaction and the mixture was filtered through an MgSO₄/silica double layer (1.5 cm/2.5 cm). After further eluting the layer with diethyl ether (30 mL), the solvent was rotary evaporated. The residual yellow oily liquid was purified by column chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) yielding **1** (7.44 g, 30.35 mmol, 91.8 %) as a colourless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.42 (dd, *J* = 3.7, 1.2 Hz, 1H), 7.36 (dd, *J* = 5.2, 1.2 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 7.09 (dd, *J* = 5.2, 3.7 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H).

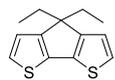
3-(2,2'-Bithiophen-3-yl)pentan-3-ol (2):



A solution of **1** (7.44 g, 30.35 mmol) in 15 mL dry diethyl ether was added slowly to a solution of *n*-BuLi (1.6 M in hexanes, 19.92 mL, 31.87 mmol) in 50 mL of dry diethyl ether at -78°C over 15 min under Argon. 3-Pentanone (2.61 g, 3.22 mL, 30.35 mmol) was added via a syringe to the mixture at -78°C, followed by stirring at room temperature overnight. The reaction was quenched with a saturated aqueous NH₄Cl solution at 0°C. The organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with diethyl ether. The combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The green oily residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/EP 1/3 v/v to DCM) yielding **2** (6.36 g, 25.2 mmol, 83 %) as a yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.37 (dd, *J* = 5.2, 1.1 Hz, 1H), 7.26 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 7.12 (dd, *J* = 3.5, 1.2 Hz, 1H), 7.02 (dd, *J* = 5.2, 3.5 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 1.95 (s, 1H), 1.89 – 1.65 (m, 4H), 0.82 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H).

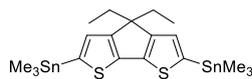
4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bithiophene (3):



H₂SO₄ (28 mL) was added dropwise to **2** (8.83 g, 34.99 mmol) in 360 mL *n*-octane under stirring at room temperature. After additional stirring for 20h the reaction mixture was poured into water and DCM was added. The organic phase was separated, washed with saturated NaHCO₃ solution, dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The crude oil was purified by chromatography on silica gel (eluent: petroleum ether) yielding **3** (3.88 g, 16.56 mmol, 47.3 %) as a pale yellow oil which solidified upon standing.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.16 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 4.9 Hz, 2H), 1.89 (q, *J* = 7.4 Hz, 4H), 0.59 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H).

(4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bithiophene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (4):

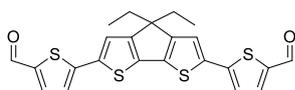


n-BuLi (1.6 M in hexanes, 10.00 mL, 16 mmol) was added dropwise to a solution of **3** (1.50 g, 6.40 mmol) in 30 mL dried THF at -78°C. The mixture was stirred at room temperature for 2h, then Me₃SnCl (1 M solution in hexanes, 16.00 mL, 16 mmol) was added at -78°C. The resulting mixture was stirred and allowed to warm up to room temperature overnight. Then the reaction was quenched with water and DCM was added. The organic phase was separated, washed with saturated NaHCO₃ solution and brine, dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure yielding **4** (3.5 g, 6.26 mmol, 97.8 %) as a yellow oil which solidified upon standing.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.94 (s, 2H), 1.86 (q, *J* = 7.3 Hz, 4H), 0.64 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H), 0.37 (s, 18H).

Partie expérimentale

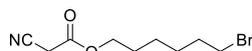
5,5'-(4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']dithienyl-2,6-diyl)dithiophene-2-carbaldehyde (4T₁):



A mixture of **4** (2.52 g, 4.50 mmol), 5-bromothiophene-2-carbaldehyde (1.89 g, 1.18 mL, 9.90 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (260 mg, 0.225 mmol) in 100 mL dry degassed DMF was stirred at 80°C overnight. After cooling, the reaction mixture was quenched with water and DCM was added. The organic phase was separated, washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated under reduced pressure. The resulting crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/PE 1/1 v/v to DCM) yielding **4T₁** (1.80 g, 3.95 mmol, 87.8 %) as a red powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.85 (s, 2H), 7.66 (d, J=4.0 Hz, 2H), 7.24 (d, J=4.0 Hz, 2H), 7.21 (s, 2H), 1.96 (q, J=7.4 Hz, 4H), 0.65 (t, J=7.4 Hz, 6H).

6-Bromohexyl-2-cyanoacetate (6):



A stirred solution of cyanoacetic acid (2.81 g, 33.03 mmol) and 6-bromohexanol (4.6 g, 25.40 mmol) in anhydrous toluene (40 mL) in the presence of 5 drops of conc. H₂SO₄ was heated under reflux for 4 hours under argon atmosphere. Then the reaction mixture was cooled to room temperature and quenched with a saturated aqueous solution of NaHCO₃ and extracted with Et₂O. The organic layer was washed twice with water and brine, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo* to afford compound **6** (6.075 g, 96 %) as a light yellow oil.

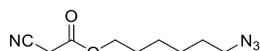
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ d 4.22 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.46 (s, 2H), 3.42 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 1.93 – 1.81 (m, 2H), 1.77 – 1.62 (m, 2H), 1.54 – 1.32 (m, 4H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 163.07, 113.17, 66.84, 33.76, 32.53, 28.20, 27.69, 24.98, 24.81.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2265 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1744 cm⁻¹ (C=O).

HRMS (CI⁺): m/z calculated for C₉H₁₄BrNO₂ 247.0208, found 248.0288 [M+H].

6-Azidohexyl-2-cyanoacetate (S₁):



A stirred solution of **6** (6.07 g, 24.44 mmol) and sodium azide (1.59 g, 24.44 mmol) in anhydrous DMF was heated overnight at 110 °C under argon atmosphere. Then the reaction mixture was cooled to room temperature, diluted with water and extracted with Et₂O. The organic layer was dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: PE/AcOEt 1/1 v/v) to afford compound **S₁** (4.125 g, 80%) as a light yellow oil.

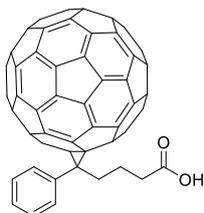
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 4.21 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.46 (s, 2H), 3.28 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.77 – 1.65 (m, 2H), 1.65 – 1.53 (m, 2H), 1.47 – 1.34 (m, 4H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 163.05, 113.12, 66.87, 51.35, 28.76, 28.27, 26.34, 25.40, 24.80.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2265 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1745 cm⁻¹ (C=O), $\tilde{\nu}$ = 2093 cm⁻¹ (N₃).

HRMS (CI⁺): m/z calculated for C₉H₁₄N₄O₂ 210.1117, found 211.1195 [M+H].

[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid (PC₆₁BA):

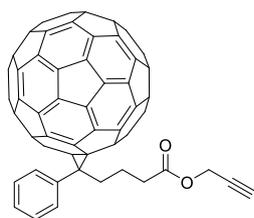


To a degassed suspension of [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (1.00 g, 1.10 mmol) in chlorobenzene (210 mL) was added a mixture of acetic acid (150 mL) and hydrochloric acid (60 mL). The resulting mixture was heated reflux and stirred for 20 h. After cooling to room-temperature, the organic phase was separated and MeOH was added. The precipitate was filtered off, washed with MeOH and centrifuged twice with MeOH and twice with pentane to afford **PC₆₁BA** (950 mg, 1.06 mmol, 96.5 %) as a dark brown solid.

MS (MALDI-TOF): m/z = 896.4

Partie expérimentale

[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid propargylic ester (PC₆₁BP):

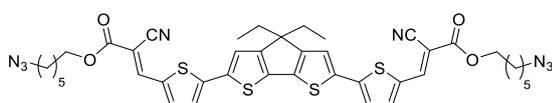


To a degassed suspension of **PC₆₁BA** (280 mg, 0.312 mmol) in DCM (40 mL), were added successively 1-hydroxybenzotriazole (HOBt) (42 mg, 0.312 mmol), N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-carbodiimide (EDC) (145 mg, 166 μ L, 0.936 mmol), 4-N,N-dimethylaminopyridine (DMAP) (38 mg, 0.312 mmol) and propargylic alcohol (53 mg, 55 μ L, 0.937 mmol). The solution was stirred for 72 h under argon atmosphere and then concentrated *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/PE 4/1 v/v to DCM) to afford a brown solid which was re-precipitated in DCM with pentane to yield **PC₆₁BP** (281 mg, 0.300 mmol, 96.2 %) as a

brown powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.95 – 7.89 (m, 2H), 7.60 – 7.42 (m, 3H), 4.69 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 2.99 – 2.86 (m, 2H), 2.58 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 2.48 (t, J = 2.5 Hz, 1H), 2.25 – 2.16 (m, 2H).

4T₁symS₁:



A solution of **4T₁** (300 mg, 0.66 mmol) and **S₁** (400 mg, 1.9 mmol) in CHCl₃ in the presence of 3 drops of Et₃N was refluxed overnight under argon atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and concentrated

in vacuo. The residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM) to give a green solid. The latter was further purified by re-precipitation from DCM with pentane affording compound **4T₁symS₁** (553 mg, 0.66 mmol, quant.) as a green powder.

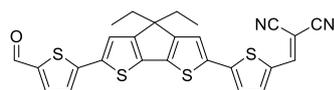
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.26 (s, 2H), 7.63 (d, J = 4.2 Hz, 2H), 7.29 (s, 2H), 7.24 (d, J = 4.1 Hz, 2H), 4.31 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 3.30 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 1.99 (q, J = 7.3 Hz, 4H), 1.84 – 1.71 (m, 4H), 1.71 – 1.58 (m, 4H), 1.53 – 1.39 (m, 8H), 0.65 (t, J = 7.3 Hz, 6H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 163.25, 159.99, 148.43, 146.25, 139.87, 139.06, 137.52, 133.99, 123.65, 121.11, 116.38, 97.08, 66.36, 55.80, 51.46, 30.41, 28.86, 28.56, 26.47, 25.60, 9.26.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2209 cm⁻¹ (C \equiv N), $\tilde{\nu}$ = 1708 cm⁻¹ (C=O), $\tilde{\nu}$ = 2089 cm⁻¹ (N₃)

HRMS (EI): calculated for C₄₁H₄₂N₈O₄S₄ 838.22, found 838.2216

4T₁disym:



A solution of malononitrile (20 mg, 0.3 mmol) in CHCl₃ (10 mL) was added dropwise over one hour to a stirred solution of **4T₁** (275 mg, 0.6 mmol) in CHCl₃ (40 mL) in the presence of 5 drops of Et₃N. The reaction mixture was further stirred overnight at room temperature. After evaporation of the

solvents *in vacuo*, the residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: DCM) to give a green solid. The latter was further purified by re-precipitation from CHCl₃ with pentane affording compound **4T₁disym** (117 mg, 0.23 mmol, 77%) as a purple powder.

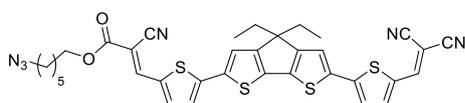
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.86 (s, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.68 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 4.1 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 9.4 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 6.1 Hz, 2H), 1.98 (q, J = 7.3 Hz, 4H), 0.65 (t, J = 7.3 Hz, 6H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 182.49, 160.21, 159.77, 150.36, 149.96, 147.68, 141.45, 140.83, 140.28, 138.44, 138.12, 137.69, 136.51, 133.06, 123.76, 123.65, 121.78, 120.56, 114.63, 113.93, 55.80, 30.38, 9.28.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2216 cm⁻¹ (C \equiv N), $\tilde{\nu}$ = 1643 cm⁻¹ (C=O)

HRMS (MALDI-TOF): calculated for C₂₆H₁₈N₂O₄S₄ 502.03, found 502.0303

4T₁disymS₁:



A mixture of **4T₁disym** (110 mg, 0.22 mmol) and **S₁** (0.33 mmol, 69 mg) in CHCl₃ (25 mL) in the presence of 3 drops of Et₃N was refluxed overnight under argon atmosphere. After concentration *in vacuo*, the residue was purified by chromatography on silica gel

(eluent: DCM) to give a green solid. The latter was further purified by re-precipitation from DCM with pentane to yield **4T₁disymS₁** (140mg, 92 %) as a green powder.

Partie expérimentale

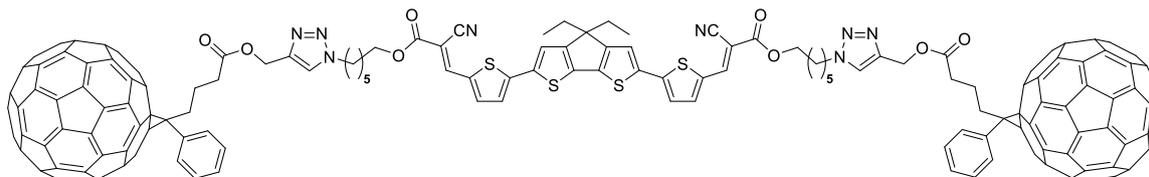
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$): δ 8.16 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.56 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 7.24 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 4.21 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.21 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.90 (q, $J = 6.7$ Hz, 4H), 1.74 – 1.62 (m, 2H), 1.60 – 1.49 (m, 2H), 1.41 – 1.30 (m, 4H), 0.57 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{D}_2$): δ 163.35, 160.78, 160.40, 150.60, 150.29, 148.43, 146.41, 141.44, 140.42, 138.96, 138.21, 136.97, 134.15, 133.18, 124.12, 122.05, 121.33, 116.65, 114.28, 97.17, 66.69, 55.99, 51.66, 30.48, 28.99, 28.70, 26.63, 25.73, 9.54.

IR (neat): $\tilde{\nu} = 2217\text{ cm}^{-1}$ (C≡N), $\tilde{\nu} = 1703\text{ cm}^{-1}$ (C=O), $\tilde{\nu} = 2090\text{ cm}^{-1}$ (N_3)

HRMS (FAB): calculated for $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_4$ 694.13, found 694.1310

$4\text{T}_1\text{symC}_{60}$:



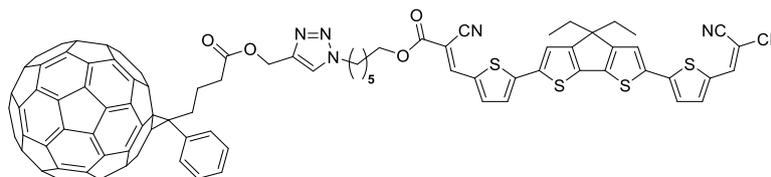
A solution of 6 drops of *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) in toluene (60 mL) was degassed three times *via* “freeze, pump and thaw” using Argon. This solution was transferred using a cannula into a schlenk flask containing **PC₆₁BP** (152 mg, 0.163 mmol), CuBr (6 mg), and azido derivative **4T₁symS₁** (62 mg, 0.074 mmol) under argon atmosphere. The reaction mixture was protected from light and stirred for one night. Then the solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ from 100/0 v/v to 98/2 v/v). The resulting solid was further purified by re-precipitation from CHCl_3 with pentane to afford the desired compound **4T₁symC₆₀** (158 mg, 79 %) as a dark purple powder.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 8.26 (s, 2H), 7.91 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 7.64 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.57 – 7.43 (m, 6H), 7.28 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 5.23 (s, 4H), 4.36 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.29 (t, $J = 6.3$ Hz, 4H), 2.94 – 2.85 (m, 4H), 2.55 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 2.26 – 2.11 (m, 4H), 2.04 – 1.88 (m, 8H), 1.82 – 1.69 (m, 4H), 1.52 – 1.37 (m, 8H), 0.65 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

IR (neat): $\tilde{\nu} = 2215\text{ cm}^{-1}$ (C≡N), $\tilde{\nu} = 1716\text{ cm}^{-1}$ (C=O)

HRMS (MALDI-TOF): calculated for $\text{C}_{189}\text{H}_{70}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$ 2706.42, found 2706.4246

$4\text{T}_1\text{disymC}_{60}$:



A solution of 6 drops of *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) in toluene (60 mL) was degassed three times *via* “freeze, pump and thaw” using Argon. This solution was transferred using a cannula into a schlenk flask containing **PC₆₁BP** (140 mg, 0.15 mmol), CuBr (6 mg), and azido derivative **4T₁symS₁** (104 mg, 0.15 mmol) under argon atmosphere. The reaction mixture was protected from light and stirred for one night. Then the solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ from 100/0 v/v to 98/2 v/v). The resulting solid was further purified by re-precipitation from CHCl_3 with pentane to afford the desired compound **4T₁symC₆₀** (176 mg, 72 %) as a dark purple powder.

$^1\text{H NMR}$ (499 MHz, CDCl_3): δ 8.26 (s, 1H), 7.91 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.75 (s, 1H), 7.64 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J = 3.3$ Hz, 2H), 7.54 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.47 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 5.23 (s, 2H), 4.36 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.29 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.94 – 2.85 (m, 2H), 2.55 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.23 – 2.13 (m, 2H), 1.96 (d + m, $J = 7.3$ Hz, 4H + 2H), 1.80 – 1.69 (m, 2H), 1.52 – 1.44 (m, 2H), 1.44 – 1.35 (m, 2H), 0.64 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 173.12, 163.22, 160.46, 160.10, 150.24, 149.93, 148.90, 148.33, 147.90, 146.41, 145.97, 145.31, 145.27, 145.19, 145.16, 144.92, 144.87, 144.78, 144.63, 144.54, 144.13, 143.88, 143.24, 143.16, 143.12, 143.06, 143.03, 142.84, 142.29, 142.25, 142.21, 141.10, 140.87, 140.78, 140.06, 138.81, 138.14, 137.69, 136.82, 134.15, 133.15, 132.24, 128.60, 128.40, 123.87, 123.75, 121.77, 121.13, 114.60, 113.90, 97.06,

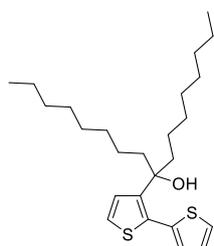
Partie expérimentale

79.94, 75.29, 66.31, 57.91, 55.86, 51.92, 50.39, 34x.03, 33.74, 30.43, 30.27, 29.84, 28.40, 26.22, 25.53, 22.36, 9.30.

IR (neat): $\tilde{\nu} = 2219 \text{ cm}^{-1}$ (C≡N), $\tilde{\nu} = 1714 \text{ cm}^{-1}$ (C=O)

HRMS (MALDI-TOF): calculated for $\text{C}_{109}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_4$ 1628.23, found 1628.2294.

9-(2,2'-Bithiophen-3-yl)heptadecan-9-ol (7):

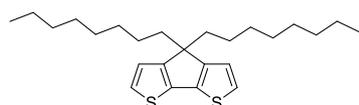


A solution of 3-bromo-2,2'-bithiophene **1** (2.48 g, 10.1 mmol) in 50 mL anhydrous diethyl ether was added slowly over 15 min to a solution of *n*-BuLi (2.5 M in hexanes, 4.25 mL, 10.6 mmol) in 40 mL anhydrous diethyl ether cooled to -78°C under argon. 9-Heptadecanone (2.57 g, 10.1 mmol) was added *via* a syringe to the mixture at -78°C , followed by stirring at room temperature for 14h. The reaction was quenched at 0°C with a saturated aqueous solution of NH_4Cl . The organic phase was separated and the aqueous phase was extracted with diethyl ether. The combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The oily residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/PE 1/3 v/v) yielding **7**

(3.20 g, 7.6 mmol, 76%) as a slightly yellow oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.37 (dd, $J=5.2 \text{ Hz}$, $J=1.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.25 (d, $J=5.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.09 (dd, $J=3.5 \text{ Hz}$, $J=1.2 \text{ Hz}$, 1H), 7.02 (dd, $J=5.2 \text{ Hz}$, $J=3.5 \text{ Hz}$, 1H), 6.98 (d, $J=5.4 \text{ Hz}$, 1H), 1.82 – 1.59 (m, 4H), 1.32 – 1.13 (m, 24H), 0.87 (m, 6H).

4,4-Dioctyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiophene (8):

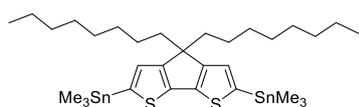


H_2SO_4 (8 mL) was added dropwise to **7** (3.20 g, 7.6 mmol) in 60 mL of *n*-octane under stirring at room temperature. After additional stirring of 20h, the reaction mixture was poured into water and DCM was added. The organic phase was separated and washed with a saturated NaHCO_3 solution,

dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude oil was purified by column chromatography on silica gel (eluent: pentane) yielding **8** (1.56 g, 3.9 mmol, 51%) as a yellow oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.14 (d, $J=4.9 \text{ Hz}$, 2H), 6.93 (d, $J=4.9 \text{ Hz}$, 2H), 1.88 – 1.73 (m, 4H), 1.31 – 1.06 (m, 20H), 1.00 – 0.79 (m, 10H).

(4,4-Dioctyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiene-2,6-diyl)bis(trimethylstannane) (9):

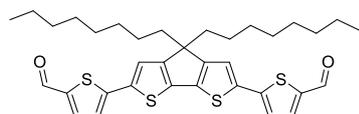


n-BuLi (2.5 M in hexanes, 3.87 mL, 9.68 mmol) was added dropwise to **8** (1.56 g, 3.87 mmol) in 45 mL of anhydrous THF cooled to -78°C . The mixture was then warmed up to room temperature and further stirred for 2 h. The reaction mixture was cooled to -78°C and Me_3SnCl (1 M in hexanes, 9.68 mL, 9.68 mmol) was added. The reaction mixture was warmed to room

temperature and stirred for 14h. Water and DCM were added. The organic phase was separated and washed with a saturated NaHCO_3 solution and brine, dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure yielding **9** (2.82 g, 3.87 mmol, 99%) as a slightly brown oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ : 6.94 (s, 2H), 1.82 – 1.71 (m, 4H), 1.30 – 0.97 (m, 24H), 0.85 (t, $J=6.8 \text{ Hz}$, 6H), 0.38 (s, 18H).

5,5'-(4,4-Dioctyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiene-2,6-diyl)dithiophene-2-carbaldehyde (4T₂):



A mixture of **9** (680 mg, 0.93 mmol), 5-bromothiophene-2-carbaldehyde (392 mg, 0.23 mL, 2.05 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (54 mg, 0.05 mmol) in 30 mL of degassed DMF was stirred at 80°C for 14 h. After cooling, water and DCM was added. The organic phase was separated and washed with brine,

dried over MgSO_4 and concentrated under reduced pressure. The crude oil was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/PE 1/1 v/v to DCM) yielding **4T₂** (480 mg, 0.77 mmol, 83%) as a red orange oil.

Partie expérimentale

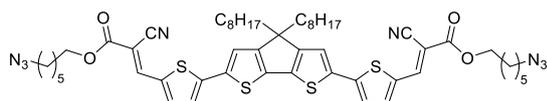
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.85 (s, 2H), 7.67 (d, *J*=4.0 Hz, 2H), 7.24 (d, *J*=4.0 Hz, 2H), 7.21 (s, 2H), 1.98 – 1.77 (m, 4H), 1.30 – 1.09 (m, 20H), 1.05 – 0.91 (m, 4H), 0.82 (t, *J*=6.8 Hz, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 182.4, 160.1, 148.0, 141.1, 138.1, 137.7, 137.4, 123.5, 120.6, 54.6, 37.8, 31.9, 30.0, 29.4, 24.7, 22.8, 14.2

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 1651 cm⁻¹ (C=O).

HRMS (FAB): calculated for C₃₅H₄₂O₂S₄: 622.2068, found: 622.2055.

4T₂symS₁:



A solution of **4T₂** (135 mg, 0.22 mmol) and **S₁** (130 mg, 0.62 mmol) in CHCl₃ in the presence of 3 drops of Et₃N was refluxed overnight under argon atmosphere. The reaction mixture was cooled to room temperature and concentrated *in vacuo*. The residue was purified by

chromatography on silica gel (eluent: DCM) to give a green solid. The latter was further purified by re-precipitation from DCM with pentane affording compound **4T₂symS₁** (166 mg, 0.167 mmol, 76 %) as a green powder.

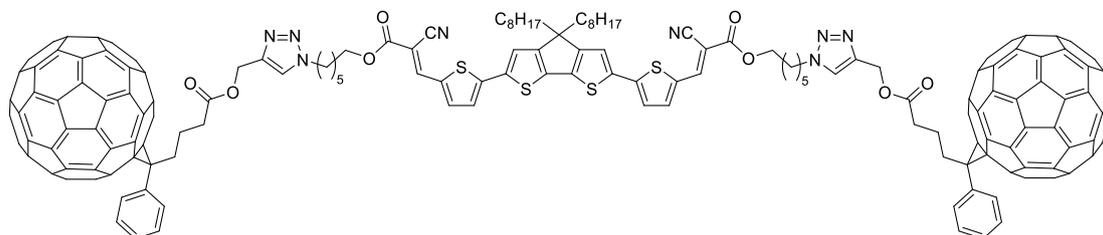
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.26 (s, 2H), 7.62 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.24 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 4.31 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 3.30 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 1.98 – 1.85 (m, 4H), 1.85 – 1.69 (m, 4H), 1.69 – 1.60 (m, 4H), 1.50 – 1.39 (m, 8H), 1.30 – 1.09 (m, 20H), 1.01 – 0.89 (m, 4H), 0.82 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 163.18, 160.63, 148.42, 146.19, 139.82, 138.59, 137.37, 133.86, 123.51, 121.04, 116.30, 96.89, 66.26, 54.66, 51.36, 37.85, 31.79, 29.93, 29.33, 29.29, 28.76, 28.45, 26.37, 25.49, 24.60, 22.63, 14.09.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2209 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1706 cm⁻¹ (C=O), $\tilde{\nu}$ = 2090 cm⁻¹ (N₃)

HRMS (FAB): calculated for C₅₃H₆₆N₈O₄S₄ 1006.41, found 1006.4104

4T₂symC₆₀:



A solution of 6 drops of *N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) in toluene (60 mL) was degassed three times *via* “freeze, pump and thaw” using Argon. This solution was transferred using a cannula into a schlenk flask containing **PC₆₁BP** (110 mg, 0.106 mmol), CuBr (6 mg), and azido derivative **4T₁symS₂** (50 mg, 0.053 mmol) under argon atmosphere. The reaction mixture was protected from light and stirred for one night. Then the solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: CHCl₃/MeOH from 100/0 v/v to 98/2 v/v). The resulting solid was further purified by re-precipitation from CHCl₃ with pentane to afford the desired compound **4T₂symC₆₀** (125 mg, 0.043 mmol, 81 %) as a dark purple powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.26 (s, 2H), 7.91 (d, *J* = 7.0 Hz, 4H), 7.63 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.57 – 7.43 (m, 6H), 7.28 (s, 2H), 7.24 (d, *J* = 4.1 Hz, 2H), 5.23 (bs, 4H), 4.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 4.29 (t, *J* = 6.3 Hz, 4H), 2.93 – 2.85 (m, 4H), 2.55 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 2.25 – 2.12 (m, 4H), 2.01 – 1.84 (m, 8H), 1.81 – 1.70 (m, 4H), 1.52 – 1.35 (m, 4H), 1.26 – 1.12 (m, 20H), 1.02 – 0.92 (m, 4H), 0.82 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H).

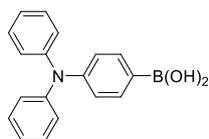
¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 173.09, 160.81, 148.92, 147.92, 145.98, 145.32, 145.17, 144.93, 144.79, 144.64, 144.55, 144.14, 143.89, 143.13, 143.07, 142.88, 142.34, 141.12, 140.89, 138.16, 137.71, 136.84, 133.97, 132.24, 128.60, 128.41, 123.78, 106.14, 79.98, 57.94, 51.95, 50.38, 34.05, 33.76, 31.93, 30.10, 29.47, 28.43, 26.22, 25.53, 22.78, 22.38, 14.25.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2215 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1716 cm⁻¹ (C=O)

HRMS (MALDI-TOF): calculated for C₂₀₁H₉₄N₈O₈S₄ 2874.61, found 2874.6087

Partie expérimentale

4-(Diphenylamino)phenylboronic acid (**13**)



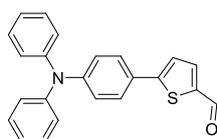
A solution of 4-bromo-N,N-diphenylaniline (4.0 g, 12.3 mmol) in anhydrous THF (80 mL) was cooled to -78°C . *n*-BuLi (2.5M in hexanes, 5.9 mL, 14.8 mmol) was slowly added dropwise. After complete addition, the reaction mixture was stirred for another one hour at -78°C . Then, triisopropyl borate (4.64 g, 5.7 mL, 24.7 mmol) was added at once. The mixture was allowed to warm to room temperature for 14 h. The reaction was finally quenched with HCl 2M. After extraction with DCM, the organic layer was washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The resulting solid is re-precipitated in DCM with pentane to afford **13** (3.11 g, 10.34 mmol, 84%) as a white powder.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.02 (d, 3J=8.1, 2H), 7.36 – 7.24 (m, 4H), 7.22 – 7.03 (m, 8H).

General Procedure for Suzuki-Coupling activated by microwave (General Procedure A):

4-(Diphenylamino)phenylboronic acid (**13**) (1.1 eq.), bromo derivative (1 eq.), NaHCO_3 (3eq.) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.05 eq.) were suspended in DMF (10 mL) and H_2O (10 mL) in a 50 mL long neck flask equipped with a condenser. The mixture was irradiated under microwaves in the cavity of a CEM®-Discover machine for 15 min at a pre-selected temperature of 150°C , using a maximum irradiation power of 150 W. The flask was then cooled to room temperature by gas jet cooling. Then DCM was added and the organic phase was washed with water and brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to afford the desired compound.

5-(4-(Diphenylamino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde (**14**):



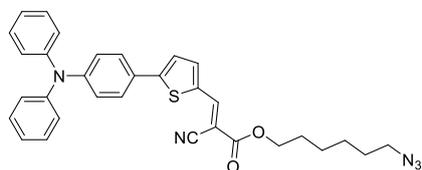
General Procedure A: from **13** (1.33 g, 4.61 mmol), 5-bromothiophene-2-carbaldehyde (800 mg, 0.498 mL, 4.19 mmol), NaHCO_3 (1.06 g, 12.56 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (242 mg, 0.21 mmol), compound **14** is obtained after re-precipitation in DCM with pentane (1.45 g, 4.08 mmol, 97.3 %) as a yellow powder.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 9.86 (s, 1H), 7.71 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.34 – 7.27 (m, 5H), 7.18 – 7.02 (m, 8H).

General procedure for the synthesis of azido-functionalized molecules (General Procedure B):

To a stirred solution of **S**₁ (2-2.5 eq.) and carbaldehyde-derivative (1 eq.) in CHCl_3 were added 4-5 drops of Et_3N . The reaction mixture was refluxed under argon atmosphere for 3 days. Then the solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to yield the desired compound.

TPA-T-S₁:



General Procedure B: from **S**₁ (592 mg, 2.81 mmol) and **14** (500 mg, 1.41 mmol) in CHCl_3 (40 mL). The resulting viscous solid was precipitated in a mixture of petroleum ether/diethyl ether (1/1 v/v) to afford **TPA-T-S**₁ (704 mg, 1.285 mmol, 91.2 %) as a red powder.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.27 (s, 1H), 7.74 (d, $J = 4.1$ Hz, 1H), 7.62 – 7.52 (m, 2H), 7.37 – 7.27 (m, 5H), 7.17 – 7.08 (m, 6H), 7.07 – 7.01 (m, 2H), 4.28 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.29 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.83 – 1.69 (m, 2H), 1.69 – 1.57 (m, 2H), 1.49 – 1.38 (m, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, CD_2Cl_2): δ 163.48, 155.26, 149.81, 147.34, 146.66, 140.05, 134.32, 129.91, 127.73, 126.11, 125.75, 124.45, 123.65, 122.44, 116.58, 97.44, 66.55, 51.83, 29.13, 28.85, 26.75, 25.86.

IR (neat): $\tilde{\nu} = 2219\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{N}$), $\tilde{\nu} = 1695\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$), $\tilde{\nu} = 2096\text{ cm}^{-1}$ (N_3).

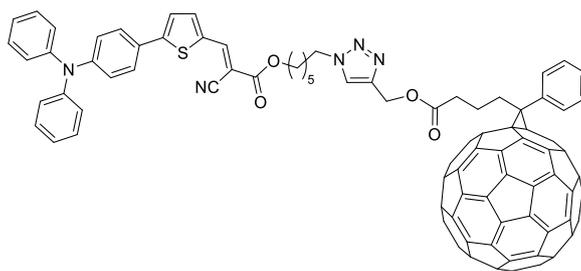
HRMS (FAB): calculated for $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ 547.2042, found 547.2037

Partie expérimentale

General procedure for the 1,3-dipolar Huisgen cycloaddition (General Procedure C):

A solution of 4-6 drops of *N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) in HPLC grade toluene (40-60 mL) was degassed three times *via* “freeze, pump and thaw” using argon. This solution was transferred using a cannula into a schlenk flask containing **PC₆₁BP** (1.1 eq.), CuBr (4-6 mg) and the azido derivative (1 eq.) under argon atmosphere. The reaction mixture was protected from light and stirred for one night. Then the solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by chromatography on silica gel using a mixture of dichloromethane and ethyl acetate as eluent (from 100:0 v/v to 90:10 v/v). The resulting solid was further purified by dissolution in dichloromethane and subsequent precipitation with pentane to afford the desired compound.

TPA-T-S₁-C₆₀:



General Procedure C: from **TPA-T-S₁** (60 mg, 0.11 mmol) and **PC₆₁BP** (102 mg, 0.11 mmol), a brown-red powder is obtained (130 mg, 0.088 mmol, 80.2 %).

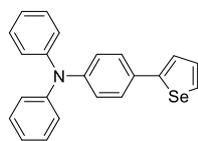
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.26 (s, 1H), 7.91 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.72 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.57 – 7.44 (m, 4H), 7.33 – 7.24 (m, 6H), 7.17 – 7.01 (m, 8H), 5.22 (s, 2H), 4.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.28 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.93 – 2.85 (m, 2H), 2.55 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.25 – 2.11 (m, 2H), 2.00 – 1.88 (m, 2H), 1.80 – 1.68 (m, 2H), 1.52 – 1.35 (m, 4H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 173.08, 163.41, 155.48, 149.54, 148.93, 147.92, 146.97, 146.82, 145.99, 145.33, 145.29, 145.21, 145.17, 144.93, 144.90, 144.82, 144.80, 144.64, 144.55, 144.14, 143.89, 143.17, 143.13, 143.07, 143.05, 142.86, 142.35, 142.31, 142.27, 142.24, 141.12, 140.88, 139.79, 138.17, 137.71, 136.84, 133.97, 132.25, 129.67, 128.60, 128.40, 127.56, 125.79, 125.44, 124.20, 123.78, 123.35, 122.28, 116.42, 96.66, 79.98, 66.17, 57.95, 51.95, 50.38, 34.04, 33.76, 30.27, 28.41, 26.22, 25.55, 22.38.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2214 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1714 cm⁻¹ (C=O)

HRMS (FAB): calculated for C₁₀₆H₄₃N₅O₄S 1481.3036, found 1481.3024.

N,N-diphenyl-4-(selenophen-2-yl)aniline (15):



4-Bromo-*N,N*-diphenylaniline (2 g, 6.18 mmol), trimethyl(selenophen-2-yl)stannane (1.85 g, 6.25 mmol), Pd(PPh₃)₄ (169 mg, 0.14 mmol) were combined in a dry Schlenk flask and purged several times by argon-vacuum cycles. Then, 20 mL of freshly degassed toluene were added and the reaction mixture was stirred at 110°C for 18 hours. After evaporation of the solvent, the residue was dissolved in DCM (50 mL), washed with water (3 x 100 mL), dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude was finally purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/hexane: 1/9 v/v) yielding **15** (2.12 g, 5.69 mmol, 92 %) as a yellow powder.

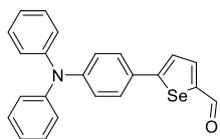
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.89 (d, *J* = 4.2 Hz, 1 H), 7.45 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H), 7.38-7.37 (m, 1 H); 7.31-7.25 (m, 5 H), 7.14-7.02 (m, 8 H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 150.6, 147.5, 147.3, 130.6, 130.5, 129.3, 129.0, 127.1, 124.5, 124.2, 123.6, 123.1.

LRMS (MALDI-TOF): calculated for C₂₂H₁₇Se 375.3, found 375.2.

Partie expérimentale

5-(4-(Diphenylamino)phenyl)selenophene-2-carbaldehyde (16):



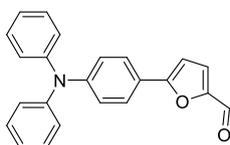
Phosphoryl trichloride (POCl_3) (310 μL , 3.24 mmol) was added to a solution of N,N-diphenyl-4-(selenophen-2-yl)aniline **15** (1.15 g, 3.07 mmol) and anhydrous DMF (326 μL , 3.31 mmol) in 1,2-dichloroethane (70 mL). The mixture was then refluxed under inert atmosphere for 15 hours. Once cooled to room temperature, 20 mL of dichloromethane and 40 mL of saturated aqueous solution of sodium acetate were added to the mixture and the later was stirred for further 6 hours. After extraction with dichloromethane (3 x 75 mL), the combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude was finally purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM) affording **16** (1.0 g, 2.52 mmol, 82 %) as an orange powder.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 9.73 (s, 1 H), 7.95 (d, $J = 4.2$ Hz, 1 H), 7.48-7.45 (m, 3 H), 7.32-7.26 (m, 4 H), 7.15-7.02 (m, 8 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 183.9, 161.4, 149.2, 146.9, 140.9, 129.5, 128.4, 127.6, 125.2, 124.8, 123.9, 122.32.

LRMS (MALDI-TOF): calculated for $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{OSe}$ 403.3, found 403.2.

5-(4-(Diphenylamino)phenyl)furan-2-carbaldehyde (17):

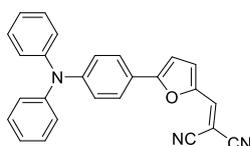


Synthesized following published method.²

General procedure for the Knoevenagel condensation reaction with malononitrile (General Procedure D):

To a solution of carbaldehyde-derivative (1 eq.) and malononitrile (2 eq.) in chloroform (15 mL) were added two drops of Et_3N . The reaction mixture was refluxed under argon atmosphere overnight. Then the solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: CHCl_3) followed by a recrystallization from ethanol to yield the desired compound.

2-((5-(4-(Diphenylamino)phenyl)furan-2-yl)methylene)malononitrile (TPA-F-DCV):



General Procedure D: From **17** (190 mg, 0.56 mmol) and malonitrile (74 mg, 1.12 mmol), a red crystalline powder is obtained (165 mg, 0.426 mmol, 76% yield).

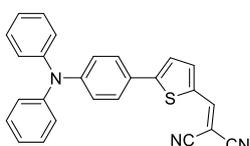
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.74 (s, 1 H), 7.68 (d, $J = 4.10$ Hz, 1 H), 7.54 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H), 7.34-7.29 (m, 5 H), 7.16-7.09 (m, 6 H), 7.06 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 162.1, 150.1, 146.7, 146.5, 129.6, 126.9, 125.6, 124.4, 121.2, 120.4, 114.9, 113.9, 108.3, 73.1.

IR (neat): $\tilde{\nu} = 2218$ cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$).

HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ 387.1372, found 387.1369.

2-((5-(4-(Diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)methylene)malononitrile (TPA-T-DCV):



General Procedure D: From **14** (200 mg, 0.56 mmol) and malonitrile (74 mg, 1.12 mmol), a dark-red crystalline powder is obtained (178 mg, 0.44 mmol, 79% yield).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.75 (s, 1H), 7.69 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.54 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.36-7.27 (m, 5 H), 7.18-7.09 (m, 6 H), 7.05 (d, $J = 8.8$ Hz, 2 H).

² (1) Liu, J.; Wang, K.; Zhang, X.; Li, C.; You, X. *Tetrahedron* **2013**, *69*, 190.

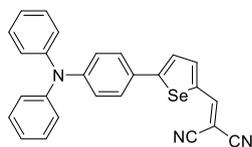
Partie expérimentale

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 157.5, 150.7, 150.3, 147.0, 133.5, 129.9, 127.9, 125.9, 124.7, 123.6, 122.1, 114.9, 114.1, 75.4.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$).

HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ 403.1143, found 403.1148.

2-((5-(4-(Diphenylamino)phenyl)selenophen-2-yl)methylene)malononitrile (TPA-Se-DCV):



General Procedure D: From **16** (225 mg, 0.56 mmol) and malonitrile (74 mg, 1.12 mmol), a red-brown crystalline powder is obtained (181 mg, 0.40 mmol, 72% yield).

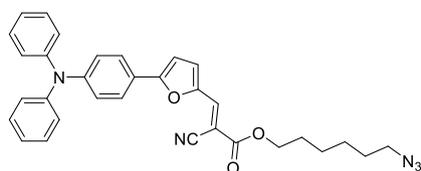
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.81-7.79 (m, 2 H), 7.49-7.44 (m, 3 H), 7.34-7.29 (m, 4 H), 7.16-7.10 (m, 6 H), 7.03 (d, J = 8.77 Hz, 2 H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 165.4, 153.6, 150.5, 146.9, 145.1, 137.6, 130.0, 128.2, 127.6, 125.9, 124.8, 122.0, 114.9, 114.4, 75.3.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2214 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$).

HRMS (ESI): calculated for $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Se}$ 451.0588, found 451.0573.

TPA-F-S₁:



General Procedure B: From **S₁** (310 mg, 1.47 mmol) and **17** (200 mg, 0.59 mmol) in CHCl_3 (40 mL), an orange-red viscous solid is obtained (300 mg, 1.41 mmol, 96%).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.91 (s, 1H), 7.71 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.34 – 7.26 (m, 5H), 7.18 – 7.06 (m, 8H), 6.78 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 4.30 (q, J = 6.4 Hz, 2H), 3.30 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.83 – 1.72 (m, 2H), 1.71

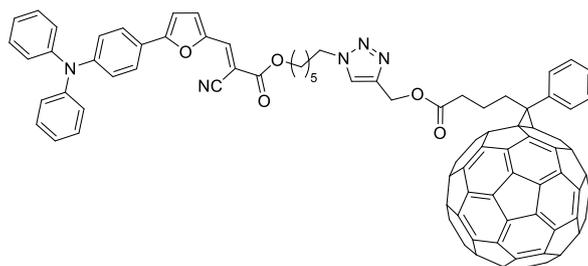
– 1.59 (m, 2H), 1.52 – 1.43 (m, 4H).

^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3): δ 163.67, 160.75, 149.68, 147.50, 146.95, 129.66, 126.70, 125.57, 124.25, 122.00, 121.68, 116.34, 107.99, 95.52, 66.18, 51.49, 31.07, 28.88, 28.59, 26.49, 25.61.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2216 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), $\tilde{\nu}$ = 1712 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), $\tilde{\nu}$ = 2092 cm^{-1} (N_3).

HRMS (EI): calculated for $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_3$ 531.2270, found 531.2267.

TPA-F-S₁-C₆₀:



General Procedure C: From **TPA-F-S₁** (60 mg, 0.110 mmol) and **PC₆₁B-propargyl** (108 mg, 0.115 mmol), a brown-red powder is obtained (121 mg, 75 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.94 – 7.88 (m, 3H), 7.70 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.62 – 7.43 (m, 4H), 7.34 – 7.27 (m, 5H), 7.17 – 7.05 (m, 8H), 6.78 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 5.22 (s, 2H), 4.36 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 4.27 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 2.94 – 2.84 (m, 2H), 2.54 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 2.24 – 2.12 (m, 2H), 2.00 – 1.88 (m, 2H), 1.79 – 1.69 (m, 2H), 1.52 – 1.35 (m, 4H).

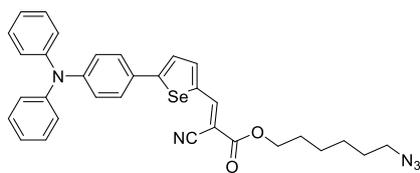
^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 173.09, 148.91, 147.91, 146.89, 145.97, 145.31, 145.27, 145.19, 144.91, 144.88, 144.80, 144.78, 144.62, 144.54, 144.13, 143.88, 143.16, 143.11, 143.03, 142.33, 142.29, 142.25, 142.22, 141.10, 140.87, 138.15, 137.68, 136.82, 132.24, 129.66, 128.59, 128.40, 126.74, 125.55, 124.25, 122.00, 121.61, 79.95, 66.06, 57.92, 51.93, 50.39, 34.01, 33.73, 30.27, 28.41, 26.20, 25.52, 22.36.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2216 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), $\tilde{\nu}$ = 1715 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

HRMS (FAB): calculated for $\text{C}_{106}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_5$ 1465.3264, found 1465.3258.

Partie expérimentale

TPA-Se-S₁:



General Procedure B: from **S₁** (261 mg, 1.24 mmol) and **16** (200 mg, 0.497 mmol) in CHCl₃ (40 mL), a red viscous solid is obtained (277 mg, 1.17 mmol, 94%).

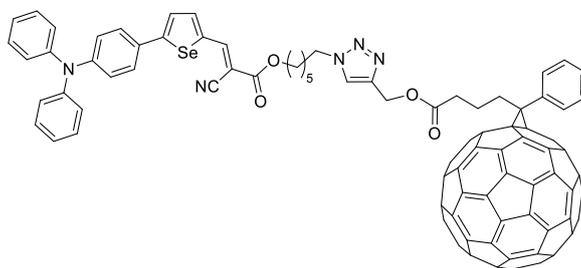
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.31 (s, 1H), 7.84 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.44 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.35 – 7.23 (m, 4H), 7.15 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 7.10 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.30 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 3.29 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.76 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H), 1.63 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.46 (m, 4H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 163.31, 162.88, 149.63, 149.52, 146.84, 143.94, 138.31, 129.57, 127.66, 126.14, 125.38, 124.14, 122.46, 122.09, 116.65, 96.91, 66.09, 51.37, 28.77, 28.48, 26.38, 25.51.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2212 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1711 cm⁻¹ (C=O), $\tilde{\nu}$ = 2091 cm⁻¹ (N₃).

HRMS (EI): calculated for C₃₂H₂₉N₅O₂Se 595.1486, found 595.1487.

TPA-Se-S₁-C₆₀:



General Procedure C: From **TPA-Se-S₁** (75 mg, 0.126 mmol) and **PC₆₁B-propargyl** (130 mg, 0.139 mmol), a brown-red powder is obtained (157 mg, 81 %).

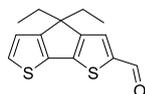
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.30 (s, 1H), 7.91 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.84 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.56 – 7.45 (m, 6H), 7.43 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 7.35 – 7.27 (m, 4H), 7.17 – 7.06 (m, 6H), 7.02 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.22 (s, 2H), 4.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.27 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.93 – 2.84 (m, 2H), 2.55 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.25 – 2.12 (m, 2H), 1.95 (dd, *J* = 14.5, 7.4 Hz, 2H), 1.80 – 1.67 (m, 2H), 1.52 – 1.34 (m, 4H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 173.10, 149.91, 148.90, 147.90, 146.88, 145.97, 145.30, 145.27, 145.19, 145.15, 144.90, 144.88, 144.80, 144.78, 144.62, 144.53, 144.28, 144.12, 143.87, 143.23, 143.15, 143.10, 143.05, 143.03, 142.32, 142.29, 142.24, 142.22, 141.10, 140.86, 138.32, 138.15, 137.68, 136.81, 132.24, 129.69, 128.59, 128.39, 127.80, 125.49, 124.25, 123.81, 122.15, 79.94, 66.12, 57.93, 51.93, 50.38, 34.03, 33.74, 30.27, 28.40, 26.21, 25.54, 22.35.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2213 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1715 cm⁻¹ (C=O).

HRMS (MALDI-TOF): calculated for C₁₀₆H₄₃N₅O₄Se 1529.2480, found 1529.2479.

4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiophene-2-carbaldehyde (18):

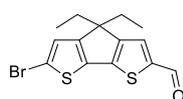


Under argon atmosphere, POCl₃ (785 mg, 0.48 mL, 5.12 mmol) was added to a solution of **3** (1 g, 4.27 mmol) and anhydrous DMF (624 mg, 0.66 mL, 8.53 mmol) in 1,2-dichloroethane (110 mL). The mixture was refluxed (85°C) for 16 h and cooled to room temperature. A saturated aqueous solution of sodium acetate (CH₃COONa) (20DMF0 mL) was added and the mixture was further stirred for 8 h. DCM was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE/AcOEt 9/1 v/v) yielding **18** (1.1 g, 4.18 mmol, 98 %) as a yellowish solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.83 (s, 1H), 7.57 (s, 1H), 7.41 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 1.94 (q, *J* = 7.5 Hz, 4H), 0.60 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H).

Partie expérimentale

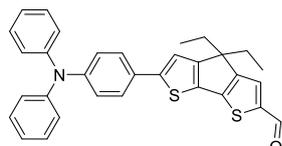
6-Bromo-4,4-diethyl-4H-cyclopenta[1,2-b:5,4-b']bisthiophene-2-carbaldehyde (19):



N-Bromosuccinimide (NBS) (821 mg, 4.61 mmol) was added to a solution of compound **18** (1.1 g, 4.19 mmol) in DMF (70 mL). The mixture was stirred at room temperature for 1 h. DCM was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE/AcOEt 9:1) yielding **19** (1.40 g, 4.11 mmol, 98%) as a yellow-green oil (which turn dark green overtime).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 9.83 (s, 1H), 7.56 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 1.90 (m, 4H), 0.60 (t, $J=7.4$ Hz, 6H).

6-(4-(Diphenylamino)phenyl)-4,4-diethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2-carbaldehyde (20):

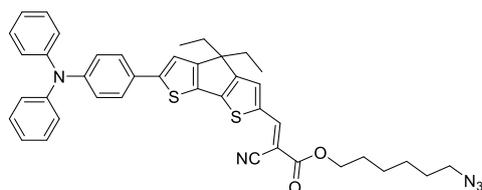


General Procedure A: from **13** (500 mg, 1.73 mmol), **19** (536 mg, 1.57 mmol), NaHCO_3 (396 mg, 4.72 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (91 mg, 0.08 mmol), compound **20** is obtained (700 mg, 1.38 mmol, 88 %) as an orange-red foamy solid.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 9.82 (s, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.49 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.32 – 7.25 (m, 4H), 7.16 – 7.03 (m, 9H), 2.03 – 1.86 (m, 4H), 0.64 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): δ 182.52, 163.00, 156.79, 149.73, 148.72, 148.01, 147.44, 143.09, 134.37, 130.05, 129.54, 128.35, 126.54, 124.87, 123.54, 116.85, 55.27, 30.35, 9.24.

TPA-CPDT-S₁:



General Procedure B: from **S₁** (83 mg, 0.396 mmol) and **20** (100 mg, 0.198 mmol) in CHCl_3 (20 mL). The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/EP 1/1 v/v) to yield **TPA-CPDT-S₁** as a red-green oily solid (131 mg, 0.188 mmol, 94.8 %).

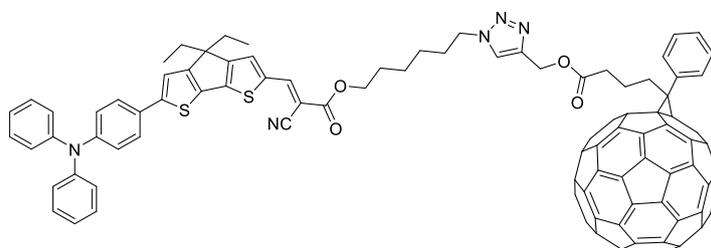
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.27 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.52 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.35 – 7.24 (m, 4H), 7.19 (s, 1H), 7.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 5H), 7.09 – 7.02 (m, 3H), 4.27 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.29 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.05 – 1.91 (m, 4H), 1.83 – 1.70 (m, 2H), 1.71 – 1.57 (m, 2H), 1.50 – 1.39 (m, 4H), 0.63 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, DMSO): δ 164.10, 162.98, 156.86, 150.17, 149.98, 147.42, 146.66, 135.75, 133.81, 133.60, 129.69, 127.55, 126.47, 124.50, 123.69, 122.70, 117.74, 116.96, 92.01, 79.16, 65.42, 54.41, 50.55, 29.27, 28.11, 27.93, 25.72, 24.83, 8.92.

IR (neat): $\tilde{\nu} = 2208$ cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), $\tilde{\nu} = 1708$ cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), $\tilde{\nu} = 2091$ cm^{-1} (N_3).

HRMS (FAB): calculated for $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2$ 697.25, found 697.2554

TPA-CPDT-S₁-C₆₀:



General Procedure C: from **TPA-CPDT-S₁** (33 mg, 0.047 mmol) and **PC₆₁B-propargyl** (48 mg, 0.052 mmol), a purple powder is obtained (70 mg, 0.043 mmol, 91 %).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.26 (s, 1H), 7.99 – 7.91 (m, 2H), 7.63 – 7.47 (m, 7H), 7.35 – 7.24 (m, 4H), 7.18 (s, 1H), 7.12 (d, $J = 8.4$ Hz, 5H), 7.09 – 7.02 (m, 3H), 5.18 (s, 2H), 4.34 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.25 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.97 – 2.87 (m, 2H), 2.54 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.23 – 2.10 (m, 2H), 2.04 – 1.86 (m, 6H), 1.79 – 1.67 (m, 2H), 1.51 – 1.32 (m, 4H), 0.63 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

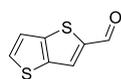
Partie expérimentale

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ 173.19, 151.24, 149.42, 148.33, 146.32, 145.60, 145.52, 145.49, 145.38, 145.18, 145.11, 145.01, 144.83, 144.73, 144.37, 144.11, 143.45, 143.36, 143.32, 143.27, 142.58, 142.47, 141.27, 141.06, 138.50, 137.81, 137.23, 132.58, 129.77, 128.74, 128.56, 126.75, 125.23, 124.19, 123.90, 123.36, 80.36, 77.96, 66.19, 58.00, 52.40, 50.71, 34.14, 33.93, 30.53, 30.47, 28.71, 26.43, 25.78, 22.62, 9.24.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2210 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), $\tilde{\nu}$ = 1711 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

HRMS (FAB): calculated for $\text{C}_{115}\text{H}_{53}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2$ 1631.35, found 1631.3510

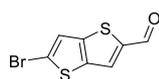
Thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carbaldehyde (**21**):



Under argon atmosphere, POCl_3 (3.28 g, 2 mL, 21.40 mmol) was added dropwise to a cooled (ice bath) solution of Thieno[3,2-*b*]thiophene (1 g, 7.13 mmol) and anhydrous DMF (521 mg, 0.55 mL, 7.13 mmol) in 1,2-dichloroethane (25 mL). Then the mixture was refluxed (85°C) overnight and cooled to room temperature. A saturated aqueous solution of sodium acetate (CH_3COONa) (50 mL) was added and the mixture was further stirred for 8 h. Then the organic phase layer was separated, and the aqueous phase was extracted twice with DCM. The combined organic phases were washed with water and brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude oil was purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE/AcOEt 9/1 v/v) yielding **21** (1 g, 5.94 mmol, 83.3 %) as a light yellow oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.97 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.70 (d, J = 5.3 Hz, 1H), 7.33 (d, J = 5.3 Hz, 1H).

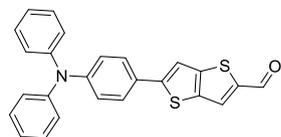
5-bromothieno[3,2-*b*]thiophene-2-carbaldehyde (**22**):



A solution of NBS (1.06 g, 5.94 mmol) in DMF (30 mL) was added dropwise to a solution of **21** (1 g, 5.94 mmol) in DMF (20 mL), shielded from light. The reaction mixture was then stirred for two hours, poured into water, and the precipitate was filtered off and dried to give **22** (1.24 g, 5.0 mmol, 84.4 %) as a yellow solid.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.97 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.36 (s, 1H).

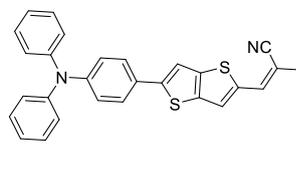
5-(4-(diphenylamino)phenyl)thieno[3,2-*b*]thiophene-2-carbaldehyde (**23**):



General Procedure A: from **13** (500 mg, 1.73 mmol), **22** (388 mg, 1.57 mmol), NaHCO_3 (396 mg, 4.72 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (91 mg, 0.08 mmol), compound **20** is obtained (576 mg, 1.40 mmol, 89 %) as an orange powder.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.93 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.56 – 7.41 (m, 3H), 7.38 – 7.26 (m, 4H), 7.20 – 7.04 (m, 8H).

TPA-T/T-S₁:



General Procedure B: from **S₁** (102 mg, 0.486 mmol) and **23** (100 mg, 0.243 mmol) in CHCl_3 (20 mL). The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/EP 7/3 v/v) to yield **TPA-T/T-S₁** as a red solid (133 mg, 0.220 mmol, 90.6 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.32 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.51 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.41 (s, 1H), 7.34 – 7.27 (m, 4H), 7.18 – 7.05 (m, 8H), 4.31 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.29 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.83 – 1.72 (m, 2H), 1.70 – 1.59 (m, 2H), 1.51 – 1.42 (m, 4H).

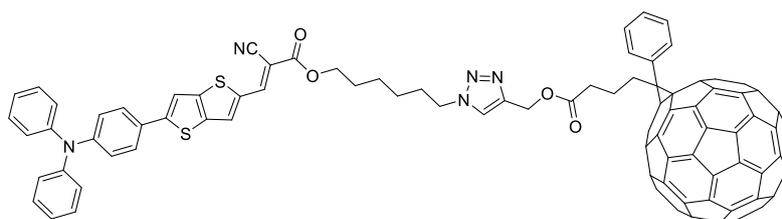
^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3): δ 163.31, 153.97, 149.10, 148.45, 147.22, 147.10, 138.39, 136.54, 129.78, 129.63, 127.20, 126.86, 125.29, 124.01, 122.58, 116.44, 114.25, 97.07, 66.35, 51.47, 28.87, 28.57, 26.48, 25.61.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2212 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), $\tilde{\nu}$ = 1710 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), $\tilde{\nu}$ = 2097 cm^{-1} (N_3).

HRMS (FAB): calculated for $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2$ 603.18, found 603.1762

Partie expérimentale

TPA-T/T-S₁-C₆₀:



General Procedure C: from **TPA-T/T-S₁** (40 mg, 0.066 mmol) and **PC₆₁B-propargyl** (65 mg, 0.070 mmol), a red powder is obtained (85 mg, 0.055 mmol, 83.4 %).

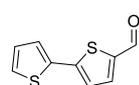
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.33 (s, 1H), 7.97 – 7.92 (m, 3H), 7.60 (s, 1H), 7.59 – 7.44 (m, 6H), 7.36 – 7.26 (m, 4H), 7.17 – 7.01 (m, 8H), 5.19 (s, 2H), 4.34 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.27 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.96 – 2.85 (m, 2H), 2.54 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.22 – 2.09 (m, 2H), 2.00 – 1.86 (m, 2H), 1.80 – 1.68 (m, 2H), 1.52 – 1.34 (m, 4H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 173.17, 163.39, 154.20, 149.41, 149.39, 148.71, 148.31, 147.39, 146.30, 145.59, 145.53, 145.51, 145.48, 145.37, 145.16, 145.11, 145.06, 145.00, 144.83, 144.72, 144.37, 144.09, 143.34, 143.31, 143.26, 142.57, 142.46, 141.26, 141.05, 138.60, 138.49, 137.80, 137.24, 136.92, 132.58, 130.60, 129.85, 128.74, 128.56, 127.41, 127.08, 125.57, 124.26, 122.72, 114.69, 97.35, 80.36, 77.95, 66.53, 58.01, 52.40, 50.66, 34.15, 33.93, 30.45, 28.65, 26.40, 25.73, 22.62.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2214 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1718 cm⁻¹ (C=O).

HRMS (FAB): calculated for C₁₀₈H₄₃N₅O₄S₂ 1537.28, found 1537.2734

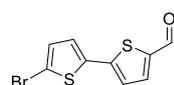
2,2'-bithiophene-5-carbaldehyde (24):



Vilsmeier reagent prepared by mixing POCl₃ (1.84 g, 1.12 mL 12.03 mmol) and DMF (879 mg, 0.931 mL, 12.03 mmol) was added to an ice-cold solution of 1,2-dichloroethane (20 mL) containing 2,2'-bithiophene (2.0 g, 12.03 mmol). The reaction mixture was heated to reflux (85 °C) for 12 h. Then cooled to room temperature and treated with saturated aqueous sodium acetate solution (CH₃COONa) (25 mL) for 6 h. Then the organic phase layer was separated, and the aqueous phase was extracted twice with DCM. The combined organic phases were washed with water and brine, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude oil was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/PE 3/1 v/v) yielding **24** (2.135 g, 10.99 mmol, 91.2 %) as a light green solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.06 (dd, 1H), 7.23 (d, 1H), 7.34 (d, 2H), 7.65 (d, 1H), 9.84 (s, 1H).

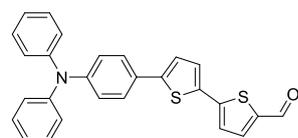
5'-Bromo-[2,2']bithiophenyl-5-carbaldehyde (25):



NBS (1.95 g, 10.96 mmol) was added dropwise under argon to a stirred solution of **24** (2.13 g, 10.96 mmol) in a 1/1 mixture of CHCl₃ (15 mL) and acetic acid (15 mL) kept in the dark at 0 °C. The solution was left to warm to room temperature and stirred overnight. The reaction mixture was then extracted with ethyl acetate (300 mL) and the organic phase was washed with a saturated NaHCO₃ solution in water followed by water, then dried over MgSO₄, and concentrated *in vacuo* to give **25** (2.9 g, 10.62 mmol, 96.9 %) as a yellow-green powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.87 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.18 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.04 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H).

5'-(4-(diphenylamino)phenyl)-[2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde (26):

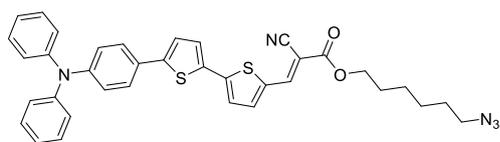


General Procedure A: from **13** (500 mg, 1.73 mmol), **25** (440 mg, 1.61 mmol), NaHCO₃ (396 mg, 4.72 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (79 mg, 0.08 mmol), compound **26** is obtained (700 mg, 1.60 mmol, 99 %) as an orange powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.86 (s, 1H), 7.67 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.33 – 7.26 (m, 5H), 7.24 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.18 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.16 – 7.10 (m, 4H), 7.10 – 7.03 (m, 4H).

Partie expérimentale

TPA-T-T-S₁:



General Procedure B: from **S₁** (60 mg, 0.286 mmol) and **26** (50 mg, 0.114 mmol) in CHCl₃ (10 mL). The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/EP 7/3 v/v) to yield **TPA-T-T-S₁** as a red solid (69 mg, 0.110 mmol, 95.9 %).

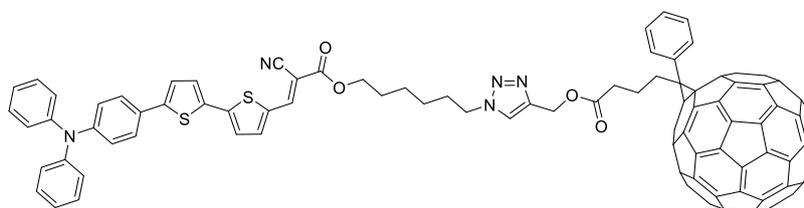
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (s, 1H), 7.66 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.33 – 7.26 (m, 4H), 7.24 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.16 – 7.10 (m, 4H), 7.10 – 7.03 (m, 4H), 4.30 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.29 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.76 (dd, *J* = 13.5, 6.7 Hz, 2H), 1.63 (dq, *J* = 13.2, 6.8 Hz, 2H), 1.52 – 1.40 (m, 4H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 163.28, 148.30, 148.11, 147.36, 146.92, 146.41, 139.53, 134.01, 133.88, 129.56, 127.84, 127.08, 126.76, 125.01, 124.11, 123.67, 123.50, 123.18, 116.27, 97.24, 66.35, 51.48, 28.88, 28.57, 26.49, 25.61.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2217 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1706 cm⁻¹ (C=O), $\tilde{\nu}$ = 2095 cm⁻¹ (N₃).

HRMS (FAB): calculated for C₃₆H₃₁N₅O₂S₂ 629.19, found 629.1918

TPA-T-T-S₁-C₆₀:



General Procedure C: from **TPA-T-T-S₁** (40 mg, 0.064 mmol) and **PC₆₁B-propargyl** (62 mg, 0.066 mmol), a brown-red powder is obtained (75 mg, 0.048 mmol, 75 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (s, 1H), 7.91 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.66 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.57 – 7.50 (m, 2H), 7.50 – 7.42 (m, 3H), 7.36 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.33 – 7.26 (m, 4H), 7.24 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 7.16 – 7.10 (m, 4H), 7.10 – 7.02 (m, 4H), 5.23 (s, 2H), 4.36 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.28 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.95 – 2.82 (m, 2H), 2.55 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.24 – 2.10 (m, 2H), 2.01 – 1.87 (m, 2H), 1.81 – 1.69 (m, 2H), 1.53 – 1.31 (m, 4H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 173.09, 163.27, 148.93, 147.93, 147.35, 147.05, 146.52, 145.99, 145.33, 145.29, 145.21, 145.17, 144.93, 144.80, 144.64, 144.56, 144.15, 143.90, 143.17, 143.13, 143.07, 143.05, 142.88, 142.35, 142.31, 142.27, 142.24, 141.12, 140.89, 138.17, 137.71, 136.85, 133.99, 132.25, 129.57, 128.60, 128.41, 127.93, 127.05, 126.79, 125.02, 124.15, 123.79, 123.68, 123.54, 123.18, 79.99, 66.25, 57.96, 51.96, 50.37, 34.05, 33.77, 30.27, 28.39, 26.21, 25.56, 22.38.

HRMS (FAB): calculated for C₁₀₁H₄₅N₅O₄S₂ 1563.29, found 1563.2893

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2216 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1718 cm⁻¹ (C=O).

4-Methylbenzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (**27**):

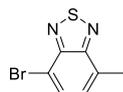


A stirred solution of 3-Methylbenzene-1,2-diamine (10.00 g, 81.85 mmol) in dry DCM (300 mL) was cooled to 0°C in an ice bath for 15 min and then Et₃N (33.13 g, 45.64 mL, 327.41 mmol) was slowly added. Then a solution of SOCl₂ (19.47 g, 11.87 mL, 163.70 mmol) in dry DCM (100 mL) was added dropwise at 0°C. After the addition, the solution was allowed to stir for 1 h and then heated to 40 °C overnight. The reaction mixture was then cooled to room temperature, poured into HCl 2M (500 mL) and the organic layer was separated. The organic layer was dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE/AcOEt 80/20 v/v) to afford **27** (11.4 g, 75.89 mmol, 92.7 %) as a brown colored liquid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.82 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.48 (dd, *J* = 8.8, 6.8 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 2.74 (s, 3H).

Partie expérimentale

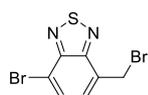
4-Bromo-7-methylbenzo[c][1,2,5]thiadiazole (28):



To a stirred solution of **27** (10 g, 66.58 mmol) in 48% HBr (in solution in AcOH) (250 mL) was added dropwise a solution of Br₂ (10.64 g, 3.41 mL, 66.58 mmol) in 48% HBr (250 mL). Then the mixture was heated to reflux for 16 h. The solution was cooled to room temperature and the mixture was poured into a saturated NaHSO₃ solution. The mixture was stirred for 30 min and then extracted with DCM, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE/AcOEt 9/1 v/v) to afford **28** (15.00 g, 65.49 mmol, 98.4 %) as a slightly yellow solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.72 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.24 (dd, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 1H), 2.69 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H).

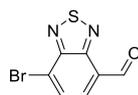
4-Bromo-7-(bromomethyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (29):



A stirred solution of **28** (15.00 g, 65.49 mmol), NBS (11.6 g, 65.50 mmol) and benzoyl peroxide (40 mg) in degassed CCl₄ (400 mL) was heated to reflux. Then 33 % HBr in acetic acid (3.75 mL) was added and the reaction was stirred 3h. Then the reaction mixture was poured into water (400 mL). The organic layer was separated, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE/AcOEt) to afford **29** (17.95 g, 58.29 mmol, 89 %) as an off white solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.80 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 4.93 (s, 2H).

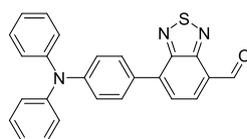
7-Bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-carbaldehyde (30):



A stirred solution of **29** (5.00 g, 16.23 mmol) and sodium periodate (NaIO₄) (868 mg, 4.06 mmol) in DMF (50 mL) was heated at 150 °C for 3 h. Again, NaIO₄ (868 mg, 4.06 mmol) was added to the solution with continuous stirring for 2 h at 150 °C. The reaction mixture was cooled to room temperature, poured into water (200 mL) and extracted with AcOEt. The organic phase was then dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: EP/AcOEt 9/1 v/v) to afford **30** (1.78 g, 7.32 mmol, 45 %) as a yellow solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.75 (s, 1H), 8.10 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.06 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H).

7-(4-(Diphenylamino)phenyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-carbaldehyde (34):

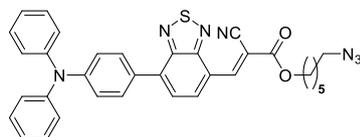


(m, 2H).

General Procedure A: from **13** (250 mg, 0.865 mmol), **30** (231 mg, 0.951 mmol), NaHCO₃ (218 mg, 2.59 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (50 mg, 0.043 mmol), compound **34** is obtained (315 mg, 0.773 mmol, 89.4 %) as a red foamy solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 10.75 (s, 1H), 8.28 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.93 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.38 – 7.29 (m, 4H), 7.24 – 7.17 (m, 6H), 7.16 – 7.08

TPA-BZT-S₁:



General Procedure B: from **S₁** (103 mg, 0.490 mmol) and **34** (100 mg, 0.245 mmol) in CHCl₃ (20 mL). The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to yield **TPA-BZT-S₁** (122 mg, 0.203 mmol, 82.9 %) as a purple solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.26 (s, 1H), 8.86 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.84 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.37 – 7.27 (m, 4H), 7.22 – 7.06 (m, 8H), 4.38 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.31 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.89 – 1.74 (m, 2H), 1.71 – 1.59 (m, 2H), 1.54 – 1.40 (m, 4H).

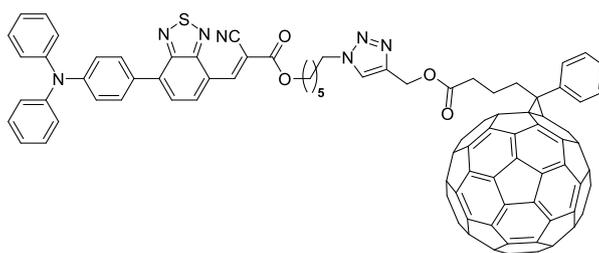
¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 162.49, 155.34, 153.07, 149.53, 148.33, 147.14, 138.77, 130.91, 130.59, 129.65, 129.18, 126.45, 125.62, 124.16, 122.55, 121.95, 116.02, 103.46, 66.72, 51.48, 28.88, 28.54, 26.49, 25.62.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2212 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1748 cm⁻¹ (C=O), $\tilde{\nu}$ = 2093 cm⁻¹ (N₃).

HRMS (FAB): Calculated for C₃₄H₂₉N₇O₂S 599.2103, found 599.2109

Partie expérimentale

TPA-BZT-S₁-C₆₀:



General Procedure C: from **TPA-BZT-S₁** (40 mg, 0.067 mmol) and **PC₆₁B-propargyl** (65 mg, 0.070 mmol), a purple powder is obtained (47 mg, 0.031 mmol, 45.9 %).

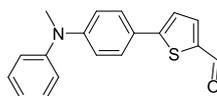
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.25 (s, 1H), 8.85 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.99 – 7.87 (m, 4H), 7.84 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.58 – 7.41 (m, 3H), 7.36 – 7.27 (m, 4H), 7.23 – 7.08 (m, 8H), 5.23 (s, 2H), 4.42 – 4.31 (m, 4H), 2.95 – 2.84 (m, 2H), 2.55 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.24 – 2.11 (m, 2H), 2.03 – 1.90 (m, 2H), 1.85 – 1.73 (m, 2H), 1.55 – 1.36 (m, 4H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 172.94, 162.34, 155.25, 152.98, 149.44, 148.80, 148.34, 147.81, 147.00, 145.85, 145.20, 145.15, 145.07, 144.80, 144.76, 144.69, 144.66, 144.51, 144.42, 144.02, 143.77, 143.75, 143.12, 143.04, 143.00, 142.94, 142.91, 142.79, 142.21, 142.13, 142.10, 140.99, 140.76, 138.74, 138.04, 137.59, 136.73, 132.11, 130.84, 130.50, 129.55, 129.01, 128.48, 128.29, 126.32, 125.52, 124.07, 123.63, 122.41, 121.81, 115.94, 103.21, 79.89, 66.48, 57.84, 51.84, 50.26, 33.93, 33.64, 30.15, 28.29, 26.12, 25.42, 22.27.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 1730 cm⁻¹ (C=O).

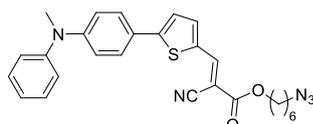
HRMS (MALDI-TOF): calculated for C₁₀₈H₄₃N₇O₄S 1533.3097, found 1533.3083

5-(4-(Methyl(phenyl)amino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde (35):



Synthesized following published method.³

MeDPA-T-S₁:



General Procedure B: from **S₁** (53 mg, 0.252 mmol) and **35** (36 mg, 0.123 mmol) in CHCl₃ (20 mL). The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to yield **MeDPA-T-S₁** (47 mg, 0.097 mmol, 78.9 %) as a red solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (s, 1H), 7.70 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 7.55 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.43 – 7.34 (m, 2H), 7.27 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.23 – 7.16 (m, 3H), 6.87 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 4.29 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.29 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.83 – 1.70 (m, 2H), 1.70 – 1.60 (m, 2H), 1.50 – 1.37 (m, 4H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 163.63, 156.19, 150.75, 148.19, 146.70, 140.34, 133.61, 130.05, 127.76, 125.23, 124.94, 123.26, 122.86, 116.74, 116.41, 96.66, 66.47, 51.82, 40.51, 30.10, 29.12, 28.85, 26.74, 25.85.

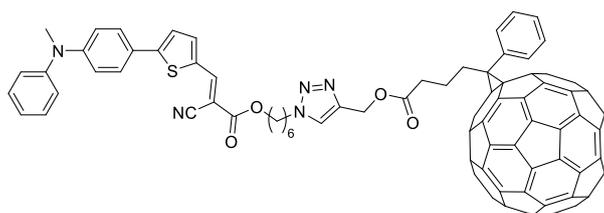
IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2210 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1747 cm⁻¹ (C=O), $\tilde{\nu}$ = 2099 cm⁻¹ (N₃).

HRMS (FAB): calculated for C₂₇H₂₇N₅O₂S 485.19, found 485.1886

³ Jiang, Y.; Cabanetos, C.; Allain, M.; Liu, P.; Roncali, J. *J Mater Chem C* **2015**, *3*, 5145.

Partie expérimentale

MeDPA-T-S₁-C₆₀:



General Procedure C: from **MeDPA-T-S₁** (40 mg, 0.082 mmol) and **PC₆₁B-propargyl** (81 mg, 0.086 mmol), a brown-red powder is obtained (95 mg, 0.067 mmol, 81.2 %).

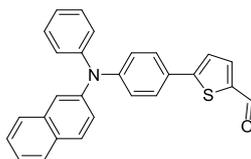
¹H NMR (499 MHz, CDCl₃): δ 8.25 (s, 1H), 7.95 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.55 (dd, *J* = 12.9, 8.2 Hz, 4H), 7.48 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.39 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.17 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 5.18 (s, 2H), 4.34 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.25 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.95 – 2.87 (m, 2H), 2.53 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.21 – 2.11 (m, 2H), 1.96 – 1.87 (m, 2H), 1.78 – 1.67 (m, 2H), 1.51 – 1.43 (m, 2H), 1.43 – 1.34 (m, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 173.09, 163.59, 156.27, 150.69, 149.41, 148.31, 148.09, 146.77, 146.30, 145.59, 145.52, 145.50, 145.48, 145.36, 145.17, 145.10, 145.05, 144.99, 144.82, 144.71, 144.36, 144.09, 143.34, 143.31, 143.26, 143.03, 142.57, 142.45, 141.25, 141.04, 140.51, 138.49, 137.78, 137.22, 133.53, 132.57, 130.02, 128.72, 128.55, 127.75, 125.24, 124.93, 123.98, 123.13, 122.83, 116.76, 116.30, 96.42, 80.34, 66.35, 58.10, 54.27, 54.06, 53.84, 53.62, 53.41, 52.39, 50.57, 40.50, 34.14, 33.92, 30.48, 28.68, 26.43, 25.72, 22.61.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2213 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1716 cm⁻¹ (C=O).

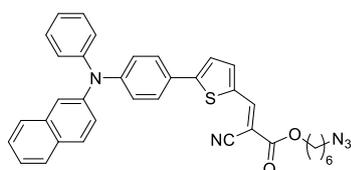
HRMS (FAB): calculated For C₁₀₁H₄₁N₅O₄S 1419.29, found 1419.2881

5-(4-(Naphthalen-2-yl(phenyl)amino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde (36):



Synthesized following published method.⁴

NpDPA-T-S₁:



General Procedure B: from **S₁** (52 mg, 0.247 mmol) and **36** (50 mg, 0.123 mmol) in CHCl₃ (20 mL). The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/EP 7/3 v/v to 9/1 v/v). The resulting viscous solid was precipitated in a mixture of petroleum ether/diethyl ether (1/1 v/v) to afford **NphtDPA-T-S₁** (70 mg, 0.117 mmol, 95 %) as a red powder.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.28 (s, 1H), 7.79 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 7.66 – 7.56 (m, 3H), 7.51 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.44 – 7.28 (m, 6H), 7.22 – 7.08 (m, 5H), 4.28 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.28 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.82 – 1.70 (m, 2H), 1.70 – 1.57 (m, 2H), 1.49 – 1.38 (m, 4H)

¹³C NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ 163.43, 155.10, 149.63, 147.26, 146.67, 144.90, 140.11, 134.75, 134.34, 130.96, 129.93, 129.55, 127.93, 127.75, 127.38, 126.83, 126.42, 125.81, 125.41, 125.11, 124.55, 123.70, 122.88, 122.13, 116.56, 97.39, 66.53, 51.77, 29.08, 28.79, 26.70, 25.81.

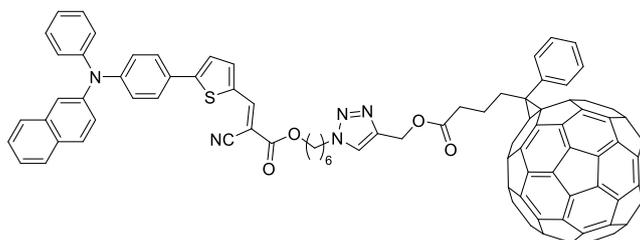
IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2214 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1713 cm⁻¹ (C=O), $\tilde{\nu}$ = 2093 cm⁻¹ (N₃).

HRMS (MALDI-TOF): calculated for C₃₆H₃₁N₅O₂S 597.2198, found 597.2202

⁴ Mohamed, S.; Demeter, D.; Laffitte, J.-A.; Blanchard, P.; Roncali, J. *Sci Rep* **2015**, *5*, 9031.

Partie expérimentale

NpDPA-T-S₁-C₆₀:



General Procedure C: from **NphtDPA-T-S₁** (54 mg, 0.090 mmol) and **PC₆₁B-propargyl** (93 mg, 0.099 mmol), a brown red powder is obtained (108 mg, 0.070 mmol, 78 %).

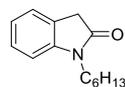
¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.27 (s, 1H), 7.95 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.83 – 7.76 (m, 2H), 7.74 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.66 – 7.27 (m, 14H), 7.23 – 7.06 (m, 5H), 5.18 (s, 2H), 4.34 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 4.26 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.96 – 2.85 (m, 2H), 2.53 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.16 (dd, *J* = 10.0, 5.9 Hz, 2H), 1.98 – 1.86 (m, 2H), 1.80 – 1.67 (m, 2H), 1.51 – 1.35 (m, 4H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 173.08, 163.41, 155.20, 149.62, 149.39, 148.29, 147.22, 146.73, 146.28, 145.57, 145.49, 145.46, 145.34, 145.14, 145.08, 145.03, 144.97, 144.85, 144.80, 144.69, 144.34, 144.07, 143.41, 143.32, 143.29, 143.24, 143.01, 142.55, 142.43, 141.24, 141.02, 140.24, 138.47, 137.77, 137.20, 134.73, 134.31, 132.55, 130.95, 129.93, 129.56, 128.72, 128.54, 127.94, 127.78, 127.39, 126.83, 126.35, 125.81, 125.42, 125.11, 124.55, 123.98, 123.72, 122.82, 122.16, 116.59, 97.23, 80.32, 66.43, 58.09, 52.38, 50.55, 34.13, 33.90, 30.47, 28.65, 26.41, 25.71, 22.59.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2215 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1719 cm⁻¹ (C=O).

HRMS (FAB): calculated for C₁₁₀H₄₅N₅O₄S 1531.32, found 1531.3193

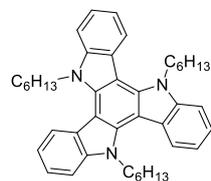
1-Hexylindolin-2-one (37):



A stirred mixture of indolin-2-one (12.5 g, 93.88 mmol), K₂CO₃ (25.95 g, 187.76 mmol) and 1-bromohexane (30.99 g, 26.36 mL, 187.76 mmol) in dry DMF was heated reflux under argon overnight. The reaction mixture was cooled to room temperature and concentrated *in vacuo*. Then, the resulting oil was taken up in DCM, washed over brine and water, dried over MgSO₄ and once again concentrated *in vacuo*. The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to yield **37** (7.2 g, 31.13 mmol, 33.2 %) as a yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.31 – 7.21 (m, 2H), 7.06 – 6.99 (m, 1H), 6.83 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 3.74 – 3.65 (m, 2H), 3.52 (s, 2H), 1.75 – 1.61 (m, 2H), 1.42 – 1.26 (m, 6H), 0.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H).

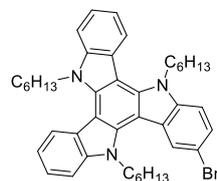
5,10,15-Trihexyl-10,15-dihydro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazole (38):



A stirred mixture of **37** (3.5 g, 16.11 mmol) in POCl₃ (16 mL) was heated reflux under argon for 3 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and cooled in an ice bath, then neutralized with an aqueous solution of NaOH (1M). The resulting precipitate was filtered and washed with water (3 * 50 mL). The crude product is purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE/Toluene 95/5 v/v) to yield **38** (0.5 g, 0.84 mmol, 15.6 %) as an off-white solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.30 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.53 – 7.42 (m, 1H), 7.42 – 7.31 (m, 1H), 4.93 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 2.08 – 1.92 (m, 2H), 1.36 – 1.21 (m, 6H), 0.82 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H).

3-Bromo-5,10,15-trihexyl-10,15-dihydro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazole (39):



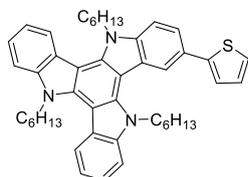
A solution of NBS (134 mg, 0.753 mmol) in DMF (7 mL) was added dropwise over to a stirred mixture of **38** (500 mg, 0.836 mmol) in CHCl₃ (15 mL) at 0°C. The resulting mixture was slowly warm up to room temperature and stirred for an additional hour before it was poured into water. The organic phase was separated, dried over Na₂SO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product was purified by column chromatography on

Partie expérimentale

silica gel (eluent: PE/Toluene 95/5 v/v) to yield **39** (415 mg, 0.613 mmol, 73.3 %) as an off white solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.26 (t, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.09 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.63 (dd, *J* = 7.7, 2.6 Hz, 2H), 7.52 – 7.29 (m, 5H), 4.95 – 4.77 (m, 6H), 2.06 – 1.85 (m, 6H), 1.27 (s, 18H), 0.85 – 0.75 (m, 9H).

5,10,15-Trihexyl-3-(thiophen-2-yl)-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (**40**):



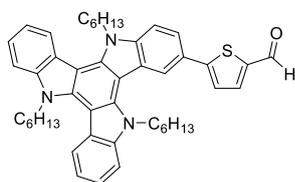
39 (400 mg, 0.591 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (41 mg, 0.035 mmol) were combined in a dry Schlenk flask and purged several times by argon-vacuum cycles. Then, tributyl(thiophen-2-yl)stannane (276 mg, 0.236 mL, 0.740 mmol), in solution in freshly degassed toluene (40 mL) was added and the reaction mixture was stirred at 80°C overnight. Upon cooling to room temperature, water was added (40 mL) and the organic phase separated. The aqueous phase was extracted with DCM. The combined

organic phases were washed over brine, dried with MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude was finally purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/EP 2/8 v/v) yielding **40** (140mg, 0.206 mmol, 34.8 %) as a pale yellow solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.25 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.83 (bs, 1H), 7.62 (m, *J* = 9.2 Hz, 2H + 1H), 7.46 (m, *J* = 7.5 Hz, 2H + 1H), 7.39 – 7.30 (m, 1H + 2H), 7.17 (dd, *J* = 4.8, 3.7 Hz, 1H), 4.99 – 4.86 (m, 6H), 2.08 – 1.91 (m, 6H), 1.26 (s, 18H), 0.87 – 0.77 (m, 9H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 145.86, 141.64, 141.24, 141.13, 139.66, 139.16, 138.75, 129.29, 128.24, 124.36, 123.58, 123.24, 122.94, 122.77, 121.87, 121.69, 119.87, 118.45, 110.70, 110.62, 107.99, 103.52, 103.41, 103.35, 47.22, 47.12, 31.60, 31.57, 31.51, 29.95, 29.91, 29.82, 26.52, 26.50, 26.45, 22.62, 14.04.

5-(5,10,15-Trihexyl-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol-3-yl)thiophene-2-carbaldehyde (**41**):

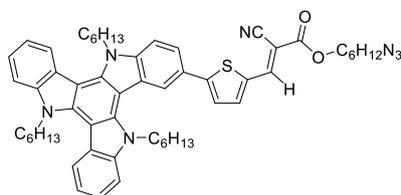


n-BuLi (1.6 M in hexanes, 165 μL, 0.265 mmol) was added dropwise to a stirred solution of **40** (120 mg, 0.176 mmol) in 15 mL dried THF at -78°C. The mixture was stirred for 30 min at -78 °C and then DMF (26 mg, 27 μL, 0.353 mmol) was added at once. The resulting mixture was stirred and allowed to warm up to room temperature overnight. The reaction was quenched by water, extracted with DCM, washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude product is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to yield

41 (80 mg, 0.113 mmol, 64 %) as an orange solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.89 (s, 1H), 8.21 (dd, *J* = 11.2, 8.2 Hz, 2H), 8.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.58 (t, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.52 – 7.43 (m, 1H + 2H), 7.42 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 4.87 – 4.63 (m, 6H), 1.96 (d, *J* = 19.4 Hz, 6H), 1.38 – 1.13 (m, 18H), 0.89 – 0.78 (m, 9H).

TAT-T-S₁:



General Procedure B: from **S₁** (36 mg, 0.170 mmol) and **41** (80 mg, 0.113 mmol) in CHCl₃ (15 mL). The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to yield **TAT-T-S₁** as a red solid (98 mg, 0.109 mmol, 96.3 %).

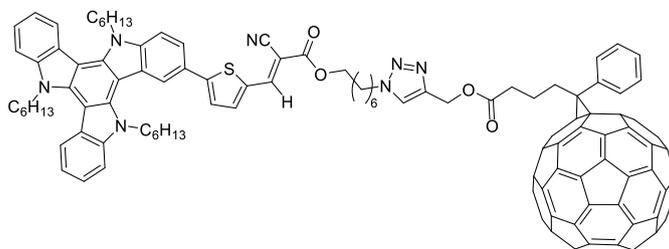
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.33 – 8.30 (m, 1H), 8.30 – 8.21 (m, 3H), 7.86 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.67 – 7.60 (m, 3H), 7.54 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.51 – 7.43 (m, 2H), 7.40 – 7.31 (m, 2H), 5.00 – 4.81 (m, 6H), 4.32 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.31 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 1.99 (s, 6H), 1.87 – 1.74 (m, 2H), 1.72 – 1.60 (m, 2H), 1.52 – 1.40 (m, 4H), 1.34 – 1.16 (m, 18H), 0.84 – 0.75 (m, 9H).

Partie expérimentale

^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3): δ 163.50, 156.77, 146.80, 141.33, 141.12, 141.01, 140.28, 139.74, 139.60, 138.58, 134.33, 127.07, 125.01, 123.91, 123.37, 123.13, 121.97, 121.71, 121.69, 120.09, 120.00, 118.73, 116.47, 110.76, 110.70, 108.27, 103.67, 103.29, 103.28, 96.79, 66.32, 51.49, 47.21, 31.59, 31.55, 31.45, 29.95, 29.83, 28.90, 28.60, 26.52, 26.36, 25.64, 22.62, 22.53, 14.10, 14.06, 14.03.

HRMS (FAB): calculated for $\text{C}_{56}\text{H}_{65}\text{N}_7\text{O}_2\text{S}$ 899.49, found 899.4908

TAT-T-S₁-C₆₀:



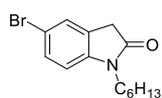
General Procedure C: from **TAT-T-S₁** (60 mg, 0.067 mmol) and **PC₆₁B-propargyl** (68 mg, 0.073 mmol), a brown red powder is obtained (93 mg, 0.051 mmol, 76 %).

^1H NMR (499 MHz, CDCl_3): δ 8.33 (s, 1H), 8.29 – 8.22 (m, 3H), 7.87 (d, J = 6.9 Hz, 3H), 7.81 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 7.68 – 7.60 (m, 4H), 7.57 – 7.42 (m, 6H), 7.39 – 7.33 (m, 2H), 5.24 (s, 2H), 5.01 – 4.84 (m, 6H), 4.38 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 4.31 (t, J = 6.3 Hz, 2H), 2.91 – 2.80 (m, 2H), 2.56 (s, 2H), 2.24 – 2.12 (m, 2H), 2.06 – 1.89 (m, 8H), 1.82 – 1.72 (m, 2H), 1.54 – 1.47 (m, 2H), 1.47 – 1.38 (m, 2H), 1.37 – 1.31 (m, 4H), 1.30 – 1.15 (m, 14H), 0.82 (t, J = 6.6 Hz, 6H), 0.77 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 173.08, 163.45, 156.95, 148.85, 147.83, 146.89, 145.88, 145.24, 145.20, 145.18, 145.11, 145.08, 144.83, 144.78, 144.73, 144.69, 144.54, 144.46, 144.07, 143.81, 143.77, 143.16, 143.06, 143.02, 142.95, 142.25, 142.22, 142.16, 142.12, 141.41, 141.15, 141.04, 140.80, 140.37, 139.90, 139.65, 138.64, 138.09, 137.63, 136.85, 134.37, 132.22, 128.57, 128.37, 127.07, 125.15, 123.99, 123.82, 123.44, 123.17, 122.06, 121.75, 120.13, 120.05, 118.82, 116.53, 110.75, 108.36, 103.81, 103.40, 96.72, 79.92, 66.22, 57.97, 51.88, 50.38, 47.25, 34.05, 33.75, 31.61, 31.58, 31.47, 30.28, 30.00, 29.86, 28.41, 26.55, 26.51, 26.40, 26.21, 25.60, 22.63, 22.55, 22.36, 14.11, 14.07, 14.04.

HRMS (FAB): calculated for $\text{C}_{130}\text{H}_{79}\text{N}_7\text{O}_4\text{S}$ 1833.59, found 1833.5903

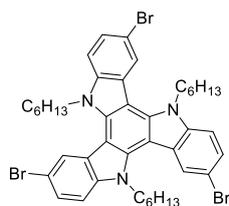
5-Bromo-1-hexylindolin-2-one (42):



To a vigorously stirred, cooled to 0 °C, mixture of **37** (3.5 g, 16.11 mmol) in acetonitrile (100 mL) was added dropwise a solution of NBS (2.87 g, 16.11 mmol) in acetonitrile (30 mL). The mixture is then allowed to warm-up to room temperature and left to stir, under the protection of light, overnight. Then the reaction mixture is concentrated *in vacuo* and the residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to afford **42** (4 g, 13.5 mmol, 83.8 %) as a yellow oil.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.42 – 7.33 (m, 2H), 6.69 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 3.66 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 3.50 (s, 2H), 1.67 – 1.56 (m, 2H), 1.39 – 1.24 (m, 6H), 0.87 (t, J = 6.7 Hz, 3H).

3,8,13-Tribromo-5,10,15-trihexyl-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (43):

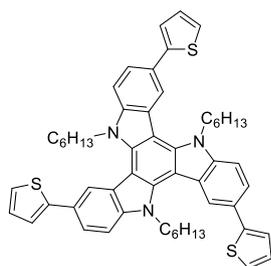


A stirred mixture of **42** (4 g, 13.50 mmol) in POCl_3 (13.5 mL) was heated reflux under argon for 3 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and then cooled with an ice bath, then neutralized with an aqueous solution of NaOH (1M). The resulting precipitate was filtered and washed with water (3 * 50 mL). The crude product is purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE/Toluene 95/5 v/v) to yield **43** (0.54 g, 0.647 mmol, 13.5 %) as a white solid.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.24 (d, J = 1.1 Hz, 3H), 7.52 (dd, J = 8.6, 1.4 Hz, 3H), 7.43 (d, J = 8.7 Hz, 3H), 4.64 (t, J = 7.8 Hz, 6H), 2.05 – 1.90 (m, 6H), 1.42 – 1.20 (m, 18H), 0.84 (t, J = 6.9 Hz, 9H).

Partie expérimentale

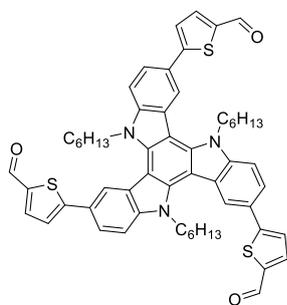
5,10,15-Trihexyl-3,8,13-tri(thiophen-2-yl)-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole (**44**):



solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.35 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H), 7.68 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 3H), 7.49 (d, *J* = 8.5 Hz, 3H), 7.39 – 7.29 (m, 6H), 7.17 (dd, *J* = 5.1, 3.6 Hz, 3H), 4.74 – 4.57 (m, 6H), 2.00 – 1.83 (m, 6H), 1.26 – 1.04 (m, 18H), 0.75 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H).

5,5',5''-(5,10,15-Trihexyl-10,15-dihydro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazole-3,8,13-triyl)tris(thiophene-2-carbaldehyde) (**45**):

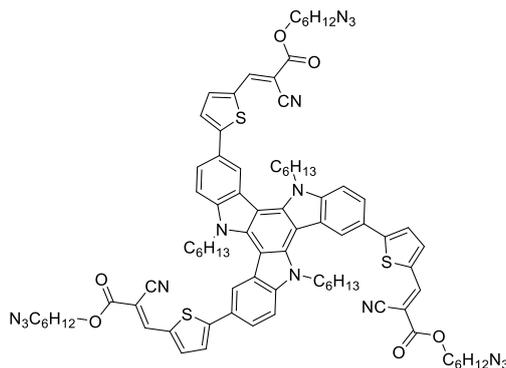


Under argon atmosphere, POCl₃ (218 mg, 0.133 mL, 1.42 mmol) was added to a solution of **44** (400 mg, 0.474 mmol) and anhydrous DMF (104 mg, 0.11 mL, 1.42 mmol) in 1,2-dichloroethane (40 mL). The mixture was refluxed (85°C) overnight and cooled to room temperature. A saturated aqueous solution of sodium acetate (CH₃COONa) (40 mL) was added and the mixture was further stirred for 6 h. DCM was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The crude residue was filtered through a pad of silica gel (eluent: DCM) yielding **45** (400 mg, 0.431 mmol, 90.9 %) of an orange solid which was used without further purification.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.94 (s, 3H), 8.29 – 8.13 (m, *J* = 8.7 Hz, 3H), 7.91 – 7.70 (m, 6H), 7.68 – 7.43 (m, *J* = 8.4 Hz, 6H), 5.07 – 4.57 (m, 6H), 2.07 – 1.85 (m, 6H), 1.33 – 1.12 (m, 18H), 0.81 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H).

LRMS (MALDI-TOF): calculated for C₅₇H₅₇N₃O₃S₃ 927.36, found 927.6

TAT-(T-S₁)₃:



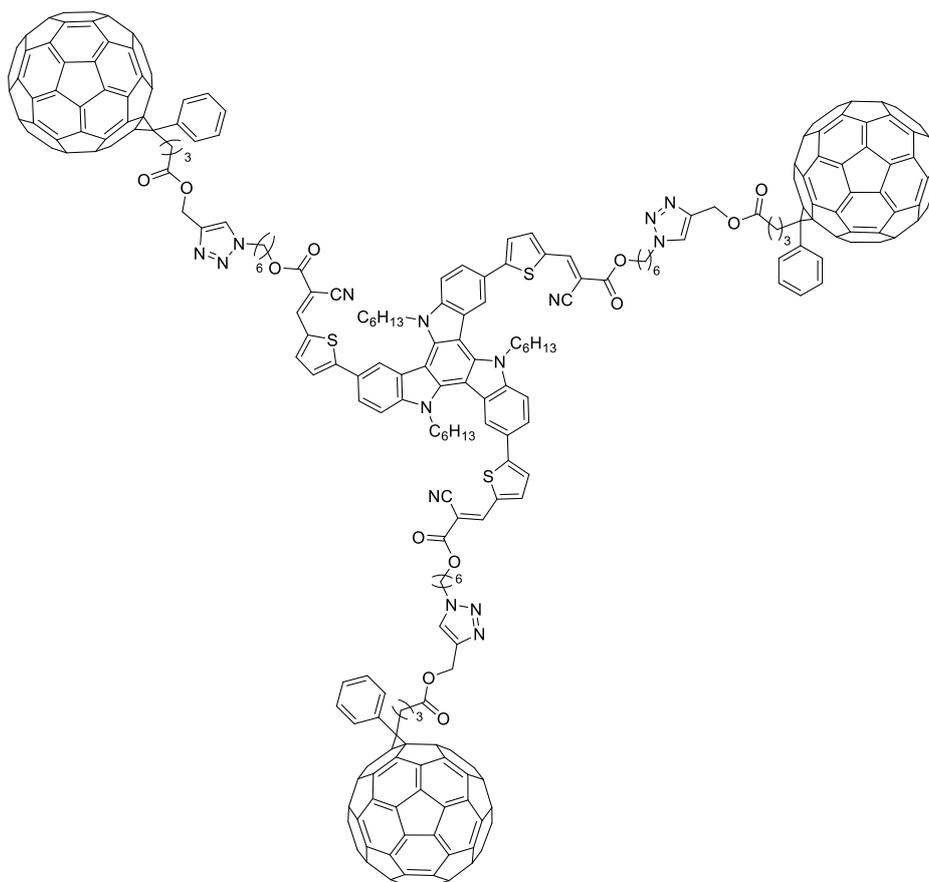
General Procedure B: from **S₁** (136 mg, 0.646 mmol) and **45** (100 mg, 0.108 mmol) in CHCl₃ (25 mL). The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: Toluene/AcOEt 95/5 v/v) to yield **TAT-(T-S₁)₃** (83 mg, 0.055 mmol, 51 %) as a red solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.26 (s, 3H), 8.16 – 8.06 (m, *J* = 8.3 Hz, 3H), 7.78 (d, *J* = 12.4 Hz, 6H), 7.65 – 7.38 (m, *J* = 21.2, 12.8 Hz, 6H), 4.79 (s, 6H), 4.27 (t, *J* = 6.5 Hz, 6H), 3.25 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.86 (s, 6H), 1.73 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.65 – 1.55 (m, 6H), 1.45 – 1.37 (m, 12H), 1.20 – 1.12 (m, 18H), 0.71 (t, *J* = 6.7 Hz, 9H).

LRMS (MALDI-TOF): calculated for C₈₄H₉₃N₁₅O₆S₃ 1503.6595, found 1503.8

Partie expérimentale

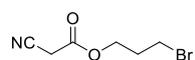
TAT-(T-S₁-C₆₀)₃:



General Procedure C: from TAT-(T-S₁)₃ (40 mg, 26.6 μmol) and PC₆₁BP (82 mg, 87.7 μmol), a dark red insoluble solid is obtained.

LRMS (MALDI-TOF): calculated for C₃₀₆H₁₃₅N₁₅O₁₂S₃ 4305.9577, found 4306.3

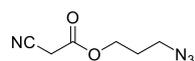
3-Bromopropyl 2-cyanoacetate (46):



A stirred solution of cyanoacetic acid (3.18 g, 37.41 mmol) and 3-bromopropanol (4 g, 2.6 mL, 28.78 mmol) in anhydrous toluene (40 mL) in the presence of 5 drops of conc. H₂SO₄ was heated under reflux for 4 hours under argon atmosphere. Then the reaction mixture was cooled to room temperature and quenched with a saturated aqueous solution of NaHCO₃ and extracted with Et₂O. The organic layer was washed twice with water and brine, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo* to afford compound **46** (5 g, 24.26 mmol, 84.3 %) as a light yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 4.37 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 3.51 – 3.44 (s + t, 2H + 2H), 2.24 (p, *J* = 6.2 Hz, 2H).

3-Azidopropyl 2-cyanoacetate (S₂):

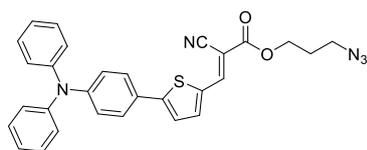


A stirred solution of **46** (5 g, 24.26 mmol) and sodium azide (1.575 g, 24.26 mmol) in anhydrous DMF (50 mL) was heated overnight at 110 °C under argon atmosphere. Then the reaction mixture was cooled to room temperature, diluted with water and extracted with Et₂O. The organic layer was dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The residue was purified by chromatography on silica gel (eluent: PE/AcOEt 1/1 v/v; TLC stained by KMNO₄) to afford compound **S₂** (3.25 g, 79.8 %) as a light yellow oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 4.31 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 3.48 (s, 1H), 3.44 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H), 1.96 (p, *J* = 6.3 Hz, 1H).

Partie expérimentale

TPA-T-S₂:



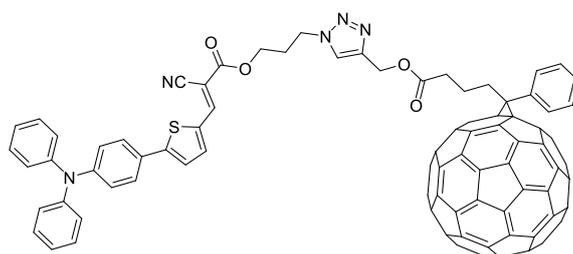
General Procedure B: from **S₂** (95 mg, 0.563 mmol) and **14** (100 mg, 0.281 mmol) in CHCl₃ (25 mL). The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/EP 7/3 v/v to DCM) to yield **TPA-T-S₂** (137 mg, 0.271 mmol, 96.4 %) as a red oily solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (s, 1H), 7.73 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.34 – 7.26 (m, 5H), 7.16 – 7.02 (m, 8H), 4.38 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 3.50 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.03 (p, *J* = 6.4 Hz, 2H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 163.28, 155.70, 149.54, 147.06, 146.93, 140.02, 133.87, 129.66, 127.54, 125.71, 125.43, 124.19, 123.33, 122.22, 116.28, 96.20, 63.09, 48.09, 28.23.

HRMS (FAB): Calculated for C₂₉H₂₃N₅O₂S 505.16, found 505.1562

TPA-T-S₂-C₆₀:



General Procedure C: from **TPA-T-S₂** (45 mg, 0.089 mmol) and **PC₆₁B-propargyl** (91 mg, 0.098 mmol), a brown red powder is obtained (125 mg, 0.087 mmol, 97.6 %).

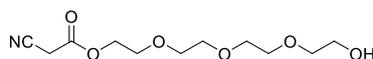
¹H NMR (499 MHz, CDCl₃) δ 8.24 (s, 1H), 7.91 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.68 (s, 1H), 7.57 – 7.50 (m, 4H), 7.46 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.34 – 7.27 (m, 5H), 7.17 – 7.08 (m, 6H), 7.05 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 5.23 (s, 2H), 4.53 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 4.30 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H), 2.92 – 2.85 (m, 2H), 2.55 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.43 – 2.36 (m, 2H), 2.21 – 2.14 (m, 2H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃): δ 173.03, 163.14, 156.11, 149.68, 148.95, 147.93, 147.27, 146.92, 145.99, 145.32, 145.28, 145.22, 145.16, 144.92, 144.82, 144.79, 144.63, 144.54, 144.13, 143.89, 143.25, 143.16, 143.11, 143.05, 143.02, 142.36, 142.31, 142.26, 141.11, 140.87, 140.34, 138.17, 137.70, 136.85, 133.82, 132.25, 129.69, 128.60, 128.40, 127.62, 125.62, 125.50, 124.46, 124.27, 123.43, 122.16, 116.37, 95.74, 79.99, 62.49, 57.90, 51.97, 47.11, 34.02, 33.75, 29.31, 22.37.

HRMS (FAB): calculated for C₁₀₃H₃₇N₅O₄S 1439.26, found 1439.2588

2-(2-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)ethyl 2-cyanoacetate (S₃-OH) and ((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl) bis(2-cyanoacetate) (S₃-2):

A stirred solution of cyanoacetic acid (3.28 g, 38.61 mmol) and 2,2'-((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-1-ol) (5 g, 25.74 mmol) in anhydrous toluene (40 mL) in the presence of 10 drops of conc. H₂SO₄ was heated under reflux for 4 hours under argon atmosphere. Then the reaction mixture was cooled to room temperature and quenched with a saturated aqueous solution of NaHCO₃ and extracted with AcOEt. The organic layer was washed twice with water and brine, dried over MgSO₄ and concentrated *in vacuo*. The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: AcOEt/EP 50/50 v/v to 100/0 v/v); TLC stained by KMnO₄ to afford compound **S₃-OH** (3.2 g, 12.25 mmol, 47.6 %) and **S₃-2** (2.14 g, 6.52 mmol, 25.3 %) as pale yellow oils.

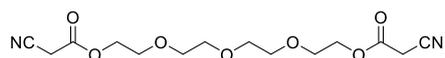


¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 4.38 – 4.32 (m, 2H), 3.75 – 3.68 (m, 4H), 3.65 (bs, 8H), 3.62 – 3.56 (m, 2H), 3.54 (s, 2H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 163.30, 113.23, 77.58, 77.16, 76.74, 72.58, 70.69, 70.56, 70.34, 68.60, 65.79, 61.76, 24.81.

HRMS (CI+): calculated for C₁₁H₁₉NO₆ 261.12, found 261.1288 (m/z + 1)

Partie expérimentale

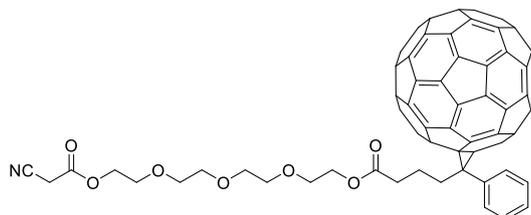


$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 4.40 – 4.31 (m, 4H), 3.76 – 3.69 (m, 4H), 3.66 – 3.61 (m, 8H), 3.52 (s, 4H).

$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): δ 163.21, 113.19, 70.76, 70.66, 68.61, 65.87, 24.83.

HRMS (CI+): calculated for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_7$ 328.13, found 329.1352 ($m/z + 1$)

$S_3\text{-C}_{60}$



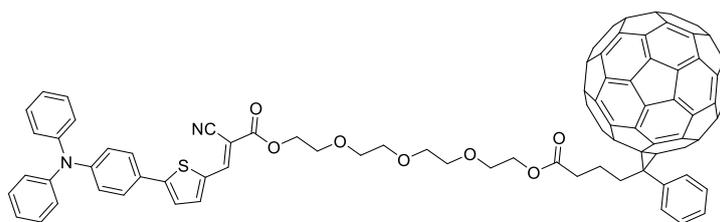
To a degassed suspension of PC_{61}BA (150 mg, 0.167 mmol) in DCM (25 mL), were added successively 1-hydroxybenzotriazole (HOBt) (23 mg, 0.167 mmol), N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-carbodiimide (EDC) (78 mg, 89 μL , 0.502 mmol), 4-N,N-dimethylaminopyridine (DMAP) (20 mg, 0.167 mmol) and $S_3\text{-OH}$ (130 mg, 0.502 mmol). The solution was stirred for 72 h under argon atmosphere and then concentrated *in vacuo*. The residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/AcOEt 100/0 v/v to 80/20 v/v) to afford a brown solid which was re-precipitated in DCM with pentane to yield $S_3\text{-C}_{60}$ (40 mg, 0.035 mmol, 21 %) as a brown powder.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.00 – 7.87 (m, 2H), 7.62 – 7.41 (m, 3H), 4.39 – 4.31 (m, 2H), 4.28 – 4.18 (m, 2H), 3.77 – 3.66 (m, 4H), 3.64 (s, 8H), 3.50 (s, 2H), 2.95 – 2.86 (m, 2H), 2.55 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.27 – 2.12 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): δ 173.19, 163.13, 148.98, 147.98, 146.03, 145.37, 145.24, 144.84, 144.68, 144.18, 143.93, 143.17, 143.12, 142.35, 141.16, 140.93, 138.21, 137.74, 136.91, 132.28, 128.61, 128.42, 113.05, 80.05, 70.79, 69.29, 68.69, 65.94, 63.78, 53.57, 52.04, 34.12, 33.82, 29.85, 24.85, 22.50.

HRMS (MALDI-TOF): Calculated for $\text{C}_{82}\text{H}_{29}\text{NO}_7$ 1139.1944, found 1139.1939

$\text{TPA-S}_3\text{-C}_{60}$



To a stirred solution of $S_3\text{-C}_{60}$ (40 mg; 0.035 mmol) and **14** (25 mg, 0.070 mmol) in CHCl_3 (15 mL) were added 3 drops of Et_3N . The reaction mixture was refluxed under argon atmosphere for 72 hours. Then the solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM/AcOEt from 100/0 v/v to 80/20 v/v). The resulting solid was further purified by dissolution in chloroform and subsequent precipitation with pentane to afford $\text{TPA-S}_3\text{-C}_{60}$ (36 mg, 0.024 mmol, 69.4 %) as an orange powder.

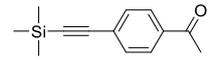
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.27 (s, 1H), 7.92 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.57 – 7.42 (m, 6H), 7.30 (t, $J = 7.8$ Hz, 4H), 7.17 – 7.00 (m, 8H), 4.47 – 4.38 (m, 2H), 4.27 – 4.17 (m, 2H), 3.84 – 3.76 (m, 2H), 3.73 – 3.64 (m, 10H), 2.94 – 2.83 (m, 2H), 2.55 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.26 – 2.09 (m, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ 173.22, 163.36, 155.56, 149.54, 148.98, 147.95, 146.97, 146.00, 145.32, 145.28, 145.23, 145.17, 144.92, 144.83, 144.80, 144.64, 144.56, 144.14, 143.90, 143.25, 143.16, 143.12, 143.06, 142.38, 142.31, 142.26, 142.25, 141.12, 140.87, 139.86, 138.20, 137.70, 136.88, 133.95, 132.26, 129.68, 128.59, 128.39, 127.56, 125.79, 125.44, 124.19, 123.35, 122.28, 116.29, 96.58, 80.03, 71.00, 70.82, 70.80, 70.75, 69.26, 68.98, 65.56, 63.86, 52.04, 34.12, 33.79, 22.49.

HRMS (MALDI-TOF): Calculated for $\text{C}_{105}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ 1476.2869, found 1476.2875

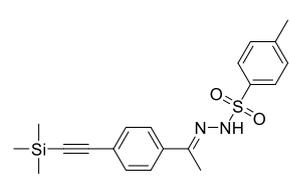
Partie expérimentale

1-(4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethan-1-one (47):

 To a stirred mixture of 4-bromoacetophenone (5 g, 25.12 mmol), CuI (190 mg, 1 mmol) and Pd[(PPh₃)₂Cl₂] (350 mg, 0.3 mmol) in degassed THF (25 mL) was added freshly distilled Et₃N (5.05 g, 6.95 mL, 49.9 mmol). A solution of ethynyltrimethylsilane (2.71 g, 3.83 mL, 27.63 mmol) in degassed THF (5 mL) was then added over 30 min periods. The reaction mixture was stirred an additional 30 min and then concentrated *in vacuo*. The residue was treated with distilled pentane and filtered through a pad of Celite. The filtrate is then concentrated *in vacuo* to yield **47** (5.34 g, 24.68 mmol, 98.3 %) as a colourless oil which solidified upon standing.

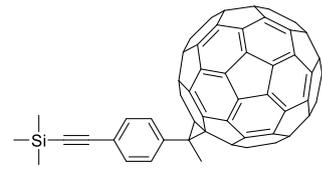
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.88 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 2.58 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H), 0.26 (s, 4H).

4-Methyl-N'-(1-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)ethylidene)benzenesulfonohydrazide (48):

 A stirred mixture of **47** (5.3 g, 24.5 mmol) and *p*-Toluenesulfonyl hydrazide (5.7 g, 30.62 mmol) in toluene (50 mL) was heated reflux for 12 h in a flask equipped with a Dean-Stark apparatus and a condenser. The resulting mixture is concentrated *in vacuo* and the residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM) to yield **48** (8.45 g, 21.97 mmol, 89.7 %) as a yellow powder.

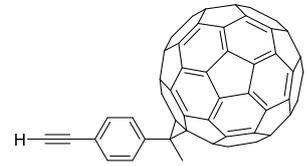
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 2.41 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 0.25 (s, 9H).

Compound 49:

 **48** (340 mg, 0.884 mmol) and sodium hydride (60% in oil, 244 mg, 6.11 mmol) were added into a degassed solution of C₆₀ (880 mg, 1.22 mmol) in *o*-dichlorobenzene (250 mL). The resulting solution was heated stepwise (1 h at 50 °C, 2 h at 80 °C, 1 h at 100 °C, 1 h at 120 °C, 1 h at 140 °C and 1 h at 160 °C) under argon atmosphere. After cooling, the reaction mixture was quenched with water (150 mL), stirred for 5 min and filtered through a pad of Celite. The organic layer was separated, washed with brine and dried over Na₂SO₄. Then, the solvent was evaporated and the residue was reprecipitated with CHCl₃ to defecate unreacted C₆₀ by filtration. After evaporation, the isomeric mixture was dissolved in *o*-dichlorobenzene (50 mL) and refluxed under argon for 6h. Once again the solvent was evaporated and the crude product was purified first by column chromatography on silica gel (eluent: CHCl₃) and then by preparative HPLC (eluent: CHCl₃) to afford **49** (462 mg, 0.502 mmol, 57 %) as a brown powder.

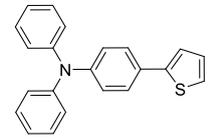
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.91 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.65 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 2.53 (s, 3H), 0.28 (s, 9H).

Compound S₄-C₆₀:

 To a stirred solution of **49** (230 mg, 0.25 mmol) in THF (200 mL) and MeOH (40 mL) was added K₂CO₃ (152 mg, 1.15 mmol). The mixture was degassed with argon for 15 min at room temperature with vigorous stirring and then heated at reflux for 4 h. The solvent was removed *in vacuo* and the resulting solid is filtered through a pad of silica gel using CS₂ as eluent. After evaporation of the solvent, the crude product was purified by column chromatography on silica gel (eluent: Cyclohexane) to afford S₄-C₆₀ (100 mg, 0.118 mmol, 47.2 %) as a dark brown powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 3.17 (s, 1H), 2.53 (s, 3H).

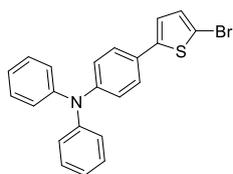
N,N-Diphenyl-4-(thiophen-2-yl)aniline (50):

 **General Procedure A:** from **13** (500 mg, 1.73 mmol), 5-bromothiophene (256 mg, 0.152 mL, 1.57 mmol), NaHCO₃ (396 mg, 4.72 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (91 mg, 0.079 mmol). The crude product is purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE to PE/DCM 8/2 v/v) to afford **50** (476 mg, 1.45 mmol, 92.4 %) as a pale yellow powder.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 7.48 (d, 2H, *J* = 8.8Hz), 7.31-7.22 (m, 6H), 7.13- 7.01 (m, 9H).

Partie expérimentale

4-(5-Bromothiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline (51):

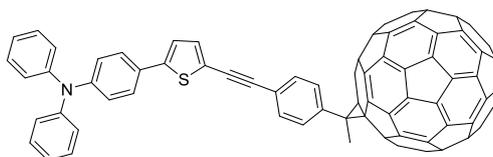


A solution of NBS (258 mg, 1.45 mmol) in DMF (5 mL) was added dropwise over 30 min period to a stirred solution of **50** (476 mg, 1.45 mmol) in DMF (20 mL) cooled with an ice bath, shielded from the light. Then the resulting mixture is allowed to warm up to room temperature overnight. DCM was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE/DCM 4:1) yielding **51** (424 mg, 1.04 mmol, 72

%) as a yellow solid.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.36 (d, 2H, $J = 8.8\text{Hz}$), 7.30-7.22 (m, 4H), 7.12- 7.01 (m, 8H), 7.00 (d, 1H, $J = 3.8\text{Hz}$), 6.95 (d, 1H, $J = 3.8\text{Hz}$).

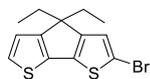
TPA-S₄-C₆₀:



A solution of diisopropylamine (13 mg, 18 μL , 0.130 mmol) in HPLC grade toluene (40 mL) was degassed three times *via* “freeze, pump and thaw” using argon. This solution was transferred using a cannula into a schlenk flask containing S₄-C₆₀ (100 mg, 0.118 mmol), CuI (1.6 mg, 0.080 mmol), Pd(PPh₃)₄ (8 mg, 0.070 mmol) and **51** (48 mg, 0.118 mmol) under argon atmosphere. The reaction mixture was protected from light, heated at 80 °C and stirred for one night. Then the solvent was removed *in vacuo*. The resulting brown solid proved to be insoluble and impossible to purify.

LMS (MALDI-TOF): calculated for C₉₂H₂₃NS 1173.16, found 1173.0

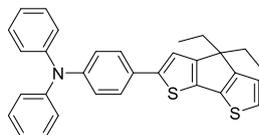
2-Bromo-4,4-diethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (52):



A solution of NBS (380 mg, 2.13 mmol) in DMF (5 mL) was added dropwise over 30 min period to a stirred solution of **3** (500 mg, 2.13 mmol) in DMF (20 mL) cooled with an ice bath, shielded from the light. Then the resulting mixture is allowed to warm up to room temperature overnight. DCM was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: PE/AcOEt 9:1) yielding **52** (430 mg, 1.37 mmol, 64.3 %) as a yellow oil.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.17 (d, $J = 4.9\text{ Hz}$, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.91 (d, $J = 4.9\text{ Hz}$, 1H), 1.86 (q, $J = 7.4\text{ Hz}$, 4H), 0.58 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 6H).

4-(4,4-Diethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline (53):



General Procedure A: from **13** (437 mg, 1.51 mmol), **52** (430 mg, 1.37 mmol), NaHCO_3 (346 mg, 4.12 mmol) and Pd(PPh₃)₄ (79 mg, 0.069 mmol). The residue is purified by column chromatography on silica gel (eluent: from EP to EP/DCM 9/1 v/v) to give **53** (450 mg, 1.37 mmol, 68.6 %) as a yellow solid.

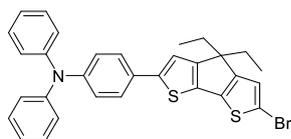
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.48 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 2H), 7.32 – 7.22 (m, 4H), 7.16 (d, $J = 4.8\text{ Hz}$, 1H), 7.14 – 6.99 (m, 9H), 6.93 (d, $J = 4.9\text{ Hz}$, 1H), 1.91 (q, $J = 7.3\text{ Hz}$, 4H), 0.61 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): δ 158.36, 156.97, 147.64, 146.91, 144.15, 137.25, 135.70, 129.64, 129.42, 126.06, 124.75, 124.44, 124.23, 123.08, 121.67, 117.01, 54.82, 30.37, 9.24.

HRMS (FAB): Calculated for C₃₁H₂₇NS₂ 477.16, found 477.1587

Partie expérimentale

4-(6-Bromo-4,4-diethyl-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-2-yl)-N,N-diphenylaniline (**54**):



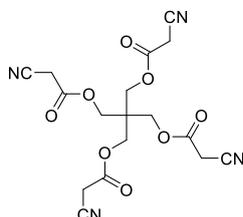
A solution of NBS (160 mg, 0.9 mmol) in DMF (5 mL) was added dropwise over 30 min period to a stirred solution of **53** (430 mg, 0.9 mmol) in DMF (20 mL) cooled in an ice bath, shielded from the light. Then the resulting mixture is allowed to warm up to room temperature overnight. DCM was added and the organic phase was washed with brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*. The crude was purified by column chromatography on silica gel (eluent: from EP to EP/DCM 9/1 v/v) yielding **54** (490 mg, 0.88 mmol, 97.8 %) as a yellow solid.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.47 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.31 – 7.22 (m, 4H), 7.18 – 7.01 (m, 9H), 6.95 (s, 1H), 1.89 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 0.62 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, CDCl_3): δ 157.65, 155.61, 147.71, 147.22, 144.93, 137.79, 135.22, 129.57, 129.44, 126.24, 124.85, 124.64, 124.40, 124.21, 123.29, 122.91, 116.93, 110.77, 55.84, 30.45, 9.33.

HRMS (FAB): Calculated for $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{BrNS}_2$ 555.07, found 555.0693

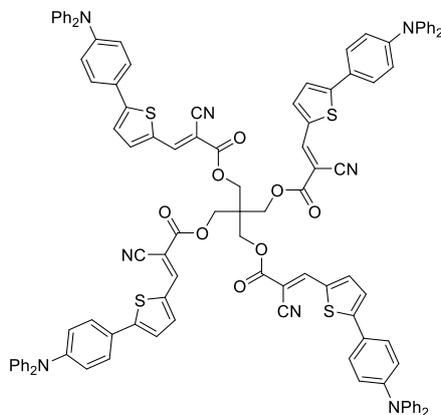
2,2-Bis((2-cyanoacetoxy)methyl)propane-1,3-diyl bis(2-cyanoacetate) (**55**):



To a solution of pentaerythritol (1.00 g, 7.35 mmol) and cyanoacetic acid (3.75 g, 44.07 mmol) in toluene (40 mL) in a flask equipped with a Dean-Stark apparatus and condenser, a catalytic amount of p-toluenesulfonic acid monohydrate (APTS) was added. The resulting mixture was refluxed at 140 °C for 4 h and then cooled to room temperature. To this solution was added a saturated aqueous solution of NaHCO_3 , and the resulting precipitate was filtered, washed with water and dried *in vacuo* to give tetra-cyanoacetate **55** (2.8 g, 6.92 mmol, 94.3 %) as a slightly yellow solid.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO): δ 4.21 (s, 8H), 4.04 (s, 8H).

Tetra-T:



To a stirred solution of **55** (50 mg, 0.124 mmol) and **14** (176 mg, 0.495 mmol) in CHCl_3 (25 mL) were added 4-5 drops of Et_3N . The reaction mixture was refluxed under argon atmosphere for 3 days. Then the solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM). The resulting oily solid was further purified by re-precipitation in DCM with pentane to yield **Tetra-T** (173 mg, 0.099 mmol, 79.8 %) as a red powder.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 8.30 – 8.21 (m, 1H), 7.74 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.34 – 7.23 (m, 4H), 7.18 – 7.07 (m, 4H), 7.00 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 4.60 – 4.42 (m, 2H).

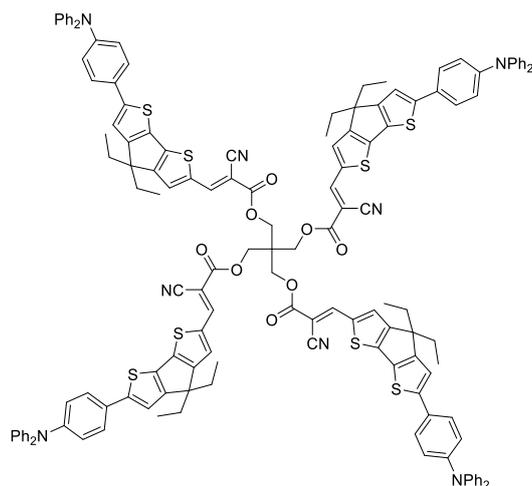
$^{13}\text{C NMR}$ (76 MHz, CD_2Cl_2): δ 163.01, 156.05, 149.81, 147.33, 147.22, 140.87, 134.18, 129.90, 127.76, 125.76, 124.47, 123.71, 122.21, 116.30, 96.14, 64.49, 43.55.

IR (neat): $\tilde{\nu} = 2217$ cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$), $\tilde{\nu} = 1721$ cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

HRMS (FAB): calculated for $\text{C}_{109}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_4$ 1752.47, found 1752.4630

Partie expérimentale

Tetra-CPDT:



To a stirred solution of **55** (40 mg, 0.099 mmol) and **20** (200 mg, 0.396 mmol) in CHCl₃ (25 mL) were added 4-5 drops of Et₃N. The reaction mixture was refluxed under argon atmosphere for 3 days. Then the solvent was removed *in vacuo* and the residue was purified by column chromatography on silica gel (eluent: DCM). The resulting oily solid was further purified by re-precipitation in DCM with pentane to yield **Tetra-CPDT** (185 mg, 0.079 mmol, 79.4 %) as a purple powder.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.29 (s, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.46 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.33 – 7.22 (m, 5H), 7.16 – 7.00 (m, 8H), 4.61 (s, 2H), 2.06 – 1.88 (m, 4H), 0.65 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): δ 164.08, 163.29, 157.62, 151.27, 148.15, 147.47, 147.31, 136.14, 134.41, 129.54, 128.00, 126.59, 124.95, 123.63, 123.22, 117.04, 116.81, 92.38, 63.84, 55.31, 43.43, 30.37, 9.28.

IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2212 cm⁻¹ (C≡N), $\tilde{\nu}$ = 1717 cm⁻¹ (C=O).

HRMS (MALDI-TOF): calculated for C₁₄₅H₁₁₆N₈O₈S₄ 2352.67, found 2352.6668

III). Mise en œuvre et caractérisation des dispositifs :

A. Cellules solaires préparées au laboratoire.

Les substrats de verre recouverts d'ITO de 24 x 25 x 1,1 mm proviennent de Visiontek Systems LTD et possèdent une résistance de surface R_s égale à de $7 \Omega \cdot \square^{-1}$. Ces substrats sont nettoyés en les plongeant dans un bain de Deconex[®] 12 PA-x 2 % en solution aqueuse placé aux ultrasons 10 min. Ils sont alors frottés avec une brosse à dent et du liquide-vaisselle puis rincés à l'eau distillée ($15,3 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$). Ils sont ensuite plongés successivement dans des bains d'eau distillée, d'acétone et d'isopropanol placés 15 min aux ultrasons. Après séchage à l'aide d'un flux d'azote directement après avoir été sortis du dernier bain, les substrats reçoivent un traitement plasma UV-ozone de minimum 15 min (UV/Ozone ProCleaner Plus, Bioforce Nanosciences ou UV Ozone Cleaner, Ossila E511), afin d'éliminer les contaminants organique restant.

Immédiatement après, une suspension de PEDOT:PSS (Clevios P VP. AI 4083), filtrée à travers une membrane en cellulose d'une porosité de $0,45 \mu\text{m}$ (RC, Millex[®]), est déposée sur les substrats par enduction centrifuge à 5000 rpm pendant 40 secondes, avant de subir un recuit thermique à $140 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min.

Ensuite, les couches actives (**D-σ-A** ou mélange **D/A**) sont déposées par enduction centrifuge à différentes vitesses, à partir de solutions préalablement agitées à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 minutes.

Finalement, les dispositifs sont complétés par évaporation sous vide, sur la couche active, de LiF (1 nm, dispositifs **BHJ** uniquement) puis d'aluminium (120 nm) à une pression de $1,5 \times 10^{-5}$ Torr, à travers une masque définissant six cellules rectangulaires par substrat, d'une surface de 27 mm^2 chacune ($13,5 \times 2 \text{ mm}$) (Figure 12).

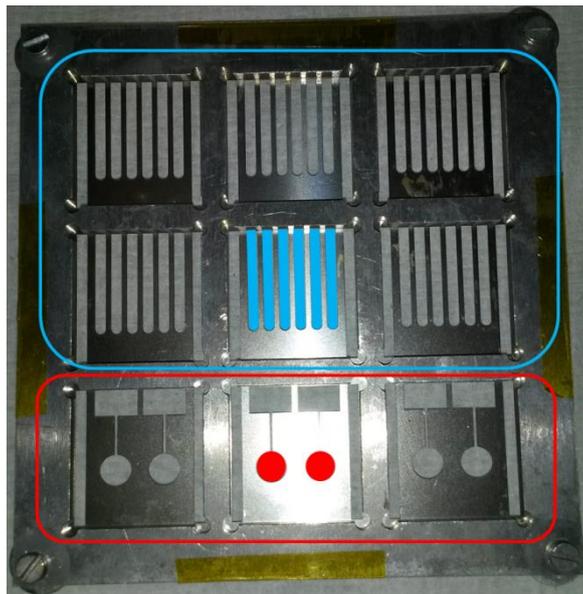


Figure 12 : Masques d'évaporation définissant six cellules par substrat (en bleu, 27 mm^2) et/ou deux cellules par substrat pour la réalisation des spectres EQE (en rouge, 27 mm^2)

Partie expérimentale

Les cellules solaires sont caractérisées en boîte à gants (200B, MBraun) sous argon. Les courbes $J(V)$ sont enregistrées en mesurant le courant produit par la cellule en fonction de la tension qui est appliquée entre ses bornes, dans le noir et sous illumination, à l'aide d'une unité Keithley 236 et d'une interface d'acquisition programmée sous LabView. La source lumineuse est un simulateur solaire AM1.5 Solar Constant 575 PV (Steuernagel Lichttechnik GmbH) équipé d'une lampe halogène de 575 W. Sa puissance lumineuse incidente est mesurée par un puissance-mètre (13PEM001, Melles Griot).

B. Spectroscopie de photocourant – EQE.

La mise en œuvre se fait comme précédemment, la seule différence étant au niveau de l'évaporation qui s'effectue à travers un masque définissant deux disques par substrat, d'une surface de 27 mm² chacun (Figure 12).

Le système de spectroscopie pour les mesures d'EQE est constitué d'un monochromateur Acton Spectra Pro150, d'une source lumineuse (lampe Tungstène Halogène de 250 W-modèle TS-428-DC d'émission spectrale comprise entre 300 nm et 2,5 μm) alimentée par une source de courant stabilisée Kepco JQE25-10, d'une sortie par une fibre optique pour récupérer le faisceau monochromatique et enfin d'un amplificateur à détection synchrone (Perkin Elmer 7225) permettant de s'affranchir de l'effet de la lumière parasite. Une lame séparatrice divise le faisceau en deux parties, la première dirigée vers une photodiode de référence (Hamamatsu S2281) et la seconde irradiant l'échantillon. Le faisceau d'excitation est modulé grâce à un modulateur de lumière (Perkin Elmer 197E) de fréquence 210 Hz et illumine les cellules du côté ITO. Le programme calcule et trace le spectre EQE correspondant en mesurant l'intensité lumineuse reçue par la diode de référence pour chaque longueur d'onde. Le programme tient compte de la réponse spectrale de la photodiode et des pertes dues à la lame séparatrice. Les mesures sont effectuées de 300 nm à 900 nm avec un pas de 5-10 nm. Le système est stabilisé pendant une seconde sous éclairage monochromatique avant de prendre la mesure du courant.

C. Evaluation de la mobilité des porteurs de charges en régime SCLC.

Principe :

La méthode dite du courant limité par la charge d'espace (SCLC, *Space Charge Limited Current*) pour l'évaluation de la mobilité des trous et des électrons dans un semi-conducteur organique est basée sur la relation entre la densité de courant et la tension, $J(V)$, parcourant un dispositif unipolaire de type métal/semi-conducteur/métal placé dans le noir.⁵

Un courant limité par la charge d'espace se produit lorsque le contact métal/semi-conducteur est ohmique, c'est-à-dire lorsque la résistance du métal est négligeable devant celle du semi-

⁵ Wang, Z. B.; Helander, M. G.; Greiner, M. T.; Qiu, J.; Lu, Z. H. *J Appl Phys* **2010**, *107*, 034506.

Partie expérimentale

conducteur. L'électrode se comporte alors comme une réserve infinie de charge et le courant n'est limité que par le volume du semi-conducteur. Il se forme au voisinage de l'interface une charge d'espace qui tend à s'opposer à l'écoulement du courant. Avec l'application d'un champ électrique suffisamment important, cette charge d'espace est déplacée vers l'électrode et il s'établit un courant de saturation, le régime SCLC est atteint.

La mobilité des charges peut être estimée à partir de la courbe grâce à l'équation suivante (loi de Mott-Gurney) :

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{L^3} \mu V^2$$
$$\mu = \frac{8}{9} \frac{L^3}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{J_{SCL}}{V^2} \approx 3,35 \times 10^{12} \cdot L^3 \frac{J_{SCL}}{V^2}$$

Avec J_{SCL} la densité de courant en régime SCLC en $A.cm^{-2}$, V la tension appliquée en V, μ la mobilité des charges en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, L l'épaisseur du semi-conducteur en cm, ϵ_0 la permittivité du vide en $F.cm^{-1}$ et $\epsilon_r = 3$, valeur communément admise pour la permittivité relative d'un semi-conducteur organique.

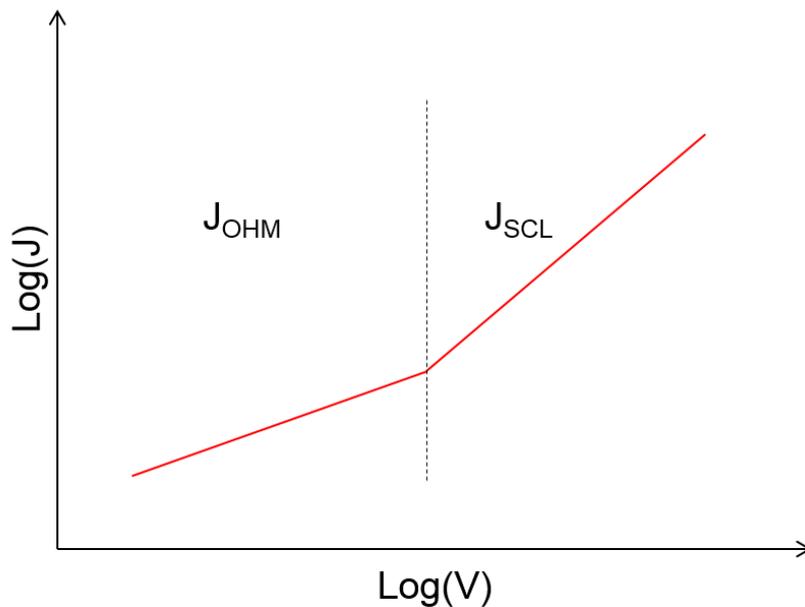


Figure 13 : Caractéristique $J(V)$ en échelle logarithmique d'un dispositif unipolaire utilisé pour évaluer la mobilité des porteurs de charge par la méthode SCLC.

Mise en œuvre :

Des substrats, identiques à ceux utilisés pour la réalisation des dispositifs photovoltaïques, subissent les mêmes phases de nettoyage. Le dépôt du PEDOT:PSS, pour la mesure de la mobilité des trous, est effectué de la même manière que pour la réalisation des cellules solaires.

Ensuite, une solution de la molécule (20 mg/mL) dans le chloroforme est déposée par induction centrifuge à 100 rpm sur un substrat recouvert d'ITO puis de PEDOT:PSS (μ_h), ou recouvert d'ITO uniquement (μ_e).

Partie expérimentale

Enfin, les dispositifs sont complétés par évaporation sous vide, sur la couche active, de LiF (1 nm) puis d'aluminium (150 nm) (pour le dispositif « *hole only* » ou d'or (150 nm) (dispositif « *electron only* »), à une pression de $1,5 \times 10^{-5}$ Torr, à travers une masque définissant huit disques de quatre surfaces différentes (28,26 mm², 12,60 mm², 3,10 mm² et 0,78 mm²) (Figure 14).

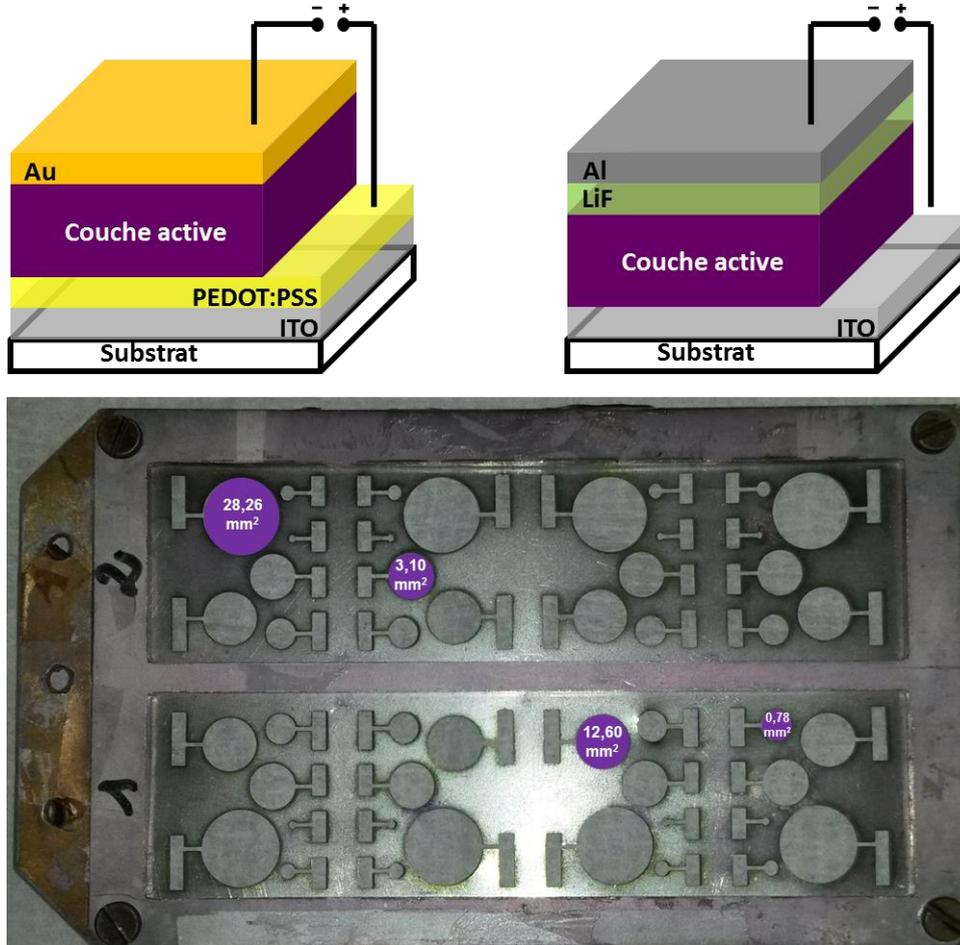


Figure 14 : Masques d'évaporation définissant huit disques de quatre surfaces différentes. Dispositifs « *hole only* » (en haut à gauche) et « *electron only* » en haut à droite.

Ces dispositifs sont caractérisés en boîte à gants sous argon. Les courbes J(V) sont enregistrées en mesurant le courant produit en fonction de la tension qui est appliquée entre les bornes à l'aide d'une unité Keithley 236 et d'une interface d'acquisition programmée sous LabView.

Thèse de Doctorat

Antoine LABRUNIE

Matériaux « uniques » pour cellules solaires mono-composant

« Unique » materials for single-component organic solar cells

Résumé

Au cours des dernières années, le développement des cellules organiques à réseaux interpénétrés a permis d'améliorer les rendements de conversion photovoltaïque (PV). Ces dispositifs incorporent une couche active constituée d'un mélange d'un matériau donneur d'électron (D) et d'un matériau accepteur d'électron (A). La réalisation de ces cellules requiert une optimisation minutieuse de ce mélange et de la morphologie de cette couche photo-active qui en résulte. Cette dernière peut cependant évoluer spontanément vers une ségrégation de phase, généralement délétère pour les performances PV.

Une solution possible, et relativement peu étudiée, consiste à lier chimiquement le donneur D et l'accepteur A par un espaceur non-conjugué. Les travaux décrits dans ce manuscrit portent sur la synthèse et la caractérisation d'assemblages moléculaires de type D- σ -A ainsi que leur utilisation comme matériau dit « unique » pour la fabrication de cellules solaires organiques mono-composant.

Une première famille de dyades et triades à base d'un bloc donneur de type quaterthiophène a été étudiée. Cette partie décrit la méthodologie générale d'assemblage des blocs D et A *via* une réaction de cycloaddition de type Huisgen.

Au cours des chapitres suivant, plusieurs dyades basées sur un bloc donneur « *push-pull* » ont été synthétisées puis caractérisées. Les performances PV de ces composés ont été évaluées au sein de cellules solaires mono-composant et les meilleurs rendements de conversion, atteignant 1.4 %, rivalisent avec l'état de l'art.

Mots clés

Photovoltaïque organique, Synthèse organique, Cellules solaires mono-composant, Chimie Click, Oligothiophène, Push-Pull, Fullerènes, Multimères

Abstract

Over the last few years, the development of bulk heterojunction organic solar cells (BHJ OSCs) led to significant increase in photovoltaic (PV) efficiency. Such devices are based on interpenetrated networks of an electron-donor material (D) and an electron-acceptor material (A) constituting the active layer. Nevertheless a careful optimization of the morphology is required to reach high power conversion efficiency. Furthermore, this optimized morphology can evolve towards spontaneous phase segregation which can be detrimental for the PV performances.

To circumvent these limitations, a relatively unexplored approach relies on the use of a material where the donor and the acceptor moieties are covalently linked to each other through a non-conjugated π -connector. In this context, the work reported herein describes the synthesis and characterization of various molecular D- σ -A assemblies, as well as their preliminary evaluation as "unique" material for the realisation of single component organic solar cells (SC-OSCs).

A first family of dyads and triads, based on quaterthiophene moieties as donor block, was studied. A general methodology to assemble the two D and A blocks *via* a Huisgen-type click-chemistry is described.

Then, in the next chapters, several dyads based on a "push-pull" donor block have been synthesized and characterized. The PV performances of these compounds have been evaluated in SC-OSCs leading to power conversion efficiency up to 1.4 %, a value close to the state of the art.

Key Words

Organic photovoltaics, Organic synthesis, Single-material solar cells, Click Chemistry, Oligothiophenes, Push-pull, Fullerenes, Multimères