HAL
open science

Synthèse organique et auto-assemblage de métallo-polymères conjugués à faible gap pour la préparation de nouveaux matériaux organiques

Melodie Nos

To cite this version:

Melodie Nos. Synthèse organique et auto-assemblage de métallo-polymères conjugués à faible gap pour la préparation de nouveaux matériaux organiques. Chimie organique. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMC259 . tel-02141256

HAL Id: tel-02141256

https://theses.hal.science/tel-02141256

Submitted on 27 May 2019

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.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Synthèse organique et auto-assemblage de métallo-polymères conjugués à faible gap pour la préparation de nouveaux matériaux organiques

Présentée et soutenue par
Melodie NOS

Thèse soutenue publiquement le 12/12/2018 devant le jury composé de		
M. DAVID KREHER	Maître de conférences HDR, UNIVERSITE PARIS 6 PIERRE ET MARIE CURIE	Rapporteur du jury
Mme FRANÇOISE SERIN-SPIRAU	Professeur des universités, ENSCM MONTPELLIER	Rapporteur du jury
Mme ANNIE-CLAUDE GAUMONT	Professeur des universités, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Président du jury
M. THOMAS HEISER	Professeur des universités, UNIVERSITE STRASBOURG	Membre du jury
M. CYPRIEN LEMOUCHI	Maître de conférences, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Membre du jury
M. LOIC LE PLUART	Professeur des universités, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Directeur de thèse

Thèse dirigée par LOIC LE PLUART, Laboratoire de chimie moléculaire et thio-organique (Caen)

UNICAEN UNIVERSITÉ CAEN NORMANDIE

ed 508 NC Normande de Chimie

lcmt

Ce travail a été soutenu et financé par :

« Le premier ennemi de la connaissance n'est pas l'ignorance, c'est l'illusion de la connaissance »

« L'intelligence est la capacité de s'adapter au changement »

Stephen Hawking

« Si vous voulez que les autres soient heureux, pratiquez la compassion.

Si vous voulez être heureux, pratiquez la compasion. »

Le Dalai Lama

« Le rock est la meilleure drogue du monde »

Angus Young

A ma famille,

A mes amis,

Remerciements

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à exprimer des remerciements sincères aux membres de mon jury, Mme Françoise SEREIN-SPIRAU, Mr David KREHER, Mr Thomas HEISER et Mme Annie-Claude GAUMONT pour l'intérêt que vous avez manifesté à juger ce travail.

Ensuite, je tiens à remercier les directeurs de l'unité pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire, dans un premier temps Mme Annie-Claude GAUMONT puis par Mr Thierry LEQUEUX.

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse, Mr Loic LE PLUART ainsi que mon encadrant Mr Cyprien LEMOUCHI de m'avoir confié ce projet de thèse non évident, mais néanmoins passionnant et pour m'avoir accordé votre confiance. Merci à tous les deux pour l'accueil au début de ma thèse, le suivi pendant et les corrections efficaces et pertinentes du manuscrit à la fin.

Je remercie ensuite toute l'équipe LLP pour leur accueil et leur gentillesse : Isabelle DEZ, pour sa bonne humeur, Thi-Nhàn Pham, pour sa compagnie lorsque je travaillais le soir au laboratoire, Bidur Rival, pour nos discutions passionnantes, j'espère un jour pouvoir faire les treckings que tu m'as conseillé dans ton beau pays d'origine qu'est le Népal, Florian Klipfel, pour son patriotisme alsacien (si un jour tu y arrives je te soutiendrais pour l'indépendance de l'Alsace), Julie Floch, pour tous les blabla au labo lorsque tu venais manipuler, Di Gao, pour sa fiabilité, sa motivation, son sérieu, ces bons conseils…tu es un collègue idéal 朋友, Ronan Le Coz Botrel, tu as un paragraphe après, Romuald Herbinet, David Blond, Salim Yoga-Sugama, Julie Dorenlor. Et enfin à tous ceux qui sont parties Viet-Huang Nguyen, Honoré Tsotetzo. Pour ceux qui étaient avec moi, j'ai apprécié de partir en congrès avec vous !

Je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribuées à l'avancement de ce projet : Julie Hardouin (PBS, Rouen) pour le MALDI-TOF, Muriel Durandetti (COBRA, Rouen) pour la voltamétrie, Pierre Harvey (Université de Sherbrooks) pour la photo-physique, Stéphanie Gascoin et Daniel Chateignier (CRISMAT, Caen) pour les DRX. Je tiens à souligner l'efficacité et la qualité de leur travail, dans des délais parfois courts. En espérant qu'ils continuent à collaborer encore longtemps sur ce projet.

Un grand merci à Sami Lakhdar pour avoir été mon enseignant référent durant ces trois années de thèse, mais aussi pour ta gentillesse, ton amitié et tes conseils. Tu es pour moi un modèle à suivre dans ce domaine.

Je n'aurais également pas pu tenir pendant ces trois ans de thèse sans la présence de Saloua Lakhdar, que je considère un peu comme une « grande sœur » au sein de ce laboratoire. Merci pour ton soutien moral, tes bons conseils scientifiques et ta bienveillance. Merci à la petite Sally Lakdar pour avoir apporté de la lumière lors de ses passages au laboratoire.

Pour Manu, merci pour ton humour et ton amitié, malgré ta superbe ligne, je reste quand même avec Romain désolé☺. Mais si tu veux, on peut retourner au Gatsby c'était chouette, je leur demanderais de passer la chenille cette fois-ci. Merci aussi de nous avoir fait profiter de tes talents au kayak. Un bisou aussi à Amandine, qui cuisine super bien, ainsi qu'à Amy et Elyna parceque ce sont des petites pattates. En espérant vous accueillir au Québec…

Je n'aurais pas pu passer ces trois ans de thèse sans ma team de bureau (et de bar aussi), William LECROQ, Ronan Le Coz Botrel, Di Gao, Victorien Martin, Slim Chaabouni, Dr Sébastien Coufourier (il n'était pas dans ce bureau mais il traînait un peu chez nous) et Thomas GLACHET(O), sans oublier le sozi de Robert de NIRO dans Heat, toute l'équipe de baby shark, alain (pas le doctorant), bravo à Nils et à Baptiste pour sa netteté. Merci pour vos blagues (pas forcément drôles), vos délires, vos conneries. Plus particulièrement, merci à Thomas, de m'avoir ramené en soirée, c'était pratique (Romain te remercie aussi), pour ta culture musicale sur youtube et pour m'avoir présenté ta femme Dan, que j'ai apprécié rencontrer lors de concerts de rock, évidemment. Merci à Ronan, premier collégue de bureau, sponsorisé par GIPHY et le Hnefatafl, pour m'avoir apris à utiliser correctement un pistochauffe (avoue, le doodle c'était cool quand même), à danser comme Rick Astley et pour la découverte de la pattate qui ***** des frites... Merci à Slim de nous avoir appris des mots sympas en arabe, pour tes produits soufrés et plus sérieusement pour ton aide en fluorescence.

Merci à Aurélie Stallivieri, avec qui j'ai partagée mon bureau pendant un an, qui est devenue maintenant une amie, avec qui je prends plaisir à partager un bon resto ou un verre.

Il y a un autre bureau étudiant à côté, pour y avoir vu passer des anciens doctorants que j'ai beaucoup appréciés : le Dr Jonathan Dupre, avec qui j'ai partagé une sortie kayak, son alcool de « chaise » soi-disant bon et un feu de BuLi…, le Dr Valentin Quint, j'ai beaucoup apprécié les discussions avec toi, ainsi que ta philosophie de vie. Ton caractère paisible associé à tes talents de chimiste fait de toi une personne hors du commun. J'ai notament été ravi de rencontrer ta femme et tes deux enfants. Et le Dr Giovani Fausti, toujours souriant, pour avoir aussi partagé cette journée sport kayak/accrobranche.
Il y a aussi ceux toujours présents, dont la « team girl », qui permet d'apporter une touche féminine. C'est pour ça qu'à la base je voulais être dans ce bureau. J'ai pris plaisir à travailler mais aussi à m'amuser et à chanter avec vous le soir. Elle est composée de Fatima Rammal, Nathalie Saraiva-Rosa, qui aime les craquelins (Adorei te conhecer), la belle Nour, Alya Inial (nouvelle recrue) et Mallaury Billoue (oui c'est bien un gars, mais j'aime bien l'embêter, donc merci de ta présence) ;)
Enfin il y a monseigneur Connard (alias Alain Eschlimann qui veut qu'on l'appelle ainsi), qui possède un petit chien adorable, Lucky, avec qui j'ai pris plaisir à faire le trajet retour lors du week-end d'anniversaire de Thomas. Tel chien tel maitre ! (a non pas dans ce cas).

Merci à Elodie Lagadic, pour ton amitié. Papoter entre filles et de truc de fille avec toi et Nathalie a vraiment été un plaisir, à défaut de râler sur les gars… je serais toujours ravie de t'apporter mes conseils perso ☺ (PS : ne m'oubliez pas pour me tenir au courant des saisons suivantes !).
Merci à Hashim Al Badri, d'avoir rempli mon tirroir en dattes et en menthes ainsi que pour le prêt de quelques produits chimiques. Ça à toujours été un plaisir de discuter avec toi.

Merci à tous les autres doctorants, post-doctorants et stagiaires du LCMT avec qui j'ai pu partager ces trois années tant bien au labo qu'en soirées: Alexi Lator (qui imite bien le tapir), Charline Chardin, Eléonore Morisset (avec qui j'ai pu prendre des photos sympas au délirium), Quentin Gaignard-Gaillard, Gilbert Umuhire Mahoro (pour le thé et sa force tranquille), Diallo Abdoul – Gadiry (pour m'avoir embêté ☺), Margaux Hellie (avec qui j'ai pris un énorme plaisir à revoir récemment) à nouveau Sébastien Coufourier (Pépito), Minh Loan Tran Do, Jérémie Gatignol, David Roy (à bientôt au Québec), Clément Fontenelle, Ronan Legoff (qui a dynamisé ma première année), Victor Laurey (que j'ai eu plaisir à encadrer durant son M1) et pour finir Fabrice Bissaro, qui est un des phénomènes les plus incroyables que j'ai rencontrés.

Une dédicace à Mathilde (car elle est petite comme moi), Clémence et Raphaël de Cycéron ainsi qu'au meilleur verrier de France Adrien. J'ai pris plaisir à vous retrouver au VandB le mercredi, aux soirées et en RMN ou à l'atelier. J'ai adoré discuter, rigoler, manger, boire avec vous, surtout la bière maison à la « poire » de Raphaël. Un merci particulier à Adrien pour avoir fait (enfin) sa crémaillère et avoir réparé ma verrerie (au passage, pour ceux qui lisent, c'est un pro dans le découpage de mini plaque de verre ;)).

Un petit mot pour les deux techniciens avec qui j'ai pu partager en autre les TP que j'ai encadré, Cyril Lebargy et Dimitri Mesnil. Merci à Cyril pour ton humour très fin et pour m'avoir invité à ton mariage et merci à Dimitri pour m'avoir supporté à la cérémonie et au vin d'honneur. Travailler avec vous a permis de rendre ces TP beaucoup plus amusants, j'en garde donc un très bon souvenir. J'en profite pour glisser ici un merci à tous les groupes que j'ai pu encadrer. J'ai eu la chance de tomber à chaque fois sur des étudiants sympathiques, intéressés et curieux.

Un petit paragraphe pour le service RMN composé de (Thomas Glachet) Rémi Legay et Hussein El Siblani, pour les nombreuses discussions passées, ainsi que votre humour…merci d'avoir pensé à moi (et au nom de tous les petits) pour le gros marche-pied du 500. Merci au maître pokémon Rémi de m'avoir formé, si tu m'ajoutes en amis je t'échangerai des roucouls super forts.

Je tiens à remercier Karine Jarsalé, ingénieur d'étude, pour les analyses en masse (surtout celles de dernière minute), Fabien Lecavelier, assistant ingénieur, Guillaume Morcel pour son travail efficace et Laurent Artu, pour avoir réparé la moitié du laboratoire.

Merci également à tous les professeurs, chargés de recherche, maîtres de conférences, ingénieurs de recherche et techniciens du LCMT : Jacques Rouden, Jean-Luc Renaud (el Padre),

Didier Villemin, Sylvain Gaillard, Jérôme blanchet, Stéphane Péririo, Vincent Reboul, Jean-François Lohier, Bénédicte Lepoittevin, Jocelyne Levillain, Carole Witulski-Alayrac, Bernhard Witulski, Gonnot Clément ainsi que Jérôme Baudoux et Nathalie Bar avec qui j'ai aimé discuter régulièrement au détour d'un couloir.

Merci à Yohann Berthault pour le passage de CV…à tantôt en terre québecoise !

Pour terminer la partie LCMT, je remercie le secrétariat composé de Marie-Cécile Helaine, Jeannine Amice et Catherine Boivin pour leur travail et leur gentillesse.

Ils ne sont pas dans le même laboratoire, mais je tiens à remercier sincèrement l'équipe LCIMC de Strasbourg, chez qui j'ai pu effectuer mes stages de M1 et M2 et plus particulièrement le Dr Eric Brenner pour m'avoir transmis sa passion et l'envie de faire de la recherche. Merci pour ton soutien et pour m'avoir motivé à faire une thèse, sans toi je n'aurais peut-être pas sauté le pas. Un dernier merci à Matthieu Teci et Nicolas Lentz, anciens voisins de paillasse, pour votre amitié durant ces années strasbourgeoises.

Je ne serai jamais arrivé jusque là sans ma famille, que je remerci pour simplement être présent et pour leur soutien. Les moments passés avec vous font partie des meilleurs. Je remercie particulièrement mes parents de m'avoir soutenue et encouragée dans tout ce que j'ai entrepris, mon papi Daniel, de m'avoir fait partager ta passion pour la science, ma petite sœur Fanny qui est aussi une amie, mes tantes, mes oncles, mes grands-parents, arrière-grands-parents que j'ai connus, mes cousins et cousines (Théo que j'ai accueilli en tant que stagiaire collège au labo, je t'encourage à garder ta curiosité scientifique). La distance ne va pas altérer notre proximité.

Le LCMT m'a permis de rencontrer une des personnes les plus chères dans ma vie avec qui je compte réaliser la suite. Tu es mon soutien le plus important qui me permet de garder les pieds sur terre. J'ai la chance en plus d'avoir une belle-famille en or, avec qui je passe des moments précieux.

Enfin, je remercie tous mes amis, en particulier Morgan et Laurène, j'ai l'impression qu'on n'a pas bougé depuis le lycée…et ma Pauline, on avait 12 ans, merci pour ton amitié jusqu'au bout du monde, c'est le cas de le dire ! À nouveau réunies j'espère au Québec pour un petit moment.

Table des matières

Table des matières

Remerciements 7

Table des matières 13

Liste des abréviations 17

Introduction générale 25

Chapitre 1 31

I. Les cellules photovoltaïques organiques 33

1. Historique 33
2. Propriétés des matériaux semi-conducteurs 34
3. Paramètres physiques et rendement de conversion 37
4. Principe et fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques 38
5. Fabrication de la couche active 39
   a. Structure monocouche 39
   b. Structure bicouche 40
6. Mécanisme de la dissociation des excitons au sein d'une hétérojonction en volume 42

II. Développement des polymères conjugués à faible gap électronique 44

1. Modification de la valeur du gap électronique 45
2. Utilisation de la forme quinoïde 46
3. Planéité de la structure chimique 49
4. Création de complexes à transfert de charge donneur-accepteur 54
5. Synthèse des polymères conjugués 61
   a. Couplage de Suzuki 62
   b. Couplage de Stille 63
   c. Couplages de Negishi et Kumada 63
   d. Couplages de Sonogashira et de Heck 64
   e. Arylation directe 65

III. Passage des polymères conjugués aux métallo-polymères conjugués à faible gap 67

1. Caractéristiques et applications 67
2. Métallo-polymère à centre métallique en chaîne latérale 68
3. Métallo-polymères à centre métallique inclus dans la chaine principale 69
   a. Métallo-polymères basés sur des motifs terpyridine 70
   b. Métallo-polymères basés sur des motifs alcyne 70
4. Propriétés photo-physiques des métallo-polymères 72

5. Relation structure-propriétés optoélectroniques des polymétallaynes 74
a. Composés basés sur des groupes donneurs 74
b. Composés basés sur un système donneur-accepteur 76
IV. Vers des matériaux organiques auto-organisés 79
1. Auto-assemblage par interaction aromatique 79
a. Interaction aromatique π 79
b. Vers l'utilisation des groupements mésogènes 80
2. Auto-assemblage par liaison hydrogène 82
Chapitre 2 87
I. Identification des cibles 90
1. Le DPP comme groupe accepteur 90
2. Impact du groupe donneur sur le complexe à transfert de charge (CTC) 91
3. Fonctionnalisation du corps conjugué : impact sur la solubilité et la morphologie 93
4. Conception des cibles 95
II. Synthèse et caractérisation des ligands L1, L2 et métallo-polymères P1, P2 100
1. Calculs théoriques DFT des niveaux d'énergies de L1, L2 et P1 100
2. Synthèse du motif DPP et du ligand L1 102
3. Synthèse du ligand L2 107
4. Optimisation de la synthèse de L2 109
5. Synthèse des métallo- polymères P1 et P2 113
III. Synthèse des ligands L3, L4 et des métallo-polymères P3, P4 119
1. Calculs théoriques DFT des niveaux d'énergie de L3 et L4 120
2. Synthèse du ligand L3 122
3. Synthèse du ligand L4 125
4. Synthèse et prospective d'un cinquième ligand 126
5. Synthèse des métallo-polymères P3 et P4 130
IV. Caractérisations spectroscopiques et structurales des ligands et métallo-polymères. 138
1. Evaluation de la stabilité thermique des métallo-polymères 138
2. Etude des propriétés d'absorption des ligands et des métallo-polymères 139
a. Propriétés optiques des ligands L1, L2, L3, L4 139
b. Propriétés optiques des métallo-polymères P1, P2, P3 et P4 144
c. Comparaison en solution et sur film mince 147
1. Mesure des niveaux d'énergie HOMO et LUMO en voltamétrie cyclique 149

3. Mesure par diffraction des rayons X (DRX) 152
V. Conclusion et perspectives 157
Chapitre 3 159
I. Groupes mésogènes pour les polymères conjugués 163
1. Groupes mésogènes de forme allongée 164
2. Groupes mésogènes en forme de disque 166
II. Développement des cibles auto-organisées 167
1. Accroche par la fonction alcool 168
2. Accroche par chimie click 171
a. Synthèse de trois ligands par chimie click 172
b. Synthèse des métallo-polymères P5, P6 et P7 178
3. Accroche par couplage peptidique ou par substitution nucléophile. 181
a. Synthèse des ligands L8 et L9 181
b. Synthèse des métallo-polymères P8 et P9 184
III. Caractérisation des ligands et des métallo-polymères 188
2. Evaluation de la stabilité thermique des métallo-polymères 188
3. Spectroscopie d'absorption UV-visible 189
a. Propriétés d'absorption UV-visible des ligands **Ln** 189
b. Propriétés d'absorption UV-visible des métallo-polymères 192
4. Mesure des niveaux d'énergie HOMO et LUMO en voltamétrie cyclique 200
5. Etude structurale des films minces par diffraction des rayons X (DRX) 202
IV. Groupements diacides aminés pour les polymères conjugués 206
1. Auto-assemblage des macromolécules par liaisons hydrogènes 207
2. Synthèse des ligands portant un groupe de type diacide aminé (diAA) 210
V. Conclusion 215
Conclusion générale 219
Partie expérimentale 227
Partie annexe 270
Annexe A : Voltamétrie cyclique 272
Annexe B : Spectroscopie infra-rouge 275
Annexe C : Spectroscopie RMN 280
Annexe D : Etude des propriétés d'émission des ligands et métallo-polymères 286

Liste des abréviations

A

ARN : acide ribonucléique

ADN : acide désoxyribonucléique

AFM: microscope à force atomique

APTS : acide para-toluène sulfonique

B

BV : bande de valence

BC : bande de conduction

BHJ: *bulk heterojunction*

BT: benzothiadiazole

C

CuPc: phthalocyanine de cuivre

CT : transfert de charge

CTC : complexe à transfert de charge

CPDT: cyclopentadithiophène

CuI : iodure de cuivre

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

CH_2Cl_2 : dichlorométhane

Cs_2CO_3 : carbonate de césium

CuCl : chlorure de cuivre

$Cu(OAc)_2$: acétate de cuivre

DCC: N,N'-dicyclohexylcarbodiimide

Col_h : empillement colonnaire hexagonal

Col_r : empillement colonnaire rectangulaire

D

D/A : donneur/accepteur

DPP : diketopyrrolopyrrole

DHAP : direct-hetero-arylation-polymerization

DMF: diméthylformamide

Đ : indice de polydispersité

DCTB: Trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile

DTN: dithranol

DMSO: diméthylsulfoxyde

D.O: densité optique

DRX: diffraction des rayons X

DRXIR: diffraction des rayons X en incidence rasante

E

Eg^{opt}: valeur du gap optique

Eox : potentiel d'oxydation

Ered : potentiel de réduction

EtOH : éthanol

F

FF : facteur de forme

G

GM : groupe mésogène

H

HOMO : *highest occupied molecular orbital*

HFIP: hexafluoroisopropanol

HOBT: Hydroxybenzotriazole

I

ITO: *indium tin oxyde*

Isc : courant de court-circuit

In_2O_3: oxyde d'indium

IR : infra-rouge

ISC : croisement inter-système

K

K_2CO_3 : carbonate de potassium

L

LUMO: *lowest unoccupied molecular orbital*

LED: li*ght emitting diiode*

LCE: longueur de conjugaison effective

LDA : lithium diisopropylamide

M

MeH-PPV : 2-méthoxy-5-(2'-éthyl-héxyloxy)-1,4-phénylène vinylène)

MEH-PPV : poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]

Mw : masse molaire moyenne en poid

Mn : masse molaire moyenne en nombre

Maldi-TOF : *Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight*

N

NBS : N-bromosuccinimide

NIS : N-iodosuccinimide

nBuLi : n-butyllithium

NBu_4PF_6 : Tetrabutylammonium hexafluorophosphate

2-Me-THF : 2 méthyltétrahydrofurane

nm : nanomètre

P

PV: pérylène téracarboxylique

PCBM : [6,6]-phényl-C_{61}-butanoate de méthyle

PA: polyacétylène

PPP: polyparaphénylène

PITN : isothianaphthène

PPV : poly(p-phénylène vinylène)

Ppy : polypyrrole

PT : polythiophène

P3HT : poly(3-hexylthiophène)

PF : polyfluorène

PAH : *polycyclic aromatic hydrocarbons*

PEDOT : poly(3,4-éthylènedioxythiophène)

PMDI : diimine pyromellitique

POM : microscope polarisant

PCE : *power conversion efficiency*

S

SnO_2: oxyde d'étain

SEC : chromatographie d'exclusion stérique

T

Type P : transporteur de trous

Type N : transporteur d'électrons

T_1 : état triplet

TCNE : tétracyanoéthylène

TMS : triméthylsillyle

TFA : trifluoro-acétique acide

TIPS : triisopropylsilyle

TBAF: fluorure de tétra-n-butylammonium

THF : tétrahydrofurane

TBDMS : *tert*-butyldiméthylsilyle

^{t}BuOK: Tert-butylate de potassium

TMSA : triméthylsilylacétylène

TPD : thiéno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione

TEM: microscopie électronique en transmission

TGA: analyse thermogravimétrique

V

Voc: tension de circuit ouvert

Symbole

RMN: resonance magnétique nucléaire

λ_{max}: longueur d'onde d'absorption maximale

$\lambda_{maxfilm}$: longueur d'onde d'absorption maximale sur film

λ_{maxsol}: longueur d'onde d'absorption maximale en solution

$\lambda_{absonset}$: longueur d'onde d'absorption onset

λ_{emmax}: longueur d'onde d'émission maximale

λ_{exmax}: longueur d'onde d'excitation maximale

ε: coefficient d'extinction molaire

τ : durée de vie moyenne

Introduction générale

Depuis plusieurs années, l'épuisement progressif des énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel) a conduit la recherche à trouver de nouvelles ressources renouvelables, moins polluantes et ayant une exploitation non limitée dans le temps. L'énergie solaire représente une source énergétique inépuisable pour la planète.
Son exploitation est en développement avec la fabrication de panneaux photovoltaïques permettant de convertir l'énergie lumineuse en électricité. La majeure partie des dispositifs commercialisés sont à base de silicium et possèdent des rendements de conversion aux alentours de 15 %. Cependant les coûts de production et de recyclage élevés ont entraîné les recherches à utiliser d'autres composants chimiques, tels que les matériaux organiques semi-conducteurs. Ces derniers sont plus légers, possèdent une meilleure flexibilité et une mise en œuvre plus aisée.
Les propriétés physico-chimiques apportées par les matériaux organiques en font de bons candidats pour la fabrication de la couche active d'une cellule photovoltaïque. La **Figure 1** schématise la structure d'une cellule solaire organique, composée de deux électrodes (anode et cathode) permettant de collecter les charges générées. Le rôle de la couche active est la dissociation ainsi que le transport des charges vers les électrodes. Actuellement, les faibles rendements peuvent s'expliquer par la difficulté des composants de la couche active à absorber le maximum du spectre solaire. La forte recombinaison des charges formées lors du processus entraîne également une perte importante d'énergie, expliquant ainsi la faible conversion en électricité obtenue.

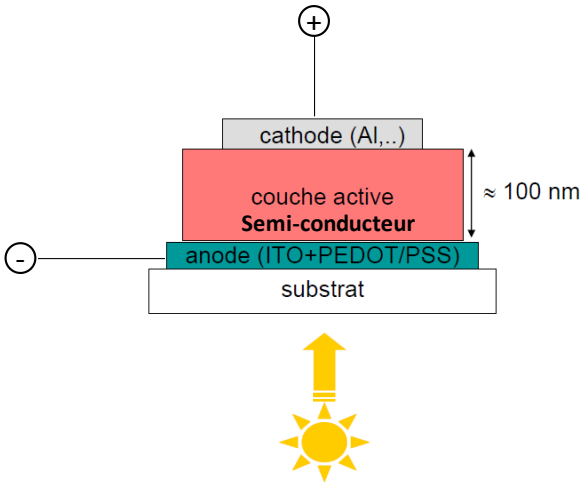


Figure 1 : Schéma général d'une cellule solaire organique[6].

Malgré un rendement de conversion qui reste pour l'instant inférieur aux matériaux inorganiques (résultats en dessous de 10 % de conversion), l'utilisation des polymères conjugués pour la fabrication de couche active subit une croissance exponentielle. La présence d'une diversité structurale importante permet de moduler plus facilement les propriétés optoélectroniques attendues, telles que la mobilité des charges.

L'utilisation de groupes fonctionnels adaptés pour la construction des blocs élémentaires constitutifs de ces matériaux, permet en effet de moduler « à l'infini » leurs propriétés optoélectroniques et l'exploration de ce domaine est actuellement très dynamique. Les modifications apportées dans la structure primaire de ces polymères ont pour objectif premier d'augmenter la longueur de conjugaison et de faire varier le niveau énergétique des bandes de valence et de conduction afin de moduler la valeur du gap électronique, mais également de favoriser la dissociation des excitons. Cependant, la faible solubilité de la plupart des polymères conjugués rend leur mise en forme plus complexe que celle de la majorité des polymères. Le recours à la fonctionnalisation des polymères conjugués permet également d'améliorer leur solubilité et de faciliter de leur mise en œuvre. Outre l'amélioration de la processabilité de ces matériaux, cette fonctionnalisation peut également contribuer à l'amélioration de leurs performances puisqu'il est possible d'améliorer la mobilité électronique au sein de ces matériaux en contrôlant leur structuration intermoléculaire. Une autre voie d'amélioration de la processabilité consiste à ne plus utiliser des polymères conjugués de masse molaire élévée, mais des métallopolymères, au sein desquels des oligomères conjugués sont complexés à des centres métalliques. L'introduction d'un complexe métallique peut permettre également de modifier plus facilement les propriétés physico-chimiques et optiques du composé en jouant sur la nature du centre métallique. Ceci peut permettre d'apporter en plus des propriétés magnétiques ou encore d'oxydo-réduction.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont pour objectif de développer la synthèse de nouveaux monomères conjugués à faible gap pour la formation de métallo-polymères. Les ligands choisis ici sont de type diacétylénique pour une coordination avec un complexe de platine (II). Ce type de complexe permet d'apporter des propriétés d'absorption intéressantes pour une application en cellule solaire. Comme présenté sur la **Figure 2**, les cibles réalisées sont basées sur l'utilisation du DPP (diketopyrrolopyrrole) comme bloc principal accepteur, couramment utilisé pour la synthèse de macromolécules à faible gap.
La modification chimique du DPP peut s'envisager de deux manières différentes. Par l'ajout d'un bloc conjugué (en bleu) afin d'augmenter la longueur de conjugaison et d'améliorer les propriétés optiques et optoélectroniques. La deuxième modification est l'ajout de groupes organisants (**G1**) aux extrémités des chaînes alkyles du DPP. Ces derniers auront pour objectif d'auto-organiser les macromolécules entre elles afin d'obtenir un matériau nanostructuré et d'augmenter la mobilité des charges.

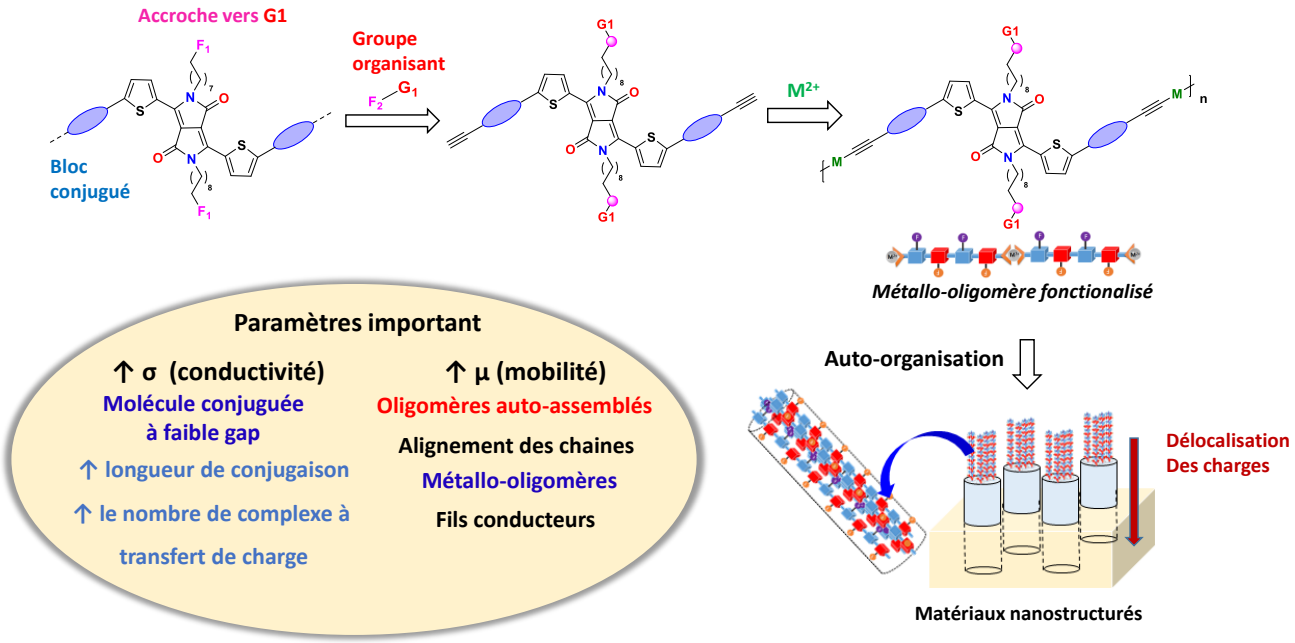


Figure 2 : Résumé des objectifs de thèse.

Avant de présenter les résultats obtenus, un premier chapitre permettra de positionner le projet dans le contexte des cellules solaires organiques, en présentant l'état de l'art concernant l'utilisation des polymères conjugués. Les différentes stratégies de synthèse existantes pour diminuer la valeur du gap seront alors détaillées. Une troisième partie sur les métallo-polymères, introduisant les avantages et les propriétés supplémentaires apportés par ces composés. Enfin la dernière partie traitera du principe d'auto-assemblage en utilisant les interactions de types π et les liaisons hydrogènes, dans le domaine des macromolécules.

Un deuxième chapitre sera consacré aux résultats et à la synthèse de nouvelles cibles à faible gap en modifiant le bloc conjugué (partie bleue, **Figure 2**) et les métallo-polymères associés. La comparaison entre les analyses optiques (spectroscopie UV-visible et de fluorescence) et structurales (diffraction des rayons X) réalisées sera effectuée afin de mieux comprendre l'influence de la modification chimique et de l'incorporation du métal sur les propriétés optiques.

Enfin, un troisième chapitre présentera la synthèse de nouvelles cibles portant un groupe organisant en bout des chaînes alkyles du DPP. Plusieurs fonctions d'accroche **F1** et groupes organisant **G1** (**Figure 2**) seront utilisés et comparés entre eux. L'étude des propriétés structurales à l'état solide sera effectuée afin de comprendre l'influence du groupe organisant sur les propriétés optoélectroniques.

Chapitre 1

I. Les cellules photovoltaïques organiques

1. Historique

C'est un physicien français, Alexandre Edmond Becquerel qui observe pour la première fois en 1939 la conversion de la lumière en électricité, appelée l'effet photovoltaïque. L'expérience consistait à plonger deux électrodes de platine dans un électrolyte (solution acide de chlorure d'argent). Le système était ensuite irradié par la lumière du soleil afin d'obtenir une tension électrique. Ce sont les propriétés de ces matériaux semi-conducteurs qui seront ensuite exploitées, en particulier l'utilisation de l'énergie des photons de la lumière pour libérer les électrons et les trous et ainsi générer un courant électrique continu [1].
Le développement du photovoltaïque a émergé surtout à partir des années 1950-60, pour répondre aux besoins du domaine spatial, cherchant un moyen d'alimenter les satellites. Ce sont trois chercheurs américains Chapin, Pearson et Prince issus du laboratoire Bell qui fabriquent une cellule photovoltaïque à base de silicium, avec un rendement de conversion de 6 %[2].

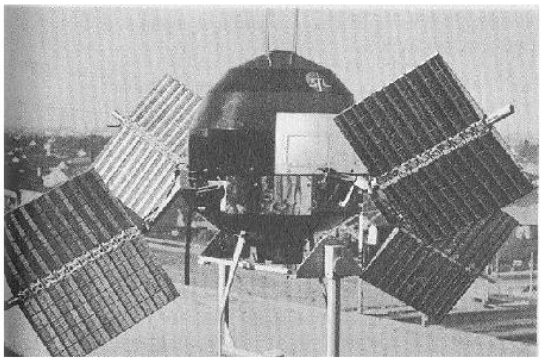


Image 1 : Premier satellite Américain équipé de panneaux solaires (1959)[2].

Depuis, les recherches n'ont cessé de croitre afin d'améliorer la fabrication des cellules solaires, notamment pour leur utilité dans la vie courante depuis les années 70.
L'utilisation des matériaux inorganiques, comme le silicium (sous forme amorphe, monocristallin ou polycristallin) a été largement développée et commercialisée. Cependant, le faible coefficient d'absorption du silicium oblige la superposition de plusieurs couches d'une centaine de micromètres pour former la cellule, entrainant ainsi un coût plus élevé de fabrication.
La **Figure 3**[3] illustre la capacité des cellules solaires actuelles à couvrir le spectre solaire, ainsi que la zone potentiellement convertible en électricité.

[1] Edmond Becquerel - « Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires », le 29 juillet 1839.
[2] http://tpeenergiephotovoltaique.e-monsite.com.
[3] http://sulfate.ch.

Selon la capacité d'absorbance du composant utilisé, les cellules solaires ne convertissent qu'une partie du spectre solaire en électricité. On appelle la réponse spectrale, l'efficacité de la cellule à convertir l'énergie d'un rayonnement d'une certaine longueur d'onde en énergie électrique.

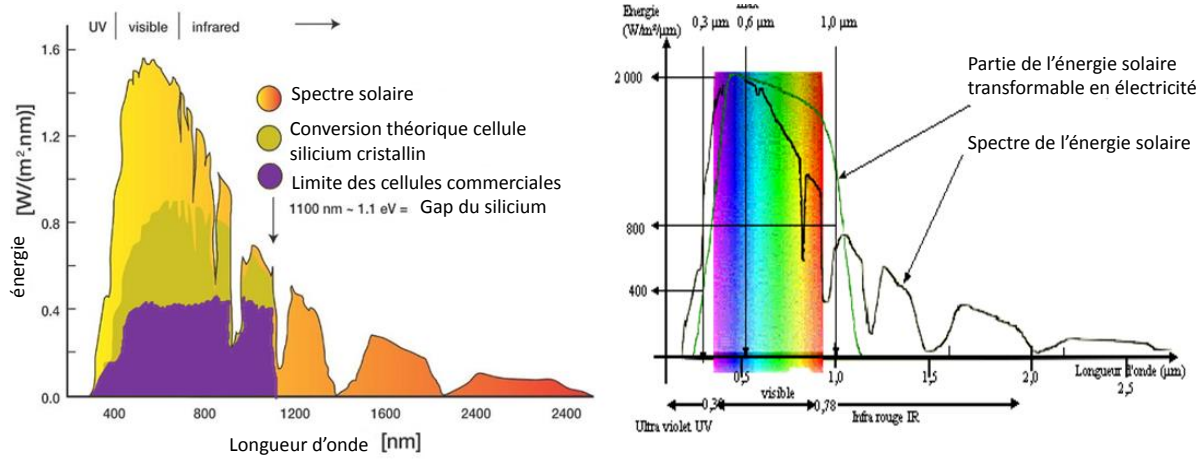


Figure 3 : Spectre d'énergie solaire et performances des cellules actuelles[3].

Ainsi, malgré une étendue allant de la zone UV à l'infra-rouge, seule une partie du rayonnement peut être exploitée, comprise entre 350 et 1100 nanomètres.

Parmi les voies d'amélioration envisagées, des travaux se sont tournés vers le développement de matériaux organiques semi-conducteurs. L'objectif est d'améliorer les performances actuelles en dépassant celles des matériaux inorganiques. L'utilisation des polymères conjugués permet d'apporter plusieurs avantages : un coefficient d'extinction élevé, une mobilité des charges électriques pouvant être augmentée ainsi que la fabrication de cellules potentiellement flexibles et sur de grandes surfaces. La modification chimique des composés permet une modulation des propriétés optiques et optoélectroniques.

2. Propriétés des matériaux semi-conducteurs

Avant de décrire le fonctionnement des cellules solaires organiques, basées sur l'utilisation des polymères conjugués, ce paragraphe est consacré au rappel de quelques notions relatives aux propriétés des matériaux semi-conducteurs.

Le comportement des matériaux semi-conducteurs, conducteurs ou isolants est expliqué par le modèle des bandes et renseigne sur les propriétés électriques du matériau. Le phénomène de conduction électrique n'est possible que lorsqu'un électron peut être délocalisé vers une bande possédant une place vacante. Si les bandes sont entièrement remplies ou vides, il n'y a pas de conduction. La **Figure 4** représente les trois structures possibles. La bande en bleue, complétement remplie, est appelée bande de valence (BV). Le niveau le plus haut de la BV est l'orbital moléculaire la plus haute occupée, HOMO (ou *highest occupied molecular orbital*). La

bande blanche, vide, est appelée bande de conduction (BC). Le niveau le plus bas de la BC est l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée, LUMO (ou *lowest unoccupied molecular orbital*).

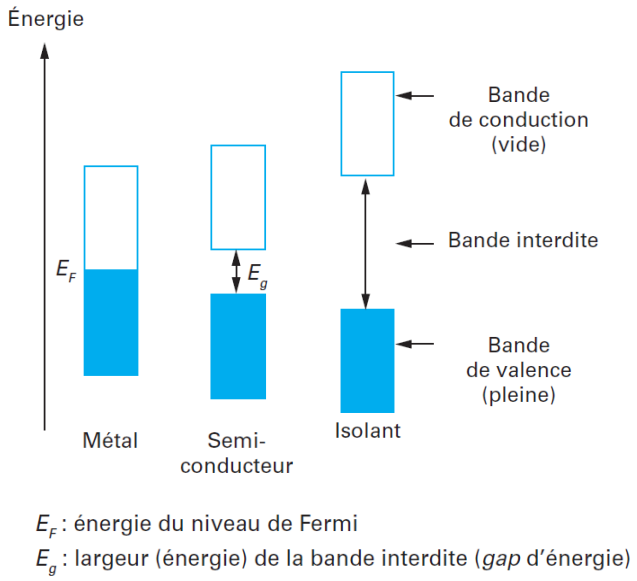


Figure 4 : Modèle des bandes[4].

Dans le cas des métaux, les deux bandes se chevauchent. Les électrons peuvent passer directement de la bande de valence vers celle de conduction, rendant le matériau conducteur.
Pour les semi-conducteurs, les deux bandes sont séparées par une bande interdite appelée gap électronique, d'une amplitude équivalente à l'énergie E_g (exprimée en électron-volt, eV). Cette valeur est inférieure à 2 eV pour ce type de matériau. Le passage des électrons d'une bande à l'autre est possible si l'énergie qui lui est fournie est au moins égale à E_g.
Dans le cas des isolants, la bande interdite est trop large pour permettre le passage des électrons, avec une valeur d'E_g supérieure à 2 eV.
Lors du développement de matériaux semi-conducteurs, il est important de pouvoir moduler la valeur du gap électronique afin qu'elle soit la plus faible possible.[4]
En ce qui concerne les polymères conjugués, ce sont des semi-conducteurs à l'état neutre, pouvant atteindre un état conducteur après une étape de dopage, qui consiste à générer un polaron sur la chaîne. Alors, leur conductivité est favorisée avec une mobilité des charges élevée. Ce paramètre va dépendre, entre autres, de la délocalisation des polarons le long des chaînes, mais principalement entre les chaînes, comme présenté sur la **Figure 5**, illustrée avec le polythiophène.

[4] André-Jean Attias, *techniques de l'ingénieur*, E1862 V2, **2017**.

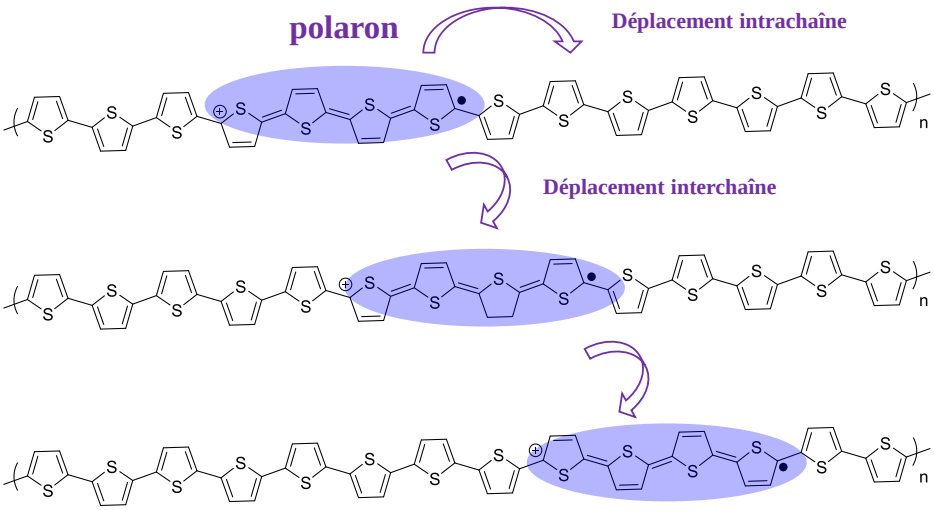


Figure 5 : Mécanisme inter et intrachaîne pour le déplacement du polaron.

Dans le cas d'une utilisation en cellule solaire, les charges sont générées suite à la photo-absorption par le polymère conjugué, créant ainsi un exciton. Ce dernier est une paire de porteur de charges composée d'un trou et d'un électron, liés entre eux par interactions coulombiennes. C'est un ensemble électriquement neutre qui entraîne la déformation locale de la chaîne lors du déplacement des charges. Cette association déformation du réseau/porteur de charge est appelée polaron. Comme schématisé à la **Figure 5**, le transport intrachaîne du polaron introduit une conduction unidimensionnelle. Le transport interchaîne qui est majoritaire, permet d'avoir une conduction tridimensionnelle et une meilleure mobilité des charges.

Pour résumer, la valeur du gap et la mobilité des charges sont des paramètres importants à prendre en compte pour la conception de matériaux organiques semi-conducteurs. La modification chimique permet de moduler le gap, tandis que l'amélioration de l'organisation entre les macromolécules, comme un meilleur empilement des chaînes de polymères, permet d'augmenter le déplacement interchaîne.

3. Paramètres physiques et rendement de conversion

Plusieurs données physiques sont mesurées et calculées afin d'évaluer l'efficacité d'une cellule photovoltaïque. La plus importante est la figure de mérite décrivant les performances et le rendement de conversion en puissance $\boldsymbol{\eta}$ (ou PCE pour *power conversion efficiency*) donnée par la formule suivante :

$$\boldsymbol{\eta} = \frac{puissance \max délivrée\ par la\ cellule}{puissance\ lumineuse\ incidente} = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF\ I_{sc} V_{oc}}{P_{in}}$$

Ou V_{oc} représente la tension de circuit ouvert.
I_{sc}, le courant de court-circuit (courant électrique aux bornes de sortie de la cellule photovoltaïque à une température et à une radiation particulière).
Et FF le facteur de forme, défini par le rapport entre la puissance maximale et le produit de V_{oc} x I_{sc} :

$$FF = \frac{Pmax}{isc\ Voc} = \frac{Vmax\ Imax}{Isc\ Voc}$$

La **Figure 6** représente le tracé du courant en fonction de la tension sous et sans irradiation, ainsi que les paramètres définis précédemment. Le rectangle orange représente la zone de puissance maximale. Le photocourant sur le schéma est le courant électrique traversant la cellule résultant de l'exposition à la lumière.

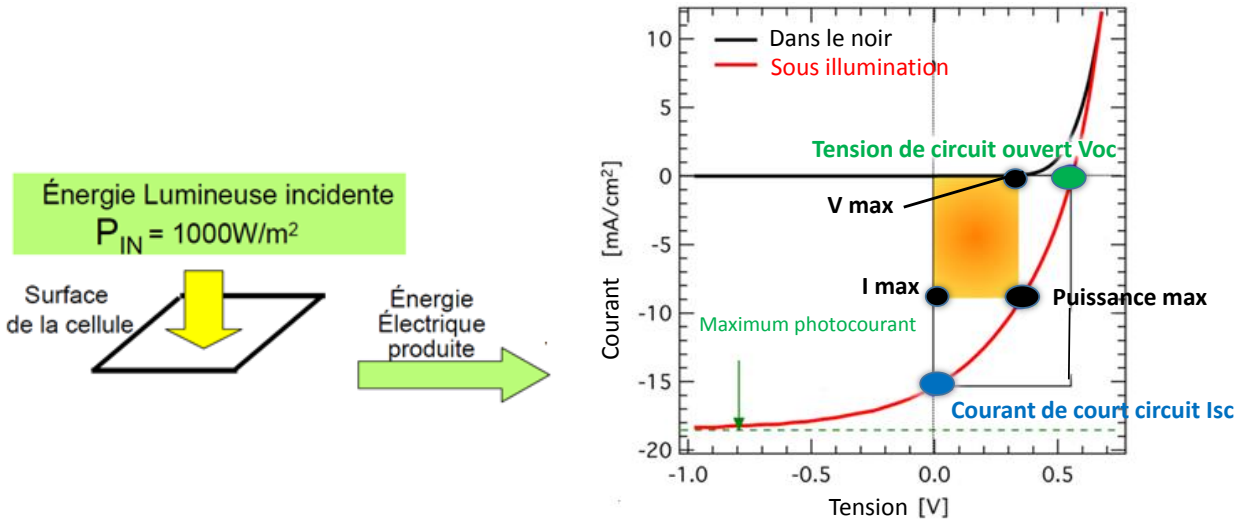


Figure 6 : Caractéristique courant/tension des cellules solaires[6].

4. Principe et fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

De manière générale, une cellule photovoltaïque organique (ou OPV) comporte différentes couches[5] (**Figure 7**).

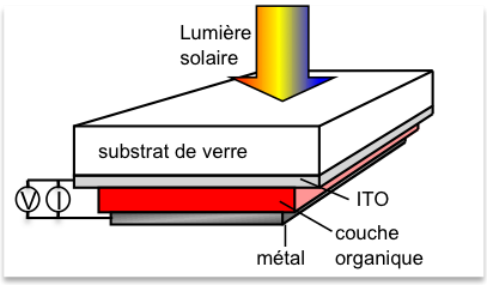


Figure 7 : Schéma des différentes couches composant une OPV [5].

Le premier est un substrat rigide, le plus souvent en verre par lequel pénètre la lumière. On trouve ensuite une anode transparente utilisant l'oxyde d'indium-étain (ou ITO pour *indium tin oxide*), utilisé pour sa conductivité électrique et sa transparence optique. Il est composé de 90 % d'oxyde d'indium (In_2O_3) et 10 % d'oxyde d'étain (SnO_2).
Celle-ci est suivie ensuite d'une couche active comportant le(s) matériau(x) organique(s) et pour finir d'une électrode métallique, le plus souvent en aluminium.
Le fonctionnement général et simplifié d'une OPV est le suivant. Après exposition à la lumière du soleil, un photon va arracher un électron à la couche active, créant un exciton. Ce dernier va migrer jusqu'à l'interface donneur-accepteur. Ensuite, il se dissocie en un « trou » qui migre dans le donneur jusqu'à l'anode et l'électron est conduit dans l'accepteur jusqu'à la cathode. Le phénomène à éviter dans ce cas est la recombinaison des paires électron-trou, qui dissiperait l'énergie apportée par le photon (**Figure 8**)[6].

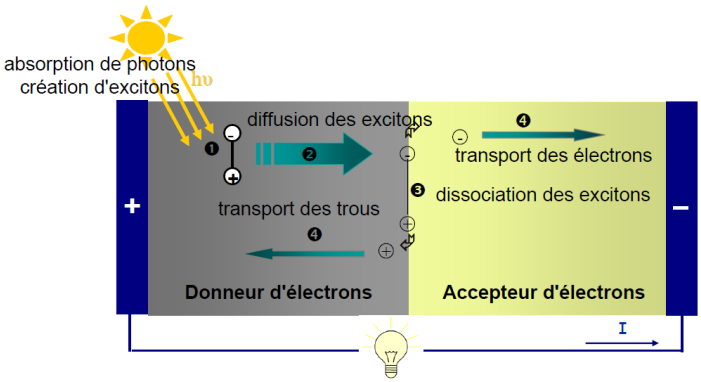


Figure 8 : Fonctionnement d'une OPV[6].

[5] *Revue des Energies Renouvelables Vol. 12 N°1 (2009) 77 – 86*
[6] *Cellules PV – Cours communs Ecoles doctorales SPI / SC – L. Vignau*

On peut diviser ce processus en quatre étapes distinctes (**Figure 8**) :

- L'absorption de la lumière et la création des excitons (formation de paires électrons/trous).
- La diffusion des excitons
- La dissociation des excitons à l'interface donneur-accepteur
- Le transport des porteurs de charges : les trous sont transportés vers l'anode et les électrons vers la cathode.

La collection des charges aux électrodes permet de créer une différence de potentiel.
La nature de l'exciton ainsi que sa durée de vie sont importantes afin de favoriser sa dissociation et défavoriser les recombinaisons.

5. Fabrication de la couche active

Pour la suite, nous nous intéresserons à la composition de la couche active. Il en existe deux types:

- Composé d'un matériau semi-conducteur de type N (donneur d'électrons) ou de type P (accepteur d'électrons), on aura alors une OPV de type monocouche.
- Ou en utilisant deux semi-conducteurs différents (P et N), on aura ici une OPV de type bicouche.

a. Structure monocouche

La couche active est constituée d'un seul type de polymère semi-conducteur. La dissociation des excitons générés se fait à l'interface du semi-conducteur avec l'électrode métallique, la structure formée est de type Schottky[4, 7] (**Figure 9**). Les propriétés photovoltaïques dépendent surtout de la nature des électrodes.

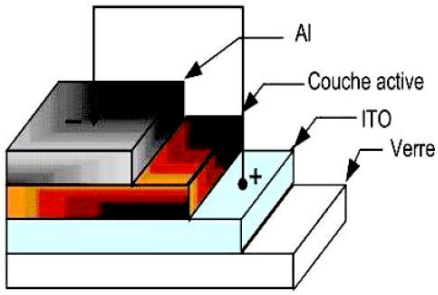


Figure 9 : Schéma d'une OPV homojonction[5].

[7] Wôhrle.D; Meissner.D; ***Adv. Mater, 1991,*** 3, 129.

Dans ce type de structure, le fait d'avoir la migration des excitons au sein d'un même polymère implique une faible séparation et une forte recombinaison des charges. De plus, il est difficile d'absorber une large gamme du spectre visible en utilisant un seul composé.
La cellule a été par la suite améliorée en utilisant une couche active de type hétérojonction (bicouche).

b. *Structure bicouche*

La couche active est constituée de deux semi-conducteurs, un de type donneur, N et un de type accepteur, P. dans ce cas, la dissociation des excitons se fait à l'interface des deux polymères, ce qui entraine une dissociation des charges plus efficace que dans le cas des structures monocouches (**Figure 10**).

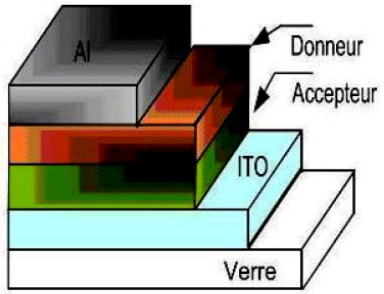


Figure 10 : Schéma d'une OPV hétérojonction ou bicouche[5].

Ici, les deux couches sont superposées l'une sur l'autre. Le matériau de type N est en contact avec l'ITO (anode) et celui de type P est en contact avec l'électrode métallique (cathode).
La dissociation de l'exciton se fait à l'hétérojonction entre les deux semi-conducteurs. La présence à la fois d'un composé de type N et P permet de mieux stabiliser et transporter les trous et les électrons.

Le premier dispositif a été mis au point par C.W. Tang en 1986[8], qui utilise ici la phthalocyanine de cuivre (CuPc) comme couche de type P et un dérivé du pérylène tétracarboxylique (PV) comme couche de type N (**Figure 11**). Le système utilisé ici est la superposition des couches ITO/CuPc/PV/Ag, avec un rendement de conversion égal à 1 %.

[8] Tang. C. W. *Appl.Phys. Lett*, **1986***, 48*, 183.

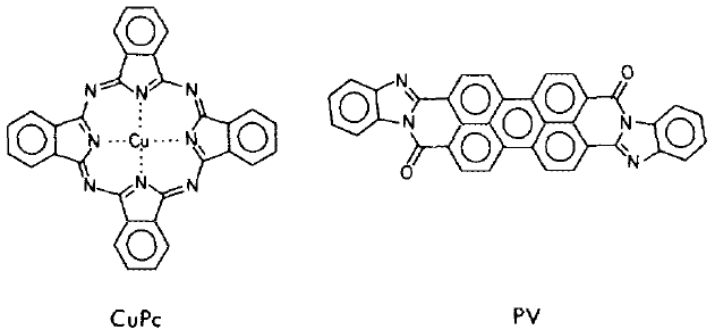


Figure 11 : Structure de CuPc et PV[8].

Les spectres d'absorption UV-visible des films composés du CuPc et du PV mettent en évidence l'avantage d'associer deux composés de natures différentes. En effet, la combinaison des deux molécules permet d'absorber une plus large gamme du spectre visible, avec une absorption maximale de 615 nm pour CuPc et 540 nm pour PV.

Toutefois, la séparation des charges ayant lieu uniquement à l'interface donneur/accepteur (D/A), certains excitons créés loin de la jonction D/A vont avoir tendance à se recombiner plutôt que de se séparer.
Une version améliorée de ce système a été mise au point pour la première fois lors des travaux de Yu et al[9] en 1995 et largement étudiée par la suite. Elle consiste à développer un réseau interpénétré des deux matériaux, en utilisant une couche mélangeant le composé donneur et accepteur, appelée hétérojonction en volume (ou BHJ pour *bulk heterojunction*). Une plus grande interface D/A va aussi être créée (**Figure 12**).

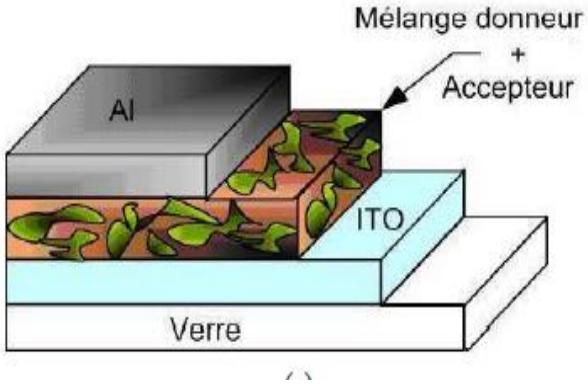


Figure 12 : Schéma d'une structure de type hétérojonction en volume[5].

L'utilisation d'un polymère conjugué de type MEH-PPV (poly (2-méthoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy) -1,4-phénylène vinylène) comme transporteur de trous (type P) mélangé à un dérivé du fullerène C_{60} (type N), a permis l'élaboration des premières BHJ (**Figure 13**)[10].

[9] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science,* **1995**, *270*, 1789.
[10] G.Yu, J.Gao, J.C.Hummelen, F.Wudi, A.J.Heeger, *Sciene*, **1995**, *270*, 1789.

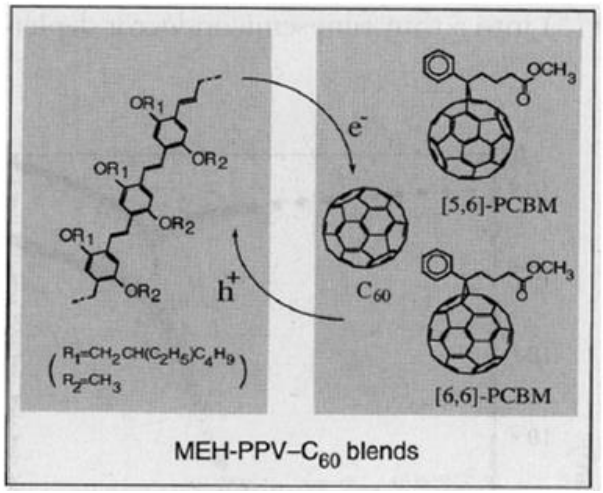


Figure 13 : Structures de MEH-PPV et C60[10].

Dans ce système, la dissociation des excitons est améliorée, indépendamment de l'endroit où ils seront générés, par la proximité des phases N et P. Les inconvénients de ce système sont la difficulté à contrôler la morphologie de la couche, ainsi que l'épaisseur du film formé, ce qui influe sur la collection des charges et l'efficacité de la conversion d'énergie. En effet, il est difficile de contrôler la régularité des domaines P/N lors du mélange des deux composés. La formation des films est donc peu reproductible.
Les conditions pour la fabrication des films ainsi que le ratio D/A dans le mélange sont donc des paramètres importants à prendre en compte sur les performances finales de la cellule.

6. Mécanisme de la dissociation des excitons au sein d'une hétérojonction en volume.

En considérant la structure d'une cellule BHJ, le diagramme d'énergie représentant la migration des excitons devient beaucoup plus complexe. La compréhension des interactions entre les niveaux HOMO et LUMO du couple D/A ainsi que les recombinaisons multiples des charges ont été étudiées afin de pouvoir décrire en détail ce phénomène[11, 12] (**Figure 14**).
Comme vu précédemment, lorsqu'un rayon lumineux est absorbé par la couche active, un électron provenant du niveau HOMO du composé donneur va pouvoir passer vers la LUMO de ce dernier et former un exciton (**étape 1**)[13].
Afin de générer des charges positives et négatives, les excitons formés doivent migrer vers l'interface D/A où ils vont pouvoir être dissociés (**étape 2**). Cette interface provient de la recombinaison des orbitales HOMO et LUMO du donneur et de l'accepteur, créant une zone de transfert de charge (**CT**).

---

[11] C.L. Chochos, S.A. Choulis, *Progress in Polymer Science,* **2011,** *36*, 1326.
[12] C.Deibel et al, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4097
[13] Brédas et al*, ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, **2009**, *42*, 1691.

Le facteur déterminant l'efficacité de la dissociation est la différence d'énergie entre la LUMO du donneur et de l'accepteur. Si la différence d'énergie est supérieure à 0,3 eV, la dissociation se produit.

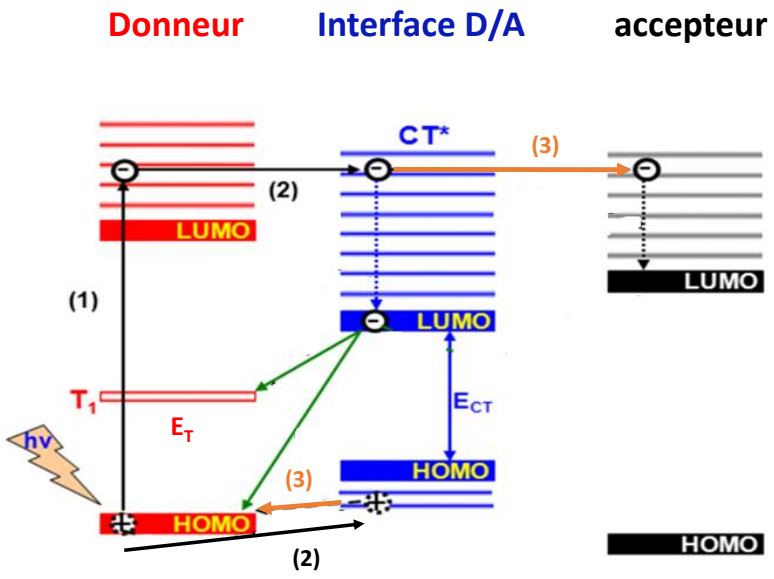


Figure 14 : Dissociation des charges à l'interface D/A d'une cellule solaire BHJ[11].

Suite à la formation de l'état **CT**, deux mécanismes peuvent se produire :

- La séparation des charges, si l'énergie de dissociation est supérieure à celle de la force coulombienne (permettant de lier les charges au sein de l'exciton). Le mécanisme de dissociation a lieu, les deux charges opposées de l'exciton pourront être séparées et s'orienter vers les électrodes. L'électron séparé va alors être accueilli par la LUMO de l'accepteur, le trou par l'HOMO du donneur (**étape 3**).
- La recombinaison des charges vers l'état fondamental s'il y a lieu, peut se faire de deux manières différentes (**flèches vertes**). Soit vers un état triplet $\mathbf{T_1}$ du composé donneur, si l'énergie $\mathbf{E_T}$ est plus faible que l'énergie $\mathbf{E_{CT}}$. Soit par le retour à l'état fondamental des charges.

Pour conclure cette partie, plusieurs paramètres physico-chimiques sont importants pour pouvoir augmenter le rendement de conversion d'une OPV :

- Une absorption maximale du spectre de la lumière du soleil permet de convertir le maximum d'énergie solaire en électricité.
- L'utilisation des composés organiques du type P et N pour faciliter la collection des charges (électrons et trous) par les électrodes.
- Le contrôle des niveaux d'énergie HOMO et LUMO des composés D/A afin de favoriser la dissociation et le transport des charges.

- La morphologie de la couche organique (et donc la disposition des deux composés entre eux).
- Enfin la structure chimique des composés organiques utilisés, afin de pouvoir moduler le caractère donneur ou accepteur de la molécule avec diverses fonctionnalisations.

Toutes ces caractéristiques ont été largement étudiées depuis la création des cellules organiques, notamment par l'utilisation des polymères conjugués, dont le développement est en pleine croissance.

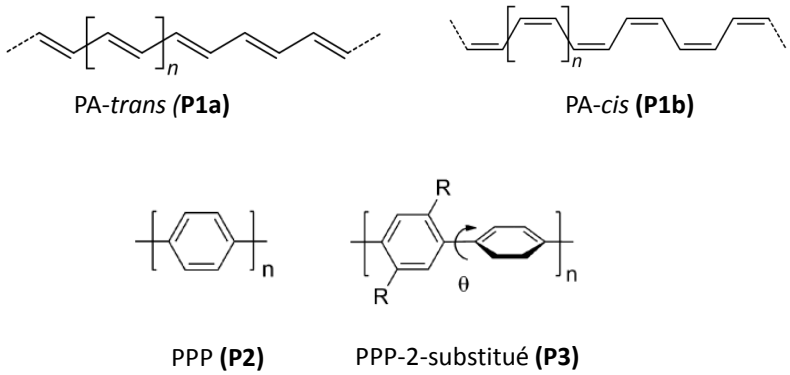
II. Développement des polymères conjugués à faible gap électronique

Les premières études du caractère semi-conducteur d'un système polyconjugué datent de 1958, avec la synthèse du polyacétylène PA (**P1a**, **Figure 15**) par le groupe de Giulio Natta[14]. Pour plus de clarté, l'ensemble des polymères présentés dans ce chapitre ont été numérotés. Par la suite, le groupe d'Heidi Shirakawa[15], dans les années 70, a largement étudié la polymérisation ainsi que la conformation du polymère en réalisant des films pour des études spectroscopiques. Ils ont pu alors différencier la formation d'un polymère de configuration cis ou trans[16].

C'est au début des années 80 que les recherches se sont tournées vers l'utilisation des composés aromatiques, afin de pallier l'instabilité du **PA**.

Un des premiers et aussi le plus étudié est le polyparaphénylène[17] (**PPP**) composé d'unités benzène. Celui-ci possède une meilleure stabilité thermique avec un gap de 3,5 eV ce qui en fait un composant pour la réalisation de LEDs bleues (diode électroluminescente ou *light-emitting diode*)[18]. Cependant, sa faible solubilité et la difficulté à le mettre en forme limite sa reproductibilité. L'introduction de substituants alkyle[19] (**PPP-2**) permet d'augmenter la solubilité mais entraîne aussi une rotation plus importante entre les unités, ce qui interrompt la conjugaison.

[14] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti Accad. naz. Lincei, Cl. Sci. Fis.Mat. Nat. r.* 25, 3 0958.
[15] H. Shirakawa, S. *Ikeda, Polym. Z*, **1971**, *2*, 231.
[16] A.M.Saxman, R. LIEPINS AND M. ALDISSI*Prog. Polym.Sci,* **1985***, 11*, 57.
[17] Akiyama M, Iwakura Y, Shiraishi S, Imai YJ. *J Polym Sci Part B Polym Lett***, 1966**, *4*, 305.
[18] Grem G, Leditzky G, Ullrich B, Leising G, *Adv Mater*, **1992**;*4*, 36.
[19] Vahlenkamp T, Wegner G. *Macromol Chem Phys* **1994**, *195*, 1933.



PA-*trans (***P1a)** PA-*cis* **(P1b)**

PPP **(P2)** PPP-2-substitué **(P3)**

Figure 15 : Structures des premiers polymères conjugués[14,15,17,18].

Ces premiers exemples mettent en évidence l'influence du choix de la structure chimique du polymère conjugué sur ses propriétés opto-électronqiues. Par la suite, plusieurs modifications structurales ont été développées afin de diminuer la valeur du gap électronique. Dans cette partie, le lien entre la conjugaison du polymère et le gap sera présenté. Nous détaillerons ensuite l'impact de plusieurs facteurs structuraux sur la valeur du gap, comme l'aromaticité, la planéité et la création de complexe à transfert de charge en les illustrant par des exemples issus de la littérature.

1. Modification de la valeur du gap électronique

Dans un polymère conjugué, la conjugaison permet la délocalisation des électrons π le long du composé, ce qui conduit à une polarisabilité importante. Au niveau de la structure électronique, la différence énergétique entre les bandes de valence et de conduction diminue avec l'augmentation de la conjugaison (**Figure 16**). Cet écart énergétique E_g entre ces deux niveaux est le gap électronique. Cette énergie correspond à la première transition optique et permet d'observer un décalage vers l'infra-rouge (en spectroscopie UV-visible) à mesure que la conjugaison augmente. On atteint ce que l'on appelle la longueur de conjugaison (LC) lorsque l'absorption maximale (λ_{max}) du composé n'évolue plus au bout d'une certaine longueur de chaîne et donc une valeur critique du gap [11]. Au niveau orbitalaire, les orbitales moléculaires π et π* deviennent très proches en énergie au point de devenir indiscernables et constituent une bande d'énergie. On parle alors de bande de valence (BV), rassemblant les orbitales HOMO, et de bande de conduction (BC), rassemblant les orbitales LUMO (voir partie I-2, pour l'explication de la théorie des bandes et des semi-conducteurs).

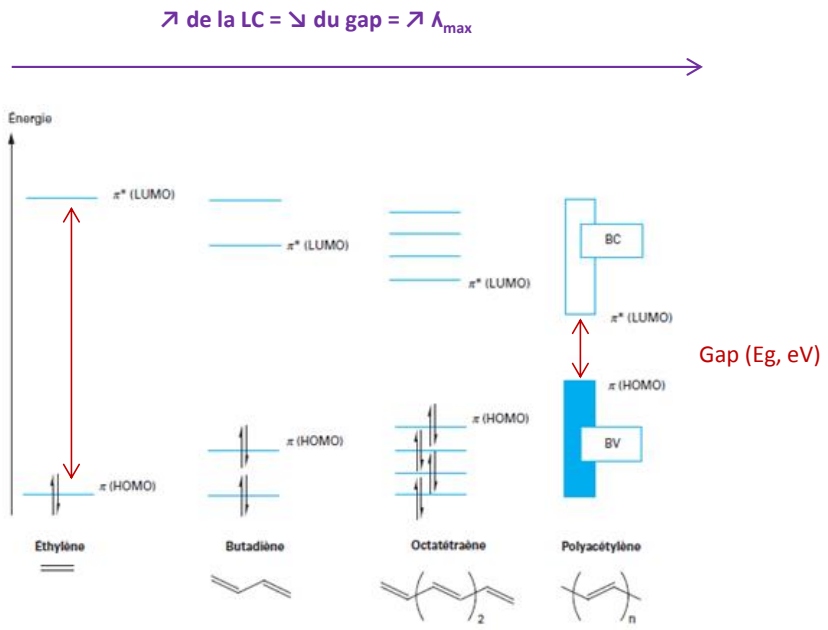


Figure 16 : Effet de la longueur de conjugaison sur les niveaux d'énergies des BC et BV et la valeur du gap[4].

Pour résumer, l'augmentation de la longueur de conjugaison (LC) permet de diminuer la valeur du gap (E_g). Ce phénomène peut être observé indirectement en mesurant le déplacement de $ʎ_{max}$ vers l'infra-rouge lors de la diminution du gap sur un spectre d'absorption UV-visible.
La conjugaison au sein du polymère va dépendre de plusieurs paramètres structuraux : la stabilisation des formes de résonance, le choix et la nature des groupements aromatiques, la planéité de la molécule (les rotations entraînent la rupture de la conjugaison) et la création de complexes à transfert de charge.

2. Utilisation de la forme quinoïde

Le contrôle et la stabilisation des formes de résonance est un des premiers paramètres à prendre en compte pour favoriser la diminution du gap. Deux structures de résonance sont observables, la forme aromatique et la forme quinoïde (obtenue par la délocalisation des électrons π). La forme quinoïde est généralement moins stable énergétiquement, en raison de la rupture de l'aromaticité, mais permet de favoriser la diminution du gap[20]. La **Figure 17**[21] présente plusieurs formes aromatiques et quinoïdes de dérivés du benzène et du thiophène, avec la valeur du gap et la proportion entre les deux formes (sphères bleues et rouges).

[20] J. L. Bredas, J. Chem. Phys., **1985,** *42,* 3808
[21] Y.J Cheng, S.H Yang, C.H Hsu, *Chem. Rev.* **2009,** *109,* 5868

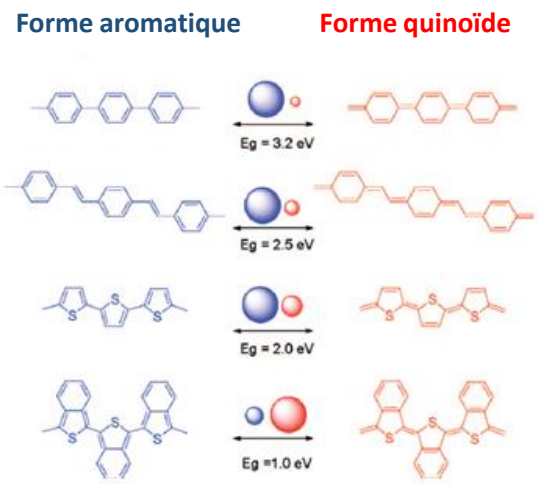


Figure 17 : Formes aromatique et quinoide de différents poly-aromatiques[21].

Une réduction de l'aromaticité va permettre d'augmenter le passage vers la forme quinoïde à travers la délocalisation des électrons π.
L'énergie de résonance du benzène est plus élevée que celle du thiophène (1,56 eV contre 1,26 eV), la forme aromatique sera beaucoup plus stable, la valeur du gap sera plus élevée (3,2 eV) avec le polyphénylène. L'ajout d'une double liaison entre les unités va atténuer l'aromaticité des benzènes permettant de passer à un gap de 2,5 eV. La stratégie la plus efficace est de remplacer l'unité benzène par un hétérocycle, ces derniers étant moins aromatiques (**Tableau 1**). L'énergie de résonance diminue du thiophène au furane lorsque l'électronégativité de l'hétéroatome augmente.

	Énergie de résonance (aromaticité)	
composé	**KJ/mol**	**eV**
Benzène	**138-151**	**1.43-1.56**
Thiophène	**121**	**1.25**
Pyrrole	**89-92**	**0.92-0.95**
Furane	**67**	**0.69**

Tableau 1 : Energie de résonance des hétérocycles aromatiques et du benzène.

Enfin, le passage à une forme quinoïde plus stable que la forme aromatique peut être obtenu, par exemple, en utilisant le bicycle benzène-thiophène dérivé du polythiophène appelé PITN. Ce dernier possède un gap de 1,0 eV. Dans ce cas, la formation de la forme quinoïde sera favorisée.

Le choix du composé aromatique pour construire le monomère et le polymère conjugué est important afin de stabiliser au mieux la forme quinoïde et avoir un meilleur déplacement des charges le long de la chaine. Enfin le compromis entre réactivité et aromaticité doit être évalué selon le type de réaction choisi pour synthétiser le polymère final, tout en gardant les propriétés physico-chimiques attendues.

Dans la littérature, l'introduction d'une double liaison entre les unités benzéniques permet d'améliorer la conjugaison. Ceci a été vérifié avec la synthèse du **PPV**[22, 23] et plus récemment avec son analogue substitué **MEH-PPV**[24] largement étudié grâce à sa facilité de mise en forme (**Figure 18**).

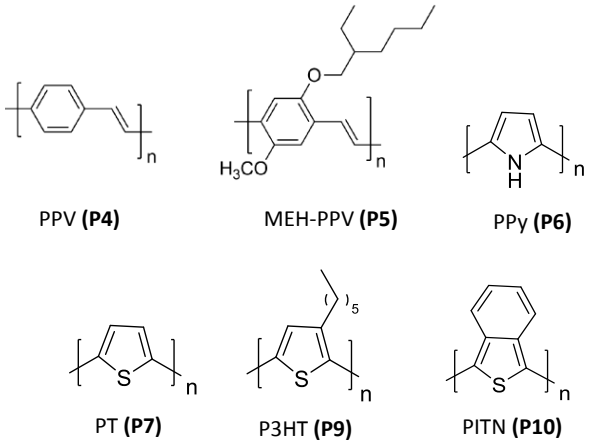


Figure 18 : Structure des principaux polymères conjugués de base[22,24,25,26,27,28].

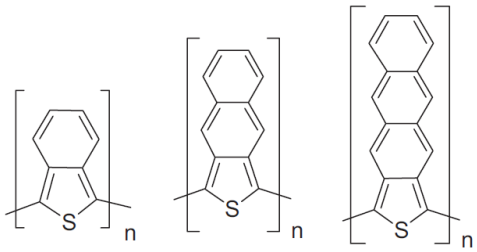
Par la suite, les recherches ont évolué vers l'utilisation des hétérocycles avec le polypyrrole **PPy** et le polythiophène **PT**, possédant un gap de 3,2 eV et 2,0 eV respectivement[25,26]. Le **PT** étant plus stable dans sa forme neutre, plusieurs modifications dans sa structure ont été apportées afin de continuer à diminuer son gap tout en gardant la solubilité. Différents groupements de types alkyle, alkoxy, acide ou ester ont été introduits en position 3 ou 4 du cycle, mais celui qui reste le plus étudié est le **P3HT** (poly (3-hexylthiophène)) portant un groupement hexyle. L'ajout de la chaîne alkyle va permettre d'augmenter la solubilité mais également l'organisation des macromolécules en solution et à l'état solide. L'inconvénient majeur est le contrôle de la régiorégularité du polymère formé. Il est possible d'obtenir un enchaînement irrégulier des chaînes alkyles, entraînant une gêne stérique pouvant briser la conjugaison. Dans sa forme la plus régulière on mesure un gap de l'ordre de 1,9 eV.

---

[22] McDonald, R. N. and Campbell, T. W. J. *Amer. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4669.
[23] Wnek, G.E.; Chien, J.C.W.; Karasz, F.E.; Lillja, C.P. *Polymer* **1979**, *20*, 1441.
[24] Sariciftci NS, Smilowitz L, Heeger AJ, Wudl F. *Science*, **1992**, *258*, 1474.
[25] U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, R.A. Poirier, *Synthetic Metals,* **1998**, *96*, 177.
[26] E. Bundgaard, F.C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells,* **2007,** *91*, 954.

Il a été utilisé en tant que donneur pour la réalisation d'hétérojonctions par le groupe de Reyes-Reyes[27] et a permis d'atteindre une conversion de 5,2 % pour un système P3HT/PCBM.

Une diminution du gap significative a été obtenue avec la synthèse du **PITN** (Isothianaphthène, **Figure 18**), dont les formes de résonance permettent de favoriser la forme quinoïde avec un gap de 1,0 eV. Cependant, l'ajout d'unités benzène supplémentaires (entre 4,2 et 5,8 eV pour **11b,** et entre 2,4 et 3,6 eV pour **11c, Figure 19**) ne permet pas de diminuer le gap mais va au contraire l'augmenter en raison d'une délocalisation des électrons plus importante, défavorisant ainsi la forme quinoïde[28]. Malgré l'ajout de différents groupements de type alkyle en position benzénique, afin de favoriser sa mise en forme[29], le **PITN** n'a pas été autant étudié que le **P3HT** pour la fabrication de jonctions, malgré son très faible gap.



P 11a **P 11b** **P 11c**

Figure 19 : Structure du PITN (P11a), du poly (naphthothiophene) (P11b) et du poly (anthracenothiophene) (P11c)[28].

Au vu des exemples présentés, il est difficile de trouver un compromis entre la stabilité de la forme quinoïde et l'obtention d'un composé soluble afin de faciliter la formation de films minces. D'autres paramètres structuraux ont alors été variés afin de continuer à diminuer la valeur du gap électronique.

3. Planéité de la structure chimique

Comme énoncé précédemment, l'addition de groupements sur les positions aromatiques permet d'augmenter la solubilité et modifie les interactions intermoléculaires entre les macromolécules. Cependant, ils peuvent également induire une rotation de la liaison entre deux cycles aromatiques, en raison de l'encombrement stérique, provoquant une rupture de la conjugaison et une augmentation du gap, comme illustré par la **Figure 20**[8].

[27] M. Reyes-Reyes et al, *Org. Lett*, **2005**, *7*, 5749.
[28] P. Otto, J. Ladik, *Synth. Metal*, **1990,** *36*, 327.
[29] H. Meng, F. Wudl, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1810.

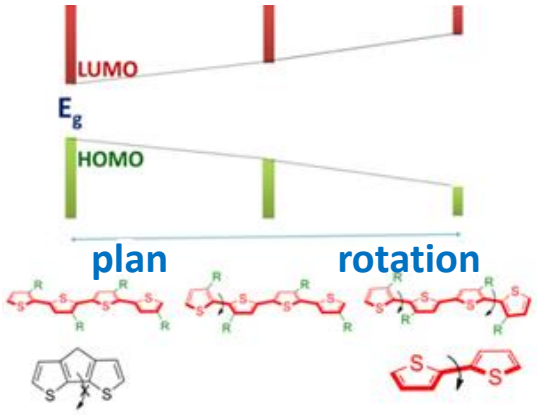
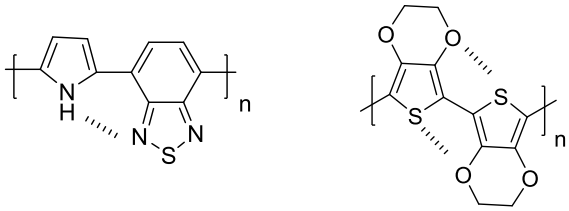


Figure 20 : Impact de la rotation des cycles sur les niveaux d'énergies HOMO/LUMO[8].

Il est nécessaire de pouvoir contrôler la régiorégularité du polymère afin d'obtenir une structure plane. D'autres voies plus simples ont été développées afin de contourner ce problème et consistent à rigidifier la structure du monomère utilisé. La première stratégie est l'utilisation de dérivés de types bicycle ou tricycle. La deuxième est l'exploitation des interactions intramoléculaires, supramoléculaires ou orbitalaires entre deux hétéroatomes choisis, qui peuvent permettre de forcer les cycles à rester dans le plan (**Figure 21**).



1,1 eV

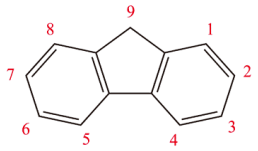
Liaison hydrogéne intramoléculaire

1,5 eV

Interaction orbitalaire

Figure 21 : Interactions faibles utilisées pour améliorer la planéité de la structure.

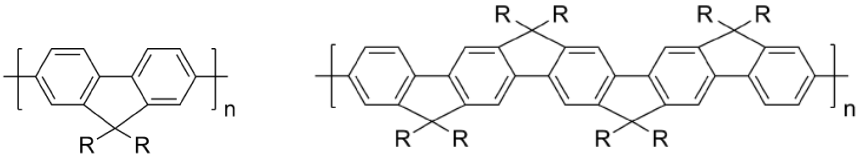
Comme précédemment évoqué, les dérivés simples de types polyphénylène et polyhétérocycle ont l'inconvénient d'être peu solubles. De plus, leurs analogues substitués possèdent des propriétés électroniques moins bonnes, en raison de la rupture de la conjugaison. Pour y remédier, la synthèse de composés polycycliques de type fluorène a été énormément développée. En effet, cette plateforme (**Figure 22**) permet de placer des substituants de types alkyle ou alkoxy pour améliorer la solubilité en position 9 sans modifier la conjugaison et ainsi la valeur du gap.



Fluoréne

Figure 22 : Squelette de base du fluorène.

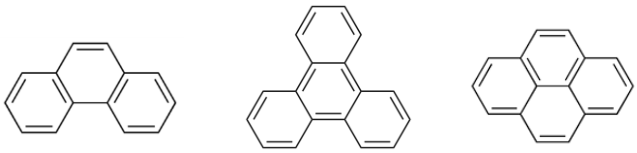
Les polymères dérivés du polyfluorène **P12** (PFs, **Figure 23**) sont les plus étudiés pour la fabrication de matériaux optoélectroniques. La synthèse et la fonctionnalisation simple des monomères donnent accès à une large variété de polymères conjugués[30].
La variation de la taille du polycycle, en rigidifiant l'unité phényle de chaque côté, permet de limiter encore plus les rotations entre cycles, diminuant le gap électronique. On va pouvoir observer un fort déplacement bathochrome en spectroscopie d'absorption UV-visible entre les polymères **12** et **13**, passant de 430 nm à 445 nm respectivement pour l'absorption maximale[31].



P12 (PFs) **P13**

Figure 23 : Polymères dérivés du polyfluorène[31].

L'utilisation des composés polycycliques aromatiques (ou PAHs pour *polycyclic aromatic hydrocarbons*) est un autre moyen de rigidifier la structure. Cette famille de molécules comporte un large choix de composés, comme le phénanthrène, le triphénylène ou encore le pyrène pour les plus connus, avec des positions benzéniques qui peuvent être facilement fonctionnalisées (**Figure 24**).



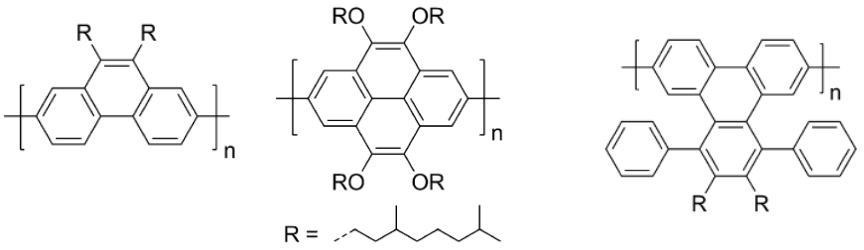
Phénanthrène **triphénylène** **Pyrène**

Figure 24 : PAHs les plus courants.

Les polymères associés présentent un effet d'agrégation élevé entre les chaînes, causé par les interactions π entre les unités aromatiques, diminuant la solubilité. Certaines modifications chimiques sur ces corps aromatiques peuvent être alors apportées, comme l'ajout de groupements alkyles sur le phénanthrène, (**P14**) et le pyrène (**P15**), ou par l'addition de

[30] X. Guo et al, *Progress in Polymer Science,* **2013***, 38,*1832.
[31] Grimsdale AC, Müllen K, *Macromol Rapid Commun*, **2007**, *28*, 1676.

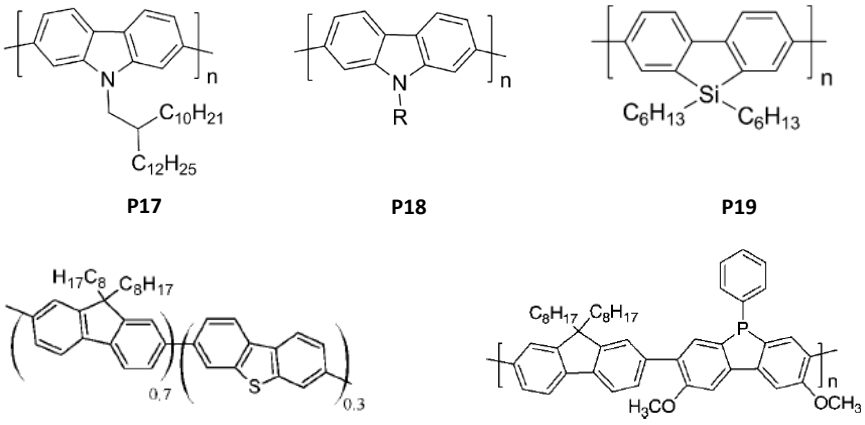
groupement de type phényle sur le triphénylène (**P16**, **Figure 25**). Des dérivés de ce polymère ont également été réalisés en modifiant le substituant R par différents cycles aromatiques afin d'étudier l'influence sur les propriétés optiques[32,33].



P14 **P15** **P16**

Figure 25 : polymères conjugués à base d'unité de type PAHs[30].

En se basant sur la structure du fluorène, l'introduction d'hétéroatomes en position 9 (voir **Figure 22**) a été explorée, en utilisant l'azote, le silicium, le soufre ou encore le phosphore. Ces derniers permettent de changer le comportement chimique et électronique du polymère.
L'introduction d'un atome d'azote donne des dérivés de type carbazole[34] (polymère **P17** et **P18**, **Figure 26**) et apporte au composé un caractère aromatique entier (grâce au doublet de l'azote). De plus, sa présence permet de fonctionnaliser facilement la molécule en introduisant par exemple des chaines alkyles pour augmenter la solubilité (**P17**).



P17 **P18** **P19**

P20 **P21**

Figure 26 : Polymères du fluorène avec différents hétéroatomes[30,35,36,37].

[32] Saleh M, Baumgarten M, Mavrinskiy A, Schafer T, Müllen K, *Macromolecules,* **2010**, *43*, 137.
[33] Saleh M, Park YS, Baumgarten M, Kim JJ, Müllen K, *Macromol Rapid Commun,* **2009**, *30*, 1279.
[34] Morin. J. F, Leclerc. M, Adès. D, Siove. A, *Macromol. Rapid. Commun,* **2005**, *26*, 761.

L'introduction d'un atome de silicium, bien que possédant des propriétés similaires au carbone, a été réalisée. Elle permet notamment d'éviter la réaction parasite d'oxydation du carbone en position 9, formant une cétone, ce qui confère aux dérivés de type benzosylole[35] (**P19**) une meilleure stabilité. Malgré un gap élevé autour de 4,0 eV, ces derniers trouvent leurs applications pour la fabrication de LEDs bleues.
L'utilisation du soufre permet aussi d'améliorer certaines propriétés, en diminuant le niveau d'énergie de la LUMO[36] (**P20**). Pour ce qui est du phosphore, très peu de travaux ont étudié les polymères de type phosphafluorène[37] (**P21**). Cependant, comme pour l'analogue soufré, il a été observé que l'oxydation de l'hétéroatome permet une diminution du gap et un déplacement de la longueur d'onde maximale d'absorption vers l'infra-rouge.
De manière générale, l'introduction d'un hétéroatome au sein d'une structure conjuguée permet d'améliorer la conjugaison par la délocalisation des doublets non liants et de modifier les propriétés électroniques. De plus, une fonctionnalisation plus variée peut être effectuée par mono ou di-substitution de groupements divers sur l'hétéroatome.

Le dernier point abordé pour cette partie est la stabilisation de la conjugaison pour des polymères dérivés du polythiophène en combinant planéité et forme quinoïde (**Figure 27**). Relier plusieurs unités thiophène par des ponts méthylène est une des stratégies donnant de bons résultats et permet de limiter les rotations de liaisons, comme le montre la structure du composé **P22**, possédant un gap de 1,1 eV[38].
Une autre modification possible est la fusion de cycles en position 3 et 4 du thiophène avec le poly-(thiéno [3,4-*b*]-thiophène) **P23[39].** Ce dernier possède un faible gap de 1,2 eV, grâce à une forme quinoïde aussi favorable que la forme aromatique.

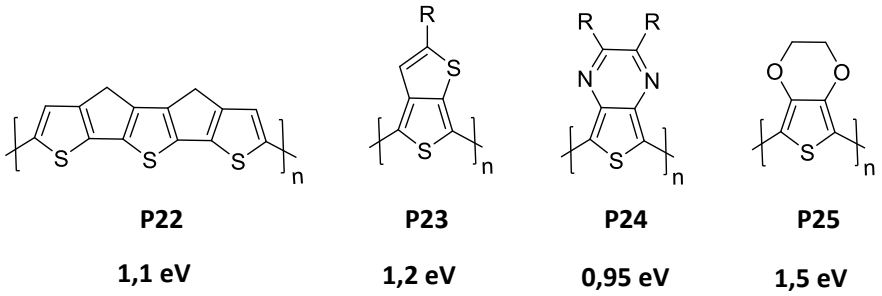


Figure 27 : Structures améliorées de dérivées du polythiophène[38,39,40,42].

Dans une approche similaire, la synthèse du polymère poly-(thiéno [3,4-*b*] pyrazine)[40] **P24** permet d'obtenir un gap remarquablement faible de 0,95 eV. La forte délocalisation des

[35] Chan. KL, Mckiernan. MJ, Towns. CR, Holmes. AB, *J. Am. Chem. Soc*, **2005**, *127*, 7662.
[36] King. S.M, Matheson. R, Dias. FB, Monkman. AP, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 8010.
[37] Chen. RF, Zhu. R, Fan. QL, Huang. W, *Org. Lett*, **2008**, *10*, 2913.
[38] Roncali. J, Thobie-Gautier. C, *Adv. Mater*, **1994**, *6*, 846.
[39] Pomerantz. M, Xiaomin. G, *Synthetic. Metals*, **1997,** *84*, 243.
[40] Pomerantz. M, Chaloner-Gill. B, Harding. L. O, Tseng. J.J, Pomerantz. W. J, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1992,** 1672.

électrons π est favorisée par l'ajout des atomes d'azote sur le cycle benzénique (comparé au PITN **P10**, **Figure 19**). Cette structure devient largement utilisée pour la synthèse de nouveaux monomères basés sur le thiéno-pyrazine. La présence des atomes d'azote permet d'éviter les répulsions stériques présentes entre les atomes d'hydrogène du cycle adjacent et ceux du cycle benzénique[41] (**Figure 28**).

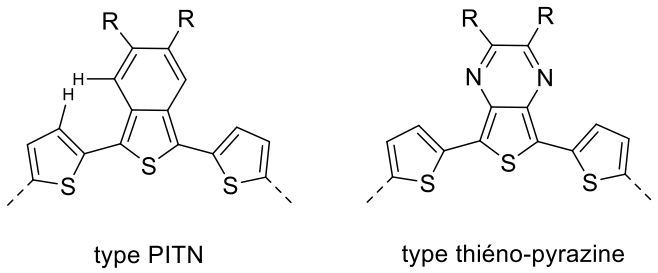


Figure 28 : Illustration de la gêne stérique avec un dérivé du PITN et utilisation du thiéno-pyrazine.

Le dernier exemple abordé pour cette partie est le poly [3, 4-(éthylènedioxy) thiophène] **P25** ou PEDOT[42]. L'ajout du groupement alkoxy permet d'éviter les gènes stériques entre les hydrogènes. L'intérêt majeur est la stabilisation de la structure grâce aux interactions orbitalaires entre les orbitales p de l'oxygène, pleines, et les orbitales d du soufre, vides, ce qui favorise la planéité de la macromolécule.

Pour résumer, l'augmentation de la planéité est un moyen efficace pour améliorer la conjugaison, avec la rigidification des cycles aromatiques entre eux, en incorporant des groupements capables de stabiliser la molécule ou en limitant notamment les gènes stériques. Cela va se traduire par une diminution du gap électronique et une amélioration de la mobilité des charges.
Les structures développées sur les hétérocycles ont été par la suite largement utilisées et mixées avec d'autres blocs organiques pour la synthèse de polymères conjugués**.**

4. Création de complexes à transfert de charge donneur-accepteur

[41] Kitamura. C, Tanaka. S, Yamashita. Y, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, **1994,** 1585.
[42] Heywang. G, Jonas. F, *Adv. Mater,* **1992,** *4,* 116.

La dernière stratégie utilisée pour diminuer la valeur du gap est la création d'un complexe à transfert de charge (CTC) au sein de la structure.
Dans un complexe à transfert de charge, une fraction de la charge électronique est transférée entre deux entités donneuses et accepteuses, créant une attraction électrostatique stabilisante. La molécule donneuse est celle qui va céder cette charge pour être reçue par la molécule accepteuse. Ce type d'interaction faible permet d'observer une transition électronique vers un état excité, se traduisant par une bande intense dans le domaine du visible en spectroscopie.
Le caractère donneur (riche en électrons) d'un groupe est défini par son potentiel d'ionisation, qui correspond à l'énergie requise pour arracher un électron de la HOMO. Pour le groupe accepteur (pauvre en électrons), sa capacité est mesurée avec l'affinité électronique, énergie libérée lors du remplissage de la LUMO.
On va obtenir (comme vu précédemment) une recombinaison entre les orbitales atomiques des blocs donneur et accepteur. Comme l'illustre la **Figure 29**, le CTC présente un gap plus faible que les unités donneur et accepteur prises séparément. La HOMO du CTC est contrôlée par la HOMO du donneur, de même pour la LUMO qui est contrôlée par celle de l'accepteur.

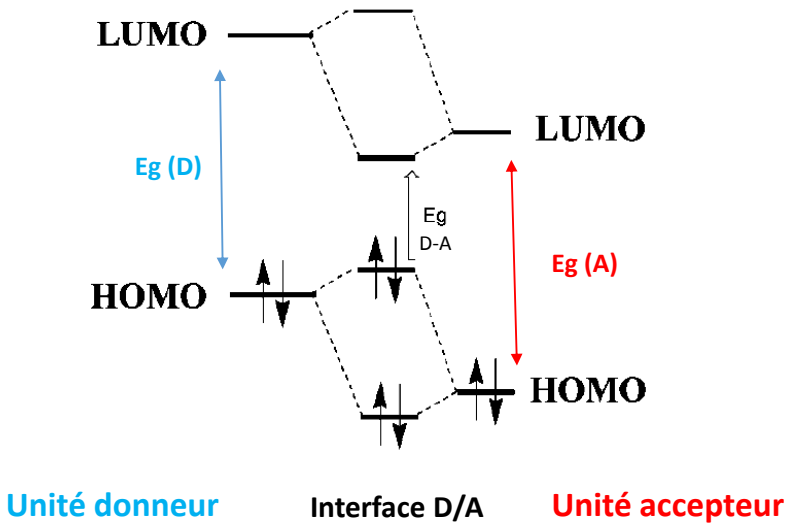


Figure 29 : Diagramme moléculaire d'un complexe à transfert de charge.

Ainsi, le choix des groupements donneurs et accepteurs est important, le but étant d'avoir le niveau d'énergie de la HOMO du donneur élevé et de baisser l'énergie de la LUMO de l'accepteur. Une grande variété de molécules donneuses et acceptrices existe, laissant un large choix de combinaisons à réaliser, afin d'obtenir un complexe à transfert de charge efficace. Beaucoup de polymères conjugués ont été synthétisés en se basant sur ce principe, les **Tableaux 2** et **3** représentent les groupes donneurs et accepteurs les plus utilisés à ce jour.

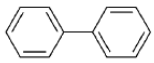
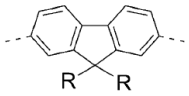
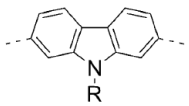
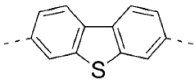
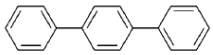
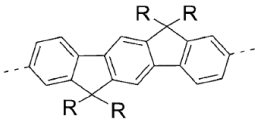
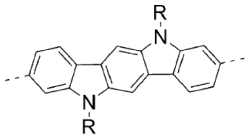
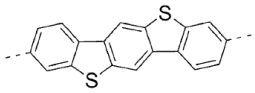
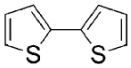
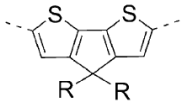
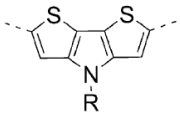
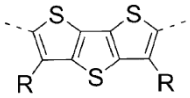
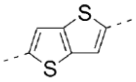
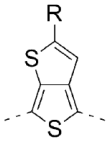
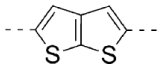
Unités de base	Atomes pontés
 biphényle	 **D1**  **D2**  **D3**
 terphényle	 **D4**  **D5**  **D6**
 bithiophène	 **D7**  **D8**  **D9**
thiénothiophène	 **D10**  **D11**  **D12**

Tableau 2 : Groupements donneurs les plus utilisés[30].

La majorité des blocs donneurs dérivent du benzène et du thiophène, avec ou sans cycles rigidifiés ou avec la présence d'hétéroatomes supplémentaires. Le niveau d'énergie de la HOMO du thiophène est supérieur à celui du benzène, les blocs **D7** à **D12** sont donc de plus forts donneurs que les blocs **D1** ou **D4** (dérivés du fluorène).
L'introduction d'un atome d'azote au sein d'un squelette ponté permet également d'augmenter le caractère donneur grâce à la présence du doublet non liant participant à l'aromaticité (cf partie 3, polymère **18**) (dérivés du carbazole **D2** ou **D5**).
Pour finir, la présence d'une symétrie au sein de la structure permet elle aussi d'augmenter le caractère donneur, comme l'illustre le composé **D6**, possédant un niveau HOMO supérieur à tous les autres blocs dérivés du benzothiophène.

Concernant les blocs accepteurs, ils possèdent généralement des groupements attracteurs de type imine ou dérivé carbonyle (**Tableau 3**). Parmi les plus efficaces on retrouve les dérivés de type thiadiazole, avec les composés **A3** à **A5** et les dérivés d'amide ou imide, tels que le DPP (diketopyrrolopyrrole, **A12**), l'isoindigo **A14** et le tétracarboxydiimine **A11**. Enfin, on peut retrouver des dérivés de type terphényle (**A6**, **A7**) ou thiazole (**A1**, **A2**), ces derniers possédent néanmoins un caractère accepteur plus faible.

Unités de base	Atomes pontés
thiazole, thiadiazole, terphényle, Groupe amide ou imide	A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14

Tableau 3 : Représentation des groupements accepteurs les plus connus et utilisés[30].

L'insertion d'un groupement accepteur va permettre dans un premier temps de diminuer le niveau de la LUMO du CTC afin d'obtenir une valeur du gap la plus faible possible. Dans un deuxième temps, la présence d'un complexe à transfert de charge au sein de la structure conjuguée va apporter des avantages supplémentaires, comme une meilleure stabilité à l'air. En effet, certains polymères dérivés d'oligothiophènes (composés uniquement de blocs donneurs) se sont avérés sensibles à l'oxygène.

Pour illustrer l'importance de l'utilisation des complexes à transfert de charge, comparons tout d'abord les composés **P26** et **P27** (**Figure 30**) qui utilisent les blocs les plus simples bithiazoles **A1** et thiazolothiazole **A2** (voir **Tableau 3**) en tant qu'accepteurs associés à des unités thiophènes[43].

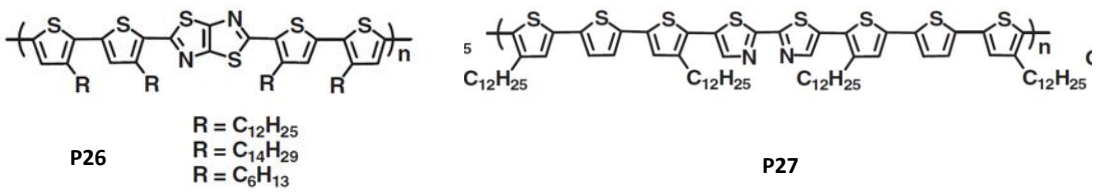
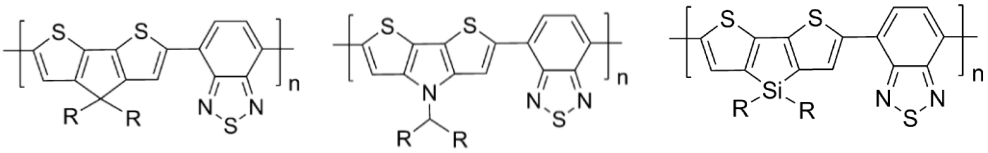


Figure 30 : Polymères conjugués utilisant le thiazole et le thiazolothiazole comme bloc accepteur[43].

[43] *Y. Lin, H. Fan, Y. Li, X. Zhan, Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3087.

Dans la structure du polymère **P26**[44] (possédant un gap de 1,8 eV), l'utilisation du bloc **A2**, avec la fusion des deux hétérocycles, permet d'améliorer la planéité de la structure par rapport au polymère **P27**[45] (gap de 1,9 eV). D'autres observations intéressantes ont été faites en changeant la nature de la chaine alkyle R pour **P26**. En effet, ces dernières permettent de créer des interactions faibles entre les chaînes entrainant une meilleure mobilité des charges[46]. L'utilisation de chaînes linéaires et non pas ramifiées (beaucoup plus encombrées) permet d'apporter une meilleure organisation inter-chaîne au sein de la structure. Cette capacité à ordonner et structurer les macromolécules entre elles sera abordée en détail par la suite.

Le benzothiadiazole (BT, **A3**) fait partie des blocs accepteurs les plus utilisés dans la synthèse de complexes à transfert de charge macromoléculaires. L'association avec **D7** permet d'obtenir une structure conjuguée rigide et plane (**Figure 31**, **P28**). La position 4 du cyclopentadithiophène (CPDT) peut-être fonctionnalisée par des chaînes alkyles afin d'augmenter la solubilité et éviter la torsion de cycle générée par l'encombrement stérique (ce qui est le cas si les groupements alkyles sont situés en position 3 ou 4 du thiophène)[47].



P28 **P29** **P30**

Figure 31 : Polymères conjugués ayant le benzothiadiazole comme groupe accepteur[47,48,49].

L'introduction d'un atome d'azote en position 4 (donneur **D8**, polymère **P29**) permet d'augmenter le caractère donneur du CPDT, entraînant une augmentation de l'énergie de la HOMO et donc une diminution du gap, à 1,41 eV pour **P29** (contre 1,46 eV pour **P28**). Les performances en OPV restent similaires entre les deux polymères en raison de la forte dépendance du choix de la chaîne alkyle sur la morphologie de la couche active et sur son efficacité[48] (rendement entre 2 et 3%). L'utilisation du silicium permet cette fois d'améliorer la conversion avec un rendement de 5,1 % pour le polymère **P30**. La longueur plus importante de la liaison C-Si permet d'améliorer les interactions π entre les macromolécules[49].

Enfin, l'utilisation de groupements accepteurs possédant des fonctions carbonyles de type amide ou imide (**Tableau 3**, **A8-A14**) permet de favoriser les interactions faibles entre les chaînes grâce

---

[44] I. Osaka, G. Sauvé, R. Zhang, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Adv. Mater,* **2007**, *19*, 4160.
[45] H. Kong, S. Cho, D. H. Lee, N. S. Cho, M.-J. Park, I. H. Jung, J.-H. Park, C. E. Park, H.-K. Shim, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*, **2011**, *49*, 2886.
[46] I. Osaka, R. Zhang, G. Sauvé, D-M. Smilgies, T. Kowalewski, R. D. McCullough*. AM. CHEM. SOC,* **2009**, *131*, 2521.
[47] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana,D. Muhlbacher, M. Scharber, C. Brabec**,** *Macromolecules* **2007,** *40,* 1981.
[48] W. Yue, Y. Zhao, S. Shao, H. Tian, Z. Xie, Y. Geng, F. Wang, J. Mater. Chem., 2009, 19, 2199.
[49] J. Hou, H-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. AM. CHEM. SOC. 2008*, *130*, 16144

à la présence des fonctions polaires. Leur fort caractère attracteur d'électrons ainsi que leur absorption couvrant une large gamme du visible et du proche infra-rouge font de ces composés des blocs idéaux dans la construction de CTC. La fonctionnalisation des atomes d'azote donne en outre la possibilité d'introduire divers groupements et fonctions chimiques supplémentaires, afin de moduler la solubilité ou l'organisation des chaînes.

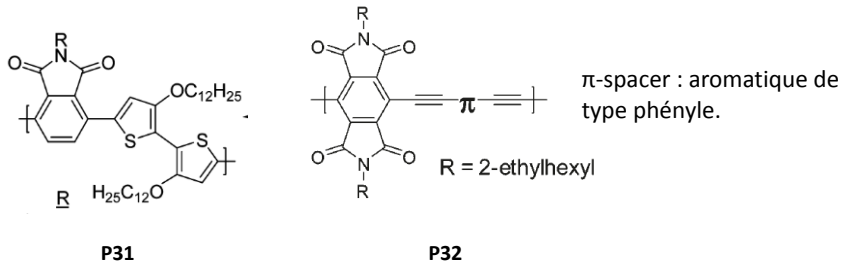


Figure 32 : Polymères conjugués basés sur des accepteurs de type phthalimide et diimine pyromellitique[50,51].

Ainsi, les dérivés de type phthalimide ont l'avantage d'être simples à synthétiser (entre 2 et 3 étapes) contrairement aux autres blocs issus de la même famille. Le polymère **P31** (**Figure 32**) illustre bien le rôle de l'auto-organisation intermoléculaire puisqu'il présente un déplacement de 50 nm, pour l'absorption maximale, entre le produit en solution et sur film mince [50](avec un gap de l'ordre de 1,7 eV).
La version « double » du phthalimide est le PMDI pour diimine pyromellitique[51]. L'association de cet accepteur avec différents blocs donneurs de type phényle (**P32**) a été réalisée, permettant d'obtenir un gap de 1,5 eV. Cependant, l'effet d'agrégation est plus important, en raison de la planéité plus grande de l'accepteur, diminuant ainsi la solubilité.

L'introduction du naphtalène (**A11 Tableau 3**) comme accepteur avec des dérivés du thiophène comme blocs donneurs a permis de former des CTC (**Figure 33**) possédant un gap exceptionnellement bas[52]. C'est le cas notamment du **P33d** présentant un gap de 1,08 eV, en raison de l'interaction orbitalaire soufre-oxygène, permettant d'obtenir une structure plane. En revanche l'ajout de chaînes alkyles en position 3 ou 4 des thiophènes (**P33c**) n'améliore pas les propriétés optiques. Une valeur du gap de 1,48 eV pour **P33b** contre 1,56 eV pour **P33c** est observée. Un encombrement stérique des chaînes alkyles entraînant une torsion des cycles aromatiques peut expliquer ces observations.

[50] X. Guo, F-S. Kim, S A. Jenekhe, M D. Watson, *J. AM. CHEM. SOC*. **2009**, *131*, 7206.
[51] X. Guo, M D. Watson, *Macromolecules*, **2011**, 44, 6711.
[52] X. Guo, M. D. Watson, *Org. Lett.,* **2008**, 10, 5333.

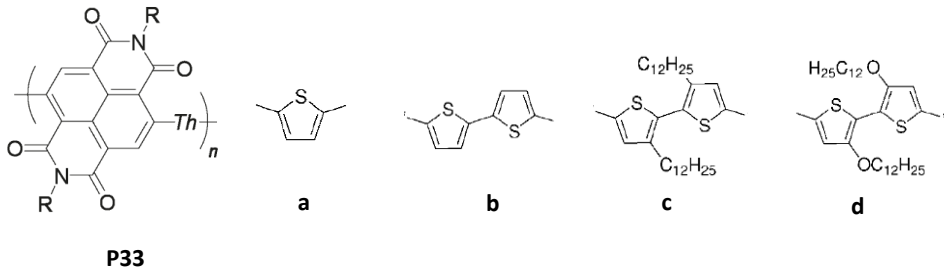


Figure 33 : polymères conjugués dérivés du naphtalène[52].

Les molécules de type kétopyrrole connues comme étant des pigments sont également de plus en plus exploitées dans les matériaux organiques. C'est le cas de l'isoindigo (**A14**), qui est un isomère structural du pigment indigo. Le polymère **P34[53] (Figure 34)**, qui possède un gap de 1,5 eV, a démontré de très bonnes performances en cellule solaire avec un rendement de 6,3 %. Ce résultat en fait l'un des meilleurs à ce jour parmi les complexes à transfert de charge macromoléculaires.

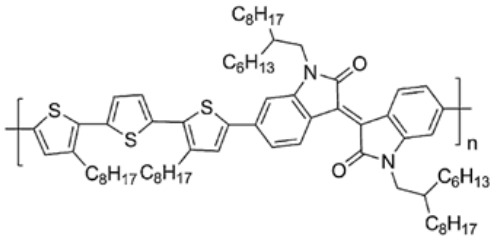


Figure 34 : Polymère conjugué dérivé de l'isoindigo[53].

Avec des caractéristiques proches, la molécule diketopyrrolopyrole (DPP, **A12**) s'est avérée être une bonne candidate pour la construction de polymères D-A. En plus de la structure plane du squelette DPP, sa capacité à former des liaisons hydrogènes avec les unités voisines entraine d'importantes interactions intermoléculaires supplémentaires. Comme pour les polymères avec l'isoindigo, les structures D-A portant le DPP permettent d'obtenir de bons rendements de conversion en cellule solaire. Le composé **P35a** atteint une conversion maximum de 4,7 % dans des conditions optimisées, avec un gap de 1,3 eV[54]. Le dernier exemple abordé concerne le polymère **P36** avec l'originalité d'introduire le donneur **D10** (**Tableau 2**) directement lié au corps DPP, apportant un rendement de 5,4 % pour une cellule de type BHJ[55].

---

[53] E. Wang, Z. Ma, Z. Zhang, K. Vandewal, P. Henriksson, O. Inganas, F. Zhang, M-R. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14244.

[54] J. C. Bijleveld,†A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, M. Turbiez,D. M. de Leeuw, R.´ A. J. Janssen, *J. AM. CHEM. SOC***. 2009**, *131*, 16616.

[55] H. Bronstein, Z. Chen, R. S. Ashraf, W. Zhang, J. Du, J. R. Durrant, P. S. Tuladhar, K. Song, S. E. Watkins, Y. Geerts, M. M. Wienk, Rene A. J. Janssen, T. Anthopoulos, H. Sirringhaus, M. Heeney, I. McCulloch, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 3272–3275.

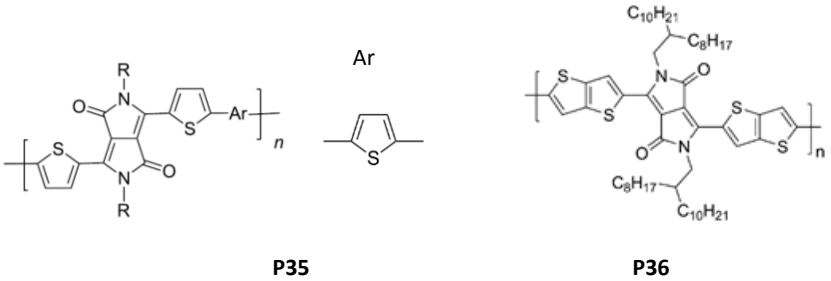


Figure 35 : Polymères conjugués utilisant le DPP comme accepteur[54,55].

En conclusion, cet exposé de l'état de l'art démontre clairement l'intérêt de l'utilisation des blocs de type CTC pour améliorer les performances des polymères conjugués en OPV.
Pour résumer, L'augmentation de la conjugaison permet de diminuer la valeur du gap électronique. Ce paramètre peut être modulé par la modification de la structure chimique, en favorisant la forme quinoïde, en augmentant la planéité de la structure et/ ou en créant un complexe à transfert de charge au sein de la structure.
La diminution du gap électronique permet de déplacer la longueur d'onde maximale, en absorption UV-visible, vers la zone du proche infra-rouge. Cette partie correspond à une forte zone d'absorption pour le spectre solaire.

5. Synthèse des polymères conjugués

La synthèse des polymères conjugués précédemment décrits nécessite l'utilisation de méthodologies spécifiques. Ces dernières permettent d'obtenir des macromolécules à partir de monomères complexes.
Une des premières voies de synthèse à avoir été explorée est l'utilisation de la polymérisation oxydante, utilisant le chlorure de fer (III) comme agent oxydant (**Figure 36**). Cette voie a été employée pour la première fois dans la synthèse du polythiophène et du polyfluorène. Cependant, malgré une utilisation toujours importante, les composés obtenus par cette méthode peuvent comporter des défauts structuraux ainsi qu'une faible masse molaire moyenne.

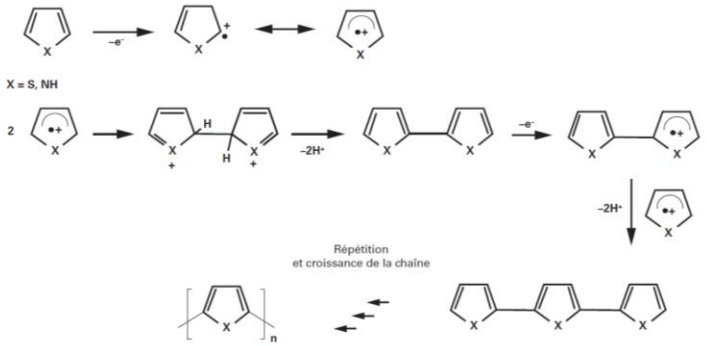


Figure 36 : Mécanisme de la polymérisation oxydante.

Une autre voie consiste à utiliser les réactions de couplages organométalliques[56], permettant la formation de liaisons C-C entre deux substrats aromatiques. Le large choix de réactions et de conditions réactionnelles a permis d'agrandir considérablement la famille des polymères conjugués. De façon générale, une réaction de couplage catalysée par un complexe métallique va suivre trois grandes étapes (**Figure 37**). Tout d'abord l'addition oxydante entre un dérivé halogéné **R-X** (le plus souvent bromo, iodo ou triflate aromatique) et un catalyseur métallique au degré d'oxydation 0. Puis une transmétallation qui permet un échange de ligand (X par R') entre le catalyseur et un intermédiaire métallique **R'-M**. Et enfin, l'élimination réductrice, permet de libérer le produit final **R-R'** en régénérant le complexe de départ.

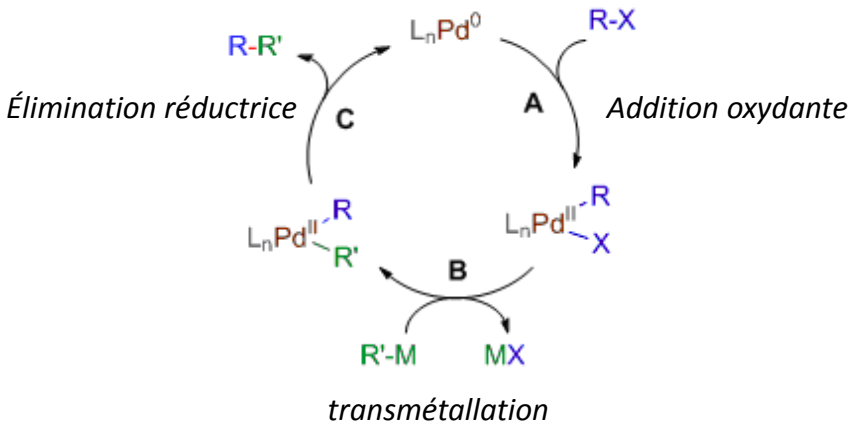


Figure 37 : Mécanisme général d'un couplage organométallique.

Différentes réactions de couplage ont été décrites en fonction de l'intermédiaire métallique **R'-M** utilisé.

a. Couplage de Suzuki

Le premier couplage abordé ici est celui de Suzuki entre un dérivé boronique **R'-M** (ester ou acide boronique) et un dérivé halogéné **R-X**. Les conditions expérimentales douces, la stabilité du composé boré à la chaleur, à l'oxygène et à l'eau ainsi que la facilité à retirer les sous-produits sont les principaux avantages qui rendent cette méthode attractive. Une base faible (K_2CO_3, EtONa…) est utilisée et intervient dans l'étape de transmétallation. Son rôle supposé est d'activer le dérivé boronique.

[56] G. Marzano, C. V. Ciasca, F. Babudri, G. Bianchi, A. Pellegrino, R. Po, G. M. Farinola, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6583.

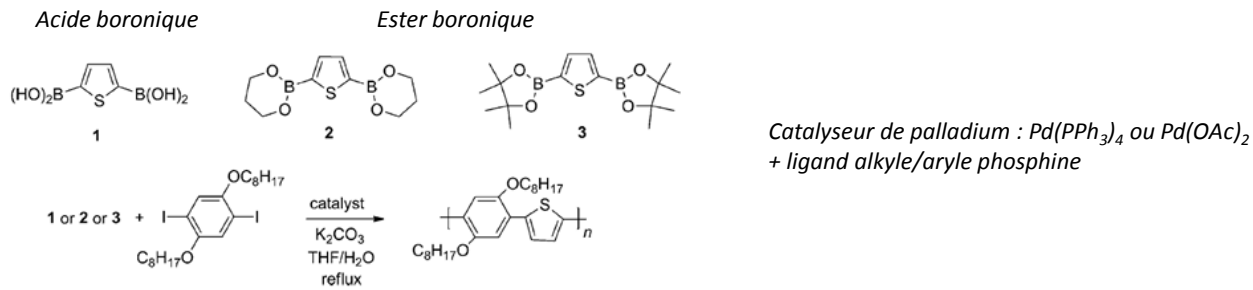


Figure 38 : Synthèse d'un polymère conjugué par le couplage de Suzuki[56].

Pour illustrer ce couplage, la **Figure 38** représente la synthèse du poly (2,5-dioctyloxy-1,4-phénylène-alt-2,5-thiénylène), les intermédiaires boroniques les plus couramment utilisés ainsi que les catalyseurs de palladium (0) les plus répandus. Ces derniers doivent être associés à un ligand phosphine PR_3. Le choix du groupement R du phosphore peut influencer les différentes étapes du cycle catalytique.

b. Couplage de Stille

Le second couplage abordé est celui de Stille, mettant en jeu l'utilisation d'un intermédiaire stannique pour **R'-M**. Les conditions réactionnelles sont plus simples à mettre en œuvre, notamment pour la synthèse de copolymères avec des rendements élevés et des composés formés de façon régio-sélective. Cependant cette réaction implique l'utilisation d'organoétains toxiques, avec des sous-produits souvent difficiles à éliminer.

c. Couplages de Negishi et Kumada

Les deux couplages vus précédemment demandent la synthèse et l'isolation au préalable d'un intermédiaire métallique (stannique ou boronique). Dans le cas des couplages de Negishi (organozincique) et Kumada (organomagnésium) l'intermédiaire métallique est réalisé in situ dans le milieu réactionnel. La synthèse de polythiophènes alkylés a été initialement préparée par le groupe de McCullough en utilisant un réactif de Grignard, pour obtenir l'organomagnésien avec un catalyseur au Nickel[57] (**Figure 39**).

[57] R. S. Loewe, P. C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R. D. McCullough, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4324.

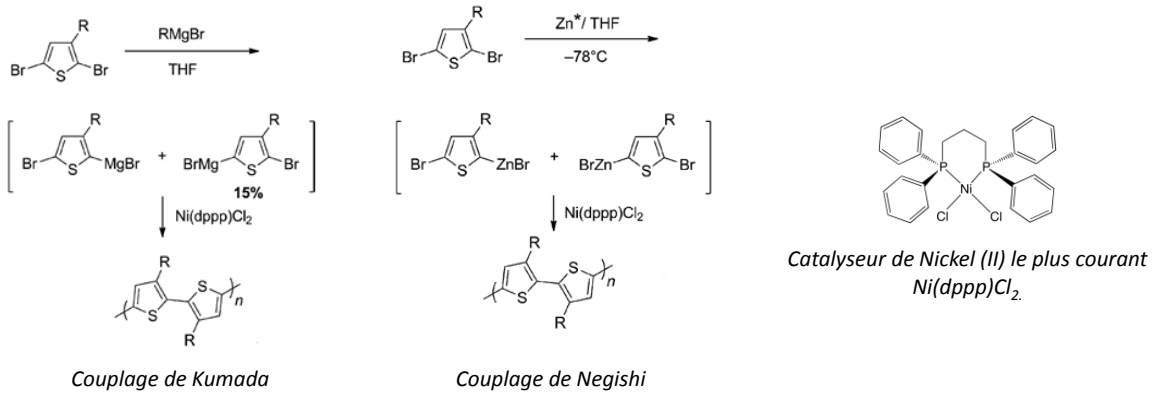


Figure 39 : Couplages de Kumada et Negishi pour la formation du polythiophène[56].

Le même polymère a été réalisé par couplage de Negishi, en utilisant le « zinc de Rieke »[58]. Cependant l'organozincique formé est moins réactif et tolère beaucoup moins de fonctions chimiques que l'organomagnésien.

d. Couplages de Sonogashira et de Heck

Depuis que l'ajout d'une double ou d'une triple liaison entre les unités aromatiques a permis d'améliorer la conjugaison, la synthèse des polymères conjugués s'est tournée vers l'utilisation des couplages de Sonogashira et de Heck. Le premier étant la réaction entre un alcyne vrai et un dérivé halogéné, le second entre un alcène et un dérivé halogéné (avec l'obtention de l'alcène le plus stable, *E*).

Nous rentrerons plus en détail sur le couplage de Sonogashira, utilisé dans la suite du manuscrit. Cette réaction requiert la présence d'une base (souvent la triéthylamine ou la diisopropylamine) et d'un sel de cuivre (I), le plus souvent l'iodure de cuivre CuI, comme co-catalyseur. Le rôle supposé de ce dernier est d'activer l'alcyne durant l'étape de transmétallation.

[58] W.H. Kruizinga, B. Strijtveen, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem*. **1981**, *46*, 4323.

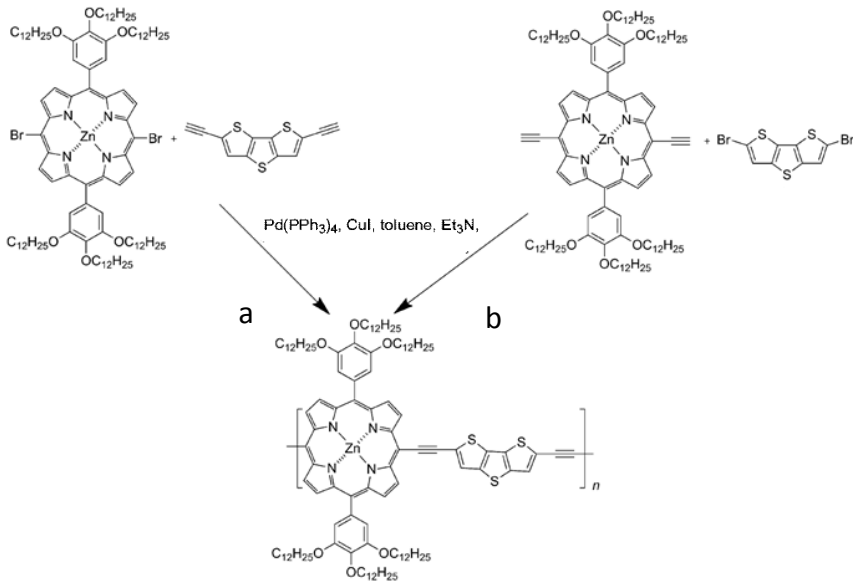


Figure 40 : Synthèse d'un polymère conjugué en utilisant un couplage de Sonogashira par deux voies différentes[59].

Cette réaction peut être illustrée par la synthèse d'un polymère de type D/A portant un bloc porphyrine (A) et dithiénothiophène (D) (**Figure 40**).[59] Ils utilisent le palladium (0) tétrakis comme catalyseur, l'iodure de cuivre et la triéthylamine comme base. Deux voies ont été explorées, en plaçant les groupements diéthynyles sur le dithiénothiophène et des atomes de brome sur la porphyrine (voie a) et inversement (voie b). Pour la voie b, ils obtiennent un polymère avec une masse molaire plus importante, traduit par un décalage vers l'infra-rouge du maximum d'absorption en spectroscopie UV-visible. Les moins bons résultats obtenus pour la voie a peuvent s'expliquer par l'apparition d'une réaction parasite, formant des dérivés de type butadiyne, par couplage oxydatif entre deux dérivés éthynyles. Le composé diéthynyle basé sur le dithiénothiophène (voie a) est plus sensible au couplage oxydatif que le diéthynyle de la voie b (grâce à l'encombrement stérique généré par la porphirine).

e. Arylation directe

Le problème rencontré avec les réactions de couplage usuelles est l'adaptation à grande échelle, en raison de l'utilisation d'intermédiaires métalliques, et donc de la formation de déchets métalliques. Le passage vers la réaction d'activation C-H permet d'éviter la synthèse de ces intermédiaires tout en obtenant des résultats similaires. Le mécanisme général implique un couplage à travers l'activation d'une liaison C-H, en présence d'un catalyseur métallique entre deux unités aromatiques : l'un avec un groupe partant (halogène, triflate), le deuxième avec une liaison C-H susceptible de réagir.

[59] X. Huang, C. Zhu, S. Zhang, W. Li, Y. Guo, X. Zhan, Y. Liu, Z. Bo, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6895.

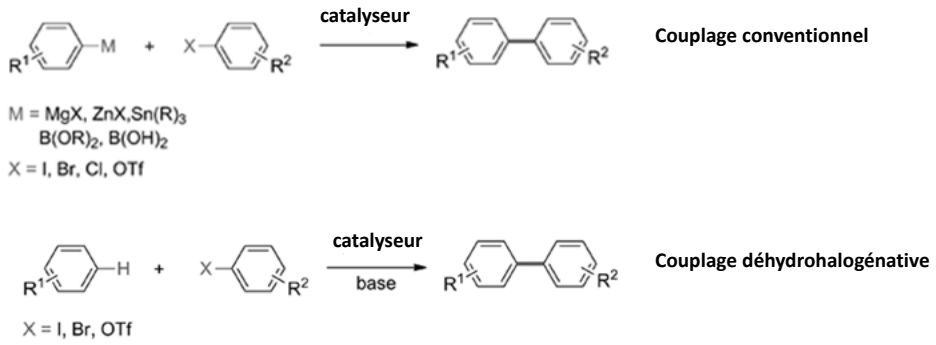


Figure 41 : Comparaison entre un couplage conventionnel et une arylation directe[56].

La **Figure 41** représente le schéma général entre le couplage « classique » et la C-H arylation, cette dernière nécessitant la présence d'une base. Pour illustrer ce domaine, on peut citer les travaux du groupe de Mario Leclerc[60] qui a développé une méthode efficace DHAP pour *Direct-(Hetero) Arylation Polymerization*. Celle-ci est appliquée à la synthèse de polymères D-A conjugués en utilisant des blocs variés (DPP, isoindigo, phtalimide pour les accepteurs et fluorène, dérivés du thiophène pour les donneurs). La **Figure 42** compare la synthèse d'un polymère basé sur le TPD (thiéno [3,4-*c*] pyrrole-4,6-dione)[61] en utilisant l'activation C-H ou le couplage de Stille.

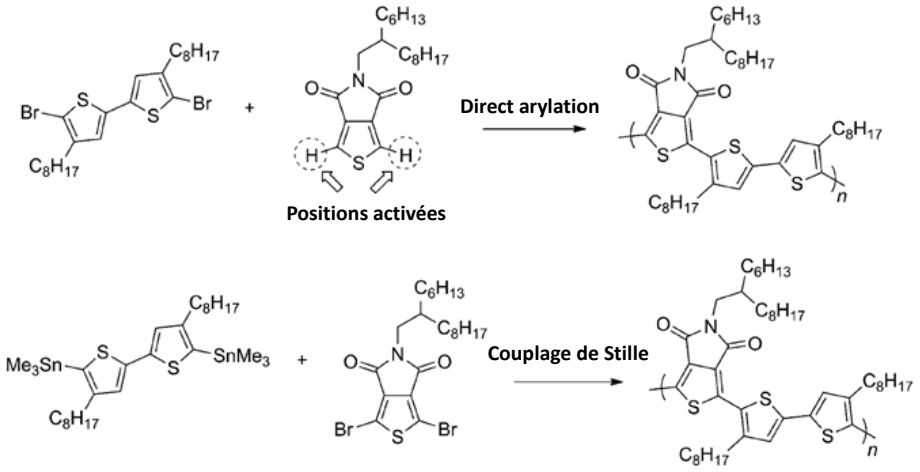


Figure 42 : Synthèse d'un polymère conjugué basé sur le TPD par arylation directe ou couplage de Stille[60].

Un polymère de meilleure qualité a été obtenu en passant par la première voie, avec des masses molaires plus élevées.

---

[60] F. Grenier, K. Goudreau, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc*, **2017**, *139*, 2816.

[61] P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P. O. Morin, J. R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2068.

En conclusion, la synthèse des polymères conjugués peut s'avérer difficile en passant par la voie classique d'électropolymérisation. L'utilisation des réactions de couplage métallo-catalysées permet de contourner cette difficulté mais demande souvent l'utilisation d'intermédiaires métalliques toxiques et parfois difficiles à synthétiser. La méthode d'arylation directe peut être une alternative intéressante pour améliorer la qualité des polymères obtenus et réduire les étapes de synthèse. Une autre voie envisageable est la réalisation de métallo-polymères, en complexant entre eux des oligomères conjugués avec un complexe de métaux de transition.

III. Passage des polymères conjugués aux métallo-polymères conjugués à faible gap

1. Caractéristiques et applications

Les métallo-polymères sont des matériaux hybrides qui comportent un oligomère conjugué (dérivé des blocs utilisés pour les polymères conjugués) ayant la fonction de ligand.
On peut diviser les métallo-polymères en deux grandes familles, en fonction de la position du centre métallique[62] (**Figure 43**) :

- Si le centre métallique est incorporé dans la chaîne principale, par coordination entre une simple, double ou triple liaison avec le fragment conjugué, le métal va interagir avec la chaîne polymère. Les propriétés photophysiques et chimiques seront combinées, entraînant notamment un déplacement bathochrome sur les spectres d'absorption et d'émission UV-visible.
- Si le centre métallique est attaché en périphérie de la chaine conjuguée, les deux parties vont émettre et absorber séparément, sans combiner leurs propriétés physico-chimiques.

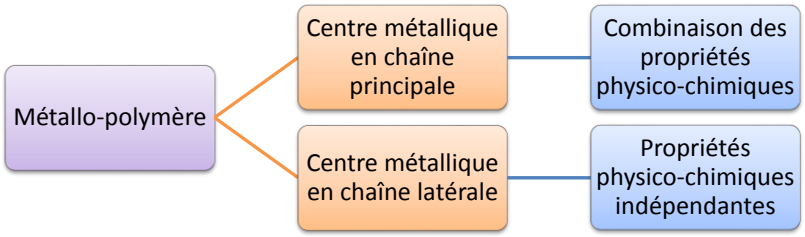


Figure 43 : Résumé des deux grandes familles de métallo-polymères.

Les métallo-polymères sont utilisés dans différentes applications, parmi lesquelles la génération d'énergie avec les cellules solaires organiques, utilisant principalement les métallo-polymères

[62] C-L. Ho, W-Y. Wong, *Coordination Chemistry Reviews*, **2011**, *255, 2469.*

basés sur le platine. Dans le secteur de la conservation de l'énergie, par la fabrication de diode électroluminescente (ou LED pour *light –emitting diode*). On retrouve le plus souvent des métallo-polymères basés sur des complexes d'iridium.
Enfin, pour le stockage de l'énergie, avec la fabrication de batterie de lithium organique. On va observer principalement l'utilisation de polymères portant un complexe de ferrocène, grâce à sa stabilité chimique et son potentiel redox réversible (**Figure 44**)[63].

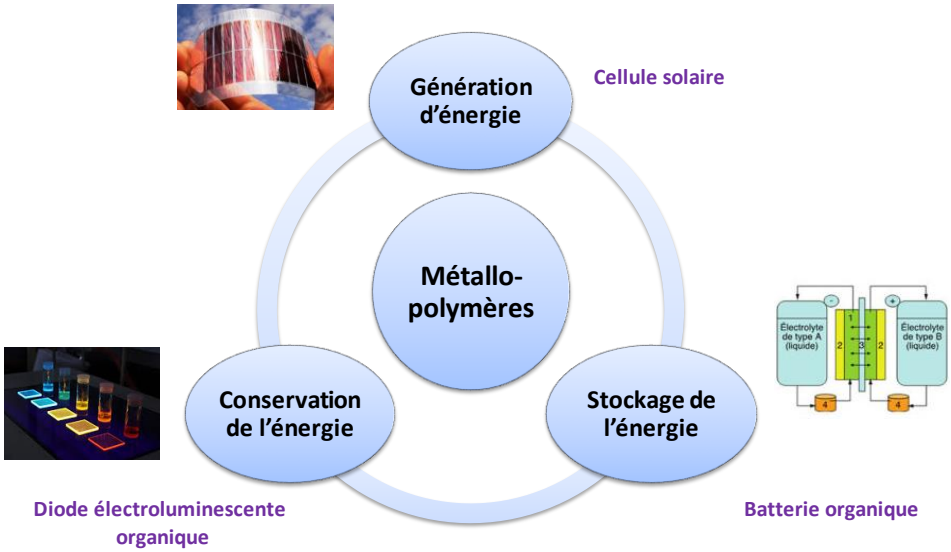
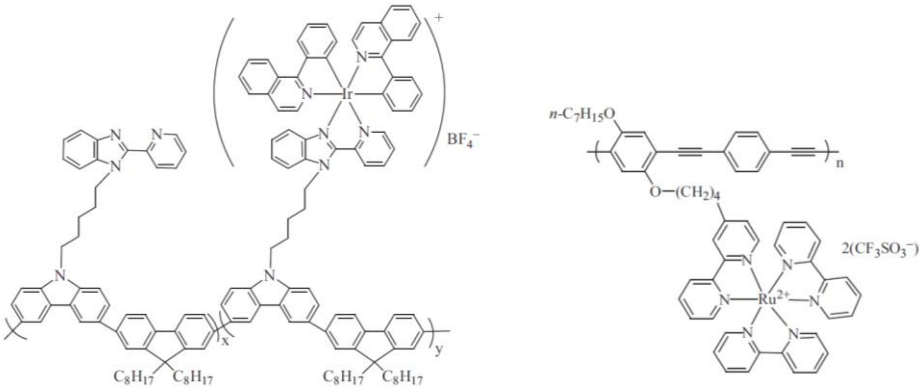


Figure 44 : Principales applications des métallo-polymères.

2. Métallo-polymère à centre métallique en chaîne latérale

La plupart de ces métallo-polymères sont des polymères conjugués comportant un complexe pendant d'iridium ou de ruthénium en bout de chaîne alkyle. Les blocs conjugués les plus utilisés sont de type phényle, carbazole ou fluoréne, en raison de la présence de positions facilement fonctionnalisables (**Figure 45**).
Les polymères portant un complexe d'iridium (III), **P37**, ont été développés pour être utilisés dans les LEDs grâce aux propriétés de phosphorescence[64]. Le métal est en général complexé par des ligands de type C^N (phénylisoquinoléine), O^O (β-dicétone) ou N^N (bi-pyridine).
Les polymères portant un complexe de ruthénium (II), **P38**[65], sont utilisables pour des applications dans les capteurs, dispositifs électroluminescents ou électrodes supportées grâce à leurs propriétés photo physiques et électrochimiques. Pour la coordination, on retrouvera dans la majorité des cas des ligands de type bipyridine.

[63] J. Xiang, C-L. Ho, W-Y. Wong, *Polym. Chem*, **2015**,*6*, 6905.
[64] B. Du, L. Wang, H. Wu, W. Yang, Y. Zhang, R. Liu, M. Sun, J. Peng, Y. Cao, *Chem. Eur. J,* **2007***, 13*, 7432.
[65] Y. Liu, S. Jiang, K.S. Schanze, *Chem. Commun,* **2003**, 650.



P37 **P38**

Figure 45 : Polymères conjugués porteurs de complexes d'iridium ou de ruthénium pendants[64,65].

Nous ne détaillerons pas plus les propriétés de cette famille, puisque les métallo-polymères utilisés dans le domaine des OPV incorporent le complexe métallique au sein de la chaîne.

3. Métallo-polymères à centre métallique inclus dans la chaine principale

Avoir le complexe métallique au sein de la structure du polymère permet de l'impliquer dans la conjugaison le long de la chaîne, ce qui demande l'utilisation d'un bloc organique ayant le rôle de ligand, sans interrompre la délocalisation des électrons π. La **Figure 46** représente la structure générale et le mode d'obtention d'un tel métallo-polymère. Cette voie de polymérisation permet d'obtenir des propriétés différentes de celles des polymères conjugués. En effet, ces composés possèdent une plus grande solubilité, facilitant la fabrication de films pour la formation de la couche active. Des propriétés supplémentaires en photoluminescence (fluorescence et/ou phosphorescence) sont obtenues grâce à l'apport du centre métallique. Enfin, les propriétés physico-chimiques peuvent être plus facilement modifiées en changeant la nature du centre métallique.

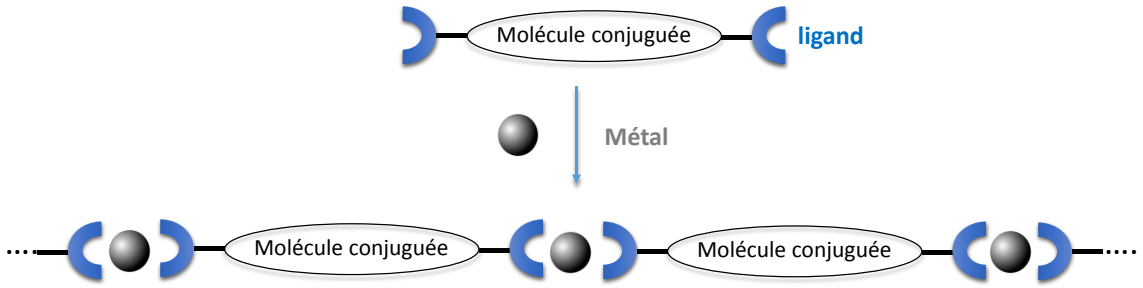


Figure 46 : Voie de synthèse générale d'un métallo-polymère conjugué.

Cette synthèse générale a été appliquée à divers types de ligands et de centre métalliques. Les ligands les plus souvent utilisés sont de type terpyridine ou alcyne.

a. Métallo-polymères basés sur des motifs terpyridine

La terpyridine est un composé hétérocyclique dérivé de la pyridine, c'est un ligand tridentate chélatant qui forme dans la majorité des cas des complexes octaédriques de type $[M(Terpy)_2]^{n+}$. Complexé avec le zinc (II), on obtient des composés stabilisés par liaison dπ-pπ* possédant des propriétés optoélectroniques (**Figure 47**).

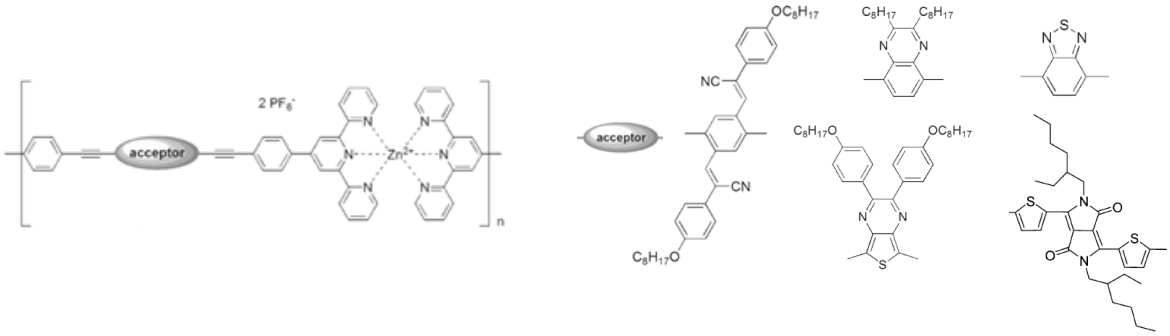


Figure 47 : Métallo-polymères basés sur la terpyridine complexée avec le zinc[66,67].

Dans la littérature, on retrouve majoritairement la structure présentée en **Figure 47**. Le couplage de Sonogashira est utilisé pour lier l'unité phényle terpyridine et le groupement accepteur, créant ainsi un complexe à transfert de charge[66, 67].
Grâce à son caractère π-accepteur, la terpyridine permet de former des complexes stables avec les métaux de transition à faible degré d'oxydation. En spectroscopie d'absorption UV-visible, la présence d'une transiton MLCT (*metal to ligand charge transfer*) ainsi que des propriétés luminescentes élevées font de ces composés de bons candidats pour la fabrication d'OLED (*organic light-emitting diodes*) par exemple.

b. Métallo-polymères basés sur des motifs alcyne

[66]F. Schlutter, A. Wild, A. Winter, M. D. Hager, A. Baumgaertel, C. Friebe, U. S. Schubert, , *Macromolecules*, **2010**, *43*, 2759.
[67] C. Friebe, A. Wild, J. Perelaer, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid. Commun.* **2012***, 33,* 503.

Les métallo-polymères de type polymétallayne sont de plus en plus étudiés et développés pour leurs propriétés importantes en photo-physique. Le métal le plus souvent utilisé est le platine (II), formant une liaison σ avec le carbone de l'alcyne vrai, comme le montre la **Figure 48.** L'espaceur aromatique est un composé dérivé de ceux utilisés pour la synthèse des polymères conjugués.

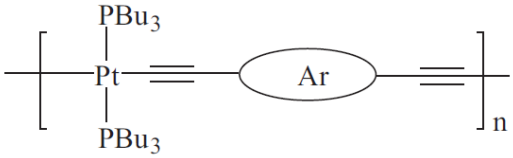


Figure 48 : Structure d'un polymétallayne.

Afin d'augmenter la solubilité du composé, des ligands de type trialkyl phosphine sont utilisés, ce qui facilite la mise en forme et la formation de films minces. Le complexe de type $[Pt^{II}(PBu_3)_2(alcyne)_2]$ formé est de géométrie carré plan, avec les ligands phosphine en configuration *trans*. Dans cette forme linéaire, la conjugaison est maintenue grâce au recouvrement des orbitales π antiliantes du segment C≡C (π_y* et π_z*) et des orbitales d du platine (d_{xy} et d_{xz}), ce dernier ayant un fort effet donneur. Cela permet également d'augmenter la population de l'état excité triplet grâce à la présence du platine.
La réaction mise en jeu est une déhydrohalogénation directe développée et mise au point par le groupe d'Hagihara dans les années 1970[68] (**Figure 49**).

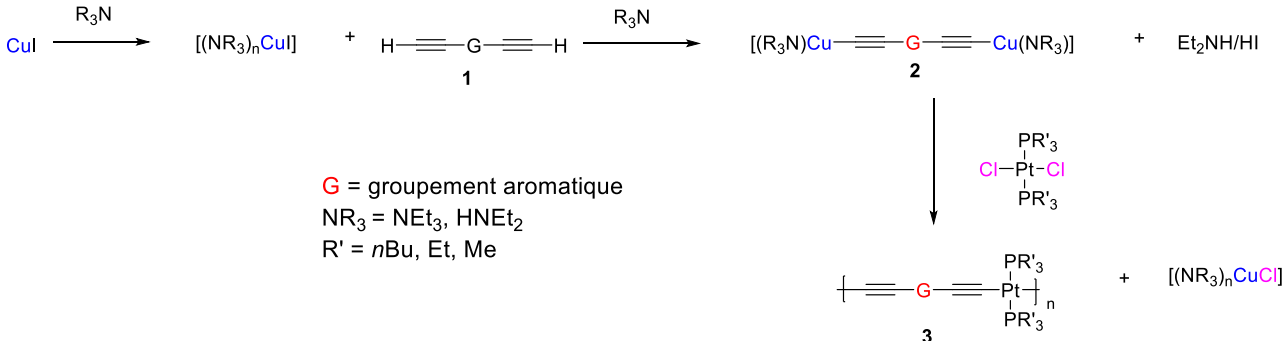


Figure 49 : Réaction de déhydrohalogénation.

Dans le mécanisme, le sel de cuivre agit comme un catalyseur afin d'activer l'alcyne terminale. Une étape similaire à une transmétallation intervient entre l'intermédiaire formé **2** et le complexe de platine pour former le métallo-polymère **3**. L'ajout d'une amine (triéthylamine ou diisopropylamine pour les plus courantes) sert à la fois de base et de solvant.[69]

[68] K. Sonogashira, S. Kataoka, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem*. **1978**, *160*, 319.
[69] N. J. Long, C. K. Williams, Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 2586.

4. Propriétés photo-physiques des métallo-polymères

Comme indiqué précédemment, les composés métallo-polymères possèdent des propriétés de photoluminescence pouvant être de deux types différents : la fluorescence et la phosphorescence. Ces transitions énergétiques sont représentées par le diagramme de Jablonski[70] (**Figure 50**). Les lignes noires horizontales représentent les différents états vibrationnels. Les niveaux **S** représentent des états singulets, où tous les électrons de spin opposés sont appariés (↑↓), y compris l'éléctron excité.
Le niveau **T** représente l'état triplet, où l'électron excité à un spin parallèle à celui resté à l'état fondamental (↓↓ ou ↑↑).

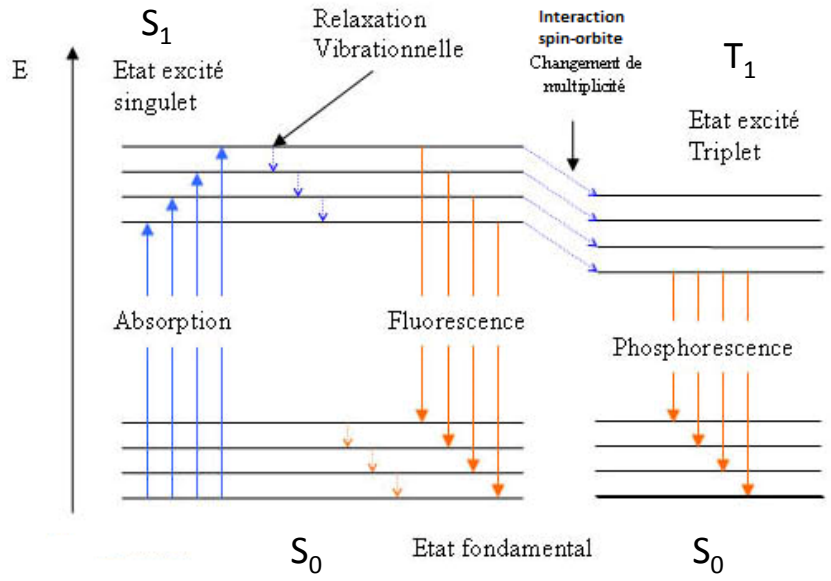


Figure 50 : Diagramme de Jablonski[70].

Les deux transitions issues de la photoluminescence sont les suivantes :

- **La fluorescence** traduit l'absorption d'un photon d'un état fondamental $\mathbf{S_0}$ vers un état excité singulet $\mathbf{S_1}$ suivi d'une émission spontanée à l'état fondamental sous forme de lumière fluorescente.
- **La phosphorescence** quant à elle, est caractérisée par la transition d'un état $\mathbf{S_1}$ vers un état triplet $\mathbf{T_1}$, qui normalement n'est pas permise selon le modèle quantique. Elle est rendue possible grâce au couplage spin-orbite (interaction entre le spin d'une particule et son mouvement, produisant un décalage dans les niveaux d'énergie électroniques). Cette transition $\mathbf{S_1 \rightarrow T_1}$ suivi de l'émission du photon à $\mathbf{S_0}$ est plus lente à effectuer (de l'ordre de 10^{-3} à quelques secondes contre 10^{-9} à 10^{-6} s pour la fluorescence).

[70] W.-Y. Wong, C.-L. Ho, *Coordination Chemistry Reviews,* **2006**, *250,* 2627.

Ces deux phénomènes sont des transitions dites radiatives, c'est à dire qui implique l'absorption ou l'émission d'un photon. Tandis que la conversion intersystème est une transition vers un état de spin différent donc non radiative (plus un composé possédera un couplage spin-orbite fort, plus la conversion intersystème sera élevée).
L'efficacité d'émission d'un fluorophore peut être déterminée en calculant le rendement quantique de fluorescence :

$$\phi = \frac{nombre\ de\ photons\ émis}{nombre\ de\ photons\ absorbés}$$

Des travaux ont montré l'importance de l'état triplet $\mathbf{T_1}$ dans les processus optique et électrique des molécules conjuguées, notamment dans l'étape de séparation des charges (électron/trou) en cellule solaire. Le but de ces recherches est de trouver le facteur permettant de contrôler l'efficacité de la séparation des excitons. Il a été supposé que si l'état excité précédant le transfert d'électrons (déplacement d'un électron du donneur vers l'accepteur) est un état triplet, on va observer une meilleure durée de vie pour la séparation des charges. La **Figure 51** (inspiré des travaux pionniers de Rehm et Weller[71, 72]) montre les différents mécanismes photo-induits entre l'état triplet du donneur (**^{3}D***) et un accepteur (**A**)[73], [74].

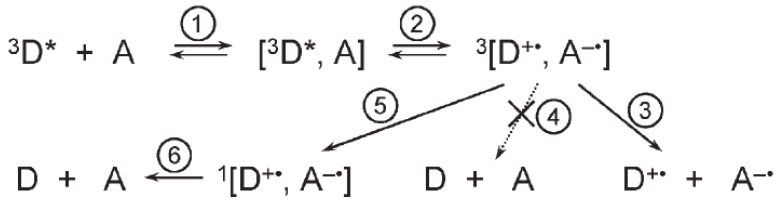


Figure 51 : Mécanisme du transfert de charge photo-induit[71,72].

Après l'excitation du donneur vers un état triplet, les espèces **^{3}D*** et **A** vont donner naissance à un complexe de rencontre (**étape 1**).
L'étape 2 représente le transfert d'un électron photo-induit du donneur vers l'accepteur, générant une paire trou/électron (e^-/t^+) de même spin (avec la conservation du caractère triplet). A partir de cet état, on va avoir plusieurs évolutions possibles pour la paire e^-/t^+ :
L'**étape 3** décrit la séparation des charges.
L'**étape 4** représente une recombinaison directe des charges, impossible car interdite par le spin.
L'étape 5 montre une conversion intersystème ramenant vers un état singulet $^1[D^{+\cdot}, A^{-\cdot}]$. S'ensuit ensuite le transfert de l'électron de **A** vers **D**, autorisé cette fois-ci par le spin, redonnant les deux composés à l'état fondamental (**étape 6**).

[71] H. Knibbe, D. Rehm and A. Weller, Ber. *Bun. Physik. Chem*., **1968**, *72*, 257
[72] D. Rehm and A. Weller, Ber. *Bun. Physik. Chem*., **1969**, *73*, 834.
[73] F. Guo, Y-G. Kim, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Chem. Commun*., **2006**, 1887.
[74] Pure Appl. Chem, ***1999***, *71*, 2095.

Ce mécanisme montre l'utilité de l'état triplet dans la dissociation des charges, l'étape de recombinaison avec retour à l'état fondamental étant plus courante à l'état singulet (car interdite en passant par l'état triplet, étape 4).
Il est important de comprendre les transferts de charge photo-induit mis en jeu afin d'obtenir des matériaux donneurs et accepteurs efficaces en cellule solaire. L'ajout du complexe de platine est un bon moyen de favoriser la conversion intersystème entre l'état singulet et triplet. Cependant, le choix du squelette organique peut grandement favoriser ou défavoriser ces propriétés physiques.

5. Relation structure-propriétés optoélectroniques des polymétallaynes

Pour la suite de ces travaux, nous nous concentrerons sur l'étude des métallo-polymères basés sur le platine, avec la formation de ligands de type alcyne.

a. Composés basés sur des groupes donneurs

Lorsque le platine est lié à un composé organique purement donneur, le transfert d'électron va du Pt (II) vers le bloc organique, si sa densité électronique est plus faible que celle du métal. Les transitions d'énergies de type $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow T_1$ vont dépendre de la longueur de chaîne et de la densité électronique du donneur (**Figure 52**)[75].

Transfert d'énergie

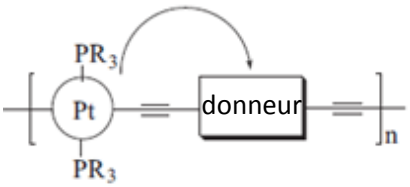
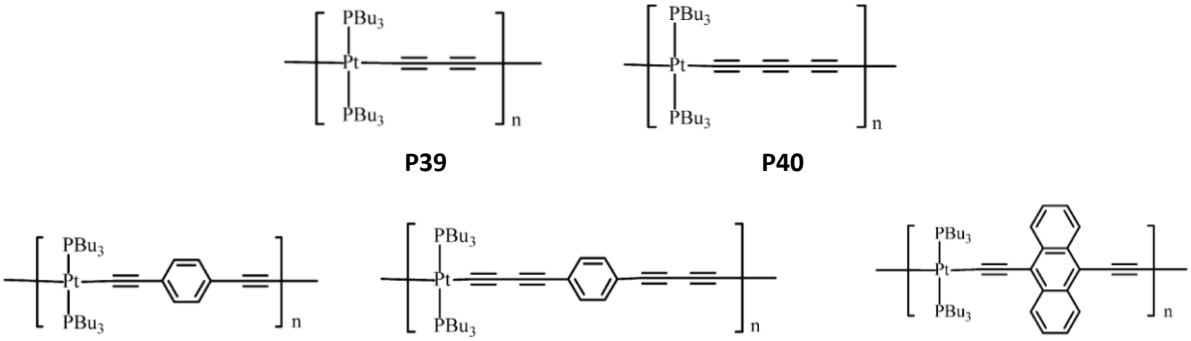


Figure 52 : Direction du transfert d'électron du platine avec un espaceur donneur[75].

Les premiers travaux relatifs à la synthèse des polymétallaynes ont été réalisés en utilisant des unités alcyne ou phényle (**Figure 53**). Le groupe d'Hagihara a réalisé notamment la synthèse des composés **P39** et **P41**[76,77]. Des études en spectroscopie infra-rouge ont pu montrer la conformation prise par les triples liaisons dans les composés **P39**, **40** et **42**[78], adoptant

[75] C.-L. Ho, W.-Y. Wong, *Coordination Chemistry Reviews*, **2013**, *257*, 1614.
[76] S. Takahashi, M. Kariya, T. Yatake, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Macromolecules*, **1978**, *11*, 1063.
[77] K. Sonogashira, S. Kataoka, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem*, **1978**, *160*, 319.
[78] R.D. Markwell, I.S. Butler, A.K. Kakkar, M.S. Khan, Z.H. Al-Zakwani, J. Lewis, *Organometallics*, **1996**, *15*, 2331.

majoritairement l'alternance de -C≡C- au lieu de la structure de type allène =C=C=. De plus, l'ajout du groupement phényle (**P42**) réduit la conjugaison, probablement en raison de la différence d'énergie entre les orbitales de l'aromatique et de la triple liaison.



P39 **P40**

P41 **P42** **P43**

Figure 53 : Métallo-polymères basés sur les groupements alcyne et phényle[76,77,78,79].

L'extension du cycle aromatique en utilisant par exemple l'anthracène **P43**, a permis d'obtenir des composés de plus faibles gaps (passant de 2,9 eV pour **P41** à 2,35 eV pour **P43**) en raison de la délocalisation plus importante des électrons[79]. Par la suite l'étude des métallo-polymères utilisant des dérivés de type phényle comme squelette aromatique a été progressivement remplacée par l'utilisation de dérivés hétérocycliques.

Comme présenté dans la partie précédente, le thiophène est un des hétérocycles les plus utilisés pour la synthèse des polymères conjugués. Des observations similaires au niveau de la structure et des propriétés électroniques de métallo-polymères ont été rapportées (**Figure 54**).
L'augmentation du nombre de thiophènes dans le composé **P44** de 1 à 3 unités a permis de diminuer le gap et le niveau d'énergie de l'état triplet. Une diminution de la bande en spectroscopie d'émission correspondant à T_1 avec l'augmentation du nombre de thiophènes a également été observée. Une moins bonne influence du centre métallique sur le phénomène de conversion intersystème est suggérée[80]. Le même phénomène est observé avec les composés **P45** et **P46**, dont les blocs thiophènes utilisés permettent de limiter la torsion entre les cycles tout en favorisant l'organisation moléculaire. Pour les propriétés luminescentes, un décalage vers les hautes énergies est observé pour les états $\mathbf{S_1}$ et $\mathbf{T_1}$ comparé aux composés polythiophènes simples. Ce phénomène est expliqué en partie par le fait que pour les cycles aromatiques fusés

[79] M.S. Khan, M.R.A. Al-Mandhary, M.K. Al-Suti, F.R. Al-Battashi, S. Al-Saadi, B. Ahrens, J.K. Bjernemose, M.F. Mahon, P.R. Raithby, M. Younus, N. Chawdhury, A. K¨ohler, E.A. Marseglia, E. Tedesco, N. Feeder, S.J. Teat*, Dalton Trans*, **2004**, 2377.
[80] N. Chawdhury, A. Ko hler, and R. H. Friend, W.-Y. Wong, J. Lewis, M. Younus, and P. R. Raithby, T. C. Corcoran, M. R. A. Al-Mandhary, and M. S. Khan, *J. Chem. Phys.,* **1999**, *110*, 4963.

(ici, **P45** et **46**), le nombre de doubles liaisons est plus faible que pour les cycles aromatiques simples (**P44** ici), réduisant la conjugaison[81].

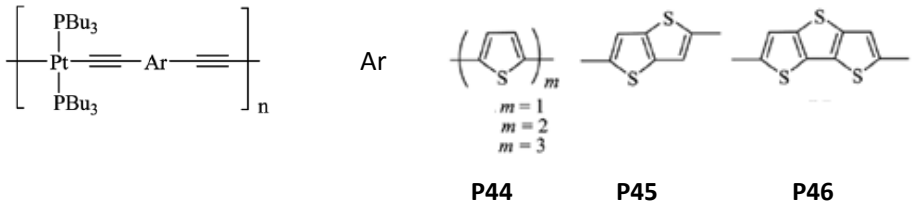


Figure 54 : Métallo-polymères basés sur des motifs de type thiophène[80,81].

b. Composés basés sur un système donneur-accepteur

Comme pour les polymères conjugués, l'introduction d'un groupement accepteur au sein de la structure aromatique permet de créer un complexe de transfert de charge et de diminuer la valeur du gap.
Dans ce cas, le fragment Pt-thiophène fait office de donneur, orientant les transferts d'électrons vers le groupement accepteur (**Figure 55**). Le temps de vie court ainsi que la non-détection de structures vibroniques en photoluminescence à faible température indiquerait que l'état d'émission mesuré ne provient pas d'un état triplet mais plutôt d'un état excité singulet en raison du transfert de charge de la part du ligand[73].

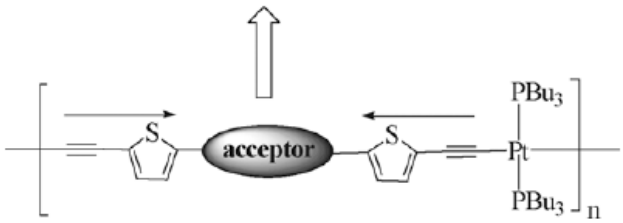
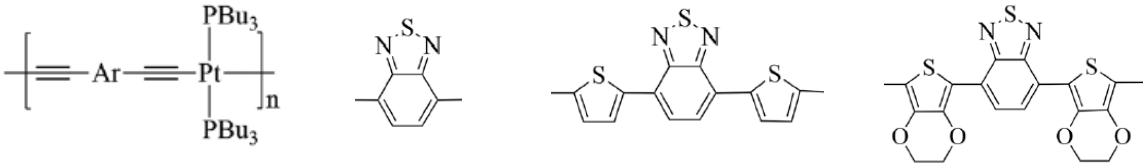


Figure 55 : Représentation d'un métallo-polymère basé sur un bloc D-A, avec la direction du transfert d'électron après excitation[73].

La **Figure 56** représente l'utilisation du benzothiadiazole comme accepteur dans la synthèse de polymétallaynes. Une diminution progressive du gap de **P48** à **P50** est observée avec l'ajout de groupements donneurs de type thiophène (permettant de renforcer le CTC) passant de 2,20 eV pour **P48** à 1,76 eV pour **P50**.

[81] L. S. Devi, M. K. Al-Suti, N. Zhang, S. J. Teat, L. Male, H. A. Sparkes, P. R. Raithby, M. S. Khan, A. Kohler, *Macromolecules,* **2009***, 42,* 1131.



P48 **P49** **P50**

Figure 56 : Métallo-polymères basés sur le benzothiadiazole comme accepteur.

Cependant, la détection d'émission phosphorescente (et la présence d'état triplet) est difficile à obtenir, dépendant fortement de la nature de l'espaceur aromatique. Il est supposé qu'une valeur de gap élevée permet d'avoir une énergie élevée de l'état triplet et donc favorise la phosphorescence. A l'inverse, un gap faible va défavoriser cette transition en diminuant l'influence du platine sur la conversion intersystème[82, 83].

Beaucoup d'autres polymétallaynes ont été développés ces dernières années en utilisant les blocs D/A de polymères conjugués, avec une diminution progressive du gap, améliorant et favorisant l'utilisation de ces composés pour des applications en OPV. Ces derniers possèdent un maximum d'absorption progressivement déplacé vers l'infra-rouge avec l'utilisation d'accepteurs de plus en plus efficaces.

Les valeurs des longueurs d'onde maximales pour les composés de la **Figure 57** sont données dans le dichlorométhane, en nanomètre (nm). **P51** (468) et supérieur à **P52** (653) suivit de **P53** (664) et de **P54** (678)[84].

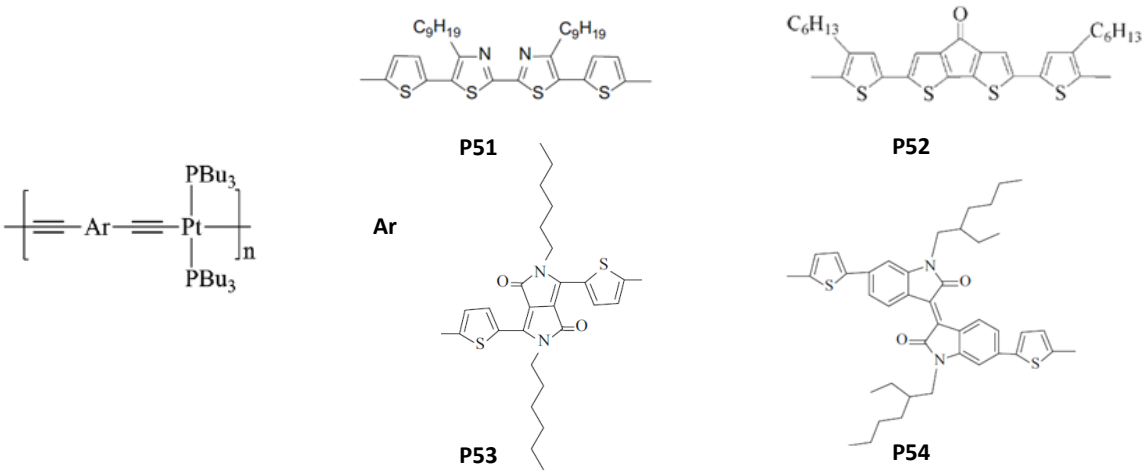


Figure 57 : Métallo-polymères basés sur un complexe D-A[84, 85, 86].

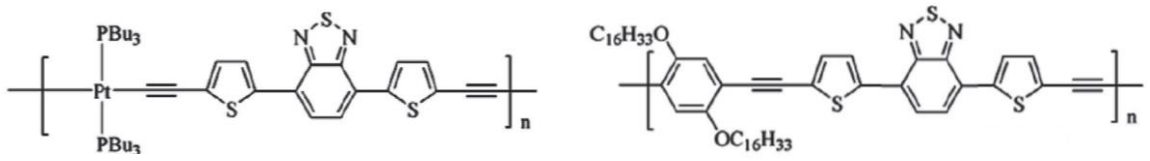
[82] W-Y. Wong, X. Wang, H-L. Zhang, K-Y. Cheung, M-K. Fung, A. B. Djurišic, W-K. Chan, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008***, 693*, 3603.

[83] W.-Y. Wong, X.-Z. Wang, Z. He, A. B. Djurišić, C.-T. Yip, K.-Y. Cheung, H. Wang, C. S. Mak and W.-K. Chan, *Nat. Mater.*, **2007**, *6*, 521.

[84] Q. Liu, C-L. Ho, Y. H. Lo, H. Li, W-Y. Wong, *J Inorg Organomet Polym*, **2015**, *25*, 159.

Les mesures de conversion en cellule solaire ont été réalisées pour les composés **P51** et **P52**, avec cependant un rendement moins élevé pour le composé ayant le gap le plus faible (**P52**)[85] inférieur à 1% contre un maximum de 2,5 % pour **P51**[86].
Ceci peut s'expliquer par le choix des conditions de mise en forme de la couche active, influencant sur l'efficacité du dispositif. En effet, le pourcentage de PCBM ([6,6]-phényl-C_{61}-butanoate de méthyle) utilisé dans le mélange ainsi que les solvants choisis pour la formation des films font parties des conditions modifiant les performances. La masse molaire du polymère et la présence ou non d'impuretés peuvent également modifier les paramétres de conversion.
La structure chimique impacte énormément sur la population des états singulet et triplet (comme détaillé précédemment). L'ajout de simples groupements thiophènes peut diminuer l'influence du platine sur la phosphorescence jusqu'à faire disparaître cette propriété, pouvant intervenir dans la mesure du rendement de conversion. Il y a donc un compromis à choisir entre favoriser le phénomène de phosphorescence, en augmentant le gap, ou à l'inverse favoriser la diminution du gap en introduisant des CTC au sein de la structure conjuguée.

Des travaux ont comparés les performances photovoltaïques entre un métallo-polymère utilisant le benzothiadiazole **P55** et l'analogue sans métal, remplacé par un groupement phényle **P56** (**Figure 58**)[87].



P55 **P56**

Figure 58: Structure de P55 (avec complexe métallique) et P56 sans métal[87].

Ils obtiennent de meilleurs résultats pour le composé **P55**, avec un rendement de conversion de 2,68 % contre 0,16 % pour **P56**, réalisé dans les mêmes conditions. Ce résultat est expliqué par une plus grande absorption de la partie visible du spectre, ainsi qu'une morphologie des films formés meilleure pour **P55** que pour **P56**.
Les métallo-polymères sont, à ce jour, moins étudiés que les polymères conjugués pour des applications en OPV. Cependant, l'introduction d'un centre métallique, comme le complexe de platine décrit précédemment, permet d'améliorer les propriétés optiques, la solubilité et donc la formation de film. De plus, l'ajout du métal apporte des propriétés photophysiques

[85] X-Z. Wang, Q. Wang, L. Yan, W-Y. Wong, K-Y. Cheung, Annie. Ng, A. B. Djurisic, W-K. Chan, *Macromol. Rapid Commun*. **2010**, *31*, 861.
[86] W-Y. Wong, X-Z. Wang, Z. He, K-K. Chan, A. B. Djurisic, K-Y. Cheung, C-T. Yip, Al. Man-Ching Ng, Y. Y. Xi, Chris S. K. Mak, W-K. Chan, *J. AM. CHEM. SOC*. **2007**, *129*, 14372.
[87] A. Ng, C-L. Ho, M. K. Fung, Y. C. Sun, S-Y. Shao, Y-Y. Fu, A. M. Ching. Ng, C. H. Li, W. K. Cheung, Y. H. Leung, A. B. Djurisic, Q. Wang, Z. He, X. Wang, W-K. Chan, Z-Y. Xie, J. A. Zapien, C. H. To, W-Y. Wong, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1300.

supplémentaires comme la phosphorescence, la modification des niveaux électroniques ou encore des propriétés d'oxydo-réduction.

IV. Vers des matériaux organiques auto-organisés

Les parties précédentes ont exposé les variations des propriétés physiques par la modification chimique du monomère. Il est également possible de les modifier en jouant sur l'arrangement des macromolécules entres elles en utilisant le principe d'auto-assemblage. Ce dernier est un concept clé de la chimie supramoléculaire, initié par le prix Nobel Jean-Marie Lehn[88]. Il repose sur l'utilisation des interactions non-covalentes (liaisons hydrogène, hydrophobe, métallique, électrostatique ou encore empilement π) entre atomes d'une même molécule ou entres plusieurs molécules afin de former des édifices supramoléculaires.
Ce concept a été appliqué aux polymères en introduisant sur les macromolécules des fonctions chimiques pendantes capables de favoriser l'auto-organisation. Elles permettent d'aligner les chaînes pour obtenir un matériau ordonné en modifiant sa structure à l'état solide.
Deux interactions faibles sont majoritairement utilisées avec les polymères, les liaisons hydrogènes (souvent par l'utilisation de dérivés peptidiques) et les interactions π (avec les groupements mésogènes).

1. Auto-assemblage par interaction aromatique

a. *Interaction aromatique π*

L'interaction π est une interaction attractive entre composés aromatiques (comportant des électrons π) que l'on retrouve dans la nature, notamment dans l'empilement des nucléobases composant l'ADN et l'ARN. On va pouvoir retrouver différents empilements entre deux aromatiques, défini par les travaux de Hunter et Sanders en 1990[89] (**Figure 59**).

[88] J-M. Lehn, *Angen. Chem. Int. Ed. Engl*, **1990**, *29,* 1304.
[89] C. A. Hunter and J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5525.

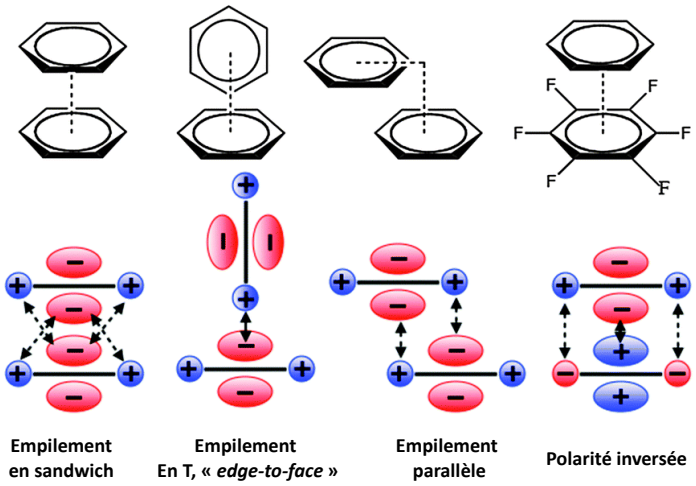


Figure 59 : Différents types d'interactions π entre deux corps aromatiques[89].

En l'absence de groupements polarisants pour deux mêmes aromatiques, l'empilement en sandwich est défavorable, en raison des répulsions électrostatiques au niveau des fragments σ (chargés positivement) et la région négativement chargée des électrons π.
L'arrangement en T plaçant les deux cycles perpendiculaires entre eux ainsi que l'empilement parallèle permettent de former des interactions électrostatiques entre les zones chargées négativement et positivement.
Enfin, l'introduction d'un groupement polarisant sur un des deux cycles permet de perturber les interactions π. C'est le cas du dernier exemple de la **Figure 59**. Il représente la formation d'un complexe moléculaire entre le benzène et l'héxafluorobenzène découvert en 1960[90], attribué à des interactions de type transfert de charge. L'électronégativité des atomes de fluor permet de modifier le moment quadripolaire positivement, alors que celui du benzène est initialement négatif[91].

b. Vers l'utilisation des groupements mésogènes

L'introduction de groupements mésogènes est un bon moyen de favoriser les interactions π, en combinant leur caractéristique cristal liquide (CL). De manière générale, ils sont composés d'un corps aromatique rigide et d'une ou plusieurs parties flexibles tels que des chaînes aliphatiques (**Figure 60**).

[90] C. R. Patrick and G. S. Prosser, *Nature*, **1960**, 1021.
[91] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans*, **2001**, *2*, 651.

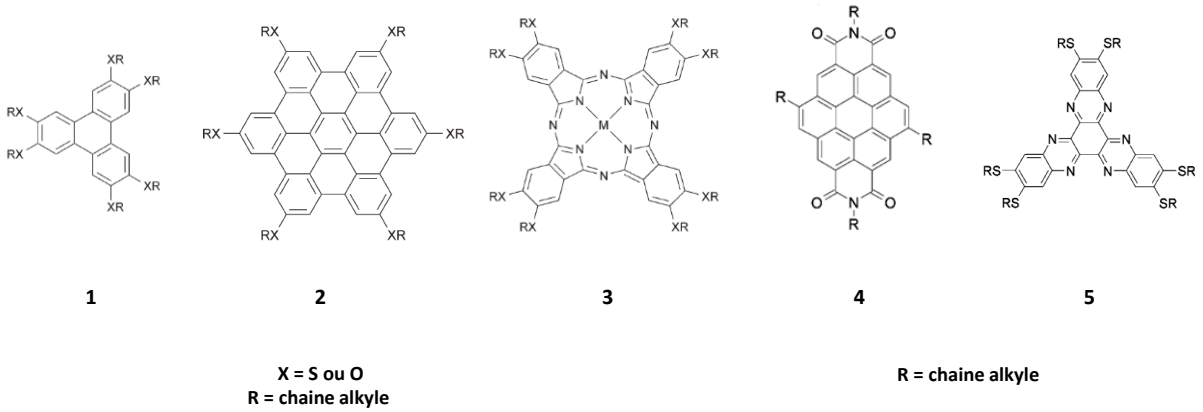


Figure 60 : Exemples de molécules discotiques souvent rencontrées dans la littérature[92].

Le composé **1**, basé sur un corps triphénylène est un des plus courants et étudié pour sa capacité à s'auto-assembler sous forme de colonne (**Figure 60**). Une fonctionnalisation simple des positions aromatiques permet de l'accrocher à divers complexes moléculaires. Le composé **2** (HBC pour hexabenzocoronène) dérivé du **1** possède un corps aromatique plus large, améliorant les propriétés de cristal liquide. Le composé **3** représente la famille des phtalocyanine (Pc) connus pour leur utilisation comme pigments et colorants grâce à leur stabilité thermique et photochimique. Les composés **4** (pérylène) et **5** (haxaazatriphénylène, HAT) sont des dérivés comportant des parties acceptrices d'électrons[92]. Avec leur capacité à s'ordonner, cette famille de composés trouve des applications dans les semi-conducteurs organiques pour favoriser la mobilité électronique.

De manière générale, on va retrouver deux principaux arrangements. La phase smectique avec une organisation des molécules en couches suivant toutes la même orientation, ou la phase colonnaire avec la formation de longs cylindres qui s'arrangent sur un réseau hexagonal (**Figure 61**).

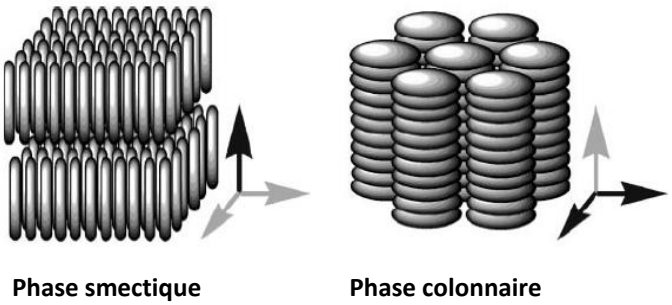
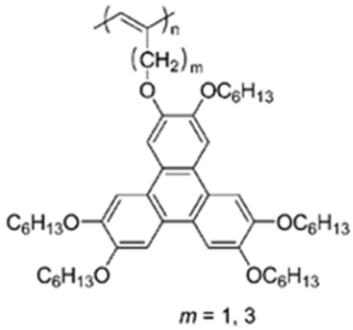


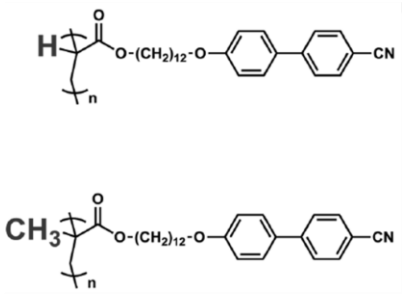
Figure 61 : Représentation des phases smectique et colonnaire[92].

[92] S. Sergeyev, W. Pisula, Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1902.

Des dérivés utilisant le triphénylène ou un biphényle ont à plusieurs reprises été greffés à des chaines polymères (**Figure 62**). La synthèse, la morphologie et les propriétés physico-chimiques de ces polymères seront développés dans le chapitre 3 de ce manuscrit.



P55



P56

Figure 62 : Polymère portant un groupement mésogène[93,94].

Les polymères **P55**[93] (polyacétylène porteur de groupes triphénylène) et **P56**[94] (polyacrylate et polyméthacrylate porteur de dérivés cyano-biphényle) illustrent l'influence des groupements mésogénes sur l'orientation des chaînes par rapport au substrat. Les différentes techniques de diffraction RX ont été utilisées afin de connaître les distances caractéristiques et le type d'interactions π mises en jeu. L'observation des transitions mésomorphiques, dépendantes de la température, peuvent être étudiées en microscopie optique sous lumière polarisée et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

2. Auto-assemblage par liaison hydrogène

De nombreux travaux se tournent vers la biomimétique pour réaliser des assemblages supramoléculaires complexes, inspirés de la nature. Ces derniers reproduisent les modes d'interactions faibles retrouvés par exemple dans la structure des peptides ou de l'ADN.
La liaison hydrogène est l'interaction faible utilisée dans ce cas, impliquant un donneur d'hydrogène acide lié à un hétéroatome (amine, thiol, alcool) et un hétéroatome accepteur (azote, oxygène, fluor) porteur d'un doublet non liant.

[93] Z-Q.Yu, J. W. Y. Lam, K. Zhao, C-Z. Zhu, S. Yang, J-S. Lin, B. S. Li, J-H. Liu, E-Q. Chen, B. Z. Tang, *Polym. Chem*., **2013**, *4,* 996.
[94] D. Tanaka, Y. Nagashima, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Langmuir,* **2015**, *31*, 11379.

Dans la littérature[95], de manière générale le segment choisi est lié par couplage peptidique au polymère (portant la liaison amine) avec la fonction acide carboxylique de l'acide aminé terminal du fragment peptidique (**Figure 63**).

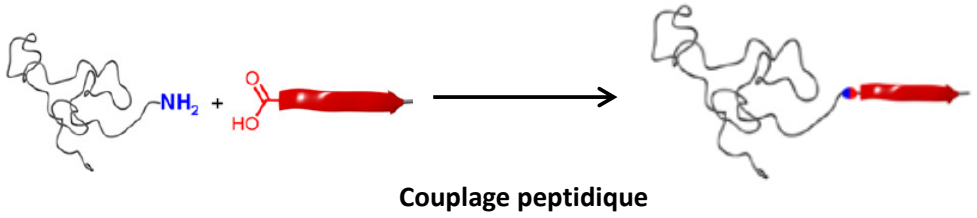


Figure 63 : Stratégie de synthèse d'un polymère portant un fragment peptide[95].

Grâce aux fonctions carbonyles et amine/amide, des interactions de type liaison hydrogène vont se produire formant différents empilements possibles selon le fragment peptidique choisi (**Figure 64**).

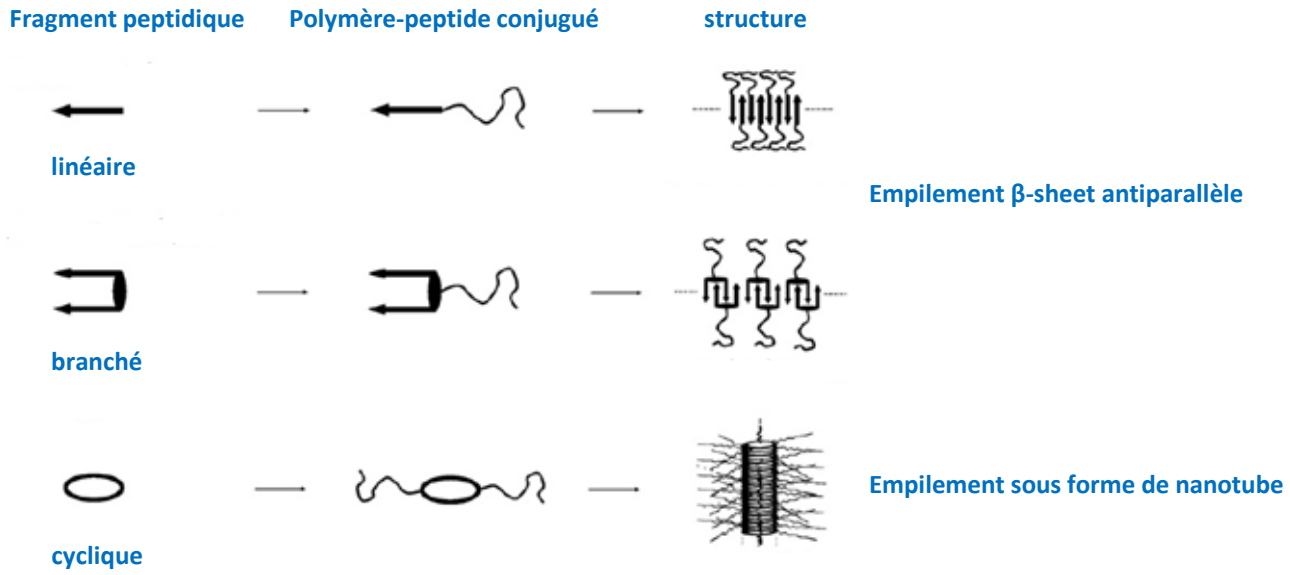
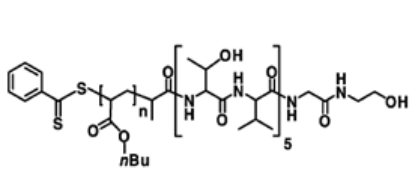


Figure 64 : Représentation générale des différents modes d'assemblage par les peptides[95].

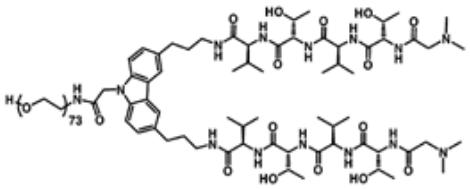
Ce fragment peptidique peut-être de type linéaire, formant ainsi un arrangement de type feuillet β, le plus souvent antiparallèle. Le second mode d'assemblage utilise les peptides branchés ou les peptides cycliques, pouvant former un empilement en colonne.

[95] H. G. Borner, *Progress in Polymer Science*, **2009**, *34*, 811.

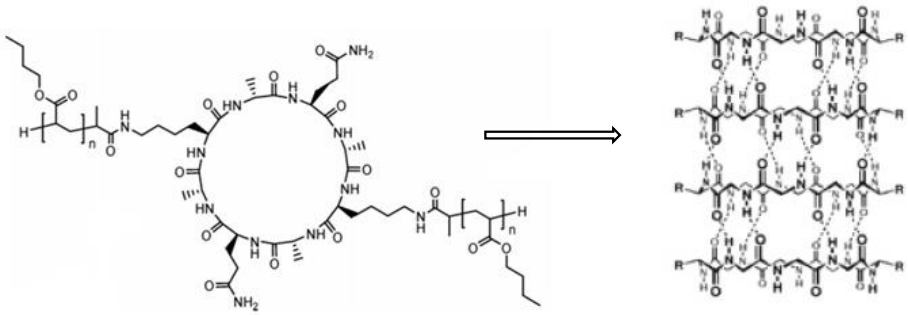
Ces différentes structures peuvent être illustrées par les travaux du groupe de Borner (**Figure 65**). Ainsi, un peptide linéaire a été greffé sur un bloc poly (*n*-butyl acrylate)[96], un peptide branché sur du poly (oxyde d'éthylène)[97] et un peptide cyclique sur le poly (*n*-butyl acrylate).[98]



a. Peptide linéaire



b. Peptide branché



c. Peptide cyclique

Figure 65 : Exemples de composés illustrant les trois principaux types d'assemblage[96,97,98].

Dans le cas où la formation de liaisons hydrogènes se produit, on observe fréquemment la formation de fibres caractérisables en microscopie (AFM et TEM). Un suivi en infra-rouge permet également de mettre en évidence les bandes amide et carbonyle rentrant en jeu dans le système de liaison hydrogène.

Pour conclure ce premier chapitre, l'étude bibliographique réalisée a permis de mettre en évidence l'importance du choix de la structure chimique sur les propriétés physiques attendues pour une application en photovoltaïque. Dans un premier temps, il est nécessaire d'obtenir des composés possédant une valeur du gap électronique la plus faible possible. Pour ce faire, la stratégie passe par la synthèse de monomères conjugués portant un complexe à transfert de charge donneur-accepteur. Ensuite, pour l'étape de polymérisation, le choix de synthétiser un métallo-polymère conjugué au lieu d'un polymère conjugué va apporter une meilleure solubilité ainsi que de meilleures propriétés optiques.

---

[96]J. Hentschel, M. G. J. ten Cate, H. G. Borner, *Macromolecules,* **2007,** *40,* 9224.
[97] H. G. Borner, B. M. Smarsly, J. Hentschel, A. Rank, R. Schubert, Y. Geng, D. E. Discher, T. Hellweg, A. Brandt, *Macromolecules* **2008,** *41,* 1430.
[98]M. G. J. ten Cate, N. Severin, H. G. Borner, *Macromolecules* **2006,** *39,* 7831.

Dans un deuxième temps, il est nécessaire de favoriser la mobilité et le transport des charges au sein du matériau. Pour ce faire, la stratégie passe par l'utilisation de l'auto-assemblage afin d'ordonner les macromolécules entre elles. Des groupes mésogènes ou peptidiques peuvent être insérés à la structure du polymère conjugué afin de générer des interactions faibles de types π ou liaisons hydrogènes.

La formation de ces interactions permet d'améliorer les propriétés photovoltaïques, comme le montre les exemples de la **Figure 66**, avec la synthèse de deux polymères conjugués de type D/A. L'exemple **66a**[99] utilise le benzothiadiazole comme accepteur et le fluoréne comme donneur, portant un groupe mésogène de type cyanobiphényle. L'exemple **66b**[100] utilise le DPP comme accepteur et un bloc donneur de type polythiophène. Des fonctions urées sont placées en bout des chaînes alkyles du DPP, permettant la formation de liaisons hydrogènes.

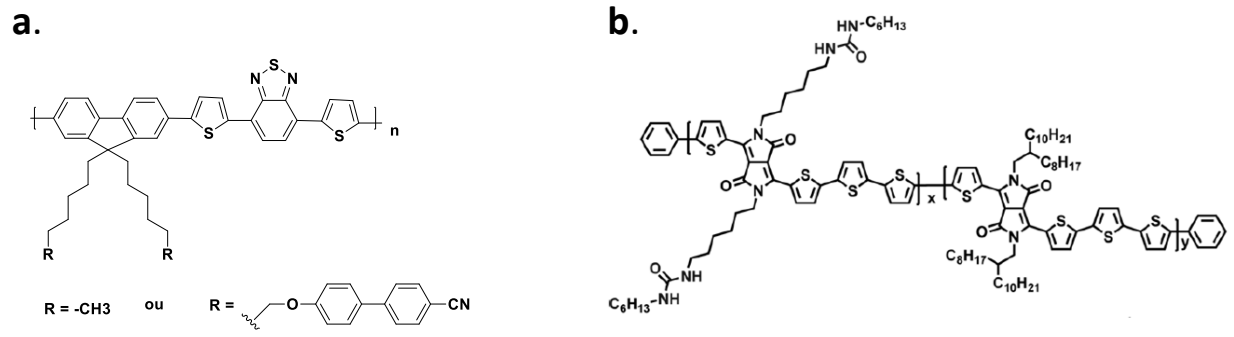


Figure 66 : Strucutre de polymères D/A conjugués portant a. un groupe mésogène et b. une fonction urée[99,100].

Pour le premier cas, les mesures d'absorptions en solution et sur film permettent d'obtenir un déplacement bathochrome de 72 nm pour le polymère avec les groupes mésogènes, contre 21 nm pour celui portant les chaînes alkyles. En parallèle, les mesures DRX confirment la présence d'une structure cristalline. La mesure des performances photovoltaïques a aussi été réalisée sur un système BHJ, avec la formation de films composés d'un mélange polymère/PCBM. Une amélioration est obtenue après un recuit du film à 200°C, passant d'une conversion de 0,33% à 1,10%.

Enfin le deuxième cas, des mesures des propriétés photovoltaïques permettent d'obtenir une conversion maximale (PCE) de 6,8 % avec les polymères portant les fonctions urée. Les mesures des composés portant uniquement des chaînes alkyles donnent une conversion inférieure, de l'ordre de 3,5 %. Ces résultats montrent l'importance d'organiser les chaînes de polymère pour favoriser le déplacement des charges au sein du matériau et ainsi améliorer leur performance.

[99] K. Yao, Y. Chen, L. Chen, F. Li, X. Li, X. Ren, H. Wang, T. Liu, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 2698–2706.
[100] J. Yao, C. Yu, Z. Liu, H. Luo, Y. Yang, G. Zhang, D. Zhang, *J. Am. Chem. Soc*, **2016**, *138*, 173–185.

Chapitre 2

Ce second chapitre présente le développement et la synthèse de quatre ligands **Ln** possédant un ou deux motifs DPP, ainsi que la préparation des quatre métallo-polymères associés **Pn** (**Figure 67**). Avant de présenter la synthèse en détail, le paragraphe suivant décrit le cheminement suivi dans la conception de ces cibles.

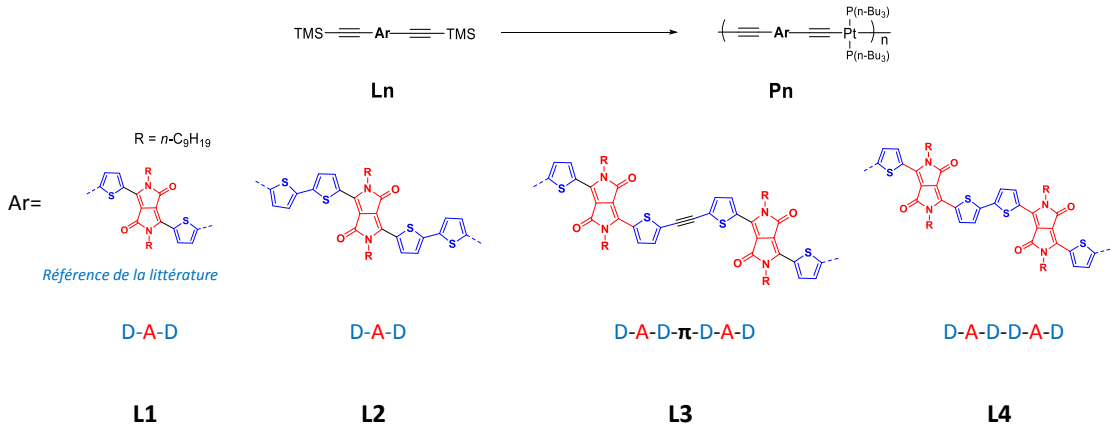


Figure 67 : Structure des quatre ligands et métallo-polymères synthétisés.

L'objectif de nos travaux est la réduction de la valeur du gap électronique de métallo-polymères conjugués. Notre stratégie consiste à modifier la structure des ligands selon les principes résumés sur la **Figure 68**.

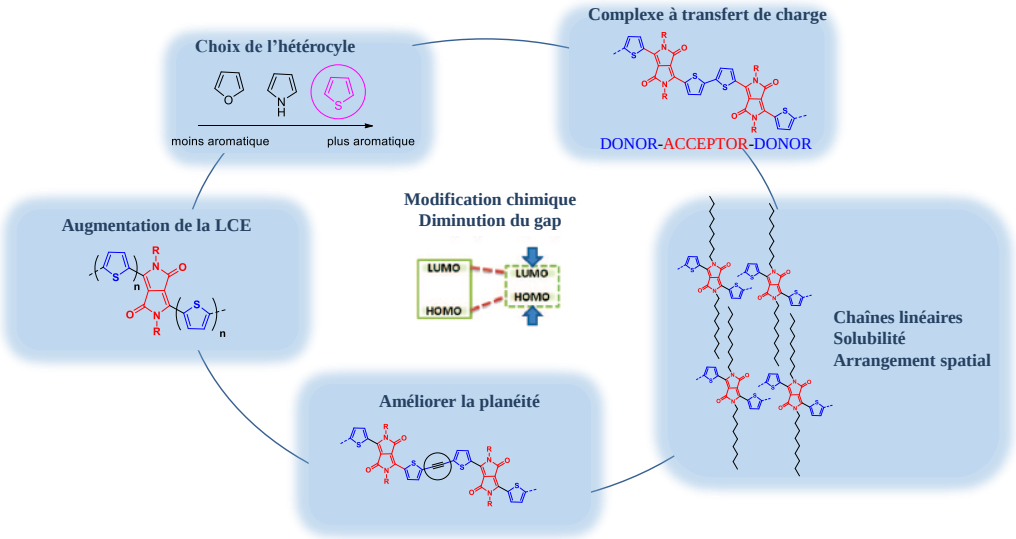


Figure 68 : Stratégie pour diminuer la valeur du gap.

Le composé **L1** est inspiré des travaux de Wong et *al*[84], qui ont synthétisés un ligand portant deux fonctions alcynes basé sur le DPP-thiophène, alkylé en utilisant des chaînes linéaires hexanes. La formation du métallo-polymère de platine associé permet d'obtenir un gap de 1,7 eV. **L1** fera donc office de molécule de référence, permettant d'évaluer comparativement les propriétés optoélectroniques des nouvelles cibles développées.

I. Identification des cibles

1. Le DPP comme groupe accepteur

Le premier composé incorporant l'unité DPP (**Figure 69a**) a été synthétisé par le groupe de Farnum en 1974[101], pour obtenir au départ le 2-azétinone (**Figure 69b**). Ils ont finalement observé la formation du sous-produit di-substitué DPP- diphényle avec un faible rendement.

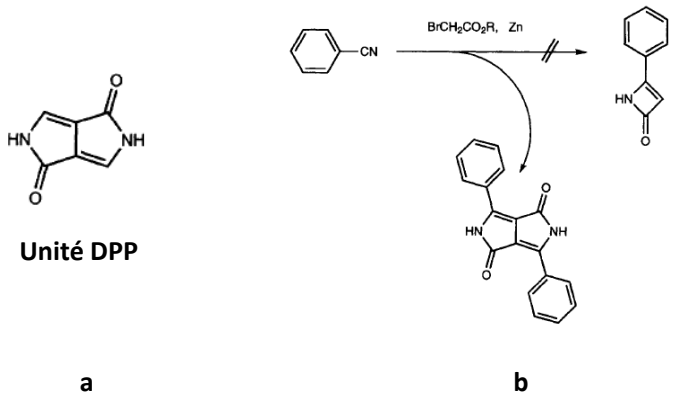


Figure 69 : a. Représentation de l'unité DPP, b. synthèse du premier composé comportant le DPP[101].

Il trouve des applications comme pigment et colorant de fibres, plastiques et revêtements de surface (impression et encre) grâce à sa forte couleur rouge. L'ajout et la variation des substituants sur les positions phényliques permettent d'obtenir des composés allants du jaune-orange au violet-bleu[102].

La présence de fortes liaisons hydrogènes entre les fonctions lactames ainsi que la formation d'interactions faibles de types π entre le DPP et les groupements phényles permet de former un empilement régulier à l'état solide.

Ce composé étant très peu soluble, la fonctionnalisation des atomes d'azote avec de longues chaînes alkyles a permis d'augmenter sa solubilité tout en conservant des propriétés photo-physiques similaires. Il a été montré que le remplacement des phényles par d'autres cycles aromatiques, tels que les hétérocycles, avait un impact important sur la structure des composés et donc sur leurs propriétés optoélectroniques. Le paragraphe suivant met en avant l'utilisation des hétérocycles dans la synthèse du DPP afin d'améliorer la conjugaison et la planéité de la molécule.

[101] D G Farnum, G Mehta, G G. I. Moore and F P. Siegel, *Tetrahedron Lett,* **1974**, *29*, 2549.
[102] Zhimin Hao and Abul Iqbal**,** *Chemical Society Reviews,* **1997, 26*, 203*.**

2. Impact du groupe donneur sur le complexe à transfert de charge (CTC)

Plusieurs composés analogues au DPP-phényle ont été synthétisés (**Figure 70**), pour lesquels les phényles (**a**) ont été remplacés par un thiophène (**b**) ou un sélénophène (**c**).
Les études de la littérature[103,104] montrent l'influence de la nature de l'hétérocycle sur les propriétés optoélectroniques de la molécule, en fonction de l'aromaticité (énergie de résonance), de la polarisation de la liaison C-X, mais aussi de la gêne stérique entre l'hétérocycle et l'unité DPP.

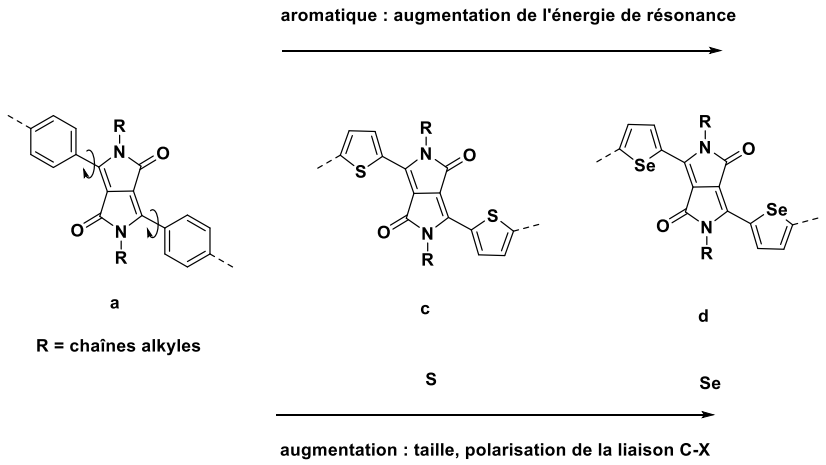


Figure 70 : Dérivé du premier DPP-diphényle (a) et ceux portant des hétérocycles (b, c, d).

Normalement, une gêne stérique devrait être observée avec l'introduction d'une liaison C-S ou C-Se. En effet, ces derniers étant beaucoup plus gros, les composés **c** et **d** devraient posséder une valeur d'angle de torsion Θ plus élevée que le composé **a**. Or les calculs théoriques montrent une structure complétement plane pour les composés **c** et **d.** Ceci peut s'expliquer par l'établissement d'une interaction entre les orbitales d vacantes du soufre, ou du sélénium et les orbitales p pleines de l'oxygène, favorisant la planéité de la structure. La **Figure 71** illustre ce phénomène et représente les conformations théoriques du DPP-phényle (**a**) et du DPP-thiophène (**b**), en mettant en avant la rotation des cycles dans le premier et la planéité dans le second.

[103]C. B. Nielsen, M. Turbiez, I. McCulloch, Adv*. Mater.* **2013**, *25*, 1859.
[104]J. Dhar, N. Venkatramaiah, Anita A, S. Patil, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 3457.

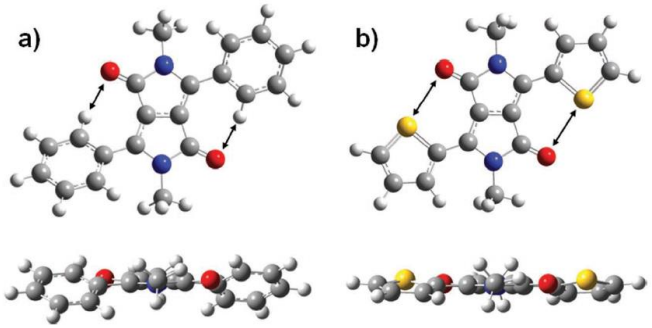


Figure 71 : Prédiction théorique de la conformation du DPP-phényle (a) et du DPP thiophène(b)[103].

Des travaux ont permis la préparation de monocristaux pour les trois composés, ainsi que l'étude en diffraction des rayons X avec la résolution de leur structure cristalline[104] (**Figure 72**). Le calcul des angles de torsion est en accord avec les structures théoriques proposées. Les auteurs expliquent que la valeur élevée de 33° pour le DPP-phényle provient d'une répulsion stérique entre les hydrogènes en *ortho* du phényle et les hydrogènes voisins, présents sur la chaîne alkyle. A l'inverse l'observation d'un angle de torsion beaucoup plus faible pour le DPP-thiophène (9°) et le DPP-sélénophène (12°) met en avant la présence d'interactions halogène-oxygène.

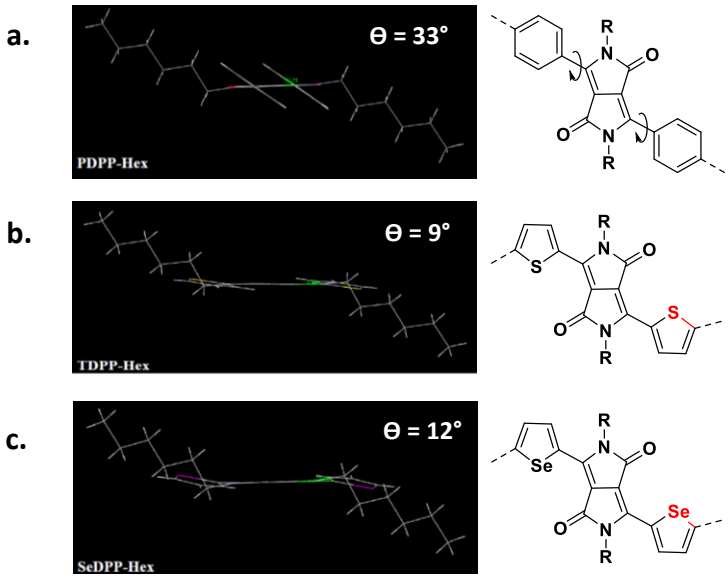


Figure 72: Images issues de la structure cristalline des DPP a, b et c[104].

Les molécules réalisées dans ces travaux de thèse seront basées sur l'utilisation du DPP-thiophène pour sa planéité. Ce dernier est préférable au sélénophène, beaucoup plus toxique.

3. Fonctionnalisation du corps conjugué : impact sur la solubilité et la morphologie

La fonctionnalisation des molécules conjuguées par des chaînes alkyles permet d'augmenter leur solubilité dans les solvants organiques. Appliquée aux polymères conjugués, cette méthode permet également de faciliter leur mise en forme sous la forme de revêtements. Plusieurs études montrent que la longueur et la nature de la chaîne utilisée peuvent modifier la planéité de la structure, l'arrangement spatial des chaînes polymères entre elles, les propriétés électroniques et optoélectroniques, telles que la valeur du gap et la mobilité des charges[105].
La **Figure 73** rassemble les chaînes latérales portées par les polymères conjugués de la littérature, avec les chaînes alkyles simples linéaires, ramifiées ou cycliques.

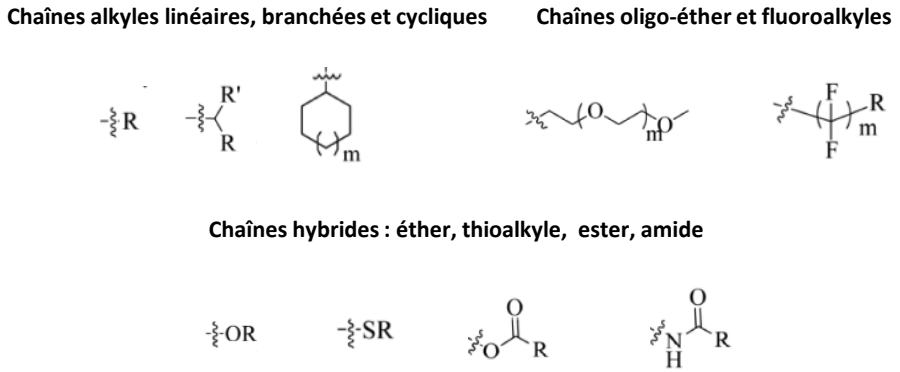


Figure 73 : Représentation générale des chaînes alkyles latérales les plus courantes[105].

La nature de la chaîne peut avoir une incidence directe sur la planéité de la structure. L'encombrement généré par l'utilisation de groupements cycliques affecte la planéité du système conjugué, et modifie ainsi les propriétés optiques. Même si l'utilisation de chaînes alkyles ramifiées présente un avantage pour augmenter la solubilité des polymères, l'encombrement stérique généré va perturber l'organisation des macromolécules entre elles à l'état solide.
L'influence de la nature linéaire ou ramifiée de la chaîne alkyle sur les propriétés à l'état solide a été mise en valeur par la synthèse du DPP-thiophène portant des chaînes linéaires ou ramifiées, présentés à la **Figure 74**[106].

[105] Jianguo Mei and Zhenan Bao, *Chem. Mater*, **2014**, *26*, 604.
[106] M. A. Naik, N. Venkatramaiah, C. Kanimozhi, S. Patil, *J. Phys. Chem. C,* **2012**, *116*, 26128.

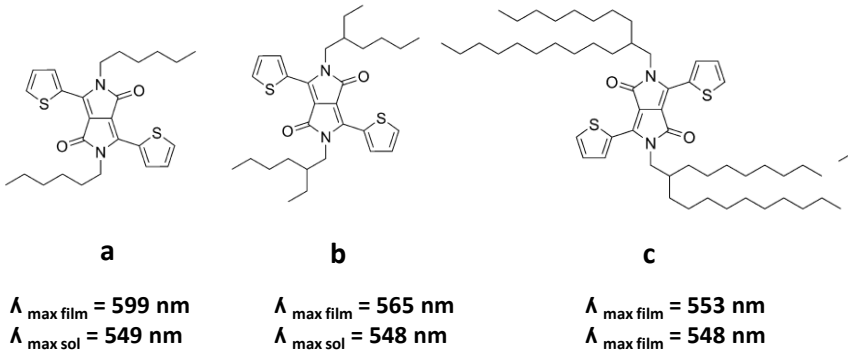


Figure 74 : Variation des chaînes alkyles sur le DPP-thiophène [106].

Les mesures d'absorption en UV-visible permettent d'observer un déplacement bathochrome important entre l'absorption maximale en solution et celle à l'état solide. Une différence de 50 nm est mesurée pour le composé **a** (portant les chaînes linéaires) contre 17 et 5 nm pour les composés **b** et **c** (portant les chaînes ramifiées). Des interactions intermoléculaires plus importantes pour le composé **a** sont favorisés avec une plus grande planéité.
Les cristaux des composés **a** et **b** ont été obtenus par le groupe afin d'étudier l'arrangement spatial de ces molécules à l'état solide (**Figure 75**).

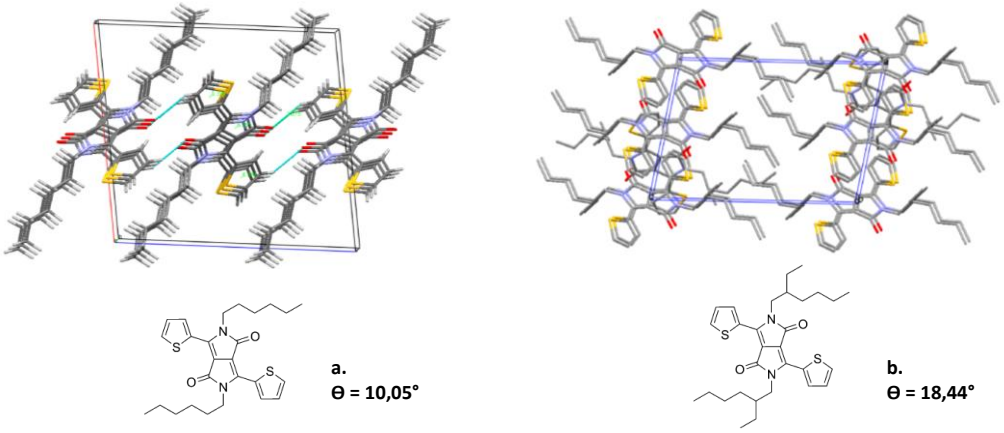


Figure 75 : Arrangement des cristaux à l'état solide pour les composés a et b[106].

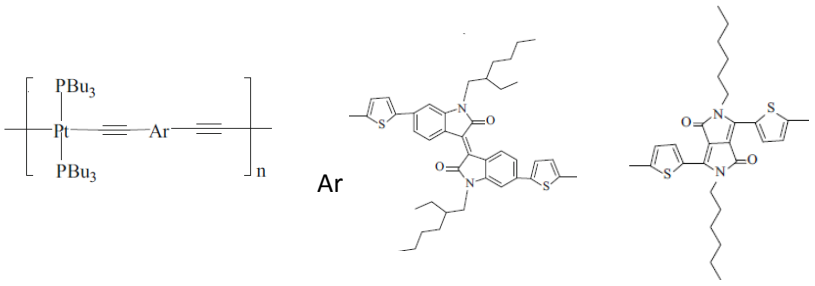
L'angle de torsion entre l'unité thiophène et l'azote portant la chaîne est de 10° pour **a**, ce qui favorise la formation d'interactions π intermoléculaires. De plus, cet arrangement permet la formation de liaisons hydrogènes (thiophène C-H---O=CDPP) représentées en vert. A l'inverse pour le composé **b**, l'angle de torsion est plus élevé, de l'ordre de 18° en raison de l'encombrement stérique plus important, généré par les chaînes alkyles ramifiées.

On trouve également des composés portant une chaîne composée d'hétéroatomes, comme par exemple des chaînes oligo-éther, utilisées pour leurs propriétés hydrophiles et leur solubilité dans les solvants polaires. A l'inverse, les fluoroalkyles sont choisis pour leur hydrophobicité et

leur capacité à s'auto-organiser. Enfin, la chaîne peut posséder une fonction chimique polaire (éther, thioéther, ester, amide) servant de fonction d'accroche à la molécule en question. Cela permet d'augmenter la densité électronique ainsi que la formation d'interactions faibles (exemple avec les liaisons hydrogènes).
Dans notre cas, le choix d'utiliser une chaîne alkyle nonane pour nos cibles permettrait d'assurer une solubilité suffisante tout en favorisant l'organisation à l'état solide. L'amélioration de ce paramètre est importante afin de favoriser le transport des charges interchaînes.

4. Conception des cibles

Les travaux du groupe de Wong et *al* cité précédemment[84] ont réalisé la synthèse de deux métallo-polymères en utilisant l'isoindigo (a) et le DPP (b) comme accepteurs (**Figure 76**). Les mesures en absorption UV-visible et voltamétrie cyclique ont permis de déterminer des valeurs de gap de 1,58 eV pour **a** et de 1,70 eV pour **b**. Ces dernières, ainsi que la capacité de **a** et **b** à couvrir une large gamme du domaine du visible font de ces composés de potentiels candidats pour une application en cellule photovoltaïque.



a.
Eg = 1,58 eV

b.
Eg = 1,70 eV

Figure 76 : Métallo- polymères basés sur l'isoindigo (a) et le DPP (b)[84].

Notre choix s'est porté sur l'utilisation du composé **a** comme modèle de départ pour le développement de nos cibles en synthétisant l'analogue **L1** et le métallo-polymère **P1** (**Figure 67**). Malgré un gap plus faible obtenu pour le composé **b**, la position orthogonale des chaînes alkyles sur le DPP devrait par la suite favoriser l'organisation à l'état solide, notamment lors de l'introduction des groupements organisants en bout de ces chaînes latérales (chapitre 3).

Une des premières stratégies évoquées pour diminuer la valeur du gap est l'augmentation de la longueur de conjugaison du ligand. C'est ce qu'a réalisé le groupe de Miyake[107] en ajoutant deux unités thiophène de chaque côté de l'unité DPP-thiophène, pour la préparation de métallo-

[107]Y. Yuan, T. Michinobu, J. Oguma, T. Kato, K. Miyake, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1465.

polymères basés sur le platine comme métal et coordinés à des ligands triéthylphosphines (**Figure 77**).

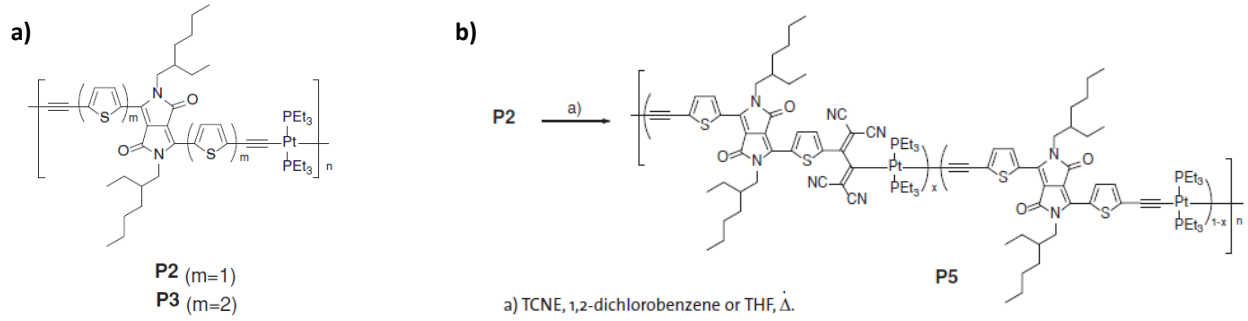


Figure 77 : a) métallo-polymères P2-P3 et b) réaction avec le TCNE[107].

Dans leur cas, l'addition de TCNE (tétracyanoéthylène) sur P2 (**Figure 77**) permet de réaliser une cycloaddition [2+2] entre l'alcyne activé coordiné au platine et l'alcène pauvre en électrons du TCNE. L'objectif de leurs travaux était d'ajouter un groupement accepteur supplémentaire afin de modifier les propriétés optiques et de tester les performances photovoltaïques. Cependant, il est précisé que le composé P3 obtenu est en partie insoluble, limitant ainsi les analyses en solutions.

La conception des cibles **L3** et **L4** a notamment été inspirée de la littérature. Ce n'est que depuis les années 2000 que les recherches se sont tournées vers la synthèse de dimères, ou plus du DPP afin de diminuer le gap. La **Figure 78** compare la structure de différents dimères ainsi que leur longueur d'onde maximale d'absorption en solution.
L'exemple **a** propose la réalisation d'un dimère sans espaceur entre les deux unités DPP, en comparaison avec l'équivalent monomère[108]. La mesure de l'absorption maximale (λ_{absmax}) permet de montrer l'efficacité de l'ajout de deux CTC, avec un déplacement bathochrome de 88 nm entre le monomère et le dimère.

[108] A. Riano, P. Mayorga Burrezo, M. J. Mancheno, A. Timalsina, J. Smith, A. Facchetti, T. J. Marks,J. T. Lopez Navarrete, J. L. Segura, J. Casado, R. Ponce Ortiz, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 6376.

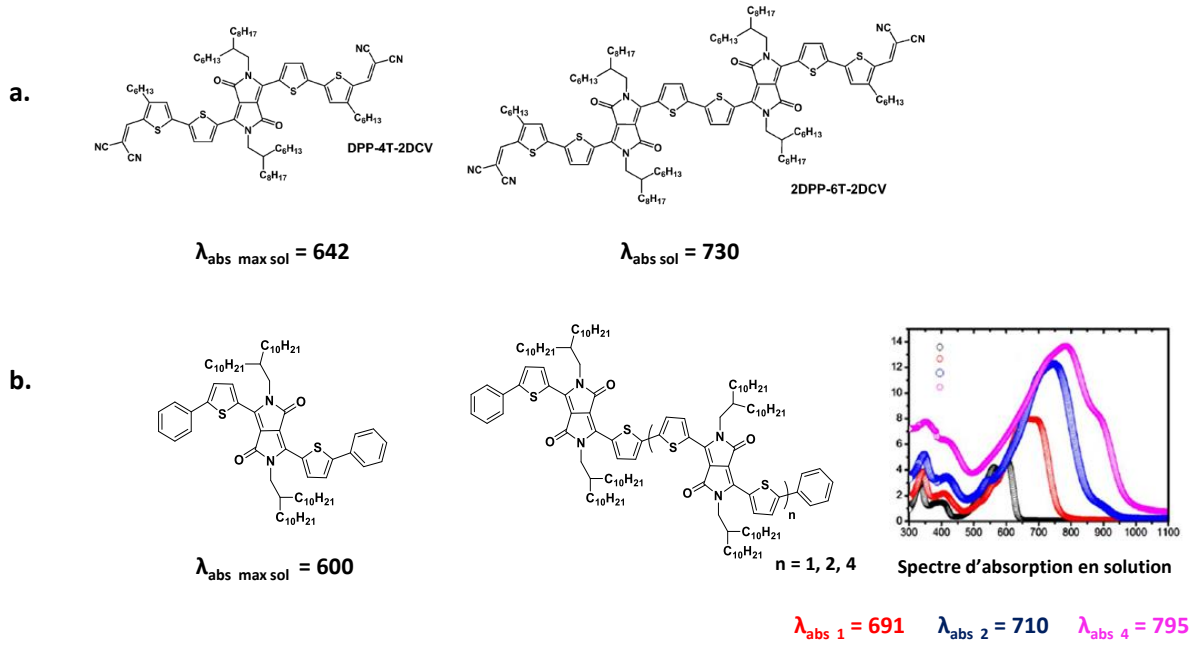


Figure 78 : Synthèse de composé DPP de type dimère[108,109].

L'exemple **b** suit la logique du composé précédent en utilisant plus de deux unités DPP dans leur structure. Pour cela, la synthèse d'oligomères comportant 1, 2, 3 et 5 motifs DPP-thiophène, reliés directement entre eux est réalisée[109]. Le déplacement bathochrome est significatif au fur et à mesure que l'on augmente le nombre d'unités DPP, passant d'une valeur de λ_{absmax} égale à 600 nm pour le monomère à 795 nm pour l'oligomère le plus long. Cependant, les auteurs notent que le déplacement entre chaque composé devient de moins en moins important, montrant que le gap optique atteint une valeur limite au bout d'une certaine longueur de conjugaison.
Ces deux exemples ont inspiré la synthèse du ligand **L4**, en utilisant deux unités DPP-thiophène.

L'exemple **c Figure 79**[110] présente le développement de trois dimères en modifiant cette-fois ci le nombre d'unités thiophènes entre les deux DPP. Le passage du composé **1** au premier dimère (avec deux thiophènes entre les DPP) permet d'observer le déplacement bathochrome attendu. Cependant, l'augmentation du nombre de thiophènes impacte très peu la λ_{absmax} et un effet hypsochrome est observé pour la longueur d'onde onset (au pied de la courbe).

[109] T. Mukhopadhyay, B. Puttaraju, P. Roy, J. Dasgupta, A. Meyer, A. Rudnick, S. Tscheuschner, F-J. Kahle, A. Kçhler, S. Patil, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13718.
[110] R. Wawrzinek, X. Zhou, M. Ulah, E. B. Namdas, S-C. Lo, *Dyes and Pigments*, **2017**, *136*, 678.

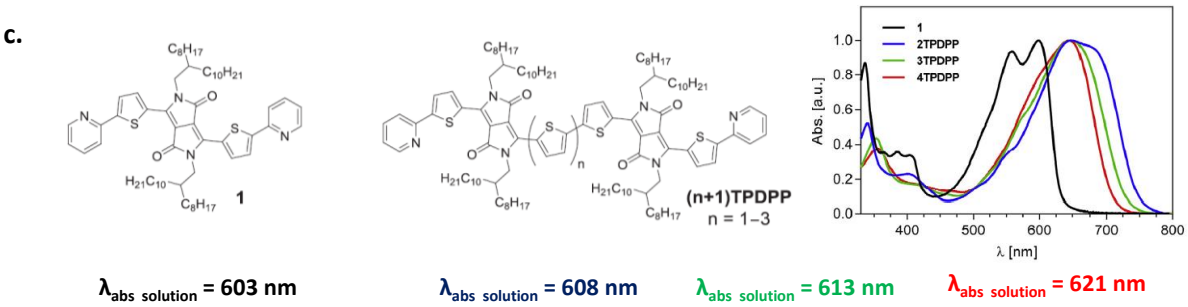


Figure 79 : Impact du nombre de thiophènes placé entre deux CTC.[110]

Les auteurs supposent que l'augmentation de la longueur de l'espaceur entraîne une liberté de rotation plus importante en solution, empêchant ainsi la formation d'interactions faibles entre les unités aromatiques.

Les recherches ont évolué vers la synthèse de dimères portant un espaceur de types double ou triple liaison, afin d'éviter le phénomène observé dans l'exemple **c**.
L'exemple **d** (**Figure 80**) présente la synthèse de deux composés, différenciés par l'utilisation d'une double ou d'une triple liaison pour espacer les deux DPP[111]. Un pic d'absorbance plus élevé en solution est obtenu pour le composé DPP-DPP (portant la double liaison). Une rotation moins importante en solution autour des liaisons thiophène-espaceur π que dans le composé DPPTDPP est suggérée. Des mesures de conversion pour des dispositifs BHJ ont été réalisées obtenant un rendement inférieur à 2 % pour les deux composés. Une nette amélioration est obtenue après traitement thermique (rendement supérieur à 5,2 %) suggérant une plus grande capacité du film à se réorganiser après chauffage.

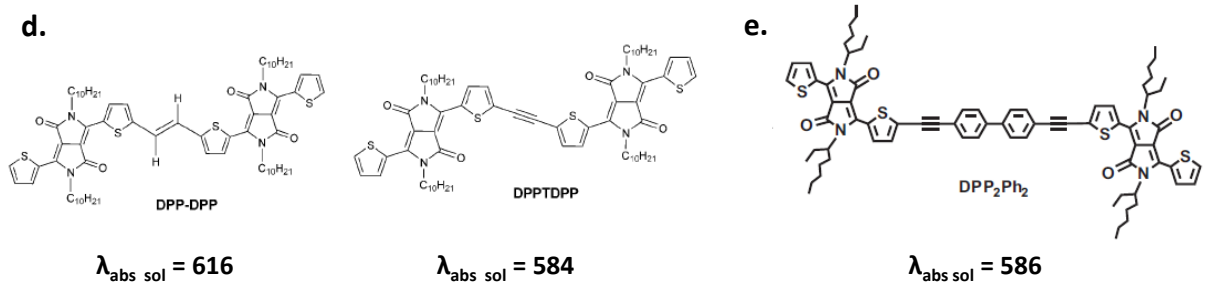


Figure 80 : Dimères dérivés du DPP possédant un espaceur π[111,112].

L'exemple **e**[112] suit la logique des composés précédents avec une λ_{absmax} de 586 nm similaire au DPPTDPP (**d**).

[111] Y. Patil, R. Misra, A. Sharma, G. D. Sharma, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2016**, 18, 16950.
[112] S. Zhang, T. Sun, Z. Xu, T. Li, Y. Li, Q. Niu, H. Liu, *Tetrahedron Letters,* **2017**, *58*, 2779.

A ce jour, aucuns travaux de la littérature n'utilisent de ligand possédant deux CTC pour la synthèse de métallo-polymères. Les résultats présentés dans ce chapitre visent à développer cette nouvelle famille de ligand, représenté par les composés **L3** et **L4**. L'objectif est d'obtenir des métallo-polymères possédant un gap inférieur à ceux basés sur le DPP.
Dans un premier temps, inspiré des travaux de Wong[84] et de Miyake[105], la synthèse de deux ligands analogues **L1** et **L2** sera réalisée. L'utilisation des chaînes alkyles nonanes ainsi que des ligands tributylphosphines sur le platine devraient augmenter la solubilité, notamment lors de la formation de **P2**. Ils serviront de composés modèles pour comparer leurs propriétés avec celles de la nouvelle famille développée (**L3** et **L4**).
Cette partie met l'accent à la fois sur la synthèse des ligands et des métallo-polymères ainsi que sur l'étude des propriétés optiques (absorption et émission, calcul du gap optique Eg^{opt}), et en voltamétrie cyclique (pour le calcul du gap électronique Eg^{elec}). L'aspect organisationnel des métallo-polymères à l'état solide est également analysé avec les études des diffractogrammes de diffraction des RX sur films minces.
La **Figure 81** schématise les ligands réalisés **Ln** en mettant en évidence les différentes parties structurales qui les composent et leur rôle en vue de la préparation des métallo-polymères **Pn**.

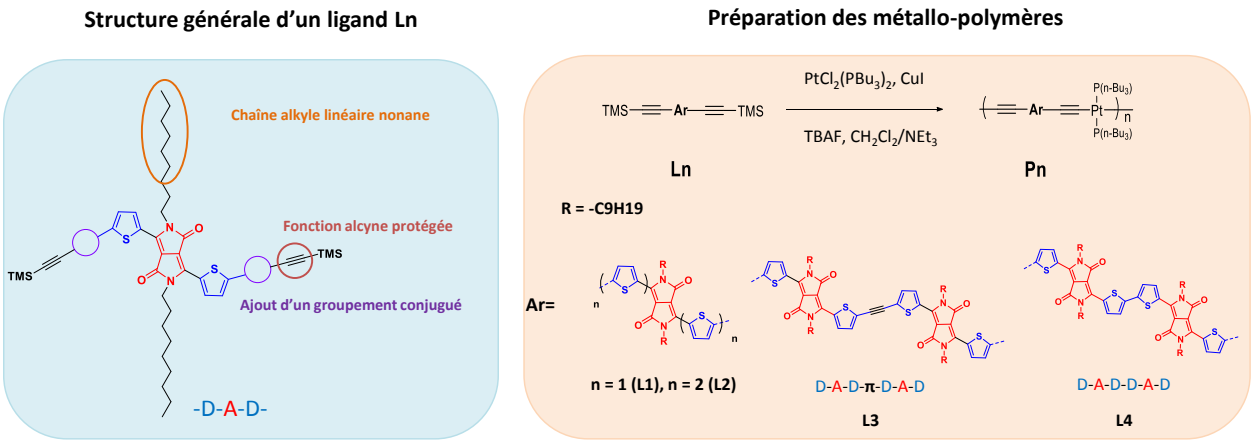


Figure 81 : Représentation générale des cibles réalisées.

Tous les ligands possèdent des fonctions alcynes protégées par le triméthylsillyle (TMS). L'insertion de la chaîne alkyle linéaire doit, en plus d'améliorer la solubilité, favoriser l'empilement des motifs DPP à l'état solide. Enfin, l'addition d'hétérocyles conjugués permet d'augmenter la longueur de conjugaison, favorisant la réduction du gap.
Pour **L3**, l'introduction d'un espaceur de type triple liaison entre les deux unités DPP permet d'améliorer la planéité de la structure. Pour **L4**, l'absence d'espaceur entre les deux DPP peut également renforcer l'effet des CTC sur les propriétés optiques et la valeur du gap.

II. Synthèse et caractérisation des ligands L1, L2 et métallo-polymères P1, P2

Cette partie est consacrée à la synthèse multi-étape des ligands **L1** et **L2** ainsi que la préparation des métallo-polymères associés **P1** et **P2** (**Figure 82**). La stratégie vise à réduire le gap entre **P1** et **P2**. Dans un second temps, nous comparerons les propriétés physico-chimiques entre ligands et métallo-polymères.

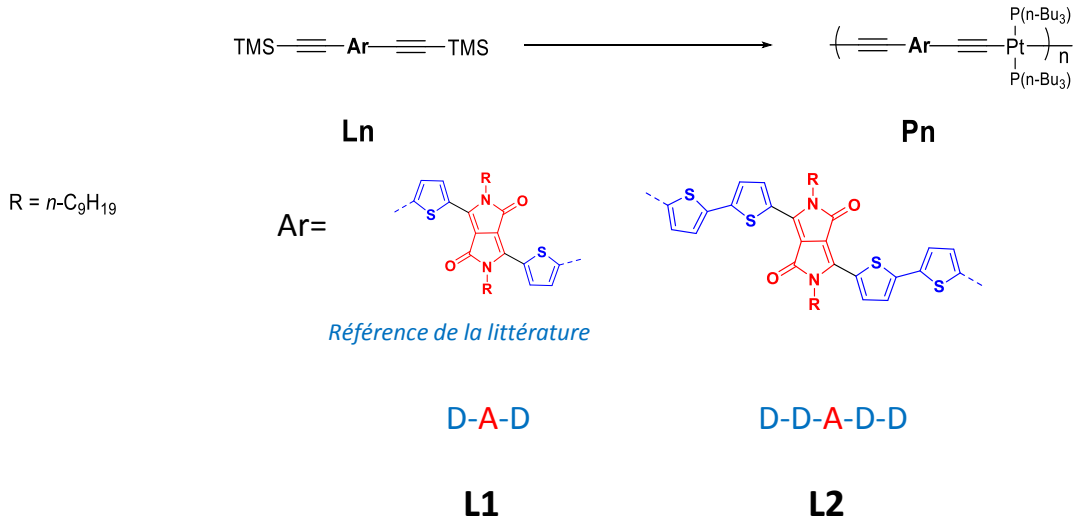


Figure 82 : Structure des ligands L1 et L2.

1. Calculs théoriques DFT des niveaux d'énergies de L1, L2 et P1

La pertinence de la structure des ligands **Ln** a été orientée par la réalisation de calculs théoriques DFT grâce à une collaboration avec le professeur Pierre Hervey de l'université de Sherbrooke au Canada. La **Figure 83a** représente les énergies calculées des niveaux des orbitales atomiques HOMO et LUMO de **L1** et **L2,** sans les fonctions TMS et en solution dans le dichlorométhane. Les valeurs d'E_g ainsi que les longueurs d'onde d'absorption maximales ont été évaluées. La **Figure 83b** représente la conformation théorique des ligands avec les valeurs d'angle dièdre.

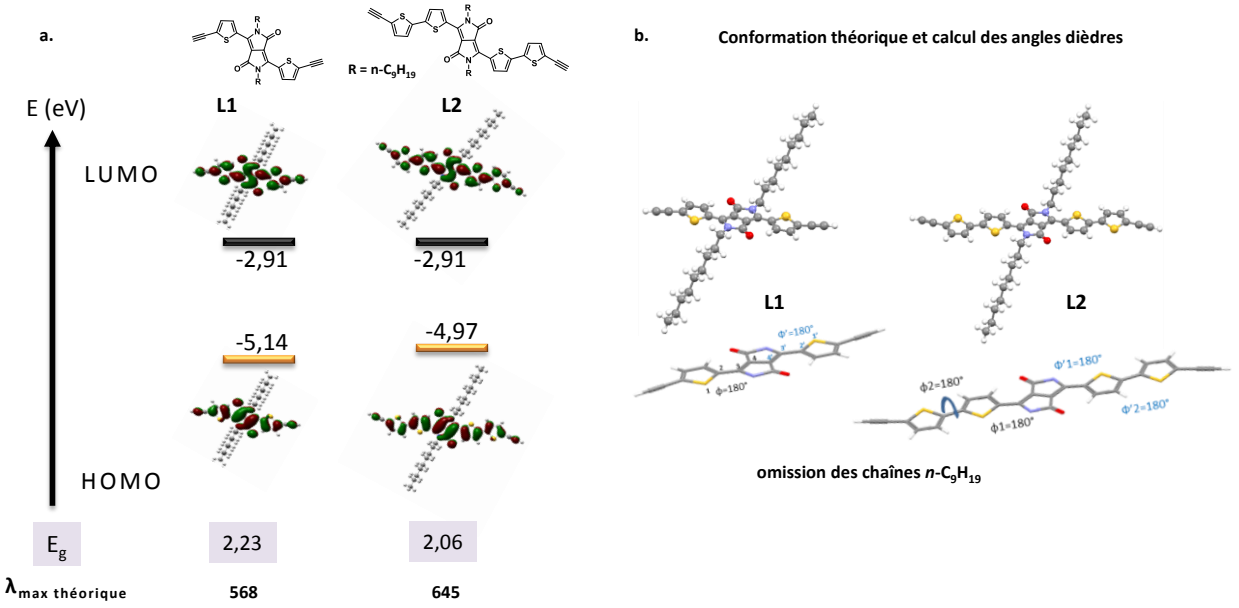


Figure 83 : a. Valeurs et répartition des niveaux d'énergies HOMO et LUMO et b. conformation théorique des ligands L1 et L2.

On observe bien une diminution de la valeur du gap lorsque l'on passe de **L1** à **L2**, avec des valeurs de 2,23 eV (**L1**) et 2,06 eV (**L2**). On remarque que l'introduction des deux thiophènes pour **L2** entraîne une augmentation du niveau de la HOMO. De plus, la contribution du fragment donneur éthynyle-thiophène pour la HOMO augmente, passant de 34,7 % pour **L1** à 48,1 % pour **L2**. Ceci indique que l'ajout de deux thiophènes de chaque côté du DPP est efficace pour augmenter la longueur de conjugaison et diminuer la valeur du gap[113]. Les calculs prédisent des longueurs d'onde d'absorptions maximales de 568 nm pour **L1** et 645 nm pour **L2**. Les conformations théoriques mettent en évidence la présence d'une structure plane pour **L1** et **L2.**

Les calculs théoriques ont pu être réalisés sur le métallo-polymère **P1**, en prenant en compte trois motifs de répétition (**Figure 84**). Les calculs des niveaux HOMO et LUMO permettent de prédire un gap de 1,95 eV et une longueur d'onde maximale d'absorption de 725 nm (**Fig 84a**). On remarque que les orbitales correspondantes à la LUMO sont réparties uniquement au niveau d'une unité DPP, résultant de l'influence du bloc accepteur. Pour les orbitales correspondantes à la HOMO, elles sont réparties sur l'unité DPP centrale ainsi que sur les segments éthynyles voisins. Une faible contribution atomique du platine de 7,7 % pour les orbitales frontières de la HOMO est obtenue.

[113] F-R. Dai, H-M. Zhan, Q. Liu, Y-Y. Fu, J-H Li, Q-W. Wang, Z. Xie, L. Wang, F. Yan, W-Y. Wong, *Chem. Eur. J*, **2012**, *18*, 1502.

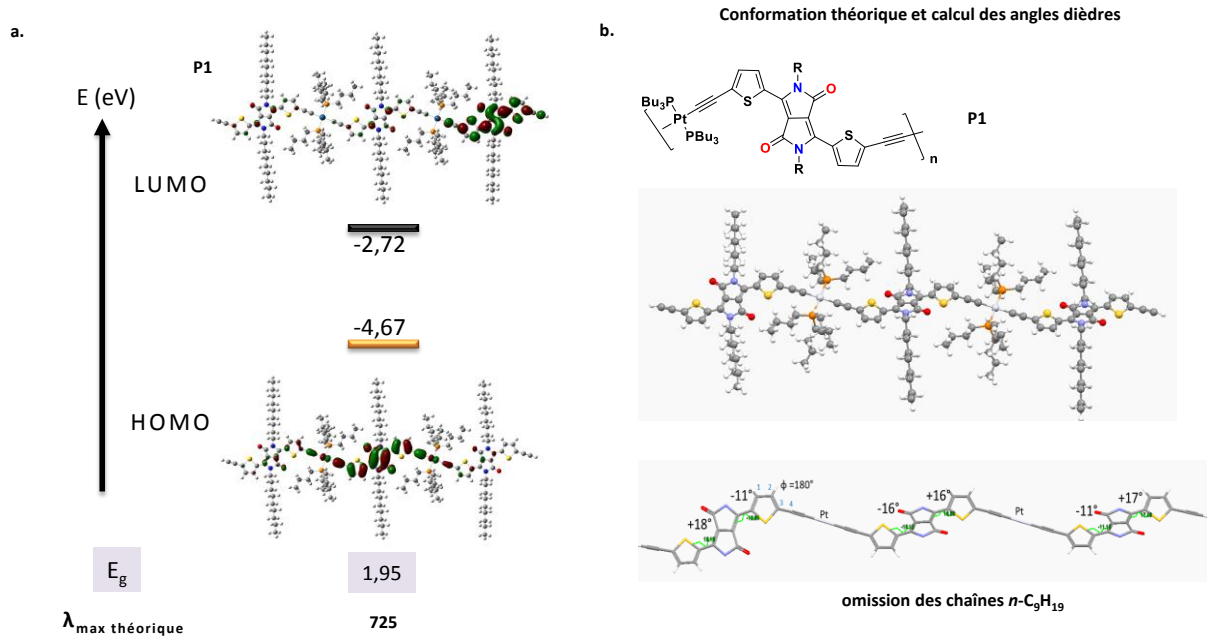


Figure 84 : a. Valeurs et répartition des niveaux d'énergies HOMO et LUMO et b. conformation théorique du métallo-polymère P1.

La conformation théorique (**Fig 84b**) met en évidence un angle de torsion de 11 à 18° entre le thiophène et l'unité DPP. En revanche, la partie correspondant au centre métallique complexé par les deux unités éthynyle-thiophène est plane.

2. Synthèse du motif DPP et du ligand L1

Le DPP **1** (**Schéma 1**) est obtenu après une double réaction de condensation entre le 2-thiophène carbonitrile et le diméthyle succinate, en présence de l'alcool *tert*-amyle et du sodium comme base. Dans la littérature, de nombreux modes opératoires différents ont été développés pour la préparation de **1**, avec des rendements allant de 20 à 90 %. Il a donc été difficile de trouver de bonnes conditions réactionnelles.

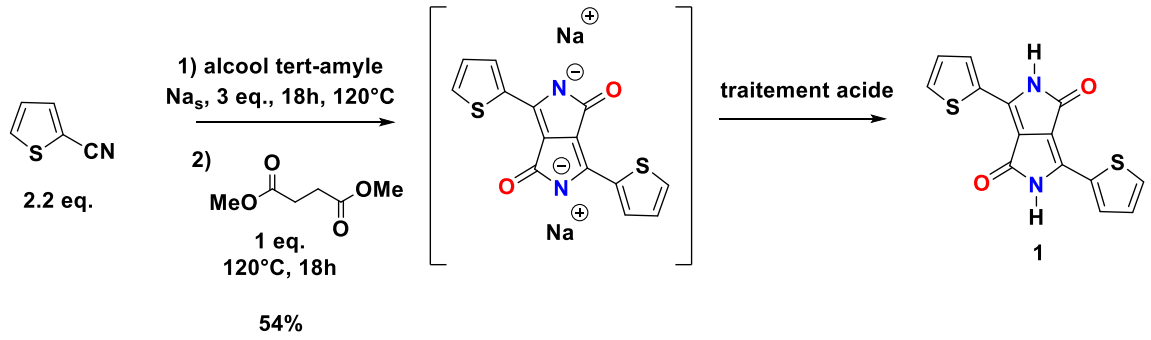


Schéma 1 : Synthèse du DPP 1.

Deux étapes majoritaires composent cette synthèse. La première est la réaction de la base sur un alcool pour former l'alcoolate. La seconde est l'ajout du 2-thiophènecarbonitrile et du diméthyle succinate sur l'alcoolate précédent. Dans le but d'optimiser cette réaction, plusieurs paramètres ont été variés comme le nombre d'équivalents de base utilisée, la durée des deux différentes étapes, la vitesse d'addition des réactifs et le traitement acide utilisé en dernier, afin de précipiter le produit final (**Tableau 4**).

En s'inspirant de plusieurs protocoles[114,115,116], la réaction a pu être optimisée avec un rendement de 54 %. Les conditions réactionnelles gardées sont indiquées à l'entrée 4. La première étape fait réagir un excès de sodium avec l'alcool *tert*-amyle pendant 18h à 120°C. Pour la seconde étape l'ajout des deux réactifs, le 2-thiophènecarbonitrile suivi du diméthyle succinate, se fait lentement goutte à goutte puis le milieu réactionnel est chauffé à 120°C pendant 18h.

manipulation	Base (eq.)	Durée 1ére étape	Ajout du thiophène	Ajout du diester	Durée 2éme étape	workup	Rendement (%)
1	Na (1,5)	2-3h	En une fois	En une fois	2h	MeOH /AcOH (80/20), Δ, 1h	20
2	Na (3)	4-5h	20 min	30 min	18h	MeOH /AcOH (80/20), Δ, 1h	32
3	Na (3)	4-5h	20 min	1h	18h	HCl/H_2O, 1h, 0°C	44,5
4	Na (3)	18h	20 min	1h	18h	HCl/H_2O, 1h, 0°C	54

Tableau 4 : Conditions réactionnelles pour l'optimisation du produit 1.

Le traitement acide le plus souvent utilisé est l'addition d'un mélange méthanol/acide acétique (80/20, v/v) pour faire précipiter le produit **1**. Dans notre cas, le remplacement par une solution d'acide chlorhydrique (20 % molaire) permet de récupérer plus de produit et d'augmenter significativement le rendement (entrées 3 et 4). Cette phase d'optimisation permet d'obtenir des conditions réactionnelles reproductibles, apportant un rendement suffisant de 54 %.

Le produit **1** étant très peu soluble dans les solvants usuels, en raison des interactions faibles formées à l'état solide, la fonctionnalisation des atomes d'azote présent sur les fonctions lactames est primordiale (**Schéma 2**).

[114]R. Y. Mahale, S. S. Dharmapurikar, M. K. Chini, *Chemical Physics Letters*, **2018**, *696*, 48.
[115] *B. Fu, J. Baltazar, A. R. Sankar, P-H. Chu, S. Zhang, D. M. Collard, E. Reichmanis, Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3734.
[116] C. Wang, Y. Qin, Y. Sun, Y-S. Guan, W. Xu, D. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*, 15978.

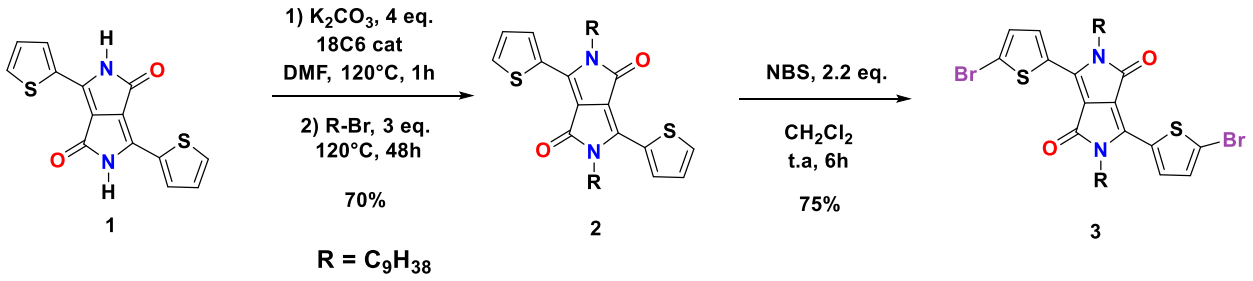


Schéma 2 : Synthèse des composés 2 et 3.

L'installation des chaînes alkyles *n*-C_9H_{19} se fait par substitution nucléophile entre l'azote déprotoné du DPP et le bromononane dans le diméthylformamide (DMF) [107]. L'ajout de l'éther couronne 18C6 permet ici de chélater le cation potassium et favorise ainsi la première étape. Le produit **2** est obtenu avec un rendement de 70 %.

Le dérivé bromé **3** est ensuite obtenu avec un rendement de 75 % par réaction de bromation des thiophènes en position 2 avec le *N*-bromosuccinimide (NBS). Cette étape, également appelée bromation de Wohl-Ziegler, implique une substitution radicalaire. La formation de radicaux dans le milieu impose de mettre en place certaines conditions réactionnelles. L'utilisation d'un très faible excès de NBS ainsi qu'un temps de réaction ne dépassant pas la journée sont nécessaires. En effet, le NBS libère de l'acide bromhydrique HBr au cours de la réaction pouvant dégrader la molécule. Enfin le milieu réactionnel est préservé de la lumière afin d'éviter toutes réactions radicalaires parasites photoinduites pouvant altérer le DPP.

La synthèse du dérivé iodé **3a** a été envisagée mais sans succès malgré plusieurs essais pour optimiser la réaction. Le **Schéma 3** présente les différents produits possibles pouvant être obtenus.

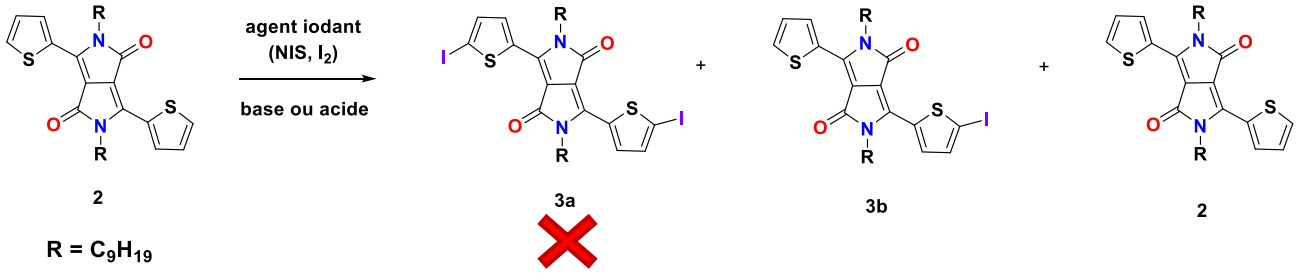


Schéma 3 : Différents produits potentiellement issus de la réaction d'iodation (avec NIS ou I_2).

Les premiers essais pour ioder le composé **2** s'inspirent des travaux de Wurthner[117], isolant le produit iodé avec une chaîne alkyle branchée comme groupement R. Ils réalisent la formation d'un lithien avec le diisopropylamidure de lithium, LDA, à -78°C en positions 2 des thiophènes, puis une réaction de substitution nucléophile avec le diiode comme électrophile. Cependant dans notre cas, aucun produit final ou intermédiaire n'a pu être isolé, observant uniquement la

[117] H. Burckstummer, A. Weissenstein, D. Bialas, F. Wurthner, J. Org. Chem. **2011**, 76, 2426.

précipitation de **2** en partie. Un deuxième essai en augmentant la température de lithiation à -25°C apporte le même résultat (réactions 1 et 1bis, **Tableau 5**).

manipulation	Source d'iode	additif	solvant	conditions	résultat
1	I_2	LDA	THF	-78°C à t.a	Précipitation de 2
1bis	I_2	LDA	THF	-25°C à t.a	Précipitation de 2
2	NIS	APTS	CH_2Cl_2	t.a, sans lumière	3b + 2
2bis	NIS	APTS	CH_2Cl_2-EtOH (50/50, v/v)	t.a, sans lumière	Aucun produit après purification
3	NIS	AcOH	CH_2Cl_2	t.a, sans lumière	Aucun produit après purification
4	NIS	TFA	CH_2Cl_2	t.a, sans lumière	Aucun produit

Tableau 5 : Essais réalisés pour optimiser la réaction d'iodation.

Suite à ces tentatives infructueuses, le choix du *N*-iodosuccinimide (NIS) comme agent iodant a été envisagé. L'utilisation d'un acide en quantité catalytique est nécessaire pour activer la réaction. En s'inspirant d'une méthode développée sur des dérivés du thiophène[118], un système NIS / acide para-toluène sulfonique (APTS) dans l'éthanol est utilisé. Toutefois, le manque de solubilité du produit dans l'éthanol a conduit à réaliser les deux autres essais dans le dichlorométane puis dans un mélange dichlorométhane/éthanol (entrées 2 et 2 bis).

Les réactions sont protégées de la lumière et leur avancement est suivi par CCM (chromatographie sur couche mince), une dégradation du milieu réactionnel dans le temps ayant été observée. Pour l'entrée 2, l'étude de la RMN du brut réactionnel a permis de détecter la formation de **3a** et **3b**. Cependant, seuls les composés **2** et **3b** (en très faible quantité) ont pu être isolés après une purification par chromatographie sur gel de silice. D'autres acides ont été testés, comme l'acide acétique[119] ou l'acide trifluoroacétique (TFA)[120] mais sans amélioration notable.

Il est supposé que les produits formés se décomposent lors de la purification sur silice. La dégradation possible dans le temps requière l'arrêt de la réaction avant la consommation totale de **2**, diminuant ainsi la quantité du produit final **3a** formé.

Ces résultats ont conduit à s'intéresser au pentafluoro-iodobenzène comme agent iodant associé à une base, ici le *tert*-butylate de potassium, ^{t}BuOK, dans un solvant apolaire sur la base de travaux publiés récemment[121] (**Figure 85**). Cette méthode permet de former des dérivés iodés sur des composés aromatiques couramment utilisés dans la synthèse des polymères conjugués.

[118] J. Grolleau, P. Frère, F. Gohier**,** *Synthesis,* **2015,** *47*, 3901.
[119]. A. C. J. Heinrich, B. Thiedemann, P. J. Gates, A. Staubitz, *Org. Lett*, **2013**, *15*, 4666.
[120] A-S. Castanet, F. Colobert, P-E. Broutin, *Tetrahedron Letters*, **2002**, *43*, 5047.
[121] Q. Shi, S. Zhang, J. Zhang, V. F. Oswald, A. Amassian, S. R. Marder, S. B. Blakey*, J. Am. Chem. Soc*. **2016**, *138,* 3946.

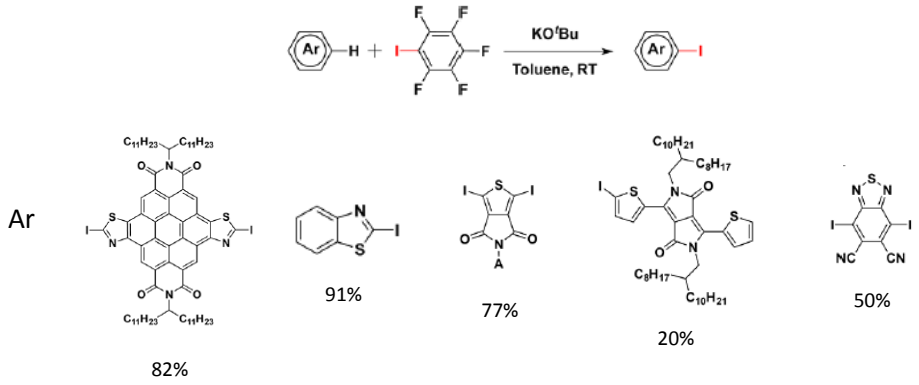


Figure 85 : Iodation sur différents composés conjugués accepteurs[121].

Cette réaction a pu être testée sur différents composés conjugués accepteurs d'électrons avec une conversion pouvant aller jusqu'à 91 %. Par manque de temps, cette voie d'optimisation n'a pas pu être appliquée. Cependant, Il serait intéressant par la suite de tester cette méthode sur nos composés car les dérivés iodés sont plus réactifs dans les réactions de couplage, puisque l'iode est un meilleur groupe partant que le brome.

Le ligand **L1** (**Schéma 4**) est obtenu par couplage de Sonogashira entre le composé dibromé **3** et le triméthylsilyleacéthylène (TMSA). Les conditions sont inspirées des travaux de Wong[84]. Toutefois, ici la réaction n'est pas réalisée à 75°C mais à température ambiante. Ces conditions réactionnelles plus douces permettent, dans notre cas, d'obtenir également un bon rendement final de 80 % en limitant la dégradation possible au cours du temps avec le chauffage. Le produit déprotégé **5** est obtenu par déprotection des fonctions triméthylsillyles (TMS) avec un rendement de 90 %, en utilisant des conditions douces avec le carbonate de potassium (K_2CO_3).

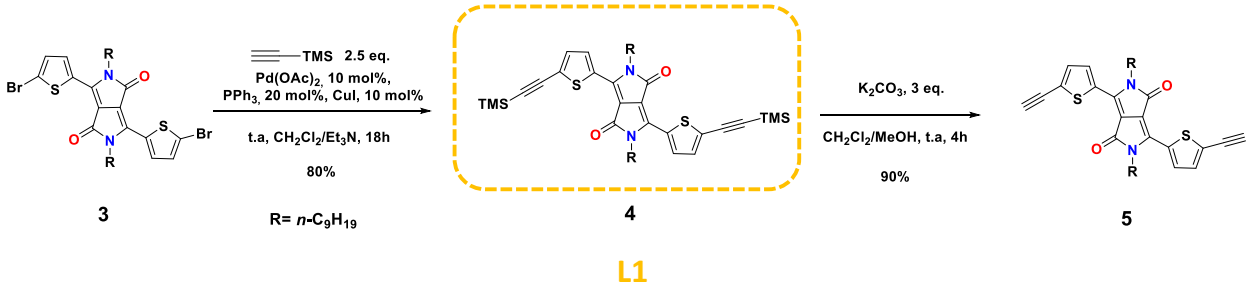


Schéma 4: Synthèse du ligand L1 et du produit déprotégé.

3. Synthèse du ligand L2

Le ligand **L2** diffère de **L1** par l'ajout d'un thiophène à chaque extrémité du DPP. La synthèse des composés **6** et **7** est inspirée de la littérature[122]. Le couplage de Stille entre le composé **3** et le 2-(tributylstannyl) thiophène permet d'obtenir **6** avec un rendement de 61 %. Le produit final propre peut être récupéré en réalisant plusieurs précipitations dans un mélange méthanol / dichlorométhane (50/50, v/v).

La synthèse du 2-(tributylstannyl) thiophène connue dans la littérature, passe plutôt par la formation d'un lithien sur le bromothiophène, suivie de l'addition sur le chlorure de tributylétain[123]. Cependant, nous décidons de passer par un couplage de Stille avec le dimère bis-(tributhyl) étain, apportant un rendement quantitatif.

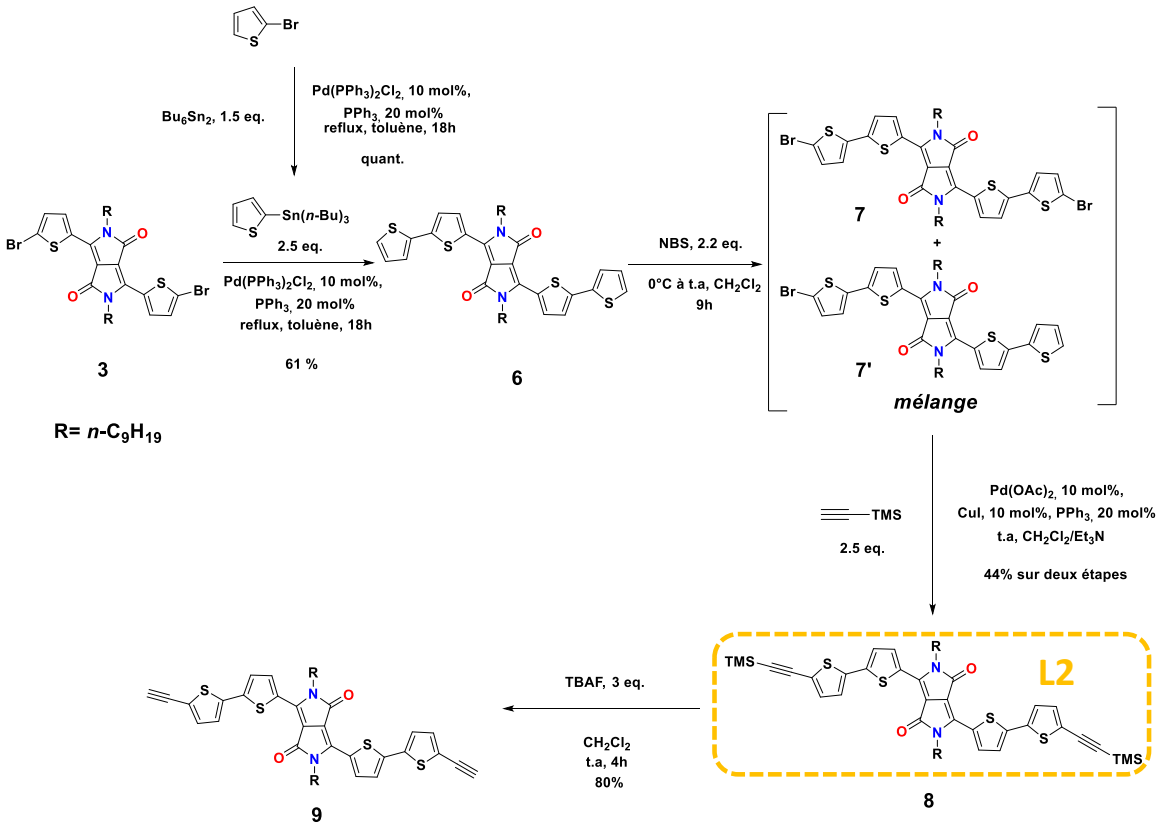


Schéma 5 : Première voie de synthèse du ligand L2.

Le composé **6** est ensuite bromé avec le NBS pour donner un mélange entre le dibromé **7** et le monobromé **7'** confirmé en spectroscopie MALDI-TOF (**Figure 86**). La présence observée du produit de départ **6** peut provenir d'une partie n'ayant pas réagi ou d'une fragmentation lors de l'analyse.

---

[122] Y. Zou, D. Gendron, R. Neagu-Plesu, M. Leclerc, *Macromolecules*, **2009**, *42,* 6361.
[123] M. Manuela. M. Raposo, A. Mauricio. C. Fonseca, G. Kirsch, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 4071.

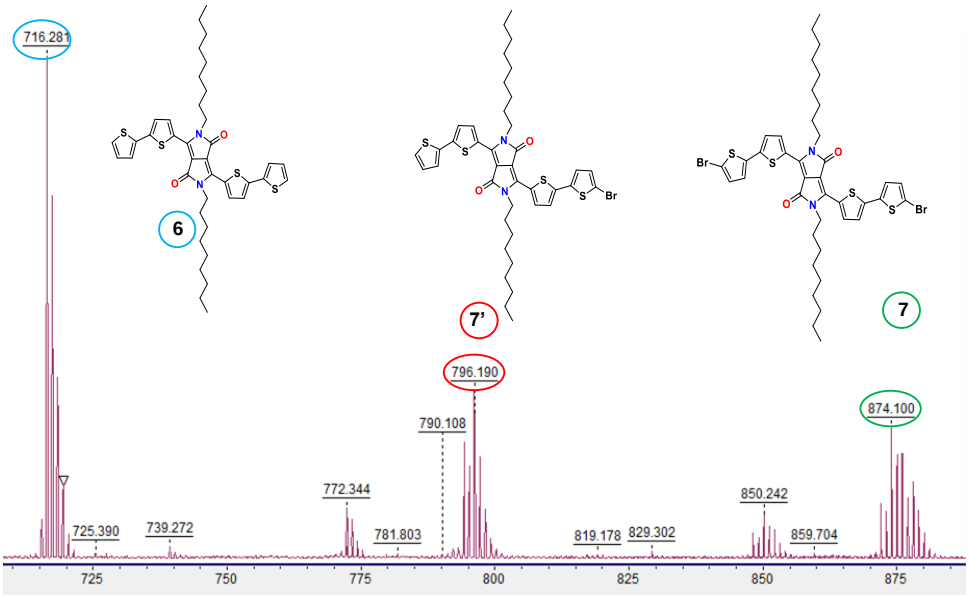


Figure 86 : Spectre MALDI-TOF du mélange 7 et 7'.

Pour l'obtention du composé **7,** sa bromation fut plus difficile que celle du composé **2,** pour lequel aucun sous-produit de type monobromé n'avait été observé. Pour la bromation du composé **6**, l'ajout d'un excès de NBS ou l'augmentation du temps réactionnel n'ont pas permis de consommer davantage **6** et **7'**, au profit de la formation de **7**. Ces modifications des conditions réactionnelles ont au contraire favorisé la dégradation des produits formés. Ce phénomène est observé par un changement de couleur, qui prend initialement une teinte bleu foncé et devient jaune limpide au cours du temps. Au final, les meilleures conditions consistent à utiliser un faible excès de NBS (2,2 eq.) et de l'ajouter à 0°C en laissant le milieu revenir à température ambiante. La réaction est ensuite agitée pendant 9 h. La séparation entre **7** et **7'** est difficile, accompagnée d'une grande perte de produit. Le mélange **7** et **7'** est alors directement engagé dans l'étape suivante qui est le couplage de Sonogashira.

Pour le couplage, les conditions utilisées sont les mêmes que celles développées pour la synthèse de **L1**, permettant d'obtenir **L2** avec un rendement global de 44 % sur les deux étapes.

Le produit **9** issu de la déprotection des groupes TMS de **L2** est obtenu en utilisant le fluorure de tétra-*n*-buthylammonium (TBAF). Ce dernier permet d'obtenir une déprotection totale contrairement à l'utilisation du carbonate de postassium, grâce à la forte affinité des ions fluorures pour le silicium.

Le ligand **L2** est synthétisé en sept étapes avec un rendement global de 7,6 %. L'étape limitante de la bromation est responsable du faible rendement global, par conséquent, la synthèse de **L2** a été optimisée afin d'obtenir ce ligand en plus grande quantité.

4. Optimisation de la synthèse de L2

L'optimisation de la synthèse de **L2** a été réalisée pour augmenter le rendement global et éviter l'étape limitante de bromation.

Le groupe de Staubitz[119,124] a développé des réactions de couplages chimio-sélectives sur des dérivés du thiophène comportant à la fois un groupement ester boronique et stannylé en positions 2 et 2' (**Figure 87**). La voie **a** met en évidence la sélectivité entre les deux couplages. Le premier aromatique (Ar_1) est introduit sélectivement par un couplage de Stille sans toucher à la fonction boronique. L'introduction de l'aromatique 2 (Ar_2) se fait ensuite par un couplage de Suzuki.

La voie **b** présente la synthèse de composés aromatiques dihalogénés dissymétriques (**X1**, et **X2**), avec notamment l'utilisation du 2-bromo-5-iodothiophène. Cette stratégie repose sur la différence de réactivité entre l'iode et le brome. Lors du couplage de Stille, l'intermédiaire stannylé réagira préférentiellement au niveau de l'iode. Cette méthode présente l'avantage de préparer des produits pouvant être fonctionnalisés à nouveau, par l'introduction de groupements supplémentaires en utilisant le couplage de Suzuki.

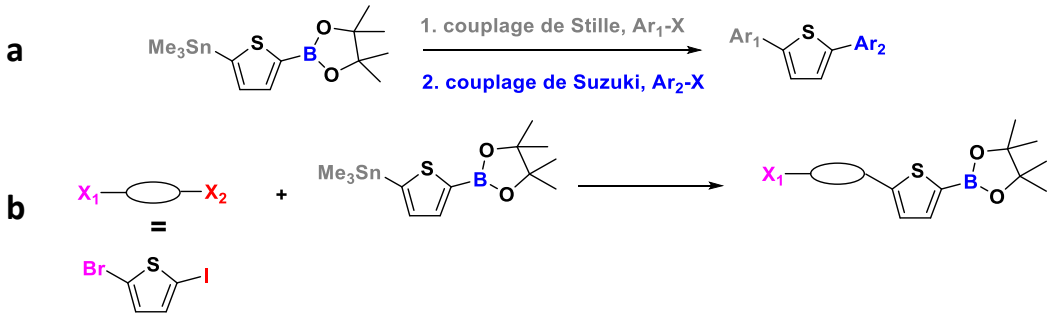


Figure 87 : Couplages sélectifs réalisés par le groupe de Staubitz [119,124].

Ces méthodologies intéressantes ont inspiré l'optimisation de la synthèse du ligand **L2**. Le **Schéma 6** présente deux méthodes possibles, en utilisant des intermédiaires thiophènes doublement fonctionnalisés. La première méthode propose de partir du DPP fonctionnalisé distannylé ou diesterboronique (R1) et de le faire réagir avec le composé **C**, portant un brome et la fonction alcyne protégée. L'utilisation d'un couplage de Stille ou de Suzuki permettra de récupérer directement **L2.**

La deuxième méthode propose de partir du DPP dibromé **3**, synthétisé précédemment, et de le faire réagir avec l'intermédiaire **D**, portant une fonction stannylée ou ester boronique en position R2.

[124] J. Linshoeft, A. C. J. Heinrich, S. A. W. Segler, P. J. Gates, A. Staubitz, *Org. Lett.,* **2012**, *14*, 5644.

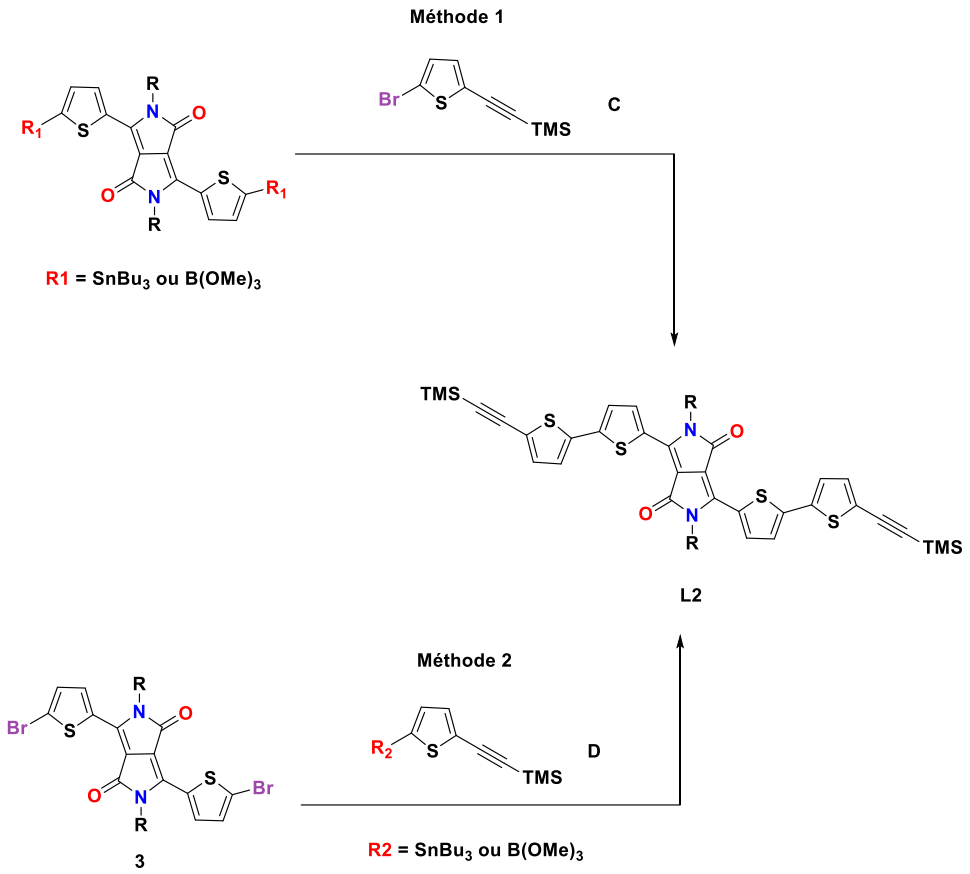


Schéma 6 : Développement de deux méthodes pour l'optimisation de la synthèse de L2.

Afin d'appliquer ces deux méthodes, les intermédiaires **C** et **D** sont synthétisés suivant le **Schéma 7**. Pour la voie 1, le composé **A** est obtenu après une réaction d'iodation, avec le NIS, en position 5 sur le 2-bromothiophène. Le synthon **A** va permettre d'introduire sélectivement sur l'iode le triméthylsillylacétylène par couplage de Sonogashira. Le composé **C** est obtenu avec un rendement modéré de 45 %. La récupération d'une partie du sous-produit, issu de la réaction en position 2 et 5 du thiophène, avec un rendement de 25 %, explique celui plutôt faible obtenu pour **C.** Pour des conditions réactionnelles similaires (en utilisant le $PdCl_2(PPh_3)_2$ au lieu du $Pd(OAc)_2$), des rendements de 54[125] et 98 %[126] sont obtenus pour le même composé dans la littérature.

Le produit **C** peut être directement engagé dans un couplage de Stille ou de Suzuki avec le DPP (méthode 1, **Schéma 6**) ou, la réaction avec le dimère bis-(tributhyl) étain par couplage de Stille, permet d'obtenir le composé **D** (**Schéma 7**) avec un rendement de 75 %.

[125] E. G. A. Notaras, N. T. Lucas, M. G. Humphrey, *Organometallics* **2003,** *22,* 3659.
[126] B Mühling, S. Theisinger, H. Meier, *Synthesis,* **2006**, *6*, 1009.

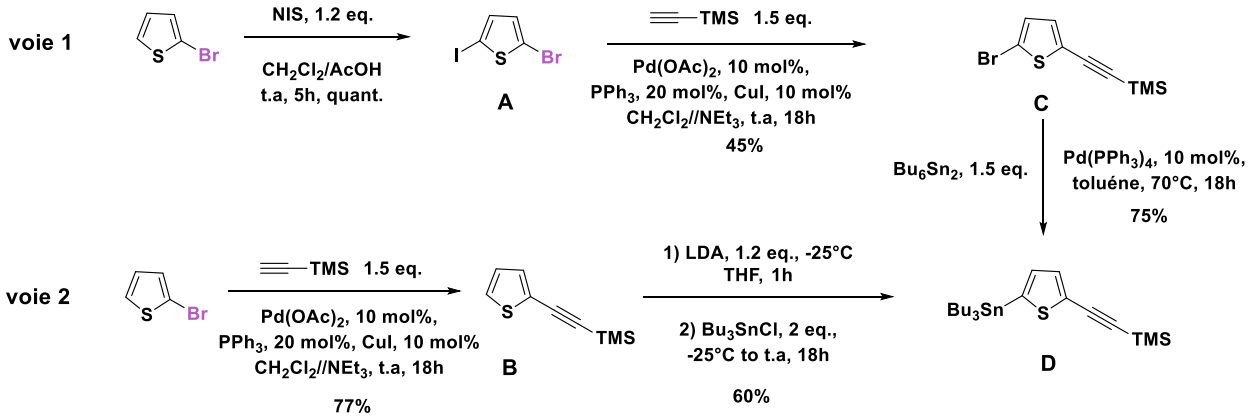


Schéma 7 : Synthèse des intermédiaires B et D pour la préparation de L2.

Une deuxième voie est proposée pour obtenir l'intermédiaire **D**, elle permet de réduire le nombre d'étapes et ne consomme pas le composé **C** formé, qui pourra réagir par la suite avec le DPP **3**. La première étape est un couplage de Sonogashira entre le 2-bromothiophène et le triméthylsillylacétylène permettant d'obtenir le produit **B** avec un rendement de 77 %. Le composé final **D** est obtenu par formation du lithien en position 2 du thiophène avec le LDA, suivi de l'addition nucléophile sur le chlorure de tributylétain (**Schéma 7**). Cette deuxième voie permet d'obtenir **D** en deux étapes avec un rendement global de 46,2 % contre 31 % pour la voie 1.

<u>Méthode 1</u> <u>: utilisation de l'intermédiaire **D** sur le DPP **3.**</u>

Une nouvelle synthèse pour obtenir le ligand **L2** a été mise au point en réalisant un couplage de Stille entre le DPP dibromé **3** et **D** (**Schéma 8**). **L2** est obtenu avec un rendement de 60 % en moins d'étapes que la synthèse initiale et en évitant l'étape limitante de la bromation du composé **6**.

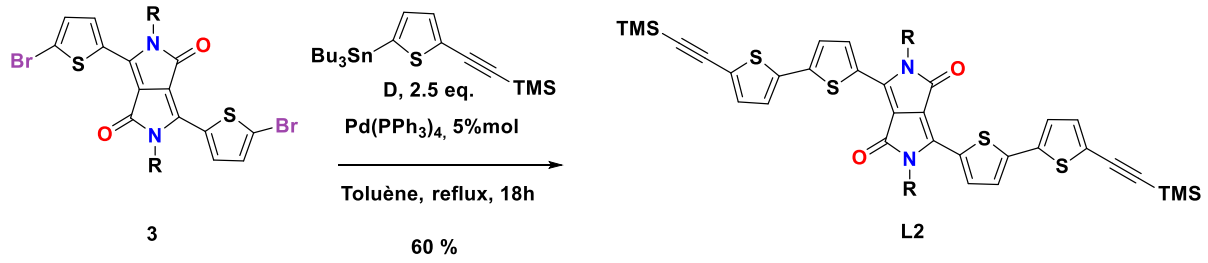


Schéma 8 : Synthèse de L2 en utilisant le composé D.

Cette réaction n'a pas été effectuée en passant par un couplage de Suzuki, c'est-à-dire avec l'utilisation de l'analogue du composé **D**, qui porte un ester boronique à la place du groupe stannylé. Ce dernier n'a pas pu être obtenu pur, en accord avec ce qui a été commenté dans la littérature par le groupe de Staubitz.[127]

[127] L-Y. He, M. Schulz-Senft, B. Thiedemann, J. Linshoeft, P. J. Gates, A. Staubitz, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 2498.

<u>Méthode 2 :</u> <u>utilisation de l'intermédiaire **B** sur un dérivé métallique du DPP.</u>

La deuxième méthode a été réalisée et permet de valoriser l'utilisation du produit **B**. deux intermédiaires **10** et **10'** ont été envisagés afin de passer par un couplage de Suzuki ou de Stille **(Schéma 9).** Pour l'intermédiaire stannylé **10'**, la méthode utilisée est la formation d'un lithien en utilisant le LDA. Ce dernier est préparé au dernier moment par réaction entre la diisopropylamine et le *n*-butylithium. Le litithien formé réagit ensuite avec le chlorure de tributylétain. Malgré la formation du produit final, la forte présence d'impuretés issues de l'étain rend le composé **10'** difficile à purifier. En raison de la toxicité de l'étain, la synthèse du dérivé diester boronique **10** a été préférée[128] en utilisant la même méthode que pour **10'**, avec un rendement de 93 %.

Le couplage de Suzuki a été réalisé entre **10** et **B** en utilisant le carbonate de césium (Cs_2CO_3) comme base, choisi en raison de sa bonne solubilité dans les solvants organiques. Le produit final est obtenu avec un rendement de 59 %, similaire à la méthode 1. Cette réaction pourra être optimisée par la suite en utilisant un composé analogue à **B** qui porterait un groupement protecteur plus robuste, comme la fonction triisopropylsilyle (TIPS).

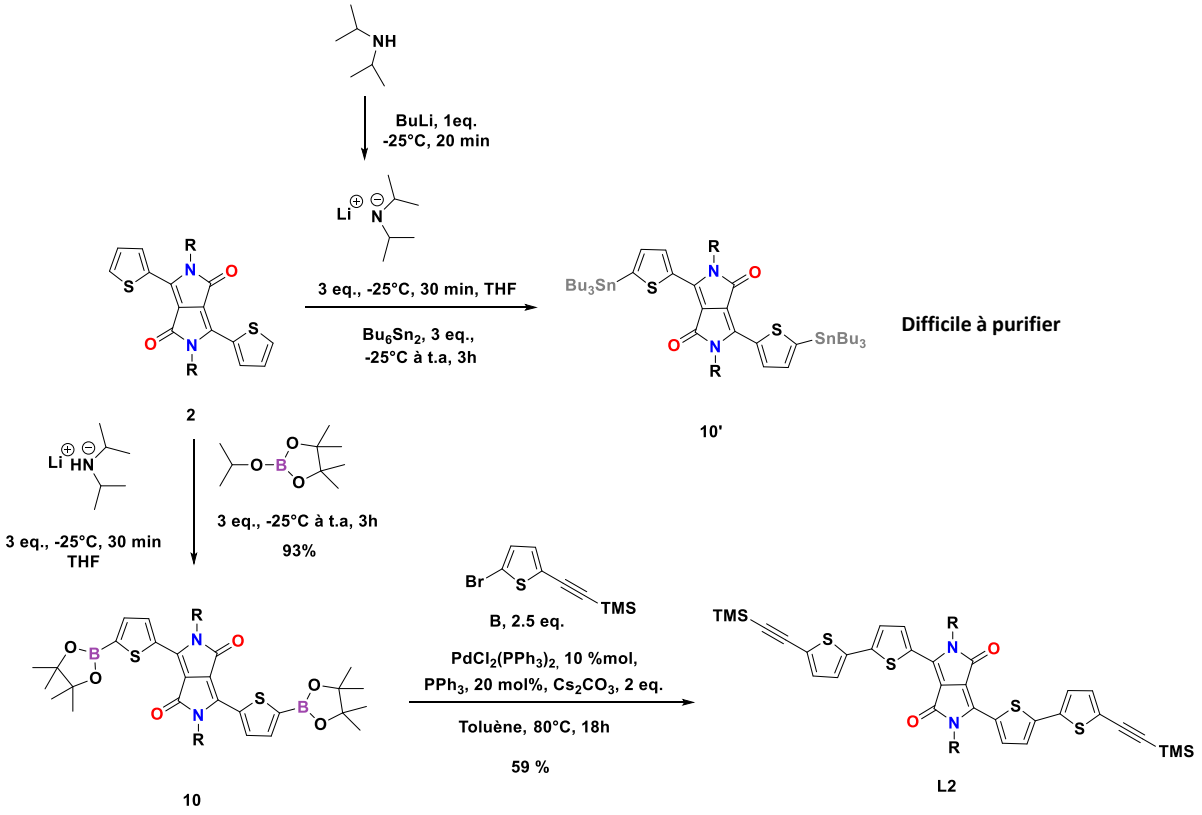


Schéma 9 : Application de la méthode 2 pour la synthèse de L2.

[128] G. Conboy, R. G. D. Taylor, N. J. Findlay, A. L. Kanibolotsky, A. R. Inigo, S. S. Ghosh, B. Ebenhoch, L. K. Jagadamma, G. K. V. V. Thalluri, M. T. Sajjad, I. D. W. Samuel, P. J. Skabara, *J. Mater. Chem. C,* **2017**, *5*, 11927.

Ces deux méthodes permettent d'obtenir le ligand **L2** avec des rendements similaires pour la dernière étape de l'ordre de 60 %. La méthode 1 est réalisée en quatre étapes (à partir de la synthèse du DPP **1**) pour un rendement global de 17 %. La méthode 2 est réalisée en cinq étapes pour un rendement global de 15,5 %, comparable à la première. Ces deux voies permettent d'améliorer la formation de **L2** par l'augmentation du rendement global qui était initialement de 7,6 %. Le nombre d'étapes est également réduit, passant de sept à quatre ou cinq étapes après optimisation.

5. Synthèse des métallo- polymères P1 et P2

La synthèse des métallo-polymères **P1** et **P2** a été réalisée par réaction entre les ligands **L1** et **L2** obtenus et le complexe de platine *trans*-[$PtCl_2(PBu_3)_2$] (où les ligands phosphine sont complexés en position *trans* dans une géométrie plan carré) lui-même synthétisé. Cependant, la majorité des protocoles rencontrés concernent la synthèse de l'isomère *cis* (les ligands phosphine sont complexés en position *cis* dans une géométrie plan carré), obtenu plus facilement (**Schéma 10**). Dans notre cas, il est important d'obtenir uniquement la conformation *trans* afin de former un métallo-polymère linéaire.

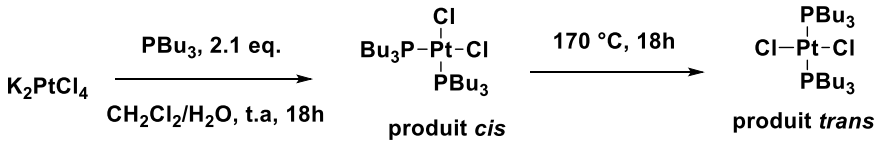


Schéma 10 : Synthèse du complexe de platine cis, puis isomérisation trans.

La différenciation entre les produits *cis* et *trans* est possible avec la valeur de la constante de couplage phosphore-platine ^1J de l'ordre de 3523 Hz pour le *cis* et 2388 Hz pour le *trans*. Cette variation peut s'expliquer par la force de la liaison σ Pt-P plus importante pour le complexe *cis*[129,130]. De plus, le déplacement chimique est différent, de l'ordre de 1 ppm pour l'isomère cis et de 4,5 ppm pour l'isomère trans.
Les conditions réactionnelles choisies s'inspirent des travaux de Davis et *al*[131]. Le complexe cis obtenu, celui-ci est chauffé à 145 °C pendant 5 min afin de l'isomériser et d'obtenir l'isomère trans. Dans notre cas, en suivant la réaction en RMN du phosphore, la conversion totale est obtenue en chauffant à 170°C pendant 18h.

La synthèse de **P1** et **P2** est inspirée des travaux de Wong[84], en réalisant une réaction de polymérisation déhydrohalogénative, à température ambiante avec un mélange équimolaire de complexe *trans*-[$PtCl_2(PBu_3)_2$] et du ligand déprotégé **5** ou **9**. Le solvant utilisé est un mélange 50/50 en volume de dichlorométhane/ triéthylamine, en présence d'iodure de cuivre (**Schéma**

[129] F. H. Allen and A. Pidcock, *J. Chem. SOC. (A),* **1968,** 2700**.**
[130] A. Pidcock, R. E. Richards, **L.** M. Venanzi, *J. Chem. SOC. (A),* **1966,** 1707**.**
[131] M. C. Davis, L. C. Baldwin, T. J. Groshens, *Tetrahedron Letters*, **2012**, *53*, 1564.

11). Leur formation est suivie en RMN ^{31}P, afin de vérifier la disparition du complexe de départ et celui de type [ClPt(PBu_3)$_2$(ligand)] à 7 ppm, au profit de la formation du complexe voulu [Pt(PBu_3)$_2$(ligand)$_2$], possédant un déplacement chimique de 3,6 ppm.

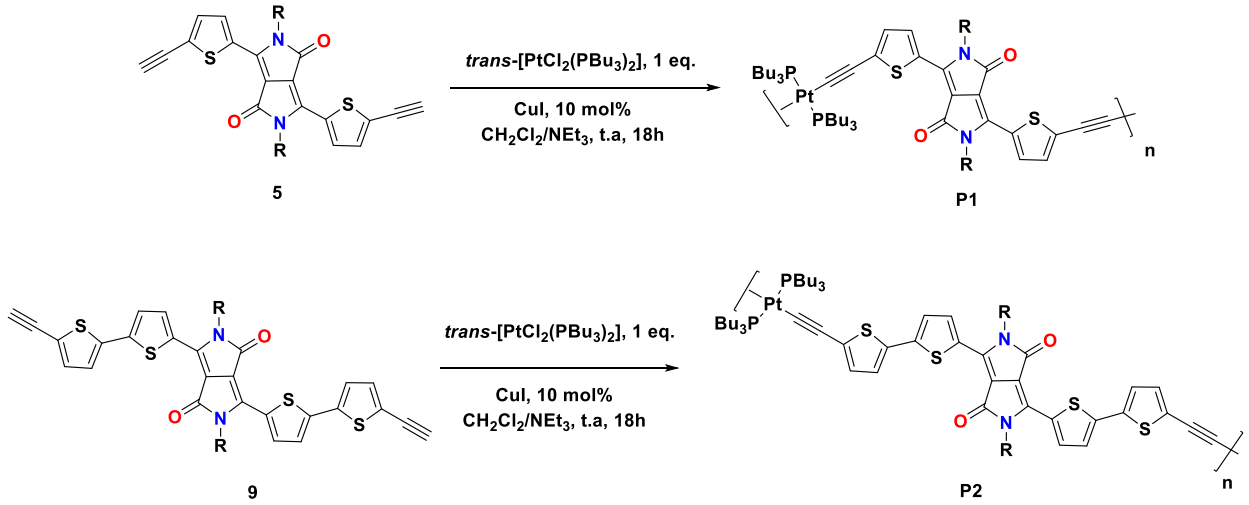


Schéma 11 : Synthèse de P1 et P2 à partir des ligands déprotégés 5 et 9.

Par la suite, la synthèse a été améliorée en faisant réagir directement les ligands **L1** et **L2** avec le complexe de platine. L'avantage est la déprotection des fonctions TMS in-situ en utilisant le fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF), **Schéma 12**. Cette méthode sera ensuite appliquée pour la préparation de tous les autres métallo-polymères, car elle permet d'économiser une étape.

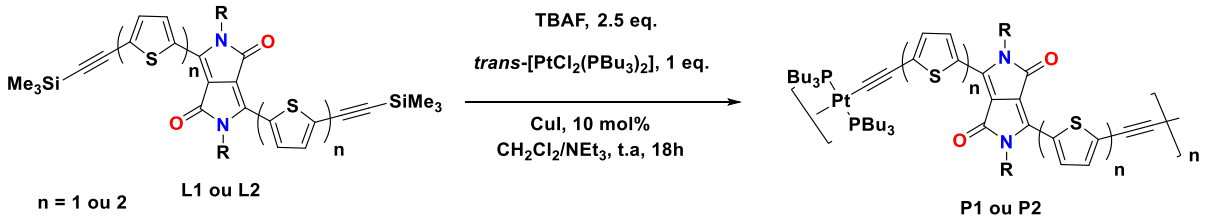


Schéma 12 : Préparation de P1 et P2 par déprotection in situ de L1 et L2.

Le **Tableau 6** rassemble les données en RMN du proton et du phosphore ainsi que les bandes infra-rouges pour justifier la formation du métallo-polymère.
Les constantes de couplage platine-phosphore sont de l'ordre de 2300 Hz, en accord avec une disposition *trans* des ligands alcynes au sein du complexe métallique.
Les déplacements chimiques des protons représentés en position 1 et 2 sur le schéma du **Tableau 6** vont subir plus ou moins l'influence du métal sur leur environnement chimique. Ceux en position 2 sont les plus proches du centre métallique, on va observer un blindage en raison de

l'effet donneur du métal. Des différences de 0,35 ppm entre **L1** et **P1** et de 0,51 ppm entre **L2** sont **P2** est observées.

composé	RMN ^{1}H (CD_2Cl_2) δ (ppm) 1	δ (ppm) 2	RMN ^{31}P δ (ppm)	$^1J_{pt-P}$ (Htz)	Bande IR ν (C≡C) (cm^{-1})
L1	**8,84**	**7,30**			**2146**
P1	**8,97**	**6,95**	**3,75**	**2315**	**2077**
L2	**8,89**	**7,28**			**2140**
P2	**8,90**	**6,77**	**3,73**	**2327**	**2083**

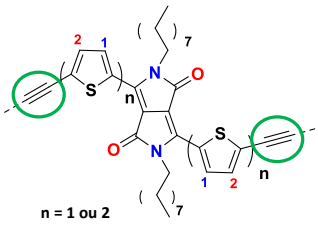


Tableau 6 : Valeurs des déplacements chimiques en RMN ^{1}H, ^{31}P et données IR entre L1, L2 et P1, P2.

La spectroscopie infra-rouge, permet d'observer la disparition de la fonction alcyne protégée au profit de celle complexée, passant de 2140 cm^{-1} à 2080 cm^{-1} entre le ligand et le métallo-polymère. Le déplacement vers des longueurs d'onde plus faibles est caractéristique de l'extension de la conjugaison avec l'introduction du platine[132]. Les superpositions des spectres sont visibles dans la partie annexe B et C.

Lors de la purification des produits par précipitation dans le méthanol, on remarque qu'une partie du précipité formé reste insoluble dans le dichlorométhane. Cette partie du solide a été analysée en spectroscopie infra-rouge et permet de montrer la présence de la bande correspondant à l'alcyne complexé avec le platine (**Figure 88**). De manière générale, plusieurs bandes communes sont retrouvées sur tous les spectres des ligands et métallo-polymères. Celles entre 2900 et 2800 cm^{-1} correspondent aux -CH2 voisins de l'azote du DPP. On retrouve aussi les bandes correspondantes à la fonction lactame vers 1660 et 1550 cm^{-1}. L'attribution détaillée des spectres est visible en annexe B.

Fraction insoluble

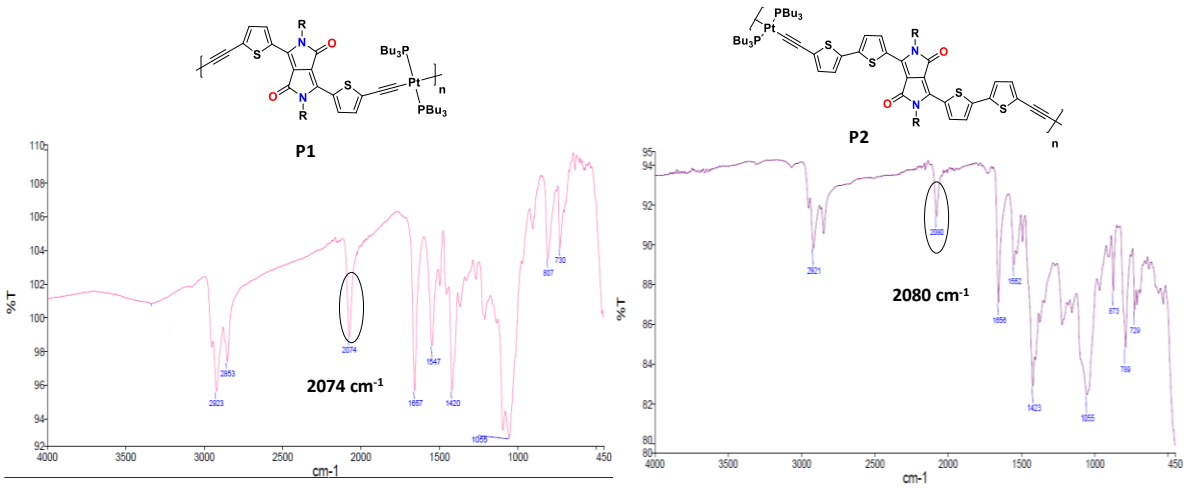


Figure 88 : Spectres IR de la fraction insoluble issu de P1 et P2.

[132] W-Y. WONG, S-Y. POON, J-X. SHI, K-W. CHEAH, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2006**, 4804.

On peut supposer la formation de chaînes métallo-polymère plus longues sous forme d'agrégats à l'état solide, rendant ainsi le composé insoluble ou très peu soluble dans les solvants organiques usuels.

Les analyses en chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées sur les métallo-polymères **P1** et **P2** afin de connaitre la distribution de masse. La dispersité Đ est définie par le rapport entre la masse molaire moyenne en masse (M_w) et la masse molaire moyenne en nombre (M_n). Les analyses obtenues pour les deux métallo-polymères révèlent un large massif majoritaire (**Figure 89**). Les valeurs de M_n, M_w et Đ sont rassemblées dans le **Tableau 7**.

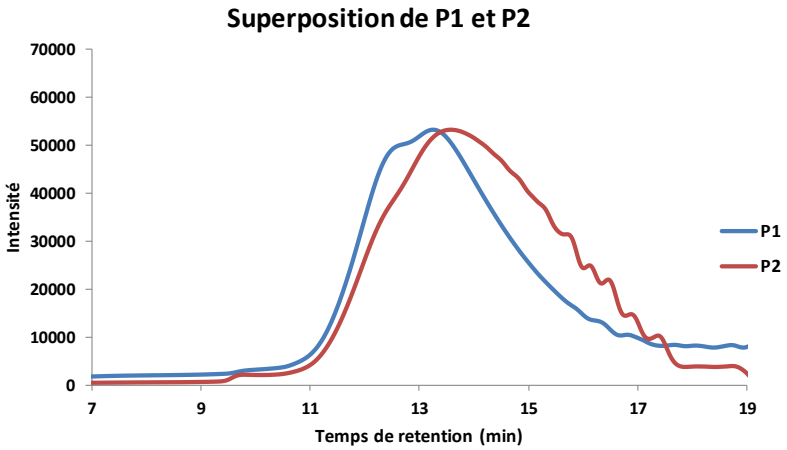


Figure 89 : Chromatogramme des composés P1 et P2.

Les résultats obtenus pour **P1** permettent d'obtenir une dispersité de 2,14, correspondant aux chaînes composées en moyenne entre 14 et 15 unités (pour un monomère de 1198 $g.mol^{-1}$). Pour **P2**, la dispersité est plus élevée avec une valeur de 4,01. La longueur des chaînes moyenne est de l'ordre de 8 à 9 unités (pour un monomère de 1361 $g.mol^{-1}$), donc plus courtes que celles obtenue pour **P1**.

	M_n ($g.mol^{-1}$)	M_w ($g.mol^{-1}$)	Đ	Nombres d'unités
P1	**18200**	**38900**	**2,1**	**14-15**
P2	**11900**	**47700**	**4,0**	**8-9**

Tableau 7 : Données calculées pour les massifs correspondant à P1 et P2.

Pour finir la caractérisation des métallo-polymères, des mesures en spectroscopie MALDI-TOF ont été réalisées par Julie Hardoin du laboratoire PBS à Rouen, afin d'observer la distribution de masse. Un spectromètre MALDI-TOF utilise une source d'ionisation laser assistée par une matrice (MALDI = *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation*) et un analyseur à temps de vol (TOF = T*ime-Of-Flight*). Cette méthode plus douce permet d'analyser des composés de grande taille,

comme les biomolécules et les polymères. Très peu de travaux ont analysés des métallo-polymères en spectroscopie de masse. En effet, la présence du centre métallique rend la fragmentation difficile à interpréter.

Cependant, un groupe a réalisé l'analyse d'un métallo-polymère de platine composé du benzothiadiazole comme accepteur associé à des unités thiophène comme donneurs[133], en utilisant la molécule *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butylphényle)-2-methyl-2-propènylidène] malononitrile (ou DCTB) comme matrice apolaire aprotique (**Figure 90**). Cette dernière est souvent utilisée pour l'analyse de composés de type organométallique, porphyrine, calixarène, fullerène et autres macrocyles[134, 135].

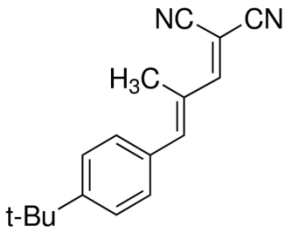


Figure 90 : Molécule DCTB utilisée comme matrice pour des analyses MALDI-TOF.

Les premiers essais ont été effectué en utilisant le dithranol (ou DTN) comme matrice, utilisé pour l'analyse des ligands et molécules intermédiaires synthétisés (**Figure 91**). Cependant, aucun massif correspondant à une distribution de masse du métallo-polymère n'a pu être détecté lors des deux essais réalisés sur **P1** et **P2**.

[133] J. Mei, K. Ogawa, Y-G. Kim, N. C. Heston, D. J. Arenas, Z. Nasrollahi, T. D. McCarley, D. B. Tanner, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Applied. Materials. And Interfaces*, **2009**, *1*, 150.
[134] Ulmer. L, Mattay. J, Torres-Garcia. H. G, Luftmann. H, *Eur. J. Mass Spectrom,* **2000**, *6*, 49.
[135] M. F. Wyatt, B. K. Stein, A. G. Brenton, *Anal. Chem,* **2006**, *78*, 199.

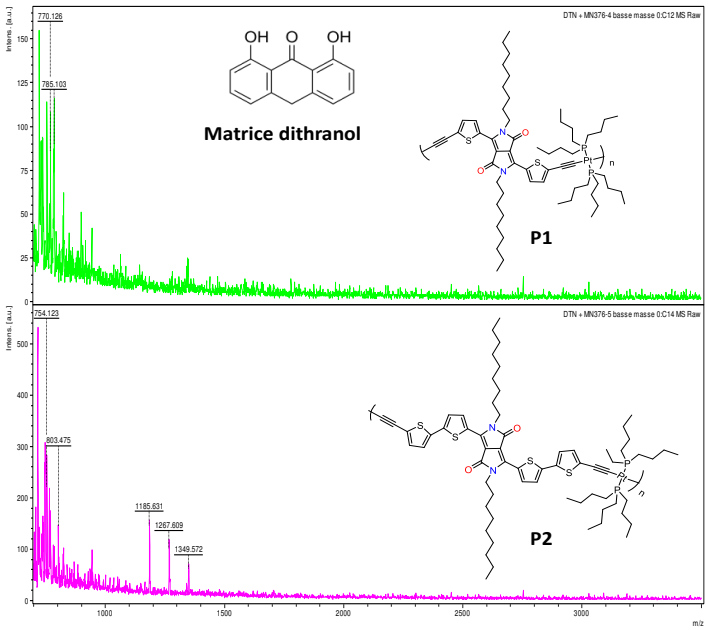


Figure 91 : Premiers essais pour P1 et P2 avec le DTN comme matrice.

Par la suite, le choix s'est porté sur l'utilisation du DCTB, en accord avec les travaux cités au début de ce paragraphe. L'analyse de **P1** et **P2** dans ces conditions a permis d'obtenir un massif correspondant à une distribution de masse. La **Figure 92** présente l'analyse de **P1** dans le DCTB. La distribution obtenue ici permet d'observer jusqu'à sept unités de répétition.

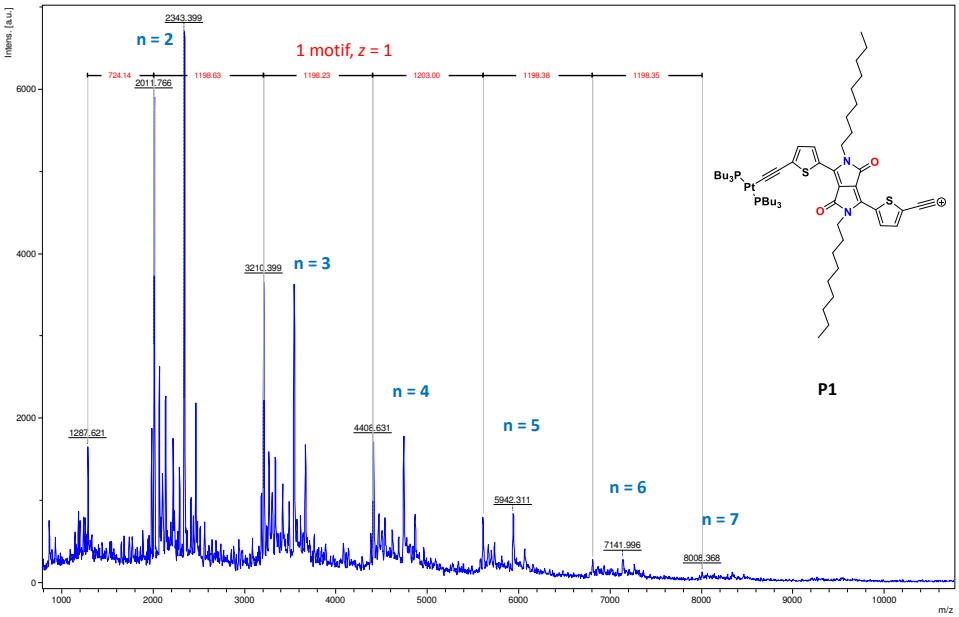


Figure 92 : Analyse MALDI-TOF de P1 dans le DCTB comme matrice.

Pour le composé **P2**, le spectre obtenu est plus complexe à analyser (**Figure 93**). En effet, l'écart entre chaque massif correspondrait à la masse molaire du monomère chargé deux fois (donc m/z

= m/2). Or, l'analyse MALDI-TOF étant une méthode plus douce, il est peu probable d'obtenir un composé multichargé. Néanmoins, une distribution de masse allant jusqu'à six unités peut être observée pour **P2**.

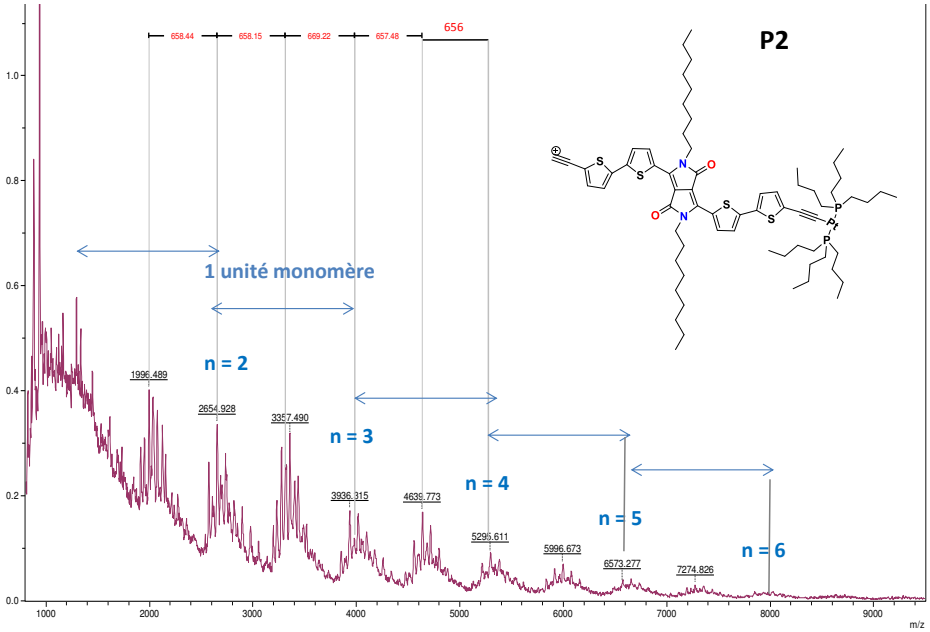


Figure 93 : Analyse Maldi-TOF de P2 dans le DCTB comme matrice.

Cependant, l'interprétation de ces résulats reste difficile et des analyses plus poussées en MALDI-TOF devront être effectuées afin de connaitre les différents types de fragmentations.

III. Synthèse des ligands L3, L4 et des métallo-polymères P3, P4

Cette troisième partie est consacrée à la synthèse des ligands **L3** et **L4** ainsi qu'à la réalisation des métallo-polymères associés **P3** et **P4**. Comme précisé précédemment, la structure des ligands a été imaginée afin d'associer deux complexes à transfert de charge (CTC), comme représenté sur la **Figure 94**. La différence est la présence ou non d'un espaceur entre les deux CTC, **L3** portant une séparation de type alcyne et **L4** avec les deux CTC directement liés. Il sera intéressant ici de voir l'influence de l'espaceur sur les propriétés optiques et organisationnelles.

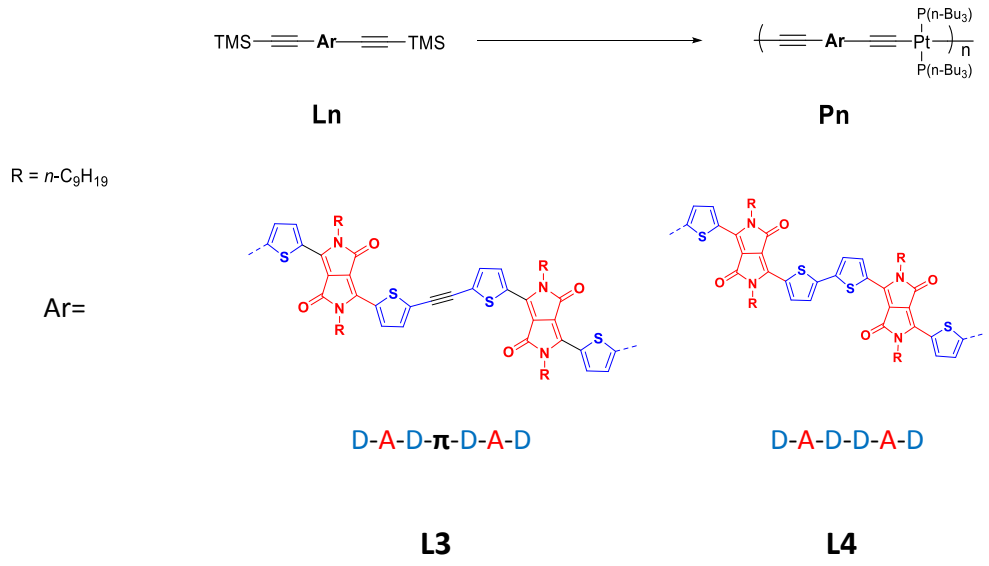


Figure 94 : Représentation de L3 et L4 et de P3, P4.

1. Calculs théoriques DFT des niveaux d'énergie de L3 et L4

La pertinence du choix de la structure des ligands **L3** et **L4** a été vérifiée par la réalisation de calculs théoriques DFT grâce à une collaboration avec le professeur Pierre Harvey de l'université de Sherbrooke au Canada. La **Figure 95** présente les niveaux d'énergies des orbitales atomiques HOMO et LUMO des ligands **L1**, **L2**, **L3** et **L4**, sans les fonctions TMS et en solution dans le dichlorométhane. Les valeurs du gap électronique ainsi que les longueurs d'onde d'absorption maximales y sont également représentées. La conformation théorique des ligands **L3** et **L4** avec les valeurs d'angle dièdre sont présentées sur la **Figure 96**.

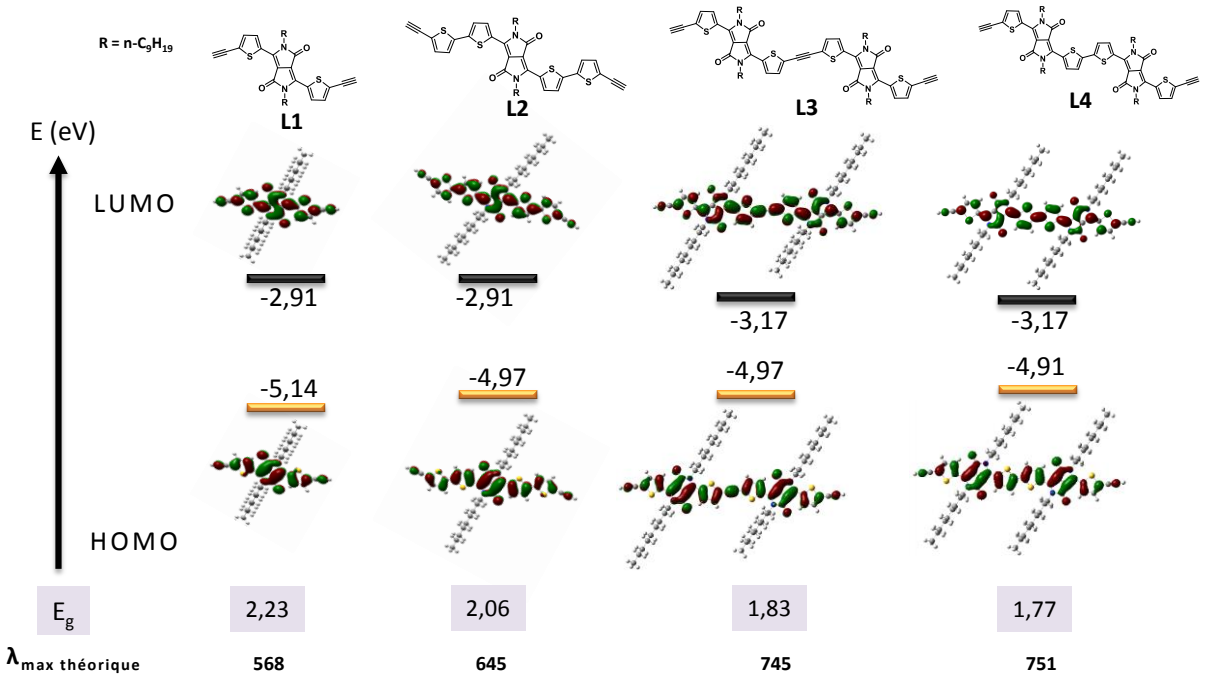


Figure 95 : Valeurs et répartition des niveaux d'énergies HOMO et LUMO des quatre ligands.

Les calculs montrent bien la diminution du gap lorsque l'on passe à **L3** (1,83 eV) et **L4** (1,77 eV). L'ajout d'un second complexe à transfert de charge permet de fortement diminuer le niveau de la LUMO, passant de -2,91 pour **L1** et **L2** à -3,17 pour **L3** et **L4**. En conséquence, les longueurs d'ondes d'absorption maximale théoriques augmentent et dépassent les 700 nm. Toutes ces observations valident la stratégie mise en place, consistant à insérer deux complexes à transfert de charge au sein d'une même structure. Les conformations théoriques des ligands prédisent des strucutres planes pour **L3** et **L4**.

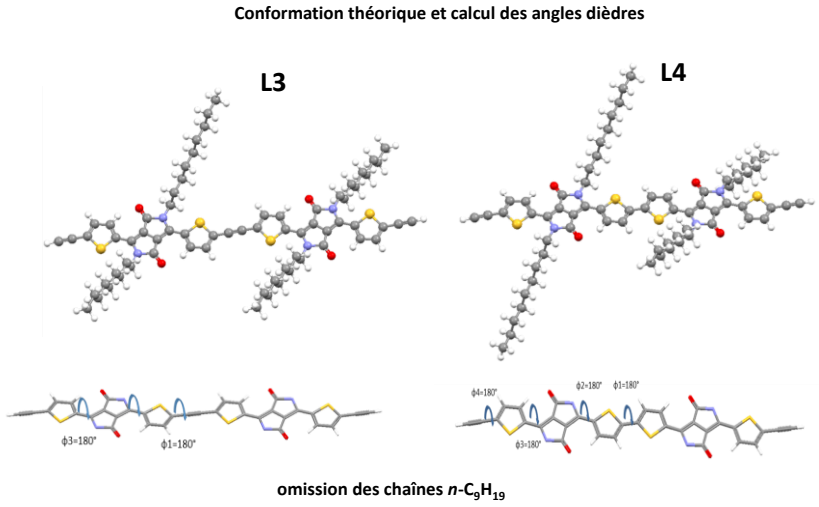


Figure 96 : Conformation théorique des ligands L3 et L4.

Enfin, le **Tableau 8** résume la contribution atomique (%) des différents fragments constituant les ligands sur les niveaux d'énergies HOMO et LUMO. Comme indiqué précédemment, la contribution du fragment donneur éthynyle-thiophène pour la HOMO augmente, passant de 34,7 % pour **L1** à 48,1 % pour **L2**. Cependant, avec l'ajout d'un second complexe à transfert de charge, la contribution du fragment éthynyle-thiophène pour la HOMO diminue fortement avec **L3** et **L4**. Il en va de même pour la LUMO. La distribution pour **L3** et **L4** est majoritairement centrée sur le bloc accepteur DPP, suivi par le fragment correspondant aux thiophènes centraux.

	Contribution atomique(%)							
Fragment	**HOMO**				**LUMO**			
	L1	**L2**	**L3**	**L4**	**L1**	**L2**	**L3**	**L4**
DPP	**64,1**	**51,3**	**57,0**	**58,7**	**50,1**	**40,7**	**45,6**	**47,6**
Éthynyl-thiophène	**34,7**	**48,1**	**17,0**	**17,7**	**49,3**	**58,8**	**19,5**	**20,4**
Thiophène du centre	**/**	**/**	**25,4**	**22,9**	**/**	**/**	**34,3**	**31,3**

Tableau 8 : Valeurs des contributions atomiques des ligands sur les niveaux HOMO et LUMO.

2. Synthèse du ligand L3

La préparation du ligand **L3** fait intervenir la synthèse des intermédiaires **11** à **13**, inspirée de la littérature[136] (**Schéma 13**). Le composé **11** est obtenu avec un rendement 70 % après un travail d'optimisation. L'utilisation d'un milieu réactionnel dilué et l'ajout d'un seul équivalent de NBS permet de minimiser la formation du DPP dibromé **3**. Le produit final **11** est isolé après une série de précipitations dans un mélange dichlorométhane/méthanol (50/50), le composé de départ **2** plus soluble, reste dans le filtrat.

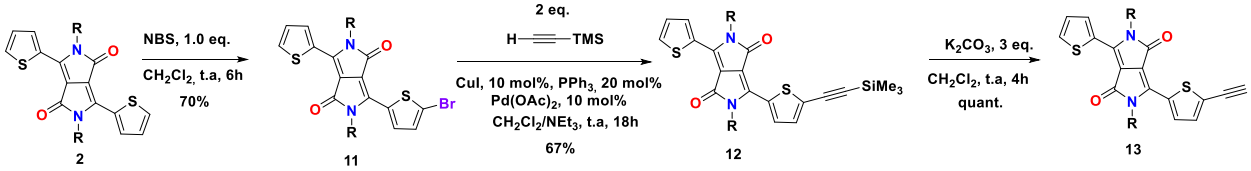


Schéma 13 : Synthèse des intermédiaires 11 à 13.

Les deux étapes suivantes s'inspirent des conditions réactionnelles appliquées pour la synthèse des ligands **L1** et **L2**. La première est un couplage de Sonogashira permettant d'obtenir le

[136] A. Lafleur-Lambert, S. Rondeau-Gagné, A. Soldera, J-F. Morin, *Tetrahedron Letters*, **2011**, *52*, 5008.

composé **12** avec un rendement de 67 %. La deuxième est une réaction de déprotection en utilisant le carbonate de potassium pour obtenir le produit **13** de manière quantitative.

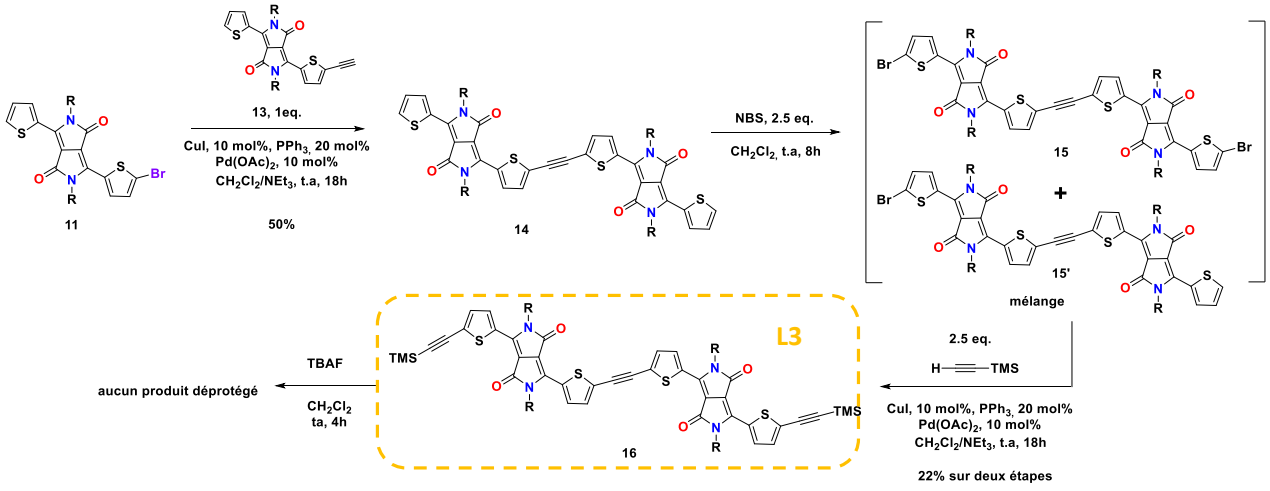


Schéma 14 : Synthèse du ligand L3.

Les deux intermédiaires **11** et **13** sont engagés dans un couplage de Sonogashira afin d'obtenir le dimère **14** avec un rendement de 50 % (**Schéma 14**). Le même produit a également été obtenu en partant du composé protégé **12** à la place de **13**, avec l'ajout d'un équivalent de TBAF dans le milieu. Le rendement n'est pas augmenté mais cette voie constitue une amélioration car elle permet d'économiser une étape de synthèse.

L'étape de bromation au NBS sur le composé **14** pour obtenir **15** s'est avérée plus difficile que celles réalisées lors des synthèses de **L1** et **L2**. Les conditions initiales utilisées précédemment ne permettent d'obtenir qu'un mélange entre le produit de départ restant **14** et les produits mono et dibromés **15** et **15'**. La faible solubilité des composés bromés n'a pas permis de caractériser correctement le mélange en RMN du proton. Une analyse en spectrométrie de masse MALDI-TOF du brut a permis d'identifier la présence des trois produits **14**, **15'** et **15** (**Figure 97**).

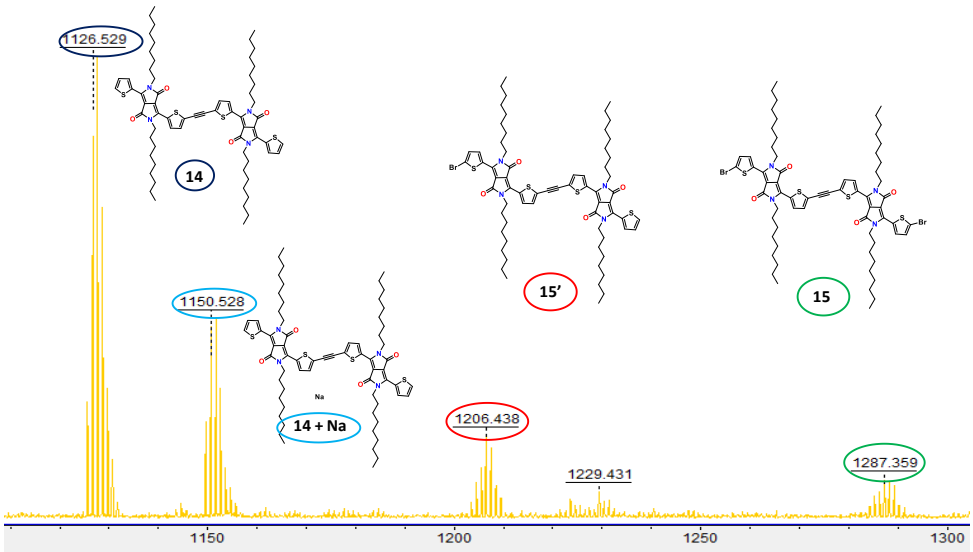


Figure 97 : Spectre MALDI-TOF du brut obtenu lors de la bromation du produit 14.

Par conséquent, nous avons cherché à optimiser cette étape pour augmenter l'avancement de la réaction. Tout d'abord, le temps réactionnel puis le nombre d'équivalents de NBS ont été augmentés, cependant ces modifications ont provoqué une dégradation du milieu réactionnel. Par la suite, la stratégie s'est tournée vers l'utilisation de conditions plus douces avec la diminution de la température du milieu réactionnel à 0°C. Aucune amélioration n'a été observée, avec une diminution de l'avancement de la réaction. La récupération d'une majorité du produit de départ est observée en RMN.

Finalement, les conditions réactionnelles les plus adaptées correspondent à la réalisation de la réaction à température ambiante, pendant 8h avec un excès de NBS de 0,5 équivalent. Les produits **15** et **15'** étant difficiles à séparer par purification sur gel de silice, ce mélange est directement engagé dans l'étape suivante.

Pour la dernière étape, le couplage de Sonogashira est réalisé en partant des produits bromés **15** et **15'**. Le ligand **L3** formé peut être récupéré avec une bonne pureté après une purification sur gel de silice, avec un rendement modéré de 22 % sur les deux étapes. La déprotection des fonctions silylées du composé **L3** n'a pas permis d'isoler le produit final déprotégé. En effet, ce dernier n'a pas pu être détecté en RMN, malgré la disparition des fonctions TMS. On peut supposer que le ligand déprotégé possède une stabilité inférieure à celles de **L1** et **L2.**

3. Synthèse du ligand L4

A la différence de **L3**, **L4** ne possède pas d'espaceur entre les deux unités DPP. Comme les calculs théoriques le prédisent, cette spécificité structurale devrait permettre de préparer des métallo-polymères avec un gap inférieur à ceux obtenu dans la littérature. La synthèse débute par un couplage de Stille sur le DPP monobromé **11**. Au niveau du mécanisme de la réaction, un premier équivalent du composé **11** réagit avec le bis-(tributyl) étain pour former le DPP monostannylé. Cet intermédiaire réactionnel formé in situ réagit avec le produit de départ **11** restant pour obtenir le produit final **17** avec un rendement de 56 % (**Schéma 15**).

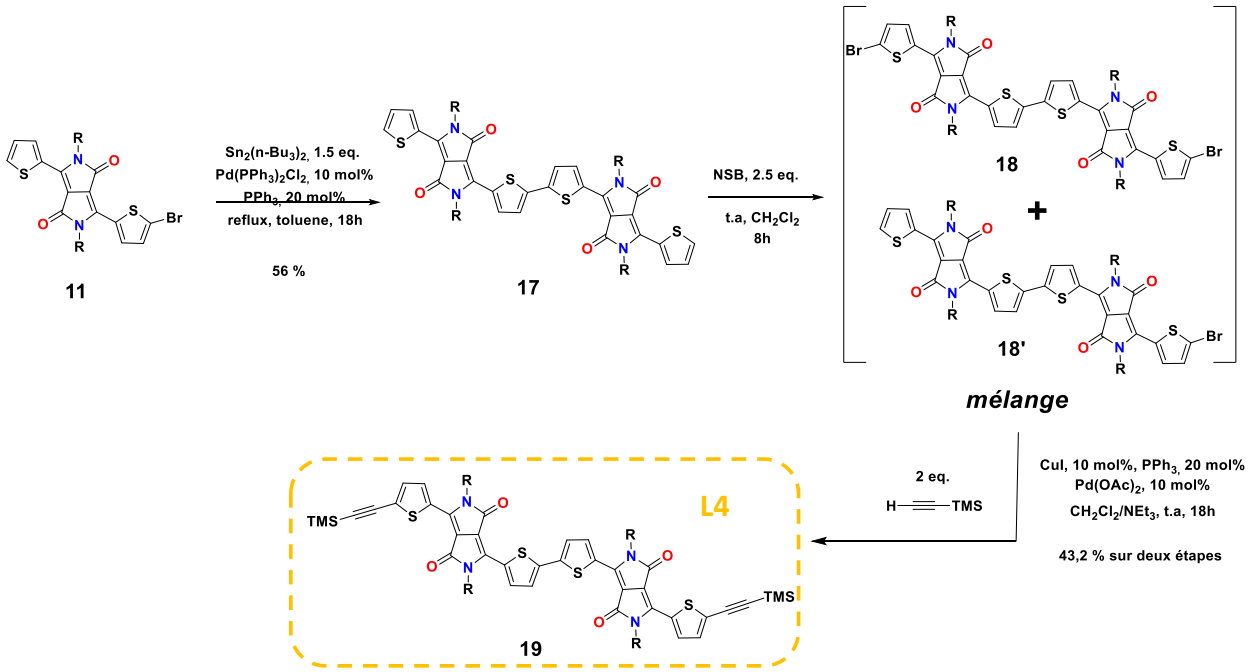


Schéma 15 : Synthèse de L4.

Ensuite, la bromation du composé **17** est réalisée avec 2,6 équivalents de NBS à température ambiante pendant 8h. Le même résultat final que lors de la bromation du composé **14** est obtenu, avec un mélange des composés dibromés **18** et monobromé **18'**. L'analyse en spectrométrie de masse MALDI-TOF (**Figure 98**) a été réalisée. La faible solubilité des produits **18** et **18'** ainsi que les déplacements chimiques quasi-identiques rendent l'analyse RMN difficile.

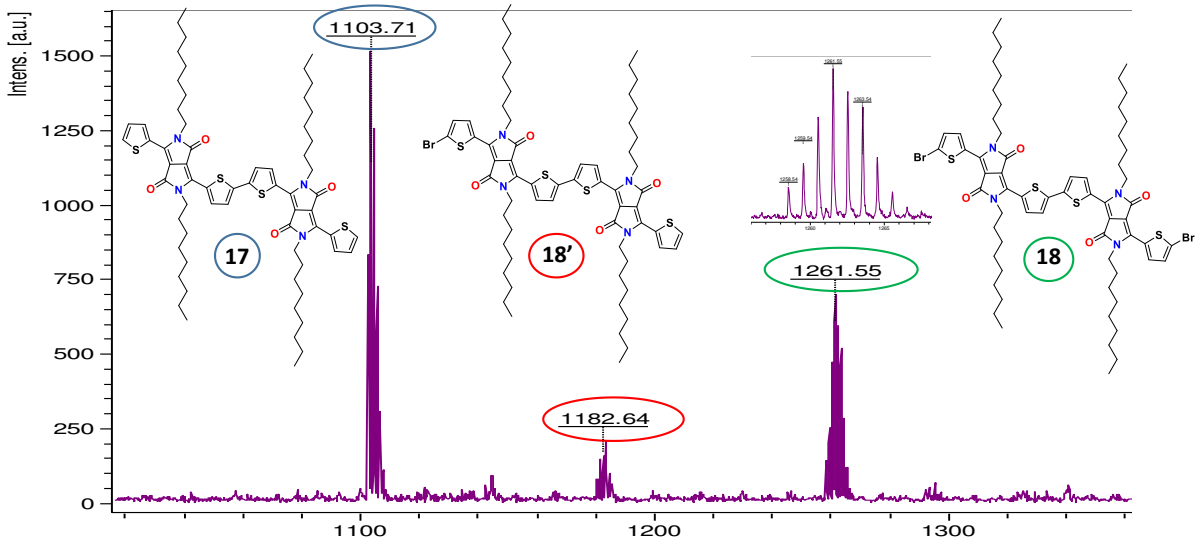


Figure 98 : Spectre d'analyse MALDI-TOF du brut réactionnel obtenu après la bromation de 17.

Pour la dernière étape, le couplage de Sonogashira est réalisé directement sur le mélange bromé. Le ligand **L4** est isolé avec un rendement de 43,2 % sur les deux étapes. Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour le ligand **L3**, qui était de 22 %.
Comme lors de la réaction de déprotection de **L3**, Le produit déprotégé issu de **L4** n'a pas pu être isolé.

4. Synthèse et prospective d'un cinquième ligand

Une cinquième cible a été envisagée, dérivée de **L3**, en ajoutant un espaceur de type diyne entre les unités DPP (**Schéma 16**). La synthèse du composé **20** a été réalisée en utilisant la réaction d'homo-couplage au cuivre (I) de Glaser-Hay sur le dérivé **13**, synthétisé précédemment. Habituellement, ce couplage s'effectue sous pression d'atmosphère de dioxygène. Toutefois, des travaux récents ont développé une méthode avec des conditions réactionnelles plus douces, en réalisant la réaction à l'air libre et à température ambiante[137]. Ici, la 2,2'-bipyridine est utilisé comme ligand et l'oxygène comme source oxydante.

[137]X. Chen, H. Zhang, J. Chen, H. Gong, *Chem. Lett*, **2015**, *44*, 129.

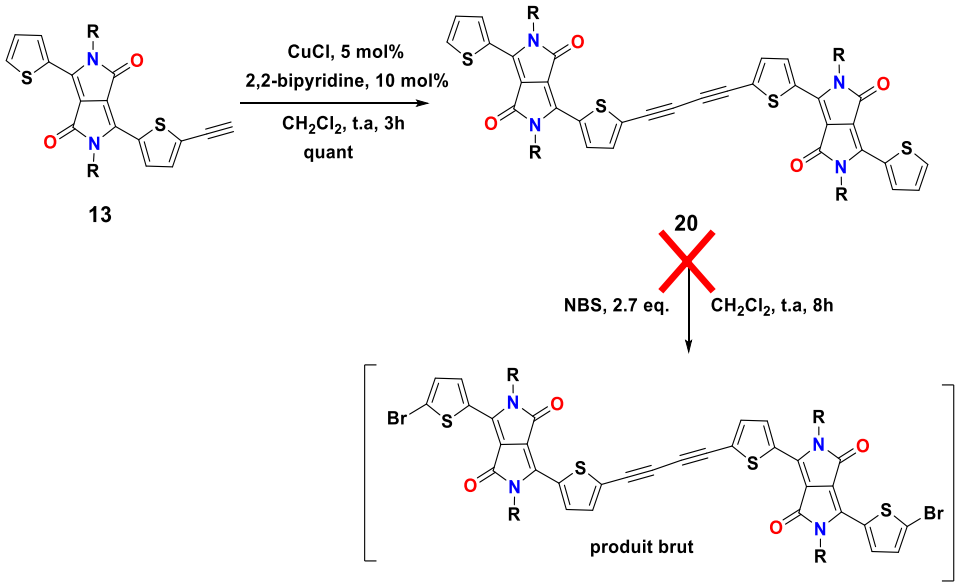


Schéma 16 : Synthèse du ligand diyne.

La première étape a été optimisée en modifiant la nature du solvant et la source de cuivre utilisée, les rendements obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 9.** Le premier et le deuxième essai reprennent les conditions de la littérature, avec l'utilisation du diméthylformamide (DMF) comme solvant et de l'acétate de cuivre (I) ($Cu(OAc)_2$) ou du chlorure de cuivre (I) (CuCl) comme catalyseur. Dans les deux cas, la conversion est faible, avec des rendements de 9 et 16 % respectivement. Le manque de solubilité du composé **13** dans le DMF explique en partie le peu de produit **20** obtenu.
L'utilisation de l'acétate de cuivre (I) et du dichlorométhane comme solvant permet d'augmenter le rendement à 50 %. Enfin, en faisant intervenir le chlorure de cuivre (I) avec le dichlorométhane, un rendement quantitatif est obtenu pour le composé **20**.

réaction	catalyseur	solvant	rendement
1	$Cu(OAc)_2$	DMF	9%
2	CuCl	DMF	16%
3	$Cu(OAc)_2$	CH_2Cl_2	50%
4	CuCl	CH_2Cl_2	Quant

2 3 4

Tableau 9 : Optimisation de la synthèse du composé 20.

Malheureusement, l'étape de bromation du composé **20** n'a jamais fonctionné que ce soit avec l'utilisation des conditions réactionnelles développées précédemment ou après la modification de plusieurs paramètres (la température et le temps réactionnel). L'analyse en RMN du proton permet d'identifier la présence du produit de départ (**20**) en majorité.

Bien que le ligand final issu du composé **20** n'ait pas pu être synthétisé, l'étude de l'influence de l'espaceur entre deux motifs DPP sur les propriétés optiques reste intéressante. Ainsi, Les spectres d'absorption UV-visible dans le dichlorométhane des composés **14** (portant un espaceur triple liaison), **17** (sans espaceur) et **20** (espaceur butadiyne) ont été réalisés et comparés (**Figure 99**).

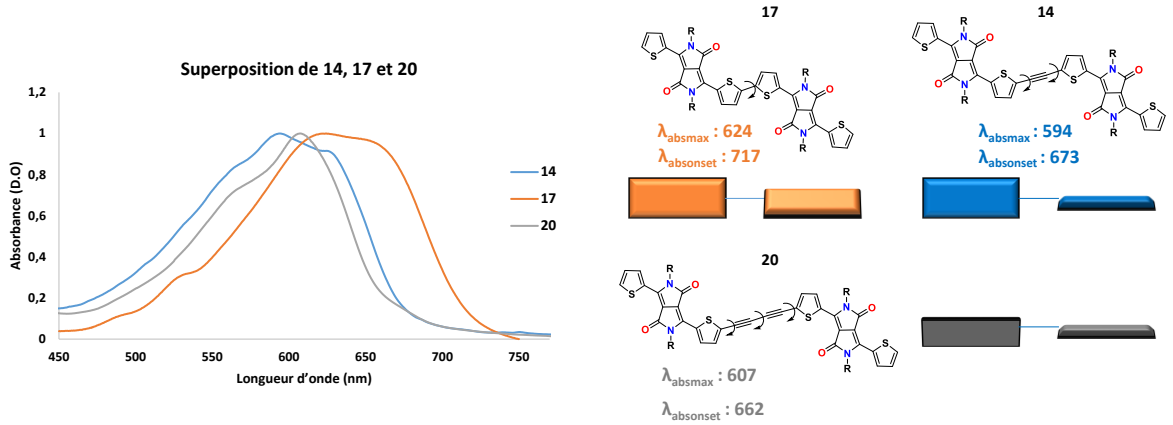


Figure 99 : Spectre d'absorption UV-visible des composés 17, 14 et 20.

On observe que le composé **17** (sans espaceur) possède la longueur d'onde d'absorption maximale la plus élevée (λ_{absmax} = 624 nm), confirmant l'efficacité de la stratégie de lier directement les deux unités DPP. Lorsque l'on compare les trois composés, λ_{absmax} augmente de **14** (594 nm) à **20** (607 nm) puis à **17** (624 nm). Pour ce qui est de la longueur d'onde d'absorption onset ($\lambda_{absonset}$), le composé **17** présente également la valeur la plus élevée (717 nm), suivi de **14** (673 nm) puis du composé **20** (662 nm).

L'installation d'un espaceur π, permet d'augmenter la longueur de conjugaison de la molécule, tout en diminuant la gêne stérique présente entre les thiophènes des motifs DPP. Ces deux effets peuvent entraîner l'augmentation de la λ_{absmax}, comme observé par Collard et *al*[138] lors de la synthèse de deux polymères conjugués dérivés du poly-quinoxaline avec ou sans espaceur alcyne entre les unités (**Figure 100**). Un déplacement vers l'infra-rouge de la λ_{absmax} de plus de 100 nm (en solution) est observé pour le composé avec espaceur. Dans leur cas, le polymère de départ (sans espaceur) présentait une rotation importante entre les unités quinoxalines, provoquée par des interactions répulsives qui brisaient la conjugaison. L'insertion de l'espaceur leur a permis d'améliorer la planéité et de supprimer ces interactions stériques.

[138] K. B. Woody, E. M. Henry, S. Jagtap, D. M. Collard, *Macromolecules*, **2011**, *44*, 9118.

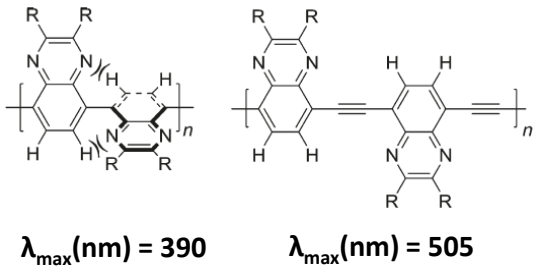


Figure 100 : Influence de l'espaceur alcyne sur la λ_{absmax}[138].

Cependant, dans notre cas l'effet inverse est observé, avec un déplacement hypsochrome de 30 nm induits par l'insertion de l'espaceur π.
Des travaux réalisant la synthèse de plusieurs polymères conjugués D/A, basés sur le DPP et le BDT (benzodithiophène), séparés ou non par l'espaceur alcyne,[139] ont observé une diminution de la valeur de λ_{absmax} pour le composé avec espaceur.

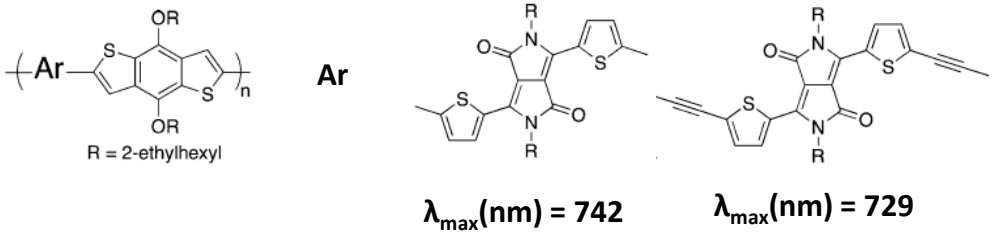


Figure 101 : Effet inverse de l'espaceur alcyne sur la λ_{absmax}[139].

Pour résumé, il est difficile de prédire l'impact de ou des triple(s) liaison(s) sur la conjugaison et l'absorbance du composé. Les schémas présents sous les molécules de la **Figure 99** proposent une explication aux valeurs des longueurs d'onde d'absorption mesurées, dépendantes des rotations autour des liaisons entre les deux CTC. Le composé **17** serait plus apte à former des agrégats en solution, contrairement à **14** et **20**. La présence de la libre rotation autour de l'espaceur alcyne ou butadiyne permet aux deux unités DPP de se positionner perpendiculairement entre eux, diminuant ainsi la planéité de la structure.
Cependant, l'insertion d'un espaceur π reste intéressante, car elle apporte de la fléxibilité dans l'organsiation des molécules au sein du solide. En effet, la rotation entre les deux CTC permet aux molécules d'adopter plusieurs positions pour réaliser une organisation stable et plus régulière.

[139] W. A. Braunecker, S. D. Oosterhout, Z. R. Owczarczyk, R. E. Larsen, B. W. Larson, D. S. Ginley, O. V. Boltalina, S. H. Strauss, N. Kopidakis, D. C. Olson, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 3367.

5. Synthèse des métallo-polymères P3 et P4

Le métallo-polymère **P3** est préparé en suivant le protocole optimisé et utilisé pour la synthèse de **P1** et **P2** (**Schéma 17**), en déprotégeant les fonctions TMS in-situ. **P3** est obtenu après une précipitation dans un mélange dichlorométhane/méthanol (50/50, v/v) suivie d'une purification sur biobead®. C'est une phase stationnaire qui est utilisée sous forme de gel avec un solvant pour séparer les composés en fonction de leur taille, donc de leur masse molaire. Cette technique permet de séparer le métallo-polymère **P3** du ligand **L3** et d'autres résidus de plus faibles masses molaires.

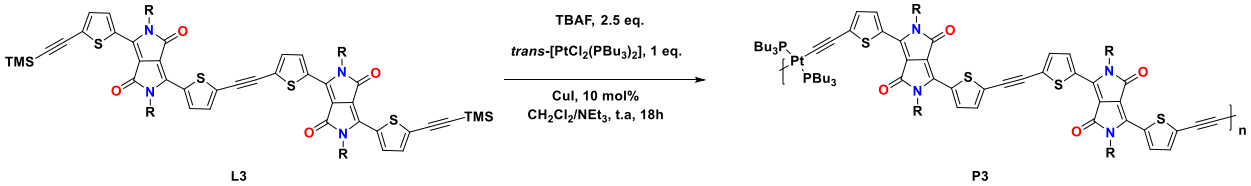


Schéma 17 : Synthèse du métallo-polymère P3.

Concernant le composé **P4** sa synthèse s'est avérée plus difficile. En effet, dans une première tentative, l'utilisation des conditions réactionnelles appliquées pour les précédents métallo-polymères n'a pas permis d'isoler le produit final. A la fin de la réaction le brut contient une fraction insoluble majoritaire dans les solvants organiques. La fraction soluble a été analysée en RMN du phosphore, mettant en évidence la présence de métallo-oligomères dont la longueur de chaîne est plus courte, terminée par des complexes de type $-Pt(PBu_3)_2Cl$. Sur le **Schéma 18**, le pic à 3,90 ppm correspond au platine coordiné à deux ligands **L4**, celui à 7,48 ppm est attribué au platine coordiné à un ligand **L4** et un atome de chlore, en accord avec la littérature[140].

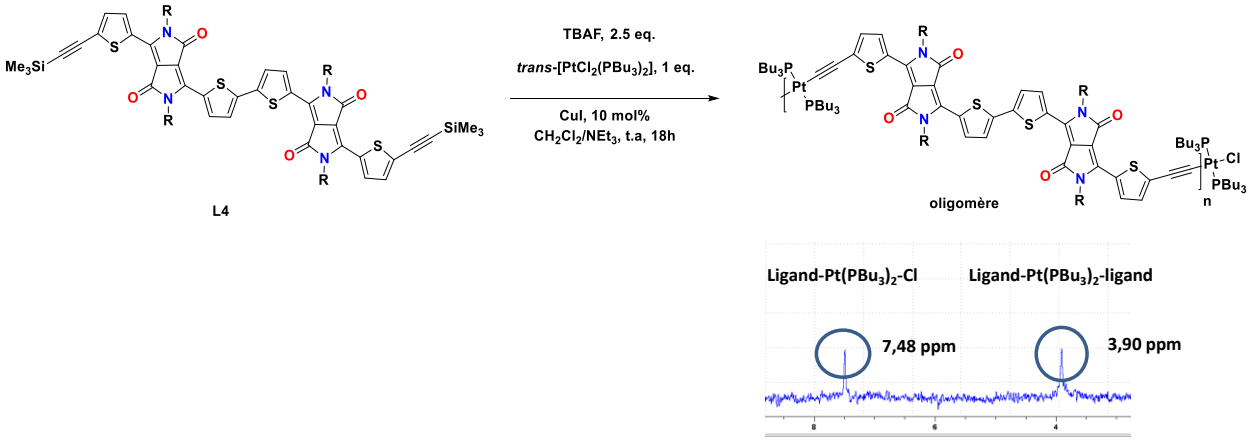


Schéma 18 : Premier essai pour la synthèse de P4.

Ce premier résultat a incité à optimiser cette étape pour augmenter le nombre de motifs constituant la chaîne du métallo-polymère. Dans un premier temps, le solvant (THF) et/ou la base

[140] Q. Liu, N. Zhu, C-L. Ho, Y. Fu, W-S. Lau, Z. Xie, L. Wang, W-Y. Wong, *Journal of Organometallic Chemistry,* **2016***, 812*, 2.

(diisopropylamine) ont été changés. Le **Tableau 10** présente les différents essais d'optimisation, dont les conditions réactionnelles y sont rassemblées. Elles se réalisent en l'absence d'oxygène sous atmosphère d'argon et utilisent toutes un équivalent du complexe trans-[$Pt(PBu_3)_2Cl_2$], deux équivalents de TBAF dans un mélange 50/50 en volume de solvant et de base préalablement distillé et dégazé. Ces conditions sont nécessaires afin d'éviter les réactions secondaires d'homocouplage.

Réaction	solvant	base	temps	résultats
1	CH_2Cl_2	NEt_3	24h	Oligomères solubles + fraction insoluble
2	CH_2Cl_2	NEt_3	3j	Oligomères solubles + fraction insoluble
3	THF	NEt_3	24h	Oligomères solubles + fraction insoluble
4	CH_2Cl_2	$NH(iPr)_2$	24h	Récupération en majorité de $PtCl_2PBu_3$ et fraction insoluble
5	THF	$NH(iPr)_2$	24h	Récupération en majorité de $PtCl_2PBu_3$ et fraction insoluble

Tableau 10 : Conditions réactionnelles pour l'optimisation de la synthèse de P4.

Cependant, aucunes des conditions réactionnelles appliquées n'a permis d'améliorer la formation du métallo-polymère. L'avancement de la réaction semble moins important lorsque la diisopropylamine est utilisée, avec l'observation du complexe de platine de départ, après traitement, en RMN ^{31}P (**Tableau 10**, entrées 4 et 5). De même, l'augmentation du temps réactionnel de 24h à 3 jours n'a pas apporté de progrès significatif (entrée 2).

A chaque essai, une partie soluble dans le dichlorométhane est récupérée ainsi qu'une partie insoluble dans les solvants organiques courant (CH_2Cl_2, chloroforme, DMF, DMSO, THF, alcools). Le manque de solubilité pouvant venir d'une longueur de chaîne plus importante. Le composé insoluble a été analysé en spectroscopie infra-rouge sur poudre (**Figure 102**).

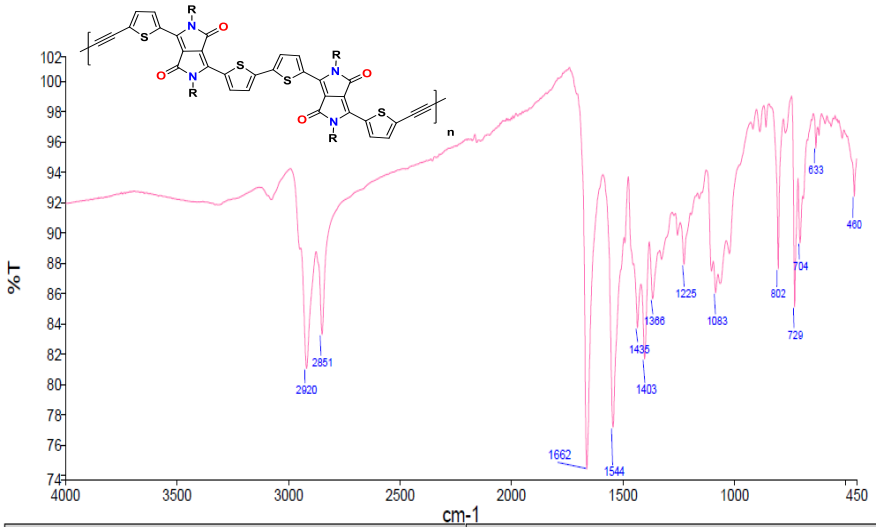


Figure 102 : spectre IR du sous-produit insoluble.

Aucune bande n'est détectée entre 2000-2200 cm^{-1}, dans la zone caractéristique de la présence de la fonction alcyne protégée (2140 cm^{-1}) et alcyne coordinée au platine (vers 2080 cm^{-1}). De manière générale, plusieurs bandes communes sont retrouvées associées au DPP. Celles entre 2900 et 2800 cm^{-1} correspondent aux -CH2 voisins de l'azote du DPP. On retrouve aussi les bandes correspondant à la fonction lactame vers 1660 et 1550 cm^{-1}.

Cette analyse légitime l'hypothèse de la formation d'un polymère conjugué de type diyne par couplage oxydatif au cuivre. Ce phénomène expliquerait pourquoi, lors des essais 4 et 5 (**Tableau 10**), le ligand **L4** est consommé lors de la réaction alors que le complexe de platine de départ ne l'est pas.

Le **Schéma 19** présente finalement les deux produits supposément obtenus lors de la réaction de déhydrohalogénation. L'obtention du polymère conjugué se ferait au détriment de **P4**, puisqu'elle consommerait ainsi une partie de **L4**. Ce dernier est probablement moins réactif que les autres ligands, défavorisant ainsi la complexation avec le platine.

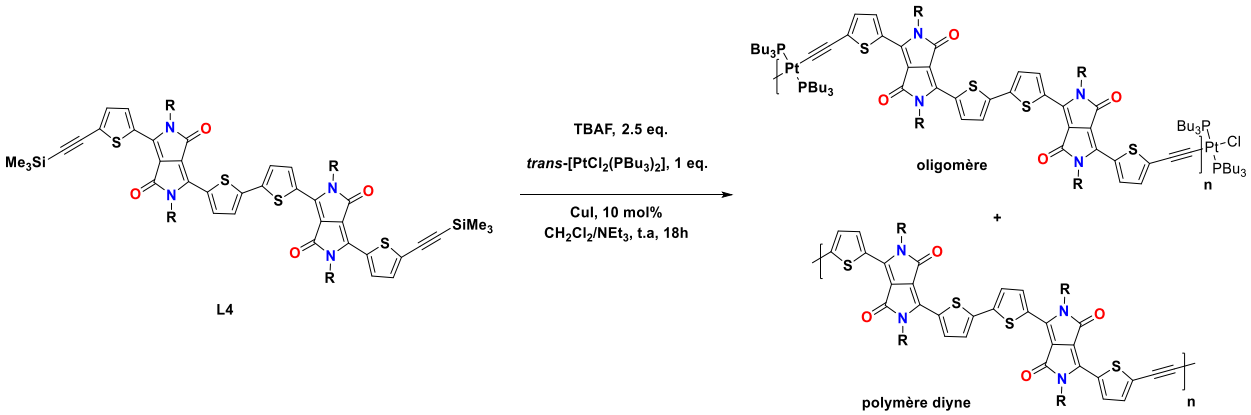


Schéma 19 : Produits obtenus lors de la synthèse de P4.

A partir de ces résultats, une nouvelle série de tests a été réalisée en utilisant les conditions initiales pour préparer **P4** (**Schéma 18**) et modifiant cette fois ci la manière d'ajouter **L4**. L'objectif est d'alimenter en ligand tout au long de la réaction afin de permettre au métallo-polymère de se former, malgré l'obtention de dérivés polymériques. Trois essais ont été réalisés en additionnant quatre portions de 0,5 équivalent de **L4** (en solution dans le dichlorométhane) toute les deux heures (**Tableau 11**). La réaction est ensuite évaporée à sec et une précipitation dans le dichlorométhane/méthanol (50/50, v/v) est effectuée. La fraction du précipité soluble dans les solvants organiques est ensuite analysée en RMN du phosphore afin d'observer ou non la présence du complexe terminé par le motif -$Pt(PBu_3)_2Cl$, à 7 ppm et du complexe voulu $[Pt(ligand)_2(PBu_3)_2]n$ à 3,9 ppm.

réaction	Monomère	Résultat
1-sur oligomère	**En 4 fois**	**Métallo-polymère**
2-sur L4	**En 4x (solution dans CH_2Cl_2 avec TBAF)**	**Oligomère**
3-sur L4	**En 4 fois**	**Métallo-polymère**

Tableau 11 : Deuxième optimisation de P4.

Le premier essai propose de réutiliser l'oligomère (structure **Schéma 19**) formé lors d'une première réaction et de le réengager à nouveau afin d'obtenir **P4.** Le ligand **L4** est introduit dans le milieu en quatre ajouts, comme précisé dans le **Tableau 11**, entrée 1. Cette méthode a permis de récupérer le métallo-polymère **P4**, puisque la disparition du pic à 7 ppm et la présence d'un seul pic à 3,90 ppm ont été observés en RMN ^{31}P.

Un deuxième essai a été réalisé en partant directement de **L4** en défaut et en ajoutant par la suite les quatre ajouts de ligand, préalablement déprotégée avec le TBAF, dans le milieu réactionnel. Un oligomère est obtenu, puisque les deux signaux en RMN ^{31}P sont toujours visibles. Ce deuxième test permet de mettre en avant l'instabilité du ligand déprotégé dans le temps.

Le dernier essai utilise les mêmes conditions que le premier test, en introduisant cette fois ci en quatre fois le ligand **L4** protégé, le TBAF étant ajouté en dernier dans le milieu. Le même résultat que l'entrée 1 est obtenu, confirmé en RMN ^{31}P. Le **Schéma 20** présente la formation du métallo-polymère **P4** avec les conditions réactionnelles validées.

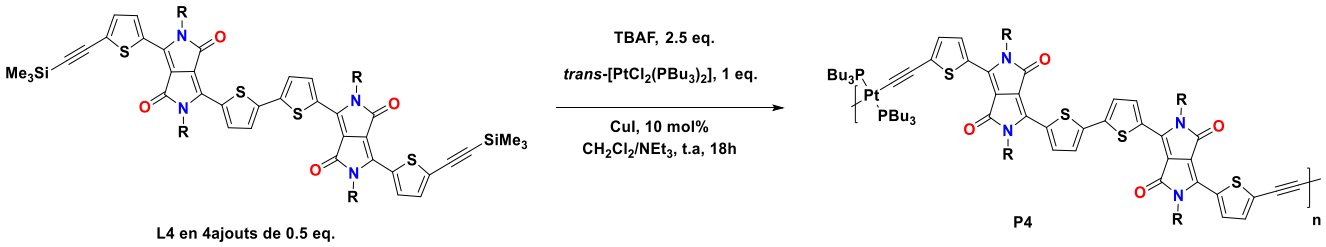


Schéma 20 : Synthèse finale de P4.

Le **Tableau 12** rassemble les données en RMN du proton et du phosphore ainsi que les bandes infra-rouges permettant de constater la formation du métallo-polymère. Les constantes de couplage platine-phosphore sont de l'ordre de 2800 Hz, en accord avec une disposition *trans* des ligands au sein du complexe métallique.

composé	RMN ^1H (CD_2Cl_2) δ (ppm) 1	δ (ppm) 2	RMN ^{31}P δ (ppm)	$^1J_{pt-P}$ (Htz)	Bande IR ν (C≡C) (cm^{-1})
L3	8,94	7,34			2138
P3	/	/	3,92	2825	2081
L4	8,99	7,29			2139
P4	8,81	7,01	3,90	2820	2081

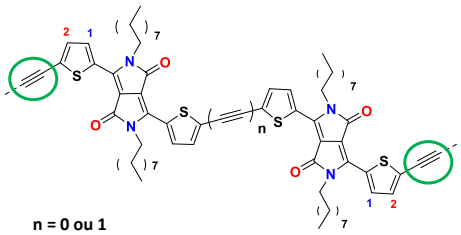


Tableau 12 : Données RMN et IR des métallo-polymères P3 et P4.

Les déplacements chimiques des protons en position 1 et 2 sur le schéma du **Tableau 12** subissent différemment l'influence du métal selon leur position. Ceux en 2 sont les plus proches du centre métallique, on va observer un blindage en raison de l'effet donneur du métal. Une différence de 0,28 ppm pour les protons rouges est obtenue entre **L4** et **P4**. Le spectre du métallo-polymère **P3** a été plus compliqué à interpréter, malgré plusieurs purifications par précipitation et passage sur biobead®. Il est difficile de déterminer avec précision la position des différents protons présents sur les thiophènes (voir spectres superposés de **L3** et **P3** dans la partie annexe C).
La spectroscopie infra-rouge, permet d'observer la disparition de la fonction alcyne protégée au profit de celle complexée, passant de 2140 cm^{-1} à 2080 cm^{-1} entre le ligand et le métallo-polymère. Le déplacement vers des longueurs d'onde plus faibles est caractéristique de l'extension de la conjugaison avec l'introduction du platine[130].
Comme pour **P1** et **P2**, lors de la précipitation du composé final dans le méthanol, une fraction insoluble a été récupérée et analysée en infra-rouge sur poudre pour le métallo-polymère **P4** (**Figure 103**). La présence de la bande située à 2078 cm^{-1} suggère qu'une partie du métallo-polymère comportant des longues chaînes insolubles. De manière générale, plusieurs bandes communes sont retrouvées sur tous les spectres des ligands et métallo-polymères. Celles entre 2900 et 2800 cm^{-1} correspondent aux -CH2 voisins de l'azote du DPP. On retrouve aussi les bandes correspondantes à la fonction lactame vers 1660 et 1550 cm^{-1}. L'attribution détaillée des spectres est visible en annexe B.

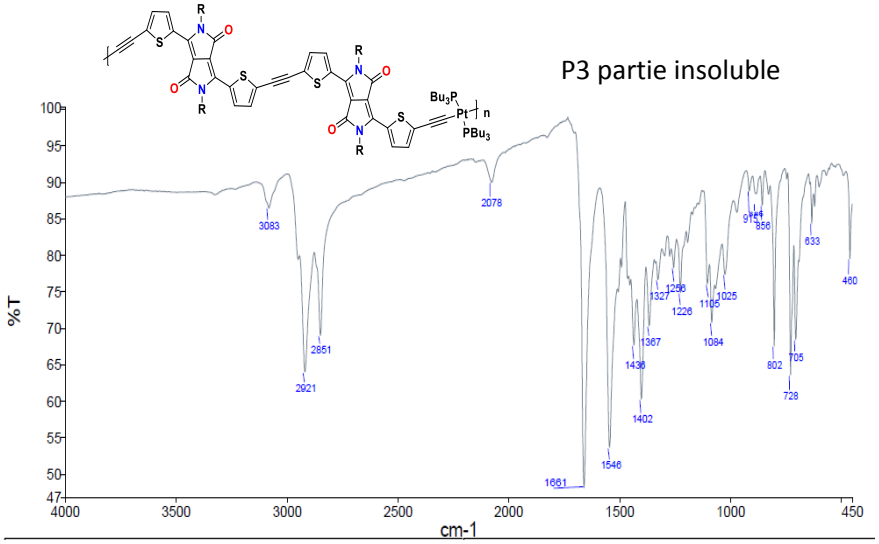


Figure 103 : Spectre infra-rouge de la fraction insoluble de P4.

Les analyses en chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées sur les métallo-polymères **P3** et **P4**. La dispersité Đ est défini par le rapport entre la masse molaire moyenne en masse (M_w) et la masse molaire moyenne en nombre (M_n). Il est noté que pour ces deux nouveaux composés, l'analyse a été plus complexe en raison de la dégradation dans le temps de **P3** et **P4** en solution dans le THF.

Les résultats obtenus pour **P3** (**Figure 104**) et **P4** (**Figure 105**) montrent une répartition des longueurs de chaînes beaucoup moins homogène que pour **P1** et **P2**. Les masses molaires moyennes sont plus faibles et les dispersités beaucoup plus élevées. On distingue clairement sur les chromatogrammes de fortes concentrations d'oligomères, dont les degrés de polymérisation ont été reportés sur les courbes. Pour le composé **P3**, on observe néanmoins la présence de chaînes contenant plus de 10 motifs en quantité non négligeable (pour un monomère de 1772 $g.mol^{-1}$).

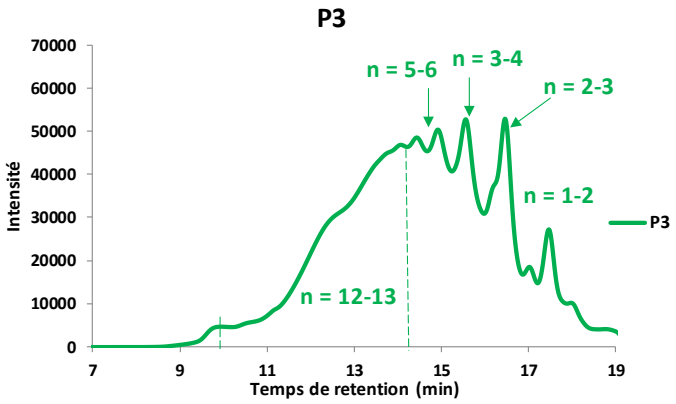


Figure 104 : Chromatogramme de P3.

En ce qui concerne le composé **P4,** on distingue la présence de ligand résiduel (élué à 18 min). En effet, la superposition des chromatogrammes de **L4** et de **P4** est en accord avec cette hypothèse.

Le faible décalage entre les pics de **L4** et le premier du chromatogramme de **P4** s'explique par le fait que **L4** est sous forme protégée et possède donc une masse supérieure à sa forme déprotégée (**Figure 105**). En revanche, on ne retrouve que peu de métallo-polymères ayant un degré de polymérisation supérieure à 6 dans la fraction soluble (pour un monomère de 1745 g.mol^{-1}), en dépit des procédures d'optimisation qui ont été mises en œuvre.

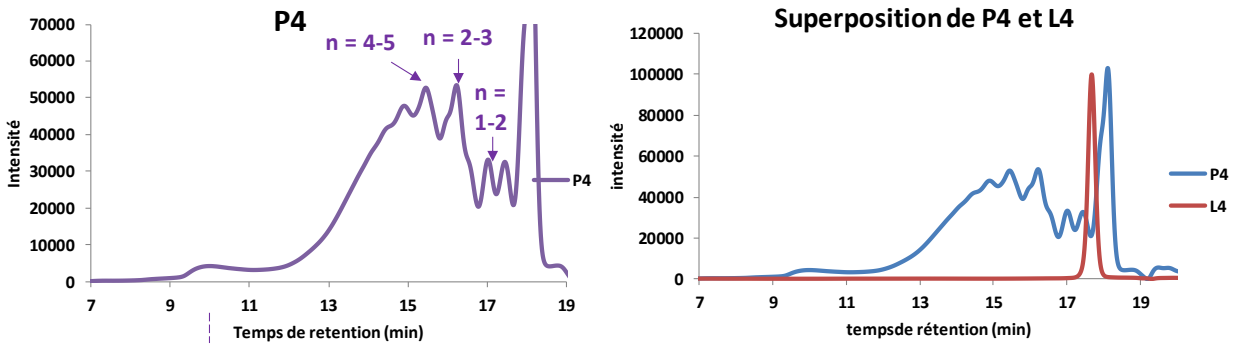


Figure 105 : a. Chromatogramme de P4 et b. superposition avec L4.

Le **Tableau 13** rassemble les valeurs de M_n, M_w et Đ des métallo-polymères **P3** et **P4**.

	M_n (g.mol^{-1})	M_w (g.mol^{-1})	Đ	Nombres d'unités
P3	**8300**	**121800**	**14,7**	**4-5**
P4	**6600**	**73000**	**11,1**	**3-4**

Tableau 13 : Valeurs calculées pour P3 et P4.

Malgré plusieurs purifications par précipitations et sur biobead, une forte dispersité est obtenue pour ces deux derniers composés. Pour y remédier, les métallo-polymères **P3** et **P4** seront purifiés par chromatographie d'exclusion stérique semi-préparative, récemment acquise au laboratoire. Cette technique permettra de récupérer la partie majoritaire possédant la répartition la plus régulière avec les longueurs de chaînes les plus importantes.

Pour compléter la caractérisation des métallo-polymères **P3** et **P4**, les analyses en MALDI-TOF ont été réalisées en utilisant la matrice DCTB. Pour **P3**, le spectre obtenu permet d'observer jusqu'à cinq unités de répétition (**Figure 106**).

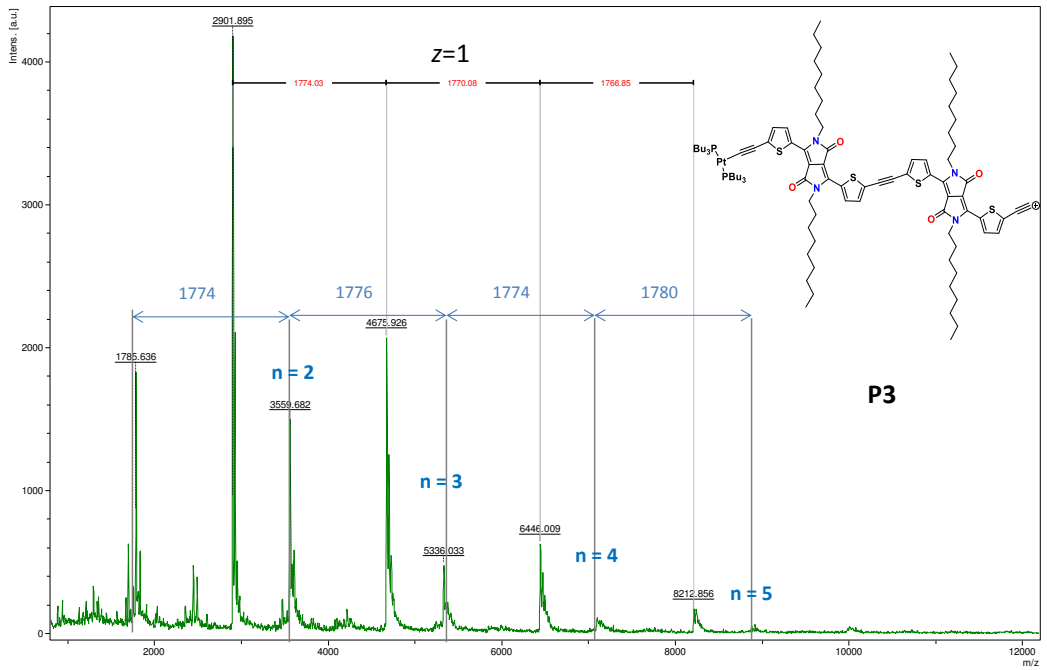


Figure 106 : Analyse MALDI-TOF de P3 dans le DCTB.

Pour **P4**, le spectre obtenu est beaucoup plus complexe, ceci est en accord avec l'analyse en SEC qui montre différente population d'oligomère (**Figure 107**). Il n'est pas été possible ici d'observer une distribution régulière de la masse pour **P4**.

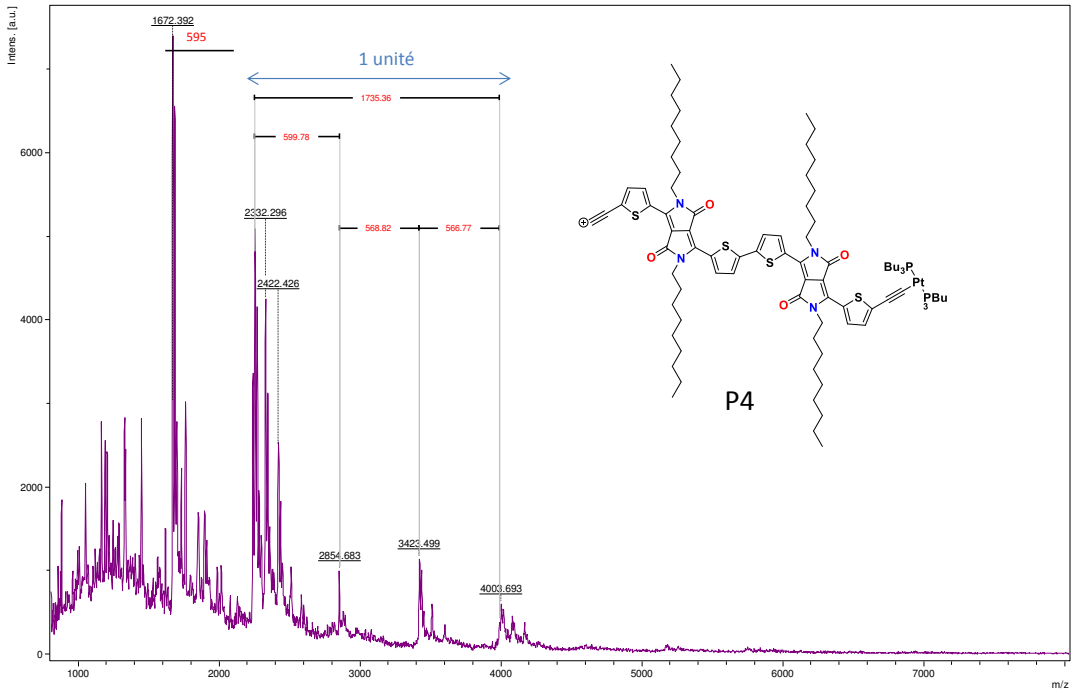


Figure 107 : Analyse Maldi-TOF de P4 dans le DCTB.

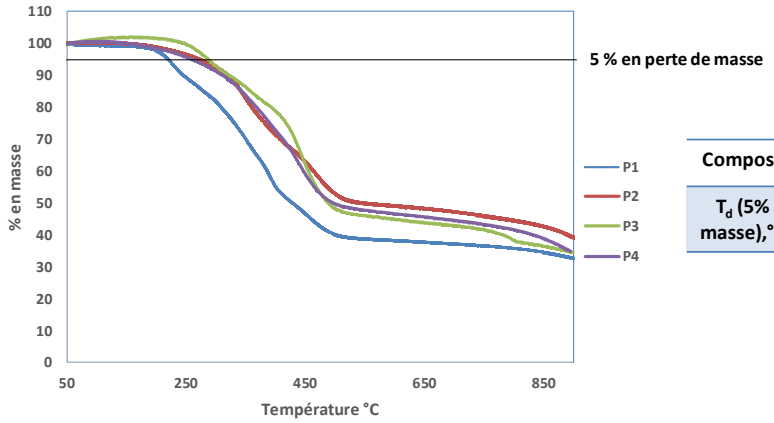
Des analyses plus poussées devront être effectuées afin de connaitre le type de fragmentations présentes. La purification de **P3** et **P4** par chromatographie d'exclusion stérique semi-préparative devrait faciliter et améliorer les analyses en MALDI-TOF.

IV. Caractérisations spectroscopiques et structurales des ligands et métallo-polymères.

Afin d'évaluer leur potentiel intérêt pour une utilisation en photovoltaïque, les propriétés physico-chimiques et la structure à l'état solide des composés synthétisés ont été étudiées.

1. Evaluation de la stabilité thermique des métallo-polymères

Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont été réalisées à 20°C par minute, sur **P1-2-3-4** afin de connaître la température de décomposition, T_d, à 5 % en perte de masse sous atmosphère d'azote (**Figure 108**).



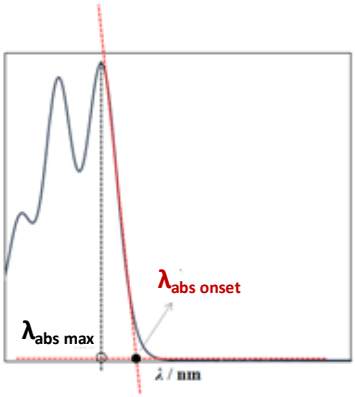
Composé	P1	P2	P3	P4
T_d (5% masse),°C	221	273	279	261

Figure 108 : Courbes et valeurs des TGA

Les courbes et les valeurs du tableau montrent une meilleure stabilité thermique des métallo-polymères **P2-3-4** par rapport à **P1**. Tous les composés comportent différents paliers de décomposition et présentent un résidu de l'ordre de 40 % à 900 °C. Les valeurs de T_d mesurées autorisent la réalisation de recuit entre 100 et 150°C, afin de favoriser la structuration à l'état solide sans risquer de dégrader le produit.

2. Etude des propriétés d'absorption des ligands et des métallo-polymères

Les spectres d'absorption des ligands **Ln** et des métallo-polymères **Pn** en solution et sur film mince ont été mesuré afin d'évaluer leurs propriétés optiques. Deux valeurs de longueur d'onde sont relevées sur ces spectres UV-visible, la longueur d'onde correspondant au pic maximal d'absorption (λ_{absmax}) et celle prise au pied du pic d'absorption ($\lambda_{absonset}$), **Figure 109**. Les coefficients d'extinction molaire ε ont été calculés en solution à différentes concentrations dans le dichlorométhane. Ce paramètre est important pour la conception de cellules solaires organiques afin d'évaluer la capacité du composé à absorber la lumière visible.



Équation 1.

$$E_g^{opt}(eV) = h * f = h\frac{c}{\lambda_{abs}} = \frac{1240}{\lambda_{abs\ onset}}$$

Figure 109 : Mesure de $\lambda_{abs\ max}$ et de $\lambda_{abs\ onset}$ sur un spectre d'absorption et calcul du gap optique (équation 1).[141]

A partir de la valeur de $\lambda_{absonset}$ déterminée, la valeur du gap électronique noté $E_g^{opt}(\lambda_{abs\ onset})$ est évalué en utilisant l'équation 1 (**Figure 109).** Avec *h* la constante de Planck, *f* la fréquence (en Hertz) et *c* la célérité de la lumière[141]. Ces données vont permettre d'obtenir une première estimation de la valeur du gap final, obtenu en réalisant la moyenne entre le gap optique (E_g^{opt}) et celui calculé en voltamétrie cyclique ((E_g^{elec}).

a. Propriétés optiques des ligands L1, L2, L3, L4

Les spectres d'absorption sont mesurés dans le dichlorométhane et l'absorbance est normalisée à 1 en densité optique (D.O). Toutes les solutions possèdent une concentration comprise entre 1.10^{-5} et 1.10^{-6} mol. L^{-1}.

La **Figure 110** représente la superposition des spectres des ligands **L1**, **L2**, **L3** et **L4**. Le **Tableau 14** résume les valeurs déterminées à partir de ces spectres.

Sur chaque spectre d'absorption, deux bandes majoritaires sont observées, confirmées par les calculs théoriques TD-DFT précedemment présentés. La première de plus haute énergie entre 300 et 480 nm correspond à une transition électronique de type π-π*. La deuxième bande de plus basse énergie entre 500 et 750 nm est attribuée à la transition électronique de la HOMO

[141] J. C.S. Costa, R. J.S. Taveira , C. F.R.A.C. Lima, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos, *Optical Materials*, **2016**, *58*, 51.

vers la LUMO. Elle s'explique par l'existence du complexe à transfert de charge (CTC), en raison du passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur vers une orbitale vacante de l'accepteur, proche en énergie.

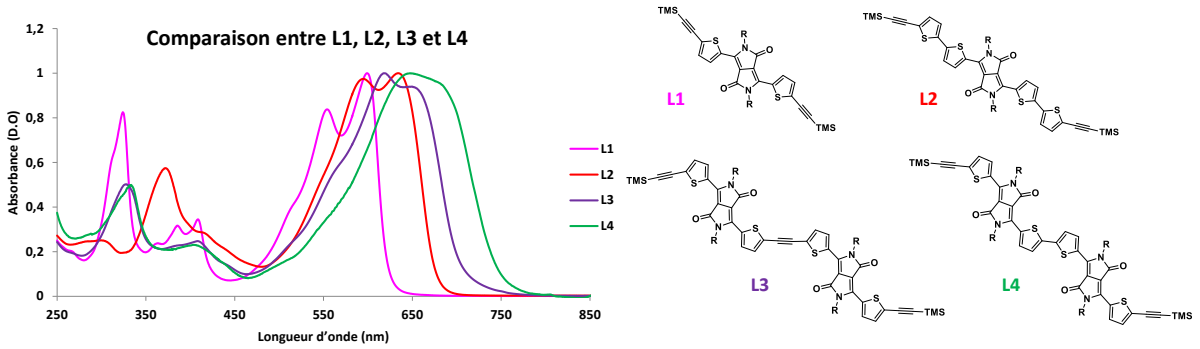


Figure 110 : Superposition des spectres d'absorption des ligands en solution.

De manière générale, un déplacement bathochrome est observé au niveau des $\lambda_{abs\ onset}$, de **L1** à **L4**. En revanche, lorsque l'on regarde la $\underline{\lambda_{abs\ max}}$, **L3** se retrouve inférieur à **L2**.

La comparaison entre **L1** et **L2** montre l'influence de l'introduction des deux thiophènes supplémentaires sur la conjugaison. L'ajout d'un groupement donneur permet de renforcer l'effet CTC avec un déplacement de 35 nm vers l'infra-rouge pour **L2**.

Lorsque l'on compare **L3** et **L4**, une différence de 29 nm est observée. On peut supposer la présence d'une rotation autout de la liaison C(sp^2)-C(sp^1) en solution entre les deux unités DPP, plus importante chez **L3** (portant l'espaceur alcyne), diminuant ainsi la planéité de la structure.

Les coefficients d'extinction molaire (ε) ont été calculés pour les deux bandes majoritaires présentes entre 500 et 700 nm. Une augmentation progressive est observée de **L1** à **L3**, tandis que pour **L4**, une diminution est obtenue. Ces valeurs restent cependant élevées pour ces composés. Ensuite, les valeurs des gaps optiques calculées pour les $\lambda_{abs\ onset}$ permettent de montrer une diminution progressive de **L1** à **L4**, jusqu'à obtenir un gap de 1,66 eV pour **L4**.

composé	λ_{abs} ,$\underline{\lambda_{abs\ max}}$ (ε [10^4 mol.L^{-1} cm^{-1}])	$\lambda_{abs\ onset}$ (nm)	Eg^{opt} (λ_{abs} (nm) onset, eV)
L1	324; 408; 554 (3,5); 599 (4,18)	620	2,0
L2	374; 594 (4,89); 634 (5,02)	675	1,83
L3	324, 5; 408; 619 (6,19); 656 (5,89)	710	1,74
L4	329; 402; 648 (1,51); 670 (1,47)	745	1,66

Tableau 14 : Données d'absorption pour les ligands L1, L2, L3 et L4.

En se basant sur les calculs théoriques présentés précédemment, les valeurs de **L1** et **L2** sont en accords avec celles calculées pour la longueur d'onde d'absorption maximale en solution et le gap électronique correspondant. **L3** et **L4** possèdent expérimentalement des longueurs d'onde d'absorption maximale plus faibles, et donc des valeurs de E_g^{opt} plus élévées que celles prédites. La rotation des liaisons en solution n'est pas prise en compte dans le calcul des valeurs (**Tableau 15**).

composé	$\lambda_{abs\ max\ expérimentale}$	$\lambda_{abs\ max\ théorique}$	Eg^{opt} $\lambda_{abs\ max}$ (nm) expérimentale	Eg^{opt} $\lambda_{abs\ max}$ (nm) théorique
L1	599	568	2,07	2,18
L2	634	645	1,95	2,92
L3	619	745	2,00	1,66
L4	648	751	1,91	1,65

Tableau 15 : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales.

Ces spectres d'absorption ont permis de mettre en évidence l'influence de l'introduction de deux CTC au sein de la structure du ligand. Les coefficients d'extinction élevés ainsi que la diminution du gap optique permettent aux ligands **L3** et **L4** d'absorber dans une région du spectre électromagnétique où le soleil émet son maximum de radiation.

Une modification de l'allure de la bande évolue de **L1** à **L4**, par l'observation de deux épaulements plus ou moins important au sein de la transition correspondant au complexe à transfert de charge. Ceux-ci correspondent à des transitions vibroniques différentes.

En effet, l'absorption ou l'émission d'un photon par un composé entraine la modification des niveaux d'énergie électronique et de vibration, appelés transition vibronique. Celles-ci sont courantes dans la plupart des processus conduisant à l'absorption et à l'émission de lumière visible (transitions représentées **Figure 111**).

Lorsque l'on compare les spectres de **L1-4**, la variation d'intensité des bandes situées entre 500 et 700 nm résultent de la présence de deux états vibroniques différents. Si l'on prend l'exemple de **L1**, La première bande (à 554 nm) correspond à une transition de l'état fondamental $\mathbf{E_0}$ vers le premier niveau vibronique **v' = 1** appartenant à l'état supérieur $\mathbf{E_1}$ (pointillé bleu). La deuxième bande à 600 nm (pointillé noir) correspond à une transition de **v = 0** de $\mathbf{E_0}$ vers le niveau vibronique **v' = 0** de l'état $\mathbf{E_1}$[110,142].

[142] M. J. Ahrens, L. E. Sinks, B. Rybtchinski, W. Liu, B. A. Jones, J. M. Giaimo, A. V. Gusev, A. J. Goshe, D. M. Tiede, M. R. Wasielewski, *J. AM. CHEM. SOC,* **2004**, *126*, 8284.

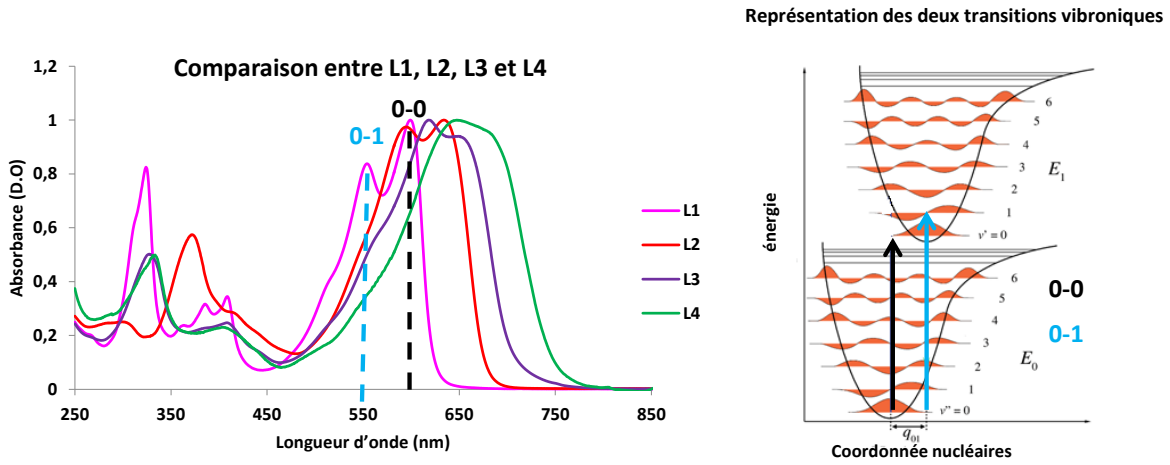


Figure 111 : Mise en évidence des bandes vibroniques[142].

On observe que la différence d'intensité entre les deux bandes varie selon les ligands. Celle correspondant à la transition **0-1** augmente en intensité de **L1** vers **L4**. L'introduction des deux CTC diminue le ratio entre les deux transitions.

L'allure du spectre d'absorption dépend des différentes transitions vibroniques présentes mais aussi de l'effet d'agrégation rencontré en solution. Le modèle excitonique décrit par Kasha[143] montre que selon le type d'interaction faible entre deux molécules, de nouvelles transitions électroniques sont permises. Deux catégories d'agrégats peuvent se retrouver en solution (**Figure 112**). La formation d'agrégat de type *H*, où les molécules s'arrangent en face-face de façon parallèle. Les interactions intramoléculaires entre les parties donneur et accepteur seront alors favorisées. La formation d'agrégat de type *J*, où les molécules vont adopter un arrangement tête-queue, avec des interactions π décalées permettant la formation d'interactions intermoléculaires.

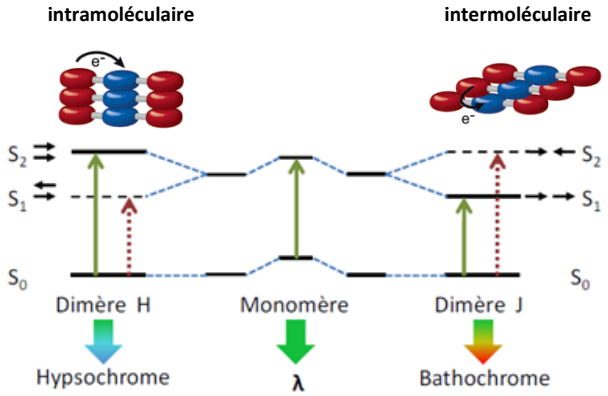


Figure 112 : Présentation des deux différents type d'agrégat H et J[144,145,146].

Les différentes interactions entre les molécules entraînent un dédoublement du niveau **S_1** avec la création de transitions interdites (flèche pointillée rouge) et autorisées (flèche verte). Celles

[143] M .KASHA, H. R. RAwLs, M. AsHRAF EL-BAYOUMI, *Pure Appl. Chem*. **1965**, *11*, 371.

interdites correspondent à un empilement antiparallèle des moments de transition et un moment dipolaire total nul. On va observer l'effet inverse pour celles autorisées. L'effet de type *H* se traduit par un déplacement hypsochrome, tandis que le type *J* va induire un déplacement bathochrome[144,145, 146].

La **Figure 113** illustre les travaux prédemment évoqués lors de la synthèse du DPP dérivé 1 et du dimère 2TPDPP [108]. La mesure des spectres d'absorption en solution dans le chloroforme et en fonction de la température ont permis d'attribuer un mode d'agrégation *H* pour le monomère 1 et de type *J* pour le dimère 2TPDPP. Les modèles de la **Figure 113** mettent en avant la présence d'interactions intra ou intermoléculaires selon le type d'agrégation. L'allure du spectre d'absorption du composé 1 est similaire à celui des ligands **L1** et **L2**. De même, l'allure du spectre du composé 2TPDPP est similaire à celui des ligands **L3** et **L4**.

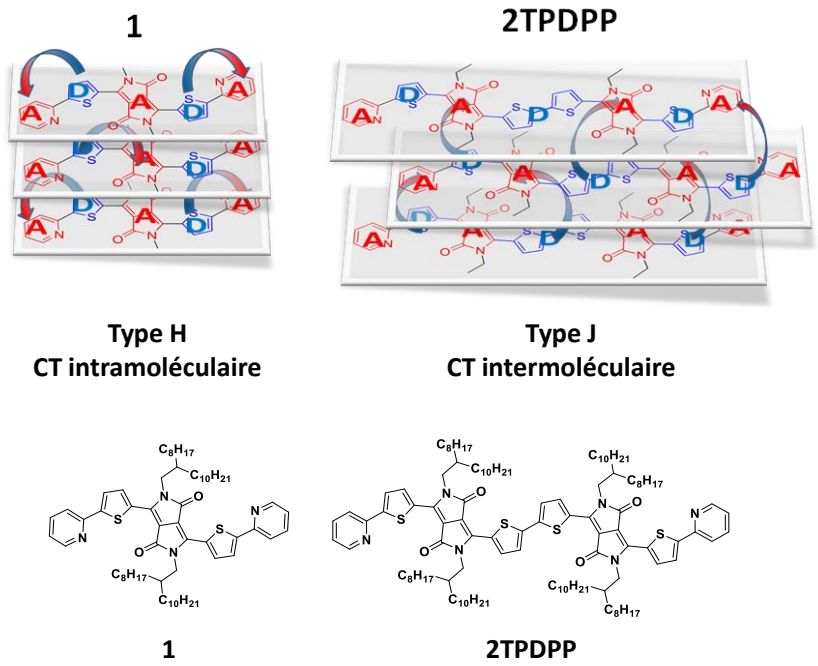


Figure 113 : Représentation de l'agrégation pour un composé DPP monomère et dimère[110].

Revenant à l'allure des spectres d'absorption des ligands (**Figure 111)**, on peut supposer que **L1** et **L2** vont plutôt s'orienter vers une agrégation de type *H*, tandis que **L3** et **L4** auront tendance à adopter une agrégation de type *J*.

Afin de confirmer cette hypothèse, il sera intéressant d'effectuer des mesures d'absorption en solution en variant la température. En effet, l'augmentation de la température va modifier les interactions intermoléculaires en raison de la dispersion des agrégats. L'arrangement de type *J*

---

[144] E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Wu rthner, P. Marsal, D. Beljonne,J. Cornil, R.´ A. J. Janssen*, J. AM. CHEM. SOC***. 2006**, *128*, 649.

[145] *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3,* 24349.

[146] M. Wang, G. L. Silva, B. A. Armitage**,** *J. Am. Chem. Soc.* **2000,** *122,* 9977.

devrait donc subir beaucoup plus l'influence de la température contrairement à l'arrangement de type *H*.

Une première étude en utilisant différents solvants a été effectuées sur les quatre ligands (**Figure 114**) afin d'étudier l'influence de la polarité du milieu sur les bandes d'absorption. L'interaction soluté-solvant peut en effet modifier la position, la forme ou l'intensité des bandes. Les mesures ont été effectuées dans le dichlorométhane, le DMF et le toluène pour **L1** et **L2** et dans le dichlorométhane et le toluène pour **L3** et **L4**, en raison de la très faible solubilité dans le DMF.

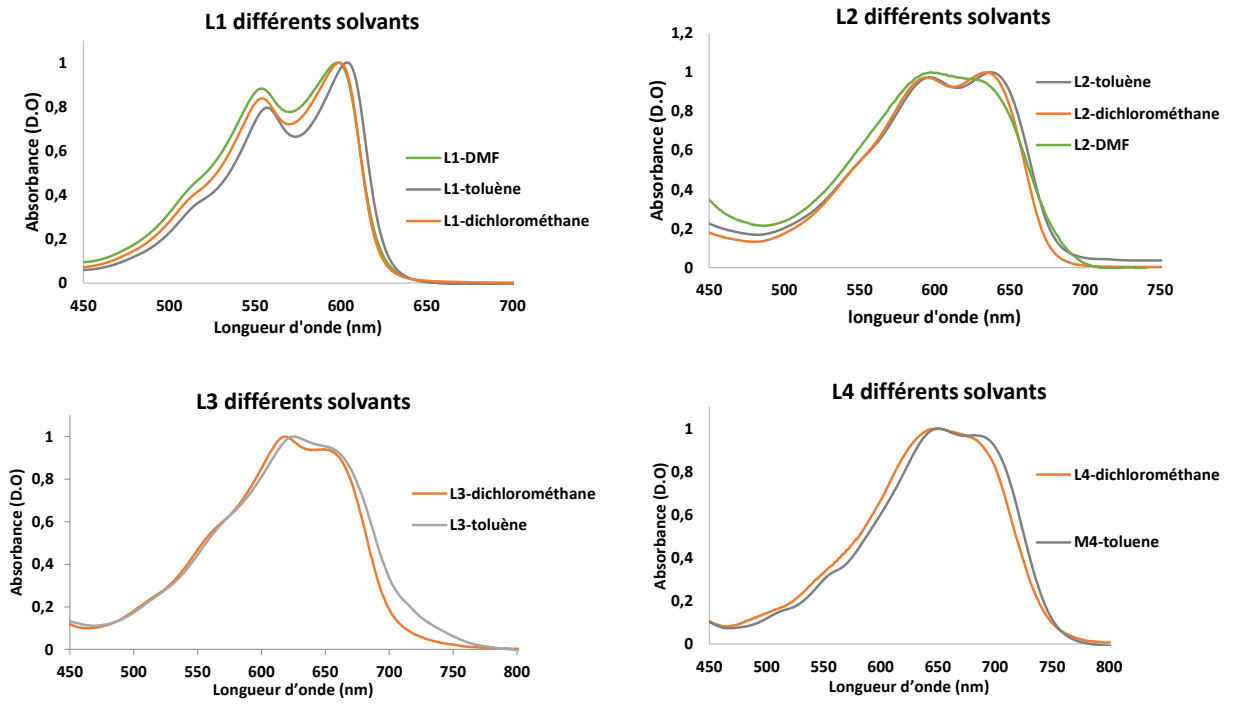


Figure 114 : Spectres d'absorption des ligands L1-4 dans différents solvants.

L'influence des solvants sur l'allure des spectres est peu significative, avec un faible déplacement bathochrome dans le toluène pour les quatre ligands et un faible déplacement hypsochrome dans le DMF pour **L2**.

b. Propriétés optiques des métallo-polymères P1, P2, P3 et P4

Les mesures d'absorption dans le dichlorométhane ainsi que la superposition entre les quatre métallo-polymères sont représentées sur la **Figure 115**. Un déplacement bathochrome est observé pour la $\lambda_{abs\ onset}$ de **P1** à **P4**. En revanche, lorsque l'on regarde la $\lambda_{abs\ max}$, **P3** se retrouve inférieur à **P2**. Le **Tableau 16** résume les valeurs mesurées sur les spectres.

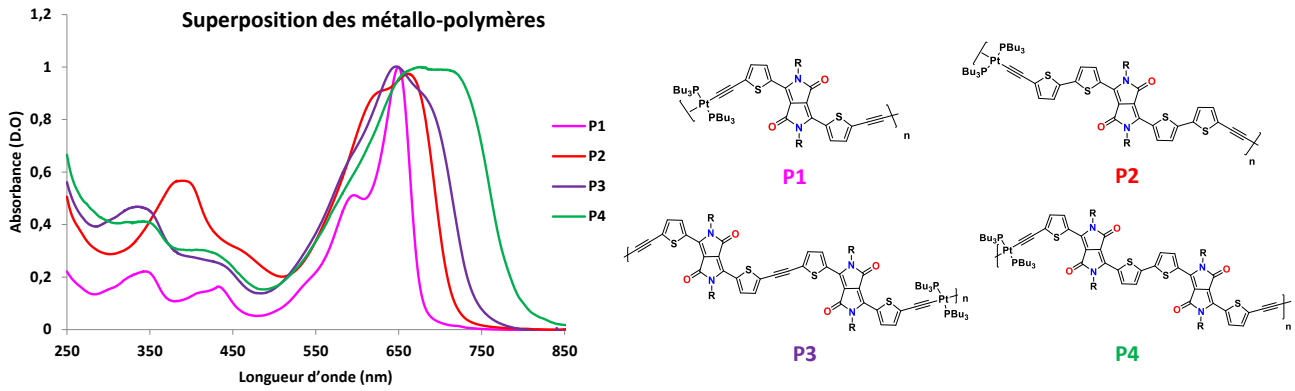


Figure 115 : Superposition des spectres d'absorption en solution des métallo-polymères.

Les $\lambda_{abs\ onset}$ obtenues pour les ligands **P3** et **P4** sont élevées avec une valeur maximale de 790 nm pour **P4**, correspondant à un gap de 1,56 eV, ce qui est relativement bas en comparaison à ce que l'on peut trouver dans la littérature.

composé	$\lambda_{abs\ max}$, λ_{abs} (nm)	$\lambda_{abs\ onset}$ (nm)	Eg^{opt} ($\lambda_{abs\ onset}$ (nm), eV)
P1	344; 432; 590; 650	680	1,82
P2	389; 621; 663	718	1,72
P3	338; 427; 648; 677	745	1,66
P4	347; 424; 676; 716	790	1,56

Tableau 16 : Données d'absorption pour les métallo-polymères.

Les superpositions entre les ligands et les métallo-polymères sont présentées aux **Figure 116** et **117**. Un déplacement bathochrome de 51 nm est observé entre **L1** et **P1** et de 29 nm pour les trois autres couples ligand/métallo-polymère (**L2/P2**, **L3/P3** et **L4/P4**). Ceci s'explique par l'augmentation de la longueur de conjugaison lorsque le métallo-polymère est formé. En effet, lorsque les atomes de platine sont introduits au sein de la chaîne, les orbitales d du métal se recouvrent avec les orbitales p des liaisons triples du ligand, entraînant une extension de la conjugaison.

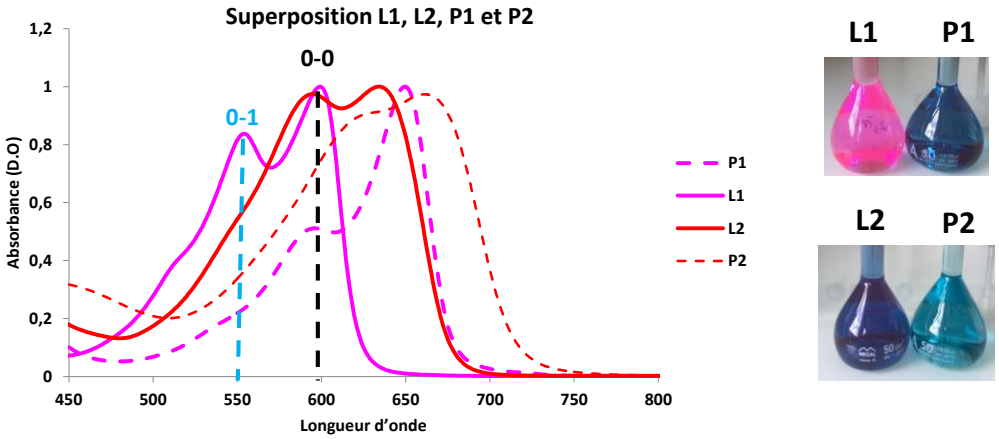


Figure 116 : Superposition des spectres d'absorption de L1, L2, P1 et P2.

On peut également observer que la différence d'intensité entre les deux épaulements, correspondant aux transitions vibroniques **0-1** et **0-0**, varie du ligand au monomère. La transition **0-1** se retrouve diminuée de manière significative lors du passage de **L1** à **P1**. Ce phénomène est moins prononcé pour les autres composés. On peut supposer une modification de l'agrégation en solution avec la formation du métallo-polymère. En ce qui concerne **L4** et **P4**, on remarque cette fois ci que la transition **0-0** augmente en intensité. Cependant, il est noté que la distribution différente des masses molaires des quatre métallo-polymères peut aussi influencer l'aspect de la bande. Par la suite, les mesures seront reproduites en utilisant les métallo-polymères purifiés par chromatographie d'exclusion stérique semi-préparative.

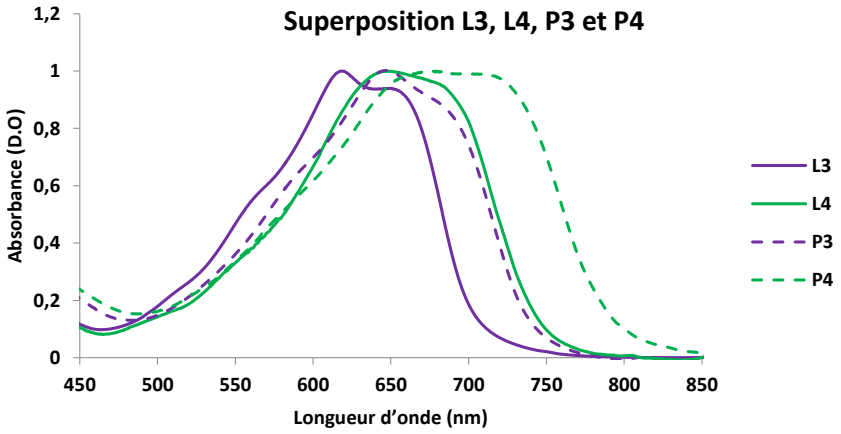


Figure 117 : Superposition des spectres d'absorption de L3, L4, P3 et P4.

Les mesures dans différents solvants ont été réalisées sur les quatre métallo-polymères (**Figure 118**). L'influence des solvants sur l'allure des spectres est plus importante ici. Pour les composés **P3** et **P4**, l'allure de la bande est fortement modifiée, avec un déplacement hypsochrome dans le DMF. Une diminution de l'agrégation en solution dans le DMF pour les métallo-polymères

portant un ligand basé sur un dimère (**L3** et **L4**) supprimerait les interactions intermoléculaires, pouvant justifier ce déplacement hypsochrome. L'influence du toluène sur l'allure des spectres est quant à elle faible.

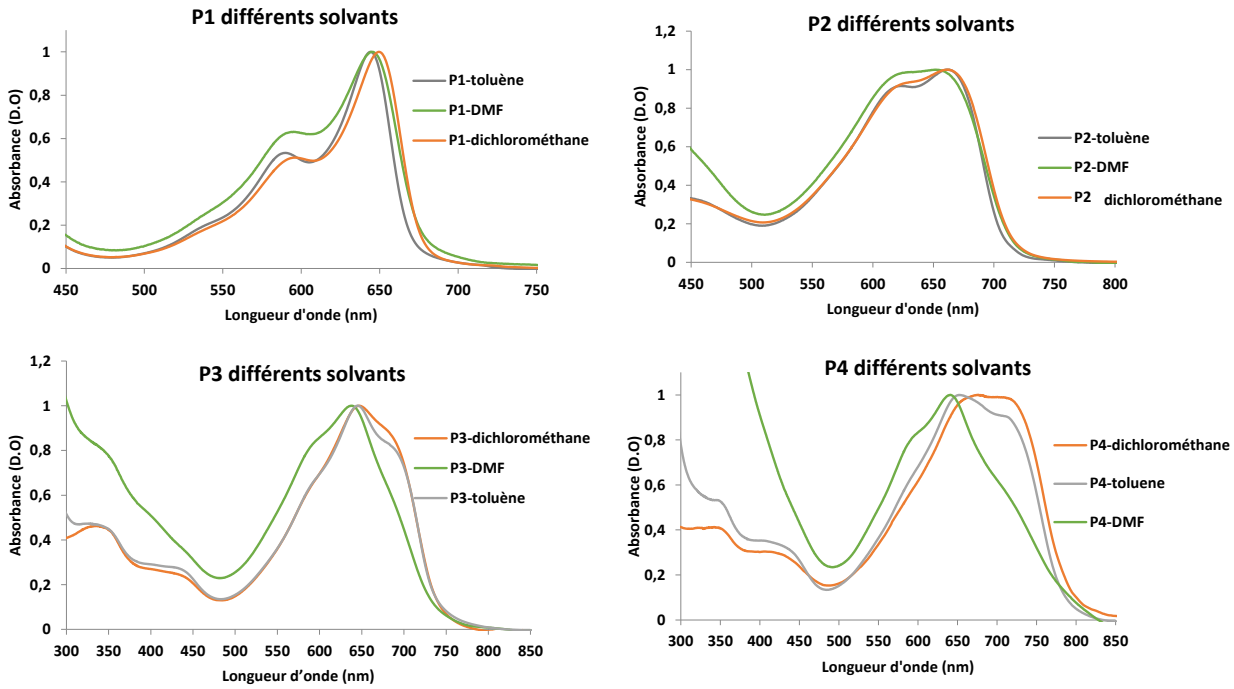
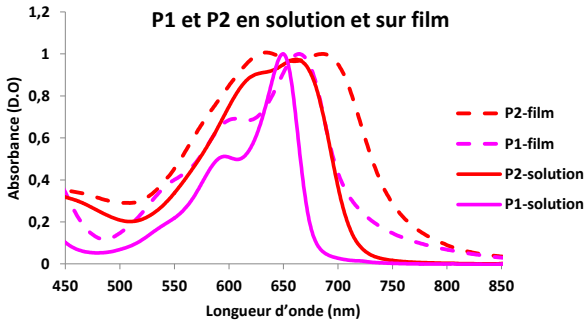


Figure 118 : Spectres d'absorption dans différents solvants des métallo-polymères.

c. Comparaison en solution et sur film mince

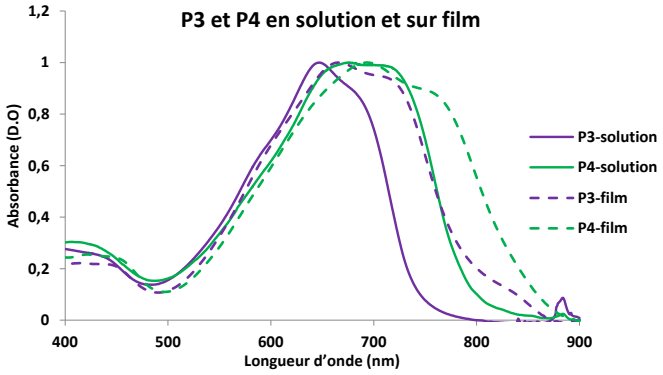
Les spectres d'absorption sur films minces ont pu être réalisés sur **P1** et **P2** sur support en quartz (**Figure 119**). De manière générale, un fort déplacement bathochrome est observé entre **P_n** en solution et sur film. Ce phénomène peut être attribué par une augmentation de l'agrégation des molécules à l'état solide avec l'établissement des interactions π entre les unités aromatiques.



	$\lambda_{abs\ max}$ (nm)	$\lambda_{abs\ onset}$ (nm)	Eg^{opt} (eV) $\lambda_{abs\ onset}$ (nm)
P1-CH_2Cl_2	650	680	1,82
P1---film	664	738	1,68
P2-CH_2Cl_2	663	718	1,72
P2---film	687	771	1,60

Figure 119 : Spectres d'obsorption et tableau comparant P1 et P2 en solution et sur film.

Un déplacement bathochrome de 14 nm entre **P1-CH_2Cl_2/ P1-film** et de 24 nm entre **P2-CH_2Cl_2/P2-film** est obtenu pour les λ_{absmax}. De même pour les $\lambda_{absmaxonset}$, une augmentation de 58 nm pour **P1** et 53 nm pour **P2** est obtenue.
Pour **P3** et **P4**, les spectres d'absorption mesurés sur films minces sont réalisés sur un support en verre (**Figure 120**). La différence avec le support en quartz est que le verre absorbe dans l'UV. Toutefois, cette gamme de longueurs d'onde n'est pas nécessaire à notre étude. Un déplacement bathochrome de 18 nm est observé pour **P3** contre 24 nm pour **P4** pour les λ_{absmax}. De même pour les $\lambda_{absmaxonset}$, une augmentation de 55 nm pour **P3** et 70 nm pour **P4** est obtenue. Celle-ci sont élevées, supérieures à 800 nm et correspondent à des gaps optiques de 1,55 eV pour **P3** et 1,44 eV pour **P4**. La tendance de ces deux métallo-polymères à couvrir une large gamme du spectre visible est nécessaire pour une application en photovoltaïque, sachant que 54 % de l'énergie solaire est distribuée entre 380 et 800 nm.



composé	$\lambda_{abs\ max}$ (nm)	$\lambda_{abs\ onset}$ (nm)	Eg^{opt} (λ_{abs} (nm) onset, eV)
P3-CH2Cl2	648	745	1,66
P4-CH2Cl2	676	790	1,56
P3-film ---	666	800	1,55
P4-film ---	700	860	1,44

Figure 120 : Spectres d'absorption et tableau comparant P3 et P4 en solution et sur film.

La **Figure 121** présente la superposition des spectres d'absorption des quatre métallo-polymères sous forme de films minces. Pour résumer, l'introduction de deux CTC au sein de la structure du ligand permet d'augmenter la valeur du déplacement bathochrome. Selon l'exemple présenté à la **Figure 113**, on peut supposer que la présence d'interactions intermoléculaires est favorisée pour les composés portant un ligand de type dimère (**L3, P3, L4, P4**), expliquant ainsi les résultats observés. Des gaps optiques de 1,55 et de 1,44 eV sont ainsi obtenus pour les deux nouveaux métallo-polymères **P3** et **P4**, faisant de ces composés des candidats potentiels pour une application en cellule organique photovoltaïque.

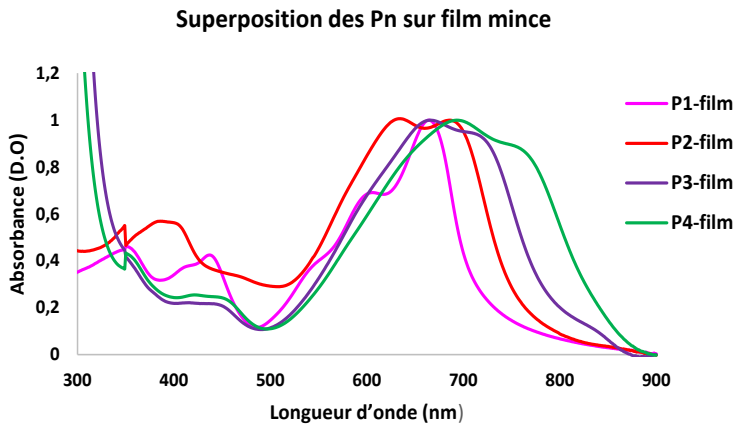


Figure 121 : Spectres d'absorption sur films minces des quatre métallo-polymères.

1. Mesure des niveaux d'énergie HOMO et LUMO en voltamétrie cyclique

Les mesures en voltamétrie cyclique ont été réalisées sur les métallo-polymères afin de déterminer les niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Elles ont été réalisées par Muriel Durandetti du laboratoire COBRA à Rouen. Une nouvelle estimation du gap avec Eg^{elec} pourra ainsi être comparée à celle du gap optique Eg^{opt}.

Les potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}) mesurés sont remplacés dans les équations suivantes : HOMO (eV) = -(Eox + 4,73) et LUMO (eV) = -(Ered + 4,73), afin d'obtenir les niveaux d'énergies HOMO et LUMO.

La faible solubilité des composés dans l'acétonitrile exclu son utilisation pour des mesures en solution. De ce fait, les analyses sont réalisées sur film par drop casting sur embout de platine en utilisant l'acétonitrile comme solvant dans la cellule. L'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (NBu_4PF_6) est ajouté à la solution, à C = 0,1 mol.L^{-1}, comme électrolyte afin d'assurer une conductivité suffisante.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) en fonction du potentiel (E). Les courbes obtenues sont visibles en annexe A.

Les valeurs des niveaux énergétiques des HOMO et LUMO ainsi que du gap électronique Eg^{elec} sont rassemblées dans le **Tableau 17**. La dernière colonne rappelle les valeurs des Eg^{opt} mesurées à partir des $\lambda_{abs\ onset}$ sur les films minces.

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)	Eg^{opt} (eV) ($\lambda_{absfilmonset}$)
P1	**-5,38**	**-3,76**	**1,62**	**1,68**
P2	**-5,44**	**-3,73**	**1,71**	**1,60**
P3	**-5,31**	**-3,93**	**1,38**	**1,55**
P4	**-5,36**	**-3,96**	**1,41**	**1,44**

Tableau 17 : Valeurs des niveaux d'énergie HOMO, LUMO et des gaps électroniques des composés P1-4.

La valeur du Eg^{elec} obtenue pour **P2** est légèrement supérieure à celui de **P1**, ce qui n'était pas le cas pour les Eg^{opt}. L'utilisation d'un ligand de type dimère (**P3** et **P4**) permet de diminuer la valeur du gap ainsi que le niveau de la HOMO et surtout de la LUMO, passant de -3,76 eV pour **P1** à -3,96 eV pour **P4**. La **Figure 122** permet de visualiser les données obtenues sous la forme d'un schéma, avec la comparaison des niveaux d'énergie HOMO/LUMO de l'accepteur PCBM. Ce dernier est un des plus utilisé dans la construction de cellules solaires organiques.

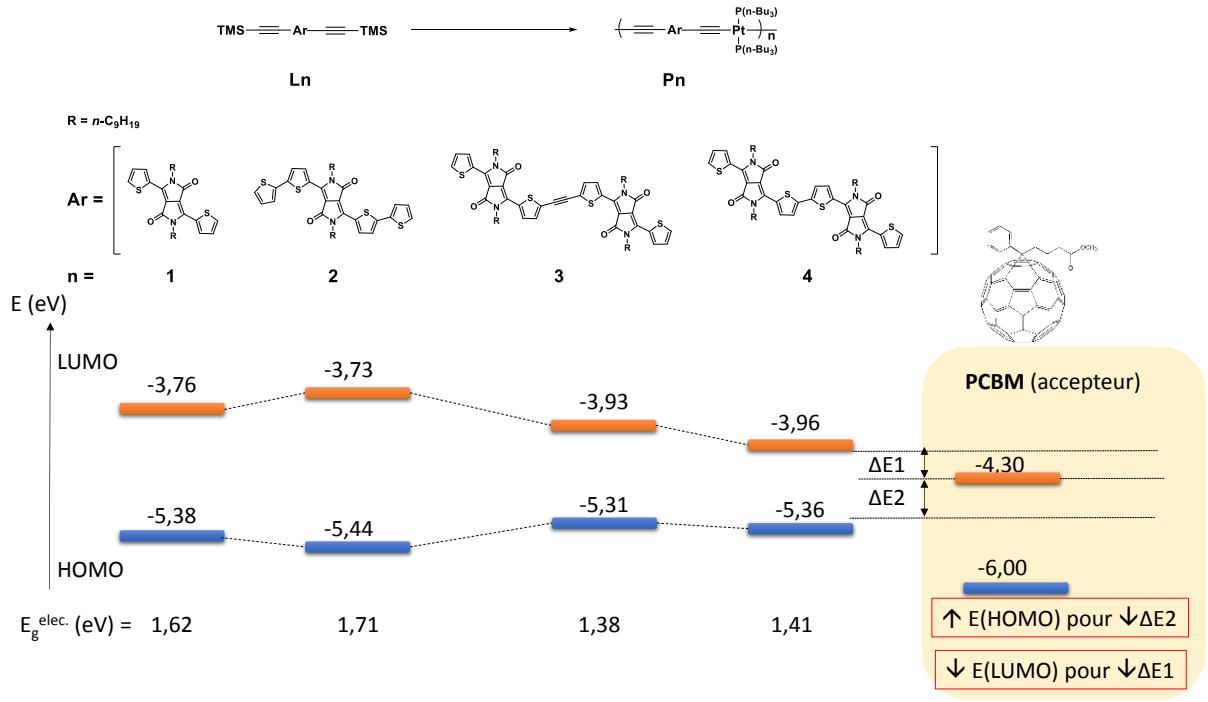


Figure 122 : Représentation des niveaux d'énergie HOMO/LUMO des composés P1 à P4 ainsi que ceux du PCBM.

La forte diminution du gap lorsque l'on passe à **P3** et **P4** est visible ici, grâce à la diminution du niveau de la LUMO et l'augmentation du niveau de la HOMO. D'autre part, la valeur de l'écart énergétique **ΔE1** entre la LUMO du matériau donneur et la LUMO du PCBM a un impact sur les

performances. En effet, sa diminution favorise la dissociation des charges[147]. De plus, la réduction de l'écart énergétique **ΔE2** entre les niveaux LUMO du PCBM et la HOMO du donneur favorise l'augmentation de la valeur de la tension en circuit ouvert V_{oc}[148].

L'ajout d'un deuxième CTC au sein de la structure du métallo-polymère (**P3** et **P4**) permet de diminuer efficacement le niveau de la LUMO. De plus, la diminution en même temps de la valeur du gap permet non seulement d'absorber une gamme plus importante du spectre solaire mais aussi d'augmenter le courant de court-circuit I_{sc}[149]. Des travaux ont mis au point une relation entre le rendement de conversion, la valeur du gap et le niveau de la LUMO du composé donneur[145]. Connaissant les deux dernières données, le graphique mis au point **Figure 123** permet de prédire un ordre de grandeur pour le rendement de conversion. Les données récoltées lors des mesures de voltamétrie cyclique peuvent être placés sur le graphique. Cependant, les valeurs théoriques obtenues de conversion restent approximatives et ont été obtenues pour d'autres systèmes. Toutefois ceci permet de mettre en avant le fait que la réduction de la valeur du gap éléctronique et du niveau de la LUMO sont des résultats à prendre en compte pour améliorer les performances du matériau, s'il est utilisé comme cellule solaire. En effet, le graphique donne une conversion située aux alentours de 7 % pour **P1** et **P2**, tandis que celle prédite pour **P3** et **P4** se retrouve supérieur à 9 %.

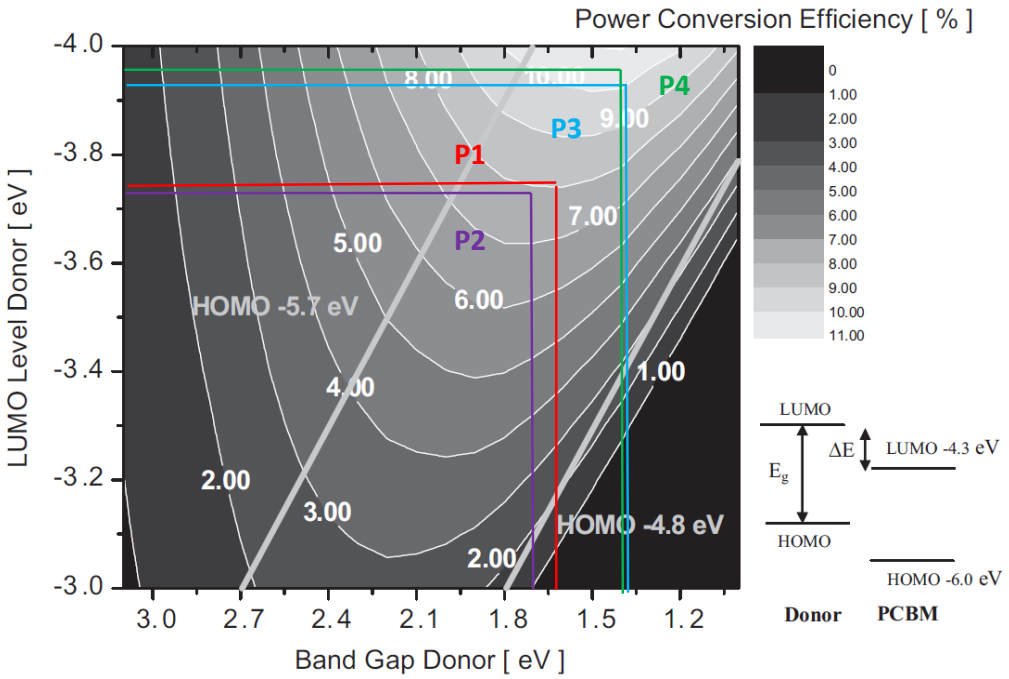


Figure 123 : Graphique permettant d'estimer le rendement de conversion théorique[147].

[147] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater*, **2006**, *18*, 789

[149] H-Y. Chen, J. Hou, S. Zhang, Y. Liang, G. Yang, Y. Yang, L. Yu, Y. Wu, G. Li, *NATURE PHOTONICS,* **2009***, 3,* 649.

3. Mesure par diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) sur les films minces ont été réalisées par Stéphanie GASCOIN et Daniel Chateignier du laboratoire CRISMAT à Caen. Celles-ci permettent de mesurer des pics de diffracion représentés sur un diagramme DRX. Ces pics correspondent à des parties organisées du matériau, qui diffractent, ainsi leur présence apporte une preuve de l'organisation des chaînes du métallo-polymère à l'état solide. En effet, cette technique d'analyse est largement utilisée sur les films minces des polymères conjugués. L'objectif de nos travaux est de favoriser l'organisation des chaînes, c'est-à-dire d'améliorer l'empilement entre les parties conjuguées de nos composés. Plus le composé sera organisé, plus la mobilité des charges augmentera. Il est donc important d'effectuer une étude structurale afin de mettre en évidence ou non la présence d'une organisation et en particulier par un empilement π à l'état solide.

Dans la littérature, aucune étude DRX sur un métallo-polymère de platine n'a été trouvée. En revanche, les polymères conjugués basés sur le DPP, sont largement étudiés en analyses structurales. Les exemples présentés à la **Figure 124** résument les différentes données récoltées lors des analyses DRX, ainsi que les modèles théoriques proposés afin d'expliquer l'organisation entre les chaînes du polymère.

Les deux exemples **a**[150] et **b**[151] utilisent des polymères conjugués ayant le DPP comme accepteur, associé à des unités thiophènes comme donneur. Ils obtiennent en première analyse DRX un pic de diffraction pour un angle de 2Θ = 4,4°. En utilisant la loi de Bragg, cette valeur correspond à une distance de 20 Å. Selon les modèles proposés, il s'agit de la distance la plus grande, celle entre deux chaînes, rapprochées par des interactions entre les chaînes alkyles. Pour l'exemple **a**, l'application d'un traitement thermique sur le film, en chauffant jusqu'à 200°C, permet d'obtenir un pic de diffraction plus intense, avec l'apparition de faibles pics supplémentaires à 8,9° et 13,5°. Ceci traduit une amélioration de l'organisation du composé avec la formation d'autres types d'empilements.

[150] Y. Li, P. Sonar, S. P. Singh, M. S. Soh, M. v. Meurs, J. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2198.
[151] C. Kanimozhi, N. Yaacobi-Gross, E. K. Burnett, A. L. Briseno, T. D. Anthopoulos, U. Salzner, S. Patil, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2014**, 16, 17253.

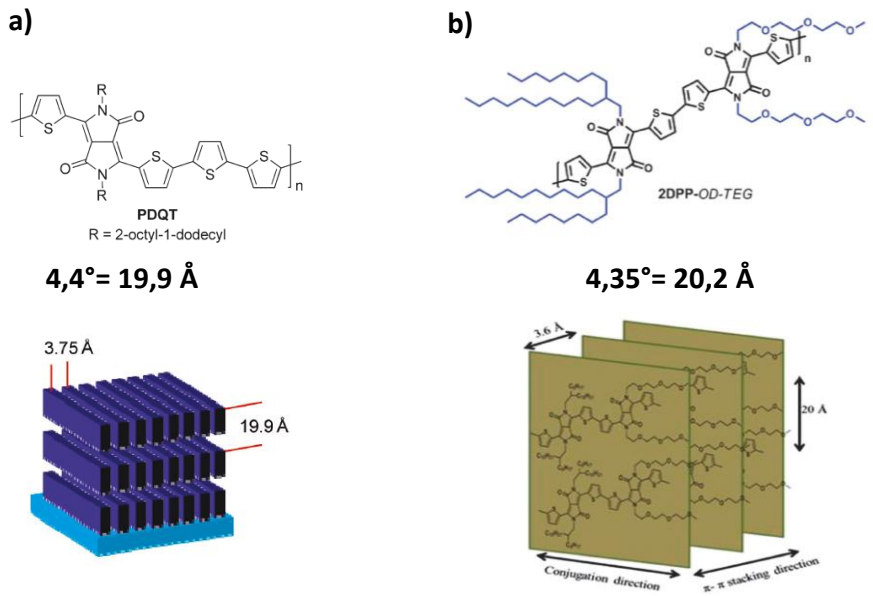


Figure 124 : Organisation à l'état solide de polymères conjugués basés sur le DPP[150,151].

Des analyses de diffraction à deux dimensions comme la diffraction des rayons X en incidence rasante (DRXIR ou GIXD en anglais) complètent l'étude afin de connaître l'orientation des empilements par rapport au support.

Pour l'exemple **a**, ils réalisent la superposition de plusieurs couches sur un support et réalisent les mesures en appliquant un faisceau incident parallèle ou perpendiculaire au support. Dans le cas du faisceau parallèle, un pic de diffraction à 4,4° est obtenu, en accord avec la première analyse. En revanche, dans le cas du faisceau perpendiculaire, un pic de diffraction à 23° est obtenu qui correspond à une distance de 3,75 Å. Cette dernière est attribuée à un empilement π, créé par les interactions π présentes entre les unités aromatiques du polymère. La même conclusion est adoptée pour l'exemple **b**, où ce type d'orientation est appelé « *edge-on* », c'est-à-dire lorsque la direction de l'empilement est parallèle au support. Celle-ci favorise beaucoup plus le déplacement des charges interchaînes que l'empilement « *face-on* », pour laquelle la direction est perpendiculaire au support.

Ces empilements sont illustrés à la **Figure 125,** avec un exemple de la littérature réalisant la synthèse du polymère conjugué DPPT-T. Pour ces travaux[152], un empilement « *face-on »* est observé dans un premier temps (**125a**). L'application d'un traitement thermique permet d'améliorer l'organisation vers une structure de type « *edge-on »* avec une faible proportion du premier type d'empilement (**125b**).

[152] X. Zhang, L. J. Richter, D. M. DeLongchamp, R. Joseph Kline, M. R. Hammond,I. McCulloch, M. Heeney, R. S. Ashraf, J. N. Smith, T. D. Anthopoulos, B. Schroeder,Y. H. Geerts, D. A. Fischer, M. F. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15073.

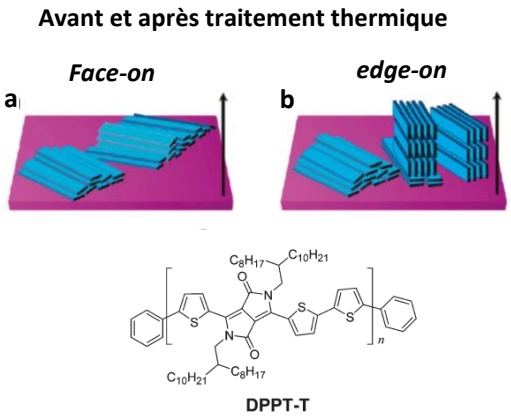


Figure 125 : Exemple représentant l'empilement face-on et edge-on chez le polymère DPPT-T[152].

Ces trois exemples permettent de mettre en avant la présence de deux interactions majoritaires rencontrées dans les polymères conjugués basés sur le DPP. Les interactions faibles entre les chaînes alkyles générent une distance interchaîne de l'ordre de 20 Å, tandis que les interactions π entre les unités aromatiques du polymère conduisent à une distance plus courte de l'ordre de 4 Å. L'obtention d'une orientation de type « *edge-on* » est préférable pour faciliter le déplacement des charges et peut être favorisée en appliquant un traitement thermique sur le film.

Dans notre cas, les films minces sont préparés par drop-casting sur un support en verre ou en silicium, avec le dépôt de plusieurs gouttes d'une solution du composé à 5 $mg.mL^{-1}$ en concentration. Les films formés sont également chauffés à 2°C/min jusqu'à une température maximale de 150°C, en dessous de leur température de décomposition avec une platine chauffante. Ce traitement thermique consiste à atteindre l'état fondu du composé, où les chaînes gagnent en mobilité et vont pouvoir se ré-organiser, suivi d'un refroidissement à 2°C/min afin de figer à nouveau l'ensemble. Chacun des composés est analysé en DRX avant et après traitement thermique sur le film.

Les photos présentées sur la **Figure 126** ont été prises au microscope optique polarisant (POM) à différentes températures lors du chauffage des films de **P1**, **P3** et **P4**. Ces dernières permettent d'observer l'aspect à l'état fondu. Pour **P1** et **P4**, cet état est visible avec une déformation de l'aspect du film présente entre 101 et 130°C pour **P1** et entre 60 et 110°C pour **P4**. En revanche, pour **P3**, ce changement d'état est très peu visible, situé entre 80 et 100°C.

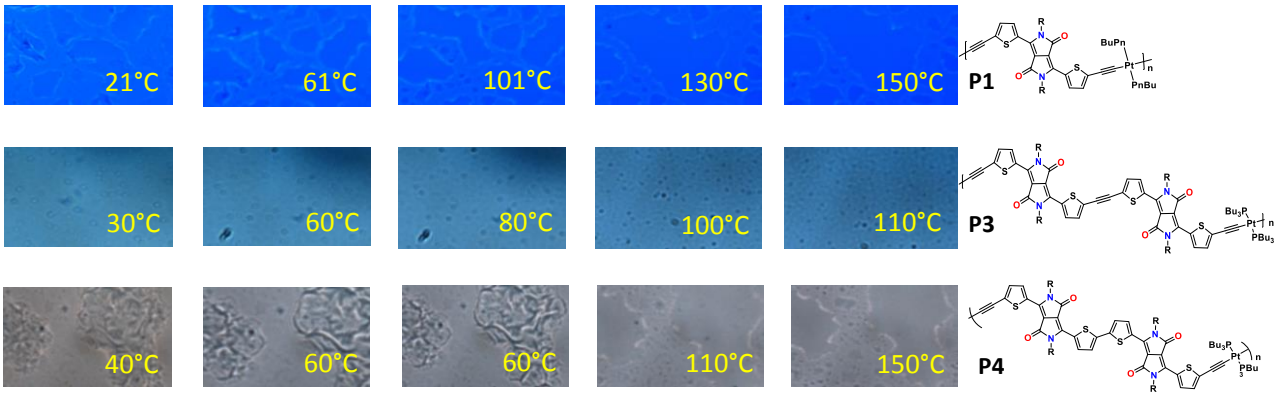


Figure 126 : Photos prisent au POM lors du traitement thermique appliqué à P1, P3 et P4.

La **Figure 127** illustre les résultats obtenus pour **P1** avant et après chauffage à 150°C pendant 30 min. Aucun pic de diffraction n'est visible avant le traitement thermique, indiquant que le solide est amorphe (courbe bleue). Toutefois, après traitement thermique, deux pics fins à 8,38° et 8, 69° sont détectés, correspondant à des distances interréticulaires de 10,54 Å et 10,16 Å. Dans ce cas, on peut uniquement supposer l'existance d'une distance de répétition entre les chaînes séparées par les groupes alkyles.

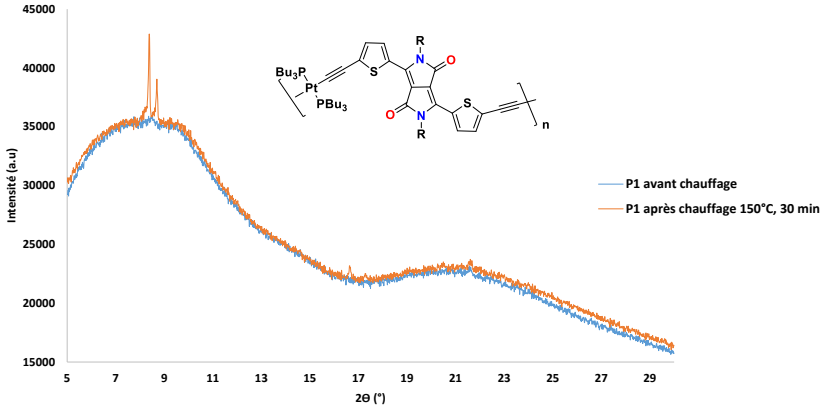


Figure 127 : Diagrammes DRX du film mince de P1 préparé sur une plaque en verre.

Les analyses DRX ont ensuite été effectuées sur **P3** et **P4** afin d'étudier d'une part l'influence de l'introduction de deux CTC et d'autre part l'influence de l'espaceur alcyne. Le support utilisé ici est le silicium (0) (**figure 128**), en prévision de l'étude DRXIR.

Un pic de diffraction large à 5,26° est obtenu pour **P3**, avant traitement thermique, correspondant à une distance de 17 Å. Le chauffage du film à 150° C pendant 30 min ne permet pas d'augmenter l'intensité du pic, mais au contraire la diminue. Pour **P4**, l'analyse avant chauffage ne révèle aucun pic. En chauffant à 150°C pendant 30 min, seulement un faible pic à 7,6° est obtenu, correspondant à une distance de 11,6 Å.

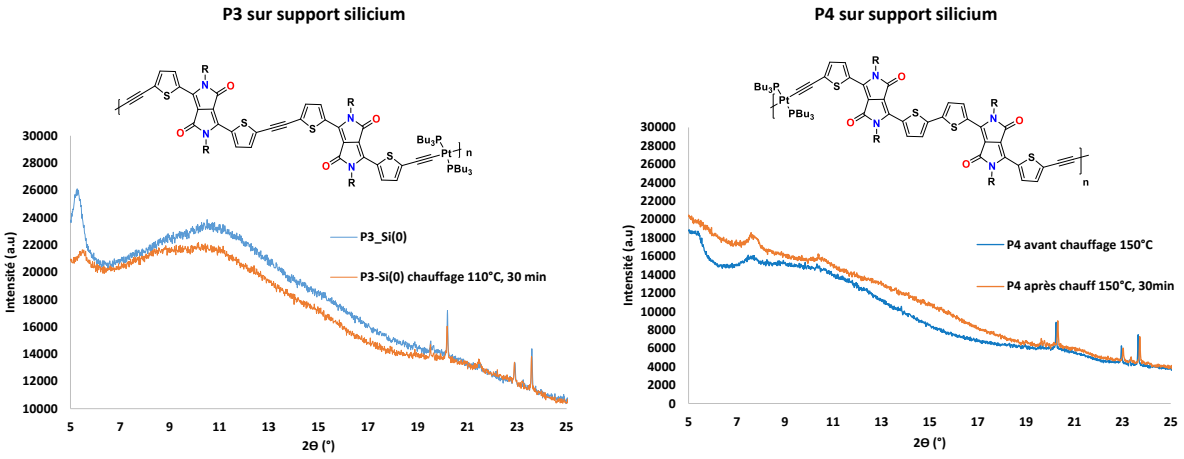


Figure 128 : Diagrammes DRX des films minces de P3, P4 préparés sur un support en silicium.

La présence de l'espaceur π entre les deux CTC pour **P3** pourait favoriser une rotation autour de la liaisons C(sp1)-C(sp2) en solution, ce qui diminuerait la conjugaison du composé et donc augmenterait la valeur du gap optique. Toutefois, la rotation apporte également de la flexibilité dans le positionnement des molécules par rapport aux autres et ainsi peu permettre l'amélioration de l'organisation des chaînes entre elles. Concernant **P4**, la situation inverse est observée. L'absence de rotation permet à **P4** de posséder une valeur de gap optique inférieure à celle de **P3**. Cependant, la structure de **P4** présente un angle de torsion entre les deux CTC. Cette caractéristique morphologique peut être moins favorable à la formation d'un empilement régulier des chaînes à l'état solide. Des analyses plus approfondis en diffraction à deux dimensions (DRXIR) seront effectuées par la suite afin de connaître l'orientation des empilements par rapport au support.

Pour résumé, les pics de diffraction optenus restent faibles et ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'interactions π. L'amélioration de l'auto-assemblage à l'état solide devient un critère important afin d'augmenter la mobilité des charges au sein du matériau.

V. Conclusion et perspectives

Pour conclure ce deuxième chapitre, les synthèses de quatre ligands **L1**, **L2**, **L3** et **L4** ont été réalisées afin de former les métallo-polymères **P1**, **P2**, **P3** et **P4** par réaction de déhydrohalogénation avec le complexe de platine *trans*-[$PtCl_2(PBu_3)_2$] (**Figure 129**). La synthèse des produits **P3** et **P4** a été plus difficile à réaliser que celles de **P1** et **P2**. On peut supposer une réactivité beaucoup plus faible pour les ligands de type dimère, possédant deux CTC (**L3** et **L4**) avec le complexe de platine. Ajouté à cela l'instabilité des ligands **L3** et **L4**, qui se dégradent rapidement après la déprotection des fonctions TMS en solution, défavorise la réaction avec le complexe de platine.

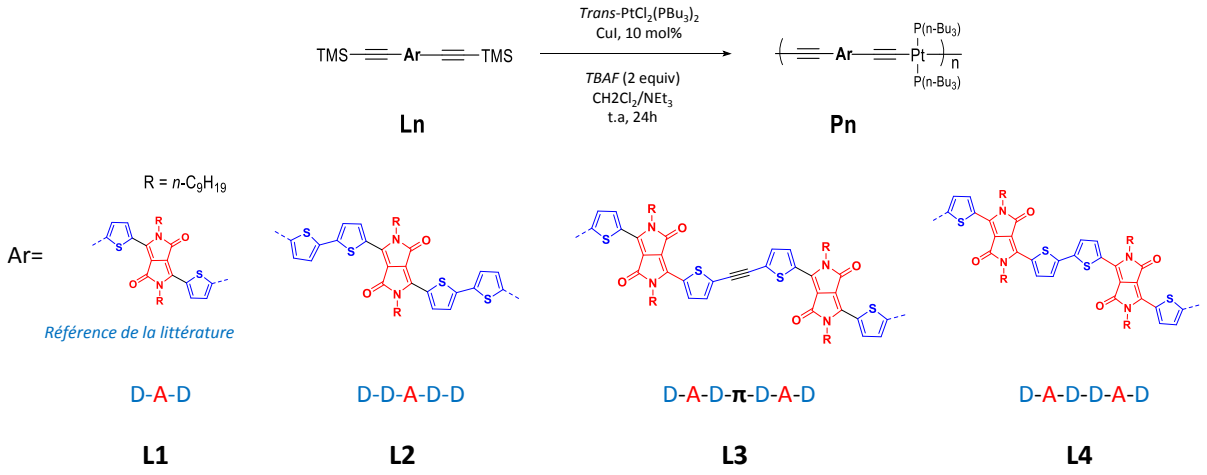


Figure 129 : Résumé des ligands et des métallo-polymères réalisés.

Les données issues de l'étude physico-chimiques des métallo-polymères sont résumées dans le tableau suivant. Les valeurs des coefficents d'extinction molaire (Ɛ) calculées à partir de la longueur d'onde maximale des ligands dans le dichlorométhane sont élevées. Associé à cela, le fort déplacement bathochrome obtenu pour les $\lambda_{absonset}$ sur film mince permet d'obtenir une forte absorption dans toute la gamme du visible et du proche infra-rouge. C'est notamment le cas pour les composés **P3** et **P4**, avec des $\lambda_{abs\ onset}$ sur film de 800 et 860 nm respectivement, permettant d'obtenir des valeurs de gap optique de 1,55 eV pour **P3** et 1,44 eV pour **P4**. Ces propriétés optiques sont importantes afin de pouvoir collecter le maximum de l'énergie solaire. En effet, 54,3 % de celle-ci est distribuée entre 380 et 800 nm, suivit ensuite par le proche infra-rouge (entre 800 et 1000 nm).

Composé	ε ligand [10^4 mol.L^{-1} cm^{-1}] ($\lambda_{abs\ solution}$)	$\lambda_{abs\ onset\ film}$ (nm)	Eg^{opt} (eV) ($\lambda_{abs\ onset\ film}$)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg^{elec} (eV)	Nombre d'unités moyen
P1	**4,18**	**738**	**1,68**	**-5,38**	**-3,76**	**1,62**	**14-15**
P2	**5,02**	**771**	**1,60**	**-5,44**	**-3,73**	**1,71**	**8-9**
P3	**5,89**	**800**	**1,55**	**-5,31**	**-3,93**	**1,38**	**4-5**
P4	**1,51**	**860**	**1,44**	**-5,36**	**-3,96**	**1,41**	**3-4**

Tableau 18 : Résumé des propriétés physico-chimiques des métallo-polymères P1, P2, P3 et P4.

Les valeurs des niveaux HOMO et LUMO déterminés avec la voltamétrie cyclique, ainsi que les valeurs d'E_g correspondantes, restent cohérentes avec une diminution importante du gap électronique lorsque l'on passe des ligands composé d'un CTC avec **P1**, **P2**, et ceux de deux CTC avec **P3** et **P4**. Ces résultats valident la stratégie présentée au début de ce chapitre, consistant à diminuer la valeur du gap par l'introduction de plusieurs complexes à transfert de charge.

Cependant, les synthèses de **P3** et surtout de **P4** sont plus fastidieuses et il est difficile de préparer des métallo-polymères de longueur de chaîne homogène, comme le montre les chromatogrammes obtenus en chromatographie d'exclusion stérique. En effet, ces derniers présentent une très large distribution des masses, avec la présence de plusieurs oligomères, ainsi que des résidus correspondant au ligand. Par la suite, la fraction correspondant aux longueurs de chaîne les plus longues pourrait être exclusivement récupérée après une séparation en SEC semi-préparative. Celle-ci pourrait être à nouveau analysée et utilisée pour la mesure des propriétés photovoltaïques.

Les analyses DRX réalisées sur les composés **P1**, **P3** et **P4** à l'état solide permettent d'observer un faible niveau d'organisation après recuit. Cependant, aucune interaction de type π n'avaient été détectées. L'introduction de groupes organisant au sein de la structure, développée dans le chapitre suivant, devient une alternative intéressante pour augmenter l'organisation au sein du matériau.

Chapitre 3

Ce dernier chapitre traite des stratégies développées afin d'augmenter l'organisation des métallo-polymères à l'état solide. En effet, la formation d'un réseau ordonné permet d'améliorer les propriétés éléctroniques et optoélectroniques, en particulier l'augmentation de la mobilité électronique. Comme évoqué dans le **Chapitre 1**, la stratégie la plus utilisée est l'auto-assemblage des chaînes par l'introduction d'un groupe organisant. Ce dernier possède des fonctions chimiques lui permettant de générer des interactions faibles. Elles peuvent être de type π, en utilisant des groupements mésogènes ou de type liaison hydrogène avec des acides aminés ou des oligopeptides. Ces deux méthodes seront utilisées dans la suite de ce chapitre afin d'améliorer l'organisation des métallo-polymères.
La **Figure 130** schématise la stratégie d'auto-assemblage utilisée et la structure générale des cibles pour l'appliquer.

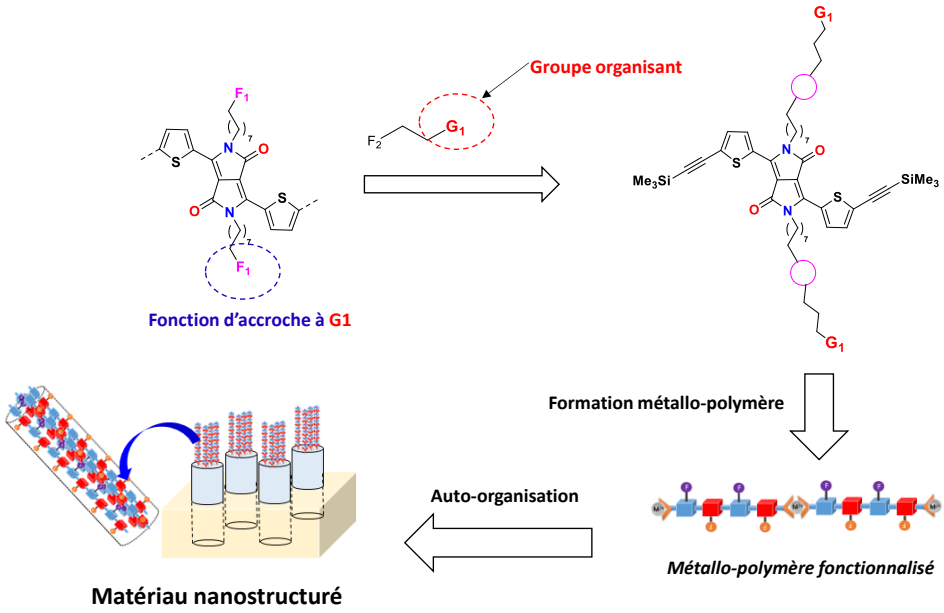


Figure 130 : Stratégie générale d'auto-assemblage des métallo-polymères.

L'extrémité de la chaîne alkyle du DPP porte une fonction d'accroche **F1**, qui réagit avec la fonction **F2** présente sur le synthon portant le groupe organisant **G1**. Le ligand formé possède deux groupes **G1** sur chaque chaîne latérale du DPP. Enfin, il est mis en réaction avec le complexe *trans*-[$PtCl_2(PBu_3)_2$] pour former le métallo-polymère. Les interactions faibles générées par **G1** devraient permettre d'assembler les chaînes et ainsi obtenir un matériau nanostructuré.

La **Figure 131** illustre les cibles développées possédant des fonctions d'accroche différentes **F1**, ainsi que les fonctions **F2** associées. Tout d'abord, le synthon DPP portant la fonction alcool peut être engagé dans une réaction d'estérification ou de substitution nucléophile, en utilisant **G1** avec une fonction acide carboxylique ou halogéne. Ensuite, le DPP portant la fonction azoture pour réaliser une réaction de chimie click sur **G1,** portant un alcyne. La fonction halogène sur le DPP est aussi intéressante pour être utilisée dans une réaction de substitution nucléophile, avec

G1 portant une fonction alcool. Enfin, l'amine primaire est un bon précurseur pour être engagée dans un couplage peptidique, en utilisant **G1** avec un acide carboxylique.

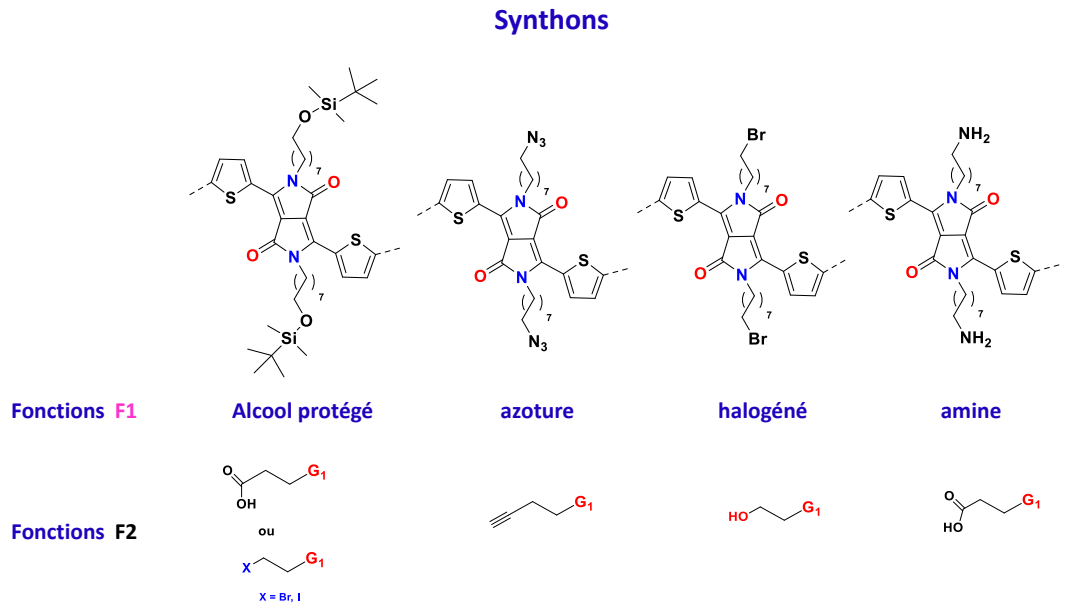


Figure 131 : Différentes fonctions chimiques F1 et F2 développées.

Les composés obtenus par la réaction entre **F1** et **F2** peuvent être divisés en deux familles selon la nature de **G1** utilisée (**Figure 132**). La première se compose des cibles portant des groupes mésogènes (GM) et la deuxième portant des diacides aminés amphiphiles.

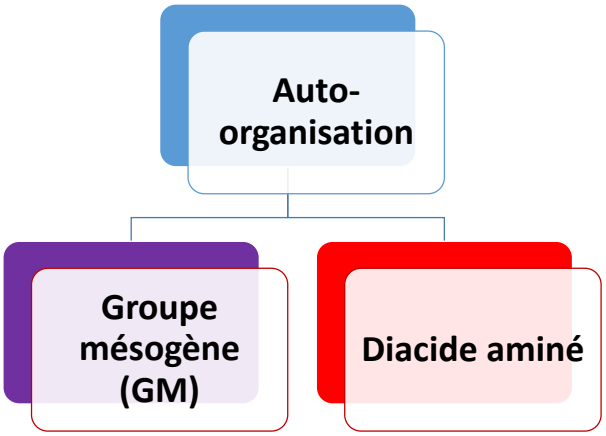


Figure 132 : Organigramme présentant les deux familles de groupes organisants.

I. Groupes mésogènes pour les polymères conjugués

Comme précisé dans le chapitre 1, l'introduction d'un groupe mésogène est un bon moyen pour favoriser les interactions π entre les groupements aromatiques. Les mésogènes ont l'avantage de posséder à la fois les propriétés du liquide et celles du cristal. En effet, Ils sont composés d'un corps aromatique rigide et d'une ou plusieurs parties flexibles telles que des chaînes aliphatiques. Ils peuvent prendre généralement différentes formes, dont les plus courantes sont[153] (**Figure 133**):

- La forme allongée, appelée mésogène calamitique et composée de deux phényles. On retrouve ici deux familles principales, selon l'organisation adoptée par la molécule. La phase nématique, dont l'orientation est selon un axe moléculaire et les phases smectiques positionnées en couches. elles possèdent à la fois un ordre d'orientation et de position.
- La forme de disque, appelée aussi mésogène discotique comme la molécule de triphénylène. Plusieurs types d'organisation peuvent être adoptés, sous forme de phase nématique ou sous forme de phase colonnaire. Pour cette dernière, on peut retrouver différents types avec l'empilement hexagonal (Col_h) ou rectangulaire (Col_r).

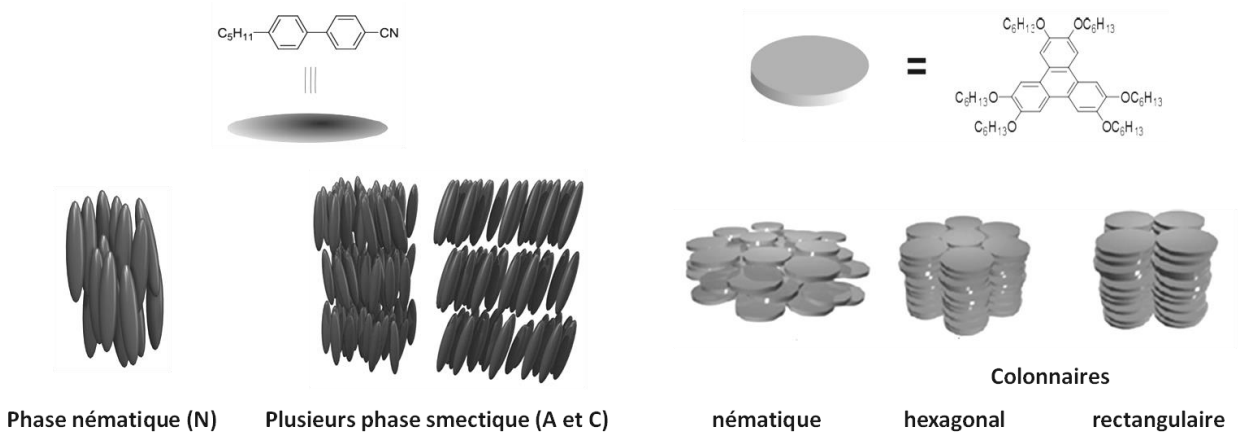


Figure 133: Présentation des différentes phases principales d'un cristal-liquide[153].

La partie suivante illustre par des exemples tirés de la littérature l'utilisation des groupes mésogènes et de leurs propriétés cristal-liquides dans la synthèse de polymères conjugués. L'objectif est de favoriser l'assemblage des chaînes à l'état solide.

[153] Etienne Levert, *influence de la structure moléculaire sur les propriétés mésogèniques et les transitions de phases de mélanges de cristaux liquides smectogènes*, Faculté des sciences Université de Sherbrooke, **2012**.

1. Groupes mésogènes de forme allongée

Parmi les groupes mésogènes de forme allongée, les composés biphényles ont été beaucoup utilisés pour être incorporés au sein de la structure de polymères conjugués. L'équipe d'Akagi a utilisé ce type de groupe organisant pour aligner les chaînes polymères entre elles sous l'action d'un champ magnétique. Pour cela, les synthèses de deux poly (méta-phénylène), sur lesquels le groupe mésogène a été accroché par une fonction éther, ont été réalisées (**Figure 134**)[154].

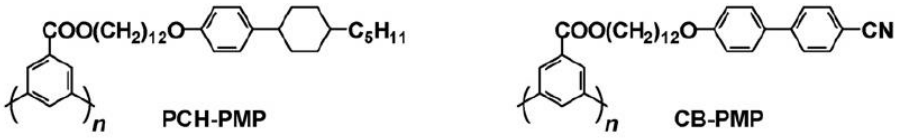


Figure 134 : Poly (méta-phénylène) basés sur des groupes de type biphényle[154].

Le polymère est dans un premier temps chauffé jusqu'à une température isotrope puis refroidi jusqu'à sa température de phase cristal-liquide. Un champ magnétique de 12 teslas est ensuite appliqué et provoque l'alignement des chaînes entre elles selon une direction perpendiculaire à celle du champ. Ils obtiennent un arrangement de type nématique ou lamellaire pour les deux composés.

Néanmoins, il est difficile que seul le groupe mésogène induise l'alignement des chaînes sans l'utilisation d'une aide extérieure, comme l'application d'un champ magnétique. En effet, le choix du groupe mésogène est déterminant. Ceci s'illustre avec les travaux présentés à la **Figure 135**, réalisant la synthèse de deux polythiophènes a et b, différenciés par la structure du groupe biphényle porté. Pour le premier (**6a**), aucune phase caractéristique des cristaux liquides n'est observée[155]. A l'inverse pour l'exemple **6b**, une phase de type smectique est observée au microscope à lumière polarisée[156].

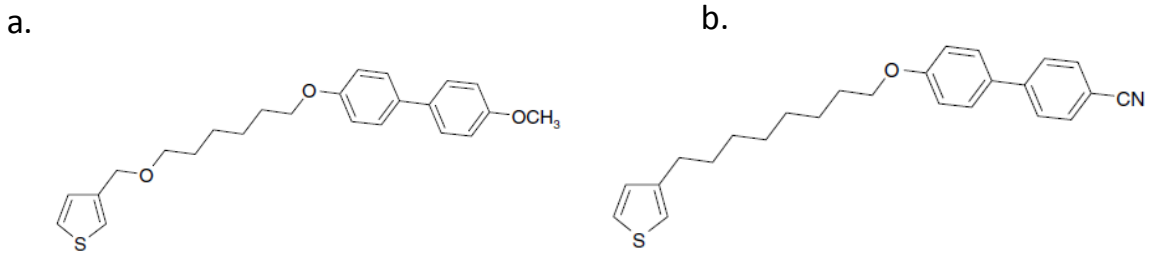


Figure 135 : Polythiophènes basés sur les monomères, fonctionnalisés avec des groupes mésogènes de type biphényle[155,156].

[154] K. Suda, J. Yoshida, S. Nimori, K. Akagi, *Synthetic Metals*, **2009,** *159*, 943.

[155] J.P. Soto, F.R. Dıaz, M.A. del Valle, C.M. Nunez, J.C. Bernede**,** *European Polymer Journal*, **2006**, *42*, 935.

[156] C. Thobie-Gautier, Y. Bouligand, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali**,** *Adv. Mater***, 1994,** *6*, 138.

Par la suite, le groupe mésogène de type biphényle terminé par une fonction cyano a été utilisé dans la synthèse de polymères alternés donneur-accepteur (**Figure 136**), notamment par le groupe de Chen, qui utilise le motif DPP comme accepteur et le carbazole comme donneur[157].

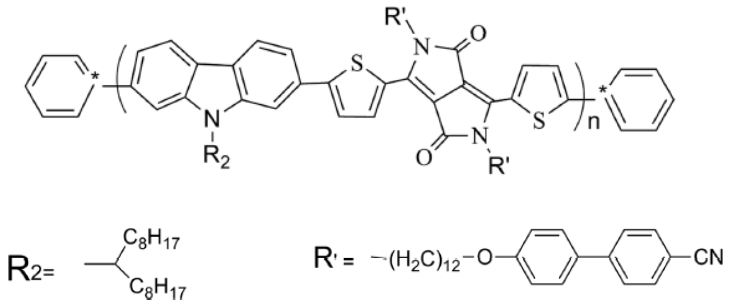


Figure 136: Polymères conjugués D/A basés sur des groupements de type biphényle.[157]

Les études en absorption UV-visible mettent en évidence un déplacement bathochrome de la longueur d'onde maximale (λ_{absmax}) de 90 nm entre le polymère en solution et sous forme de film mince. Ce résultat s'explique par l'augmentation de l'agrégation des polymères conjugués à l'état solide. Des études en diffraction des rayons X (DRX) permettent d'observer des pics vers 6-7° d'intensité plus importante après traitement thermique pour le composé portant le groupe mésogène. Les auteurs suggèrent que le phénomène provient de la formation d'une structure beaucoup mieux organisée grâce à la présence des groupes biphényles. Pour compléter ces observations, les mesures d'absorption UV-visible des films avant et après traitement thermique montrent un déplacement bathochrome supplémentaire de quelques nanomètres.
Pour finir, ils ont exploité ces caractéristiques en testant les performances sur un système BHJ, avec la formation de films composés d'un mélange polymère/PCBM. Ils ont pu augmenter la conversion après avoir appliqué un traitement thermique sur les films, passant de 0,4 à 1,2 %.

Ces exemples permettent de mettre en avant l'avantage de l'introduction des groupes mésogènes sur les chaînes latérales attachées au monomère, permettant d'améliorer les propriétés du polymère à l'état solide. L'augmentation de l'organisation au sein de la structure permet de favoriser un empilement π plus régulier et de réduire la distance entre les chaînes. Ceci favorise la mobilité des charges au sein du matériau.

[157] Y. Han, L. Chen, Y. Chen, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY*, **2013**, *51*, 258.

2. Groupes mésogènes en forme de disque

Le triphénylène est un des groupes discotiques le plus utilisé pour sa capacité à former des interactions π entre ses corps aromatiques. Celles-ci lui permettent de s'auto-assembler sous forme d'une phase colonnaire. Plusieurs équipes ont introduit ce groupement sur la structure de leurs polymères comme les polyacrylates[158] (**Figure 137a**) et les polymères conjugués[159,160] (**137b, c**).

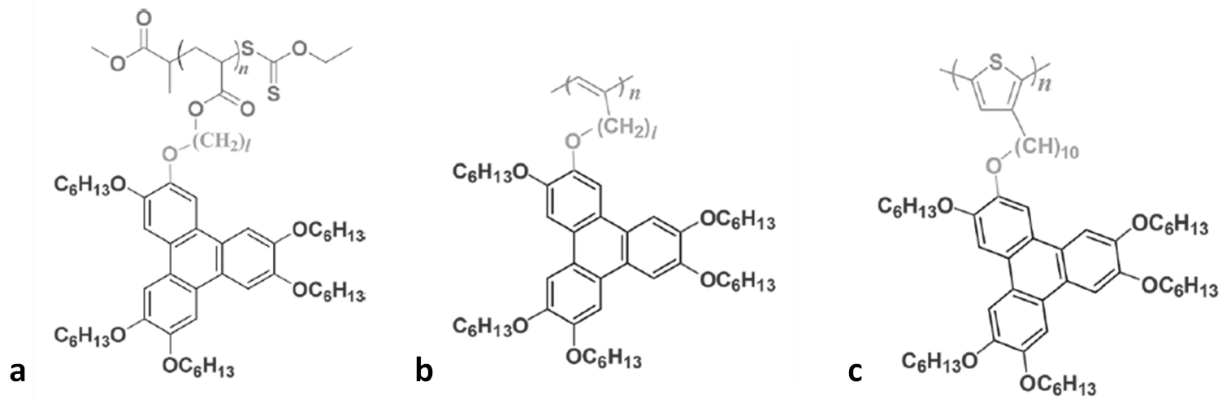


Figure 137 : Polymères portant un groupement tryphénylène.[158,159,160].

L'étude des analyses DSC, DRX et les observations au microscope à lumière polarisée montrent la formation de plusieurs phases colonnaires. Pour les composés **a** et **b**, lorsque la longueur du lien qui relie le groupe mésogène au polymère est de 1 à 3 atomes de carbones, l'organisation est plus importante. En effet, la diminution de la longueur du lien évite, dans leur cas, la désorganisation des groupes mésogènes en favorisant leur rapprochement. Cependant, pour le polymère **8c**, ils utilisent un lien plus long avec une chaîne alkyle décane sur le polythiophène, tout en arrivant à obtenir une organisation sous forme colonnaire. Un modèle intéressant est proposé afin d'expliquer l'arrangement des macromolécules à l'état solide (**Figure 138**).

[158] B. Mu, S. Pan, H. Bian, B. Wu, J. Fang, D. Chen, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 6768.
[159] Z-Q. Yu, J. W. Y. Lam, K. Zhao, C-Z. Zhu, S. Yang, J-S. Lin, B.S. Li, J-H. Liu, E-Q. Chen, B. Z. Tang, *Polym. Chem*, **2013**, *4*,996.
[160] I. Tahar-Djebbar, F. Nekelson, B. Heinrich, B. Donnio, D. Guillon, D. Kreher, F. Mathevet, A-J. Attias, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4653.

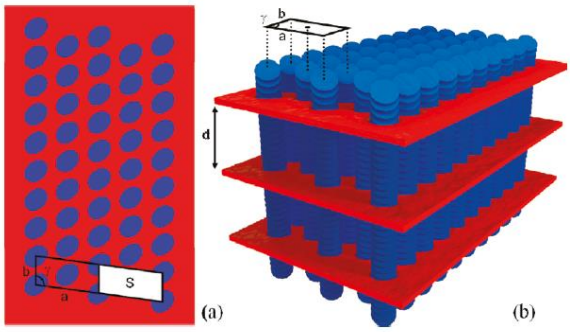


Figure 138 : Proposition d'organisation pour le composé de la Figure 8c[160].

En effet, l'analyse des mesures en DRX leur permet de supposer que les groupements triphénylènes (représentés en bleu **Figure 138**) s'arrangent selon un empilement de type colonnaire incliné. La détermination d'une distance de 50 Å suggère la présence d'un empilement composé de plusieurs unités triphénylènes entre chaque couche formée à partir de l'agrégation des polythiophènes (représentés en rouge). L'augmentation du lien, ici de dix atomes de carbones apporte une meilleure flexibilité pour la disposition des groupes mésogènes au sein de la structure.

Ces exemples de la littérature montrent que l'organisation du polymère va dépendre de la structure du groupe mésogène, notamment de sa forme et de sa taille, mais aussi de la longueur du lien qui le relie au polymère. La variation de ces paramètres permet de modifier la géométrie adoptée et l'arrangement moléculaire à l'état solide du matériau.

II. Développement des cibles auto-organisées

Cette partie est destinée à la synthèse des ligands portant un groupe mésogène en bout des chaînes alkyles du DPP. La **Figure 139** présente les différents liens et les réactions utilisées pour relier le groupe organisant au DPP : Une substitution nucléophile avec la formation d'un lien éther, un couplage peptidique avec la formation d'un lien amide ou l'utilisation de la chimie click pour obtenir un lien triazole.

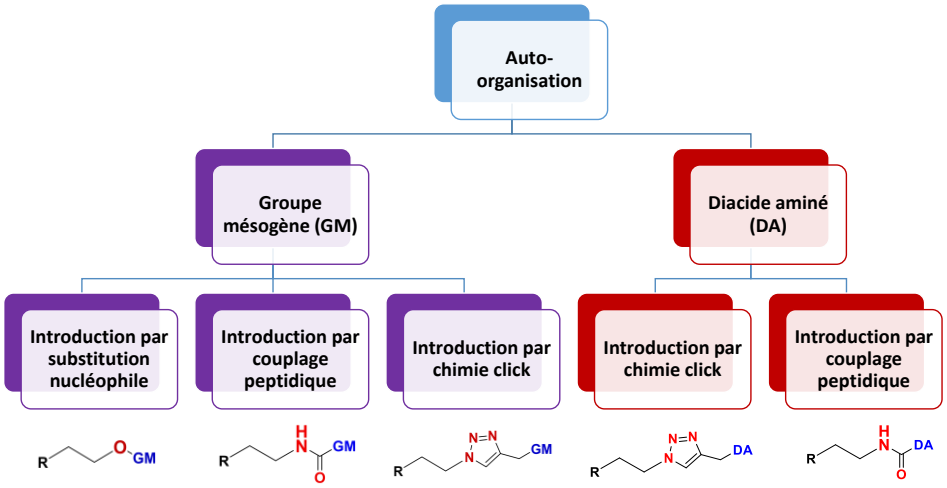


Figure 139: Organigramme présentant les différentes méthodes d'accroches du groupe organisant.

La synthèse des ligands de gauche (en violet) portant des groupes mésogènes (GM) sera beaucoup plus développée et étudiée. La partie des ligands de droite, portant des groupes de type diacide aminé (en rouge), fera office d'ouverture et de perspective vers une manière différente d'auto-organiser grâce aux liaisons hydrogènes.

1. Accroche par la fonction alcool

Cette partie concerne le développement d'un premier synthon portant la fonction alcool comme accroche **F1,** pour attacher le groupe organisant **G1** au ligand (**Figure 140**).

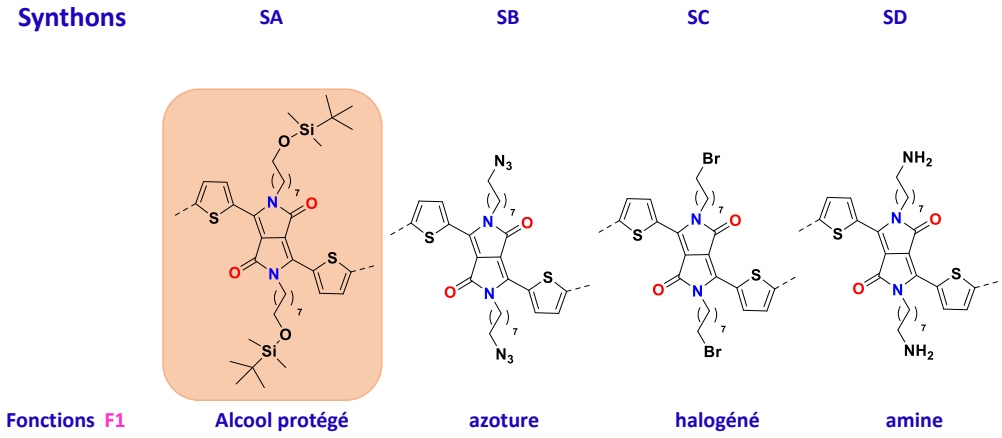
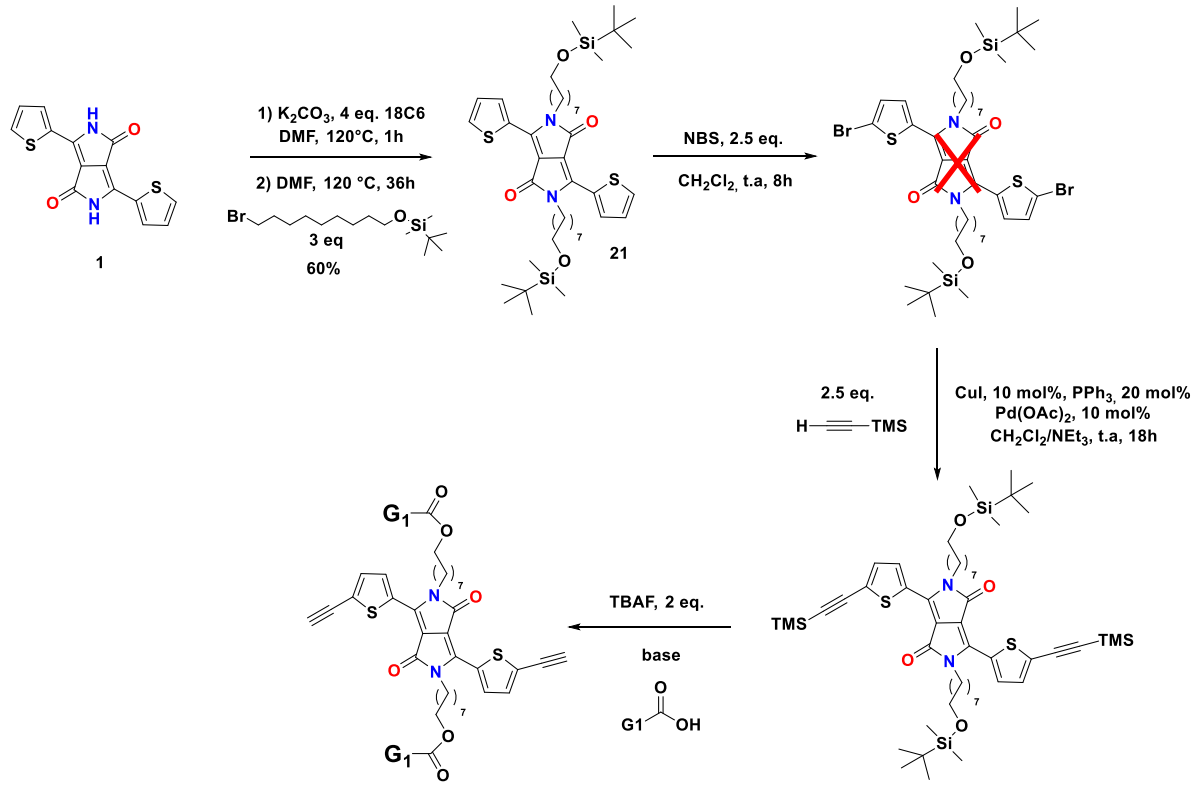


Figure 140: Présentation des différents synthons.

La première stratégie consiste à synthétiser le synthon **SA** portant un alcool protégé avec la fonction *tert*-buthyldiméthylsilyle (TBDMS), suivi de sa déprotection en avant-dernière étape de

synthèse pour le faire réagir avec un acide carboxylique et ainsi introduire **G1**. Le **Schéma 21** propose une voie de synthèse pour cette première cible. La première étape d'alkylation est réalisée dans les mêmes conditions que pour le composé **2**, en utilisant le ((9-bromononyl) oxy) (*tert*-butyl) diméthylsilane, synthétisé selon la littérature[161]. Le produit final **21** est obtenu avec un rendement de 60 %. La bromation de **21** avec le NBS permettrait d'introduire les bromes nécessaires à l'installation des triples liaisons par couplage de Sonogashira. Cependant cette étape n'a pas fonctionné, seule la dégradation du produit est observée. Ce résultat peut s'expliquer par la génération d'acide bromhydrique (HBr) dans le milieu. En effet, cet acide fort peut à la fois déprotéger les fonctions TBDMS et protoner le composé, altérant ainsi son système conjugué.



Schema 21 : Première voie de synthèse utilisant le synthon SA.

Une deuxième voie a été développée afin d'éviter de passer par la bromation. La deuxième stratégie passe par la formation d'un dérivé stannylé (E = $SnBu_3$), diiodé (E = I) ou diester boronique (E = BPin), formé à partir du lithien (**Schéma 22**). Ces derniers seront ensuite engagés dans une réaction de couplage de Stille, Sonogashira ou Suzuki selon la nature de E.

[161] A. M. Bailey, S. Wolfrum, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2016**, *55*, 639.

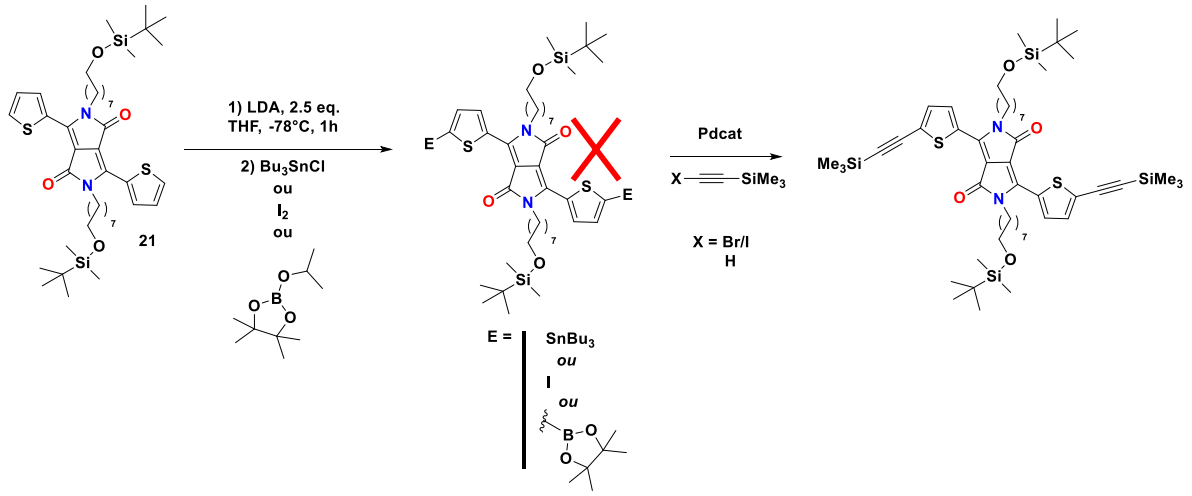


Schéma 22: Deuxième voie de synthèse.

Cependant, pour les trois dérivés E, aucun produit final n'a été observé, seul le produit de départ est isolé à la fin de la réaction. En vue d'identifier le problème, nous avons décidé de vérifier la formation ou non du lithien lors de la réaction avec le LDA. A cet effet, un test consiste à former le lithien pour le faire réagir avec de l'eau deutérée (D_2O). Si la réaction fonctionne, un produit final deutéré devrait être obtenu. Or, celui-ci n'a pas été détecté en RMN, confirmant que le lithien ne se forme pas dans les conditions utilisées. En perspective, l'utilisation d'une base plus forte comme le lithium tetraméthylpipéridine (LTMP) peut être envisagée pour favoriser cette étape de lithiation.

Une troisième voie de synthèse est proposée pour contourner les problèmes précédents. Elle consiste à démarrer la première étape de synthèse du DPP avec le 5-bromo-2-thiophènecarbonitrile **(Schéma 23)**. Ensuite, l'introduction des chaînes latérales avec la fonction d'accroche pourra être réalisée dans les mêmes conditions que la synthèse du composé **21**. Toutefois, cette étape d'alkylation n'a permis de récupérer qu'une très faible quantité du produit final. De plus, ce dernier n'est pas assez pur pour être caractérisé et engagé dans l'étape suivante.

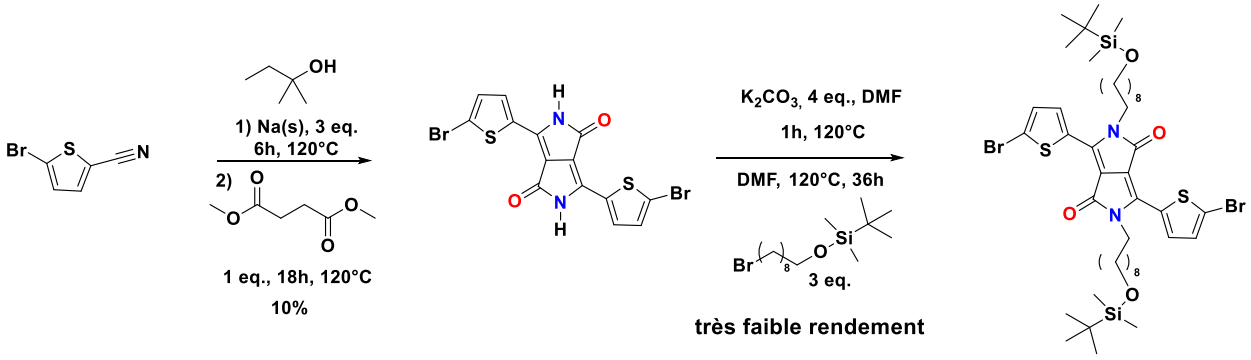


Schéma 23: Troisième voie de synthèse.

La difficulté pour former le lithien dans la seconde voie et pour obtenir un produit pur en quantité suffisante dans la troisième voie ont conduit à changer la fonction d'accroche alcool par une fonction azoture.

2. Accroche par chimie click

La seconde approche consiste à utiliser la réaction de chimie click afin d'accrocher le groupe organisant **G1** sur le DPP (**Figure 141**). La synthèse d'un intermédiaire diazoture sur le DPP sera réalisée.

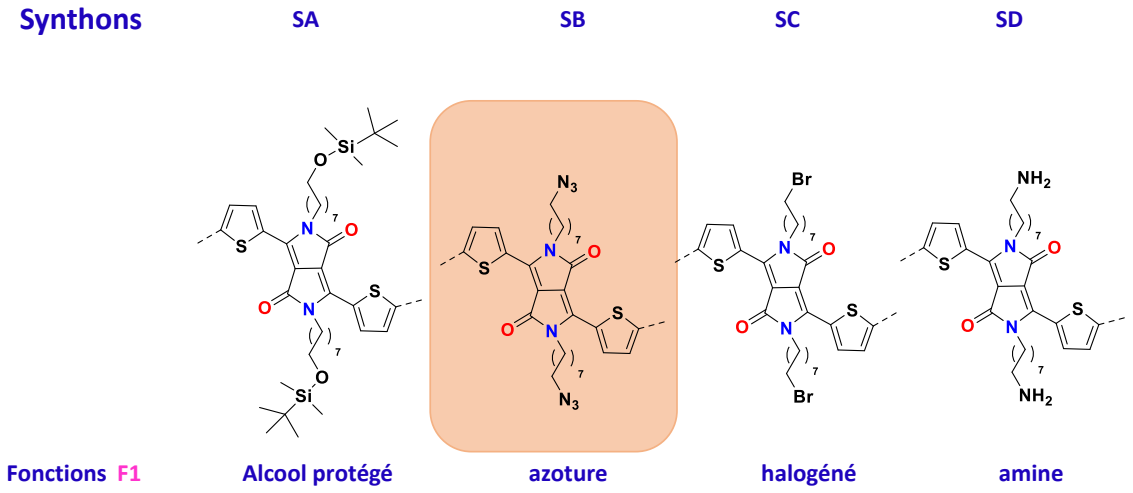


Figure 141: Développement du synthon diazoture SB.

Un synthon similaire (**Figure 142**, composé 5) a été développé dans la littérature par le groupe de Zhang[100]. La réaction de chimie click n'est néanmoins pas exploitée dans ce cas, le composé diazoture 3 étant utilisé pour être réduit en la molécule diamine 6. Ces travaux ont inspiré la synthèse des ligands développés dans ce paragraphe.

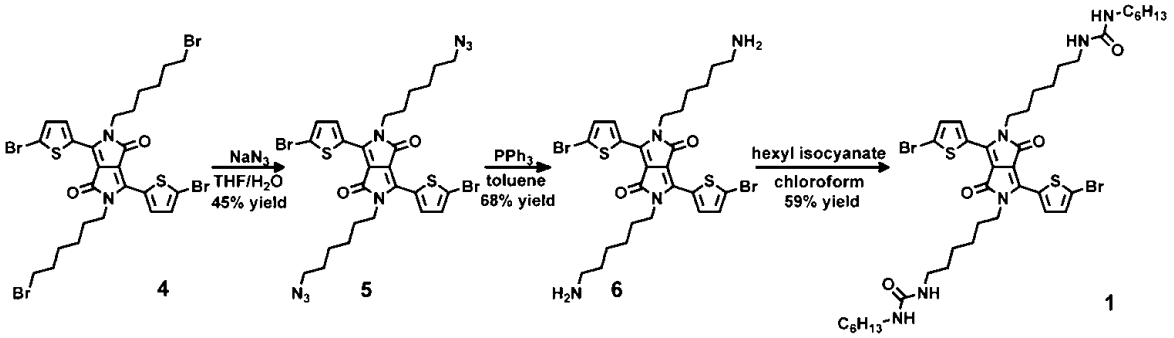


Figure 142: Synthèse d'un intermédiaire DPP diazoture similaire[100].

a. Synthèse de trois ligands par chimie click

Le **Schéma 24** présente la première voie de synthèse du synthon SB portant les fonctions azoture à l'extrémité des chaînes latérales du DPP. La première étape est une réaction d'alkylation avec le di-bromononane afin d'obtenir le composé **22**. A la différence de la synthèse du composé **2** (avec la chaîne alkyle linéaire), les conditions réactionnelles utilisées ici sont plus douces avec une température et un temps réactionnel plus bas et utilisant un large excès de réactif, inspirées de la littérature[162]. Ceci permet de favoriser la substitution nucléophile sur un seul des atomes de brome du dibromononane et limiter ainsi l'attaque sur les deux, aboutissant à la formation d'oligomères liés par les chaînes latérales. Le produit **22** a été obtenu avec un rendement de 50%. Ensuite, la bromation au NBS sur **22** permet de former le produit **23** avec un rendement de 60%. Celui-ci est ensuite engagé dans un couplage de Sonogashira pour obtenir **24** avec un très bon rendement de 96 %. Par la suite, l'intermédiaire **24** sera utilisé pour accrocher un groupe organisant par une substitution nucléophile, il correspond au synthon **SC**.

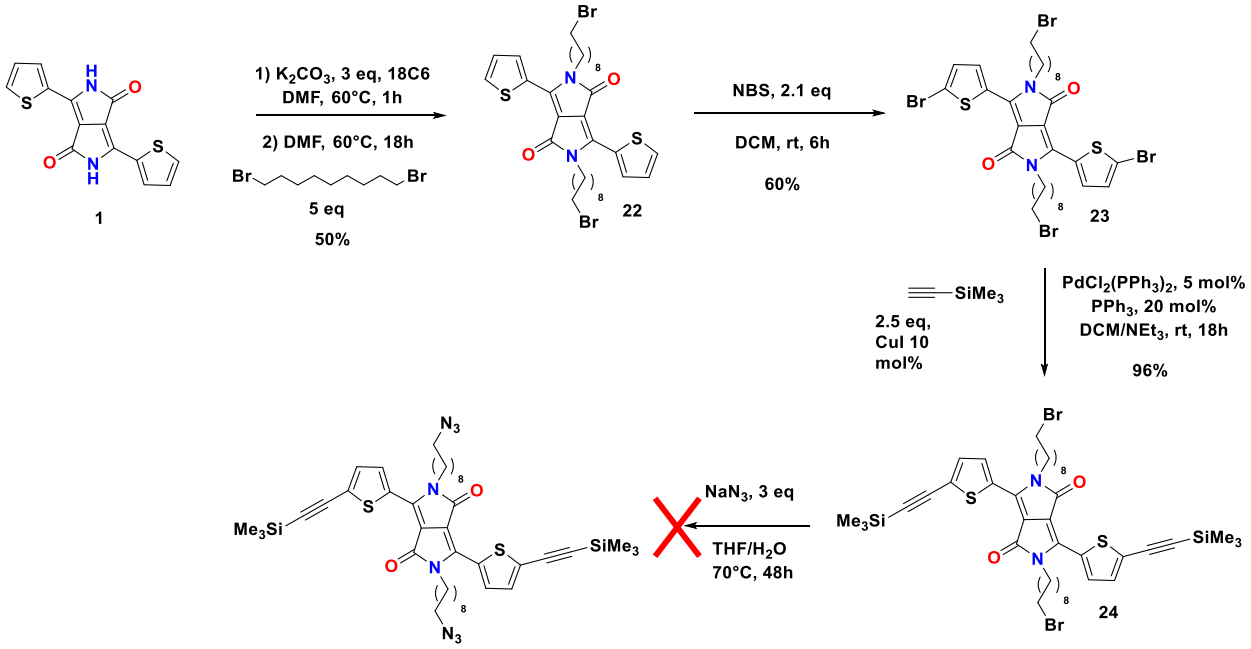


Schéma 24: Première voie de synthèse du synthon SB portant les fonctions azotures (-N_3).

Cependant La réaction de substitution de l'azoture de sodium (NaN_3) sur les atomes de brome du produit **24**[164], ne permet pas d'obtenir le composé final, obtenant un mélange de différents produits déprotégés (**Schéma 25**). Après purification par chromatographie sur gel de silice, les produits dibromés, monobromés et diazotures ont été identifiés en RMN du proton. Une partie du brut réactionnel est resté sur la colonne.

[162] Y. Cai, Q. Tang, X. Wu, W. Si, Q. Zhang, W. Huang, X. Dong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016,** *8*, 10737.

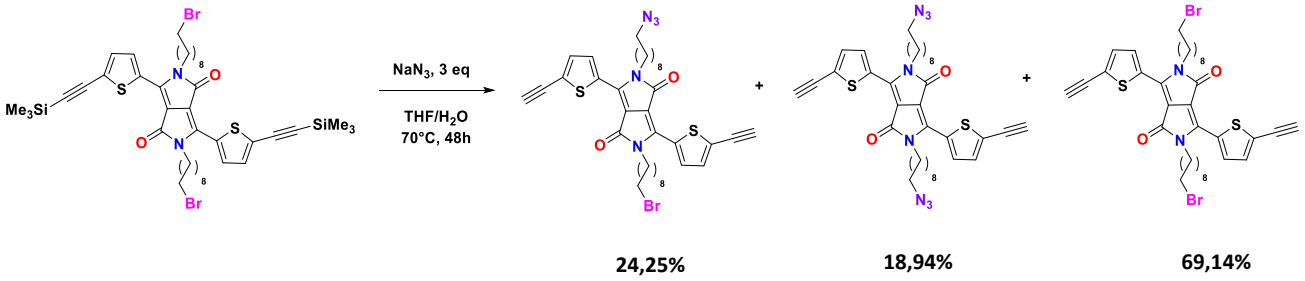


Schéma 25: Sous-produits identifiés.

La déprotection de la fonction TMS dans les conditions réactionnelles utilisées, a conduit à utiliser le groupement protecteur triisopropylsilyle TIPS, beaucoup plus encombré et résistant. Le **Schéma 26** présente les deux voies de synthèse pour préparer le composé final **27**. La voie 1 consiste à introduire en premier les fonctions azotures, avec un excès de NaN_3 plus important, ce qui permet d'obtenir le composé **25** avec un rendement de 68 %. Enfin le composé final **27** est obtenu par couplage de Sonogashira avec un bon rendement de 96 %. Des exemples de la littérature[163, 164] prouvent la compatibilité des fonctions azotures dans ce couplage utilisant une source de cuivre (I). En effet, le risque est la formation de produits parasites issus d'une réaction de chimie click, en raison de la présence de l'iodure de cuivre et du (triisopropylsilyle) acétylène.

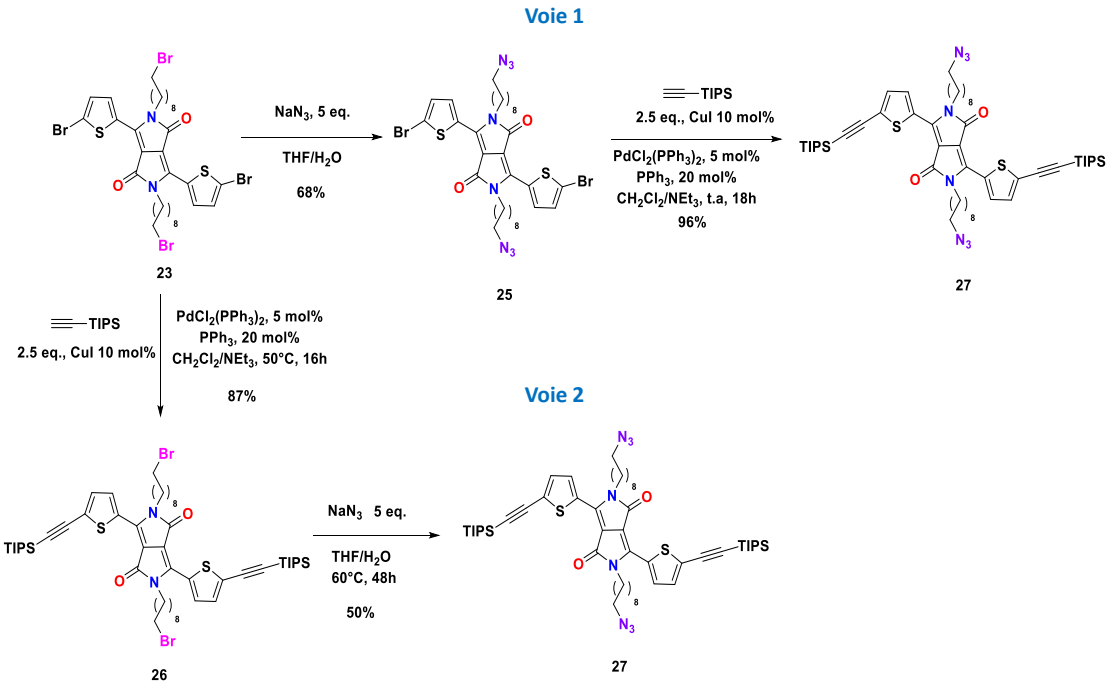


Schéma 26: Voies de synthèse du composé 27.

[163] M. Betou, N. Kerisit, E. Meledje, Y. R. Leroux, C. Katan, J- F. Halet, J-C. Guillemin, Y. Trolez, *Chem. Eur. J*, **2014**, *20*, 9553.

[164] V. Fiandanese, S. Maurantonio, A. Punzi, G. G. Rafaschieri, *Org. Biomol. Chem.*, **2012**, *10*, 1186.

La voie 2 propose de réaliser d'abord le couplage de Sonogashira par l'obtention de l'intermédiaire **26** avec un rendement de 87 %. C'est à la seconde étape que les fonctions azotures sont introduites sur les chaînes latérales du DPP, après la réaction de substitution nucléophile avec l'azoture de sodium. Enfin, le composé final **27** est obtenu par couplage de Sonogashira avec un rendement de 50 %. Au final, la voie 1 est privilégiée car elle présente un rendement global de 65,3 % plus important que la voie 2 avec 43,5 %.

Trois ligands nommés **L5**, **L6** et **L7** (**Schéma 27**) portant des groupes mésogènes, ont été synthétisés à partir de l'intermédiaire **27** par une réaction de chimie click.

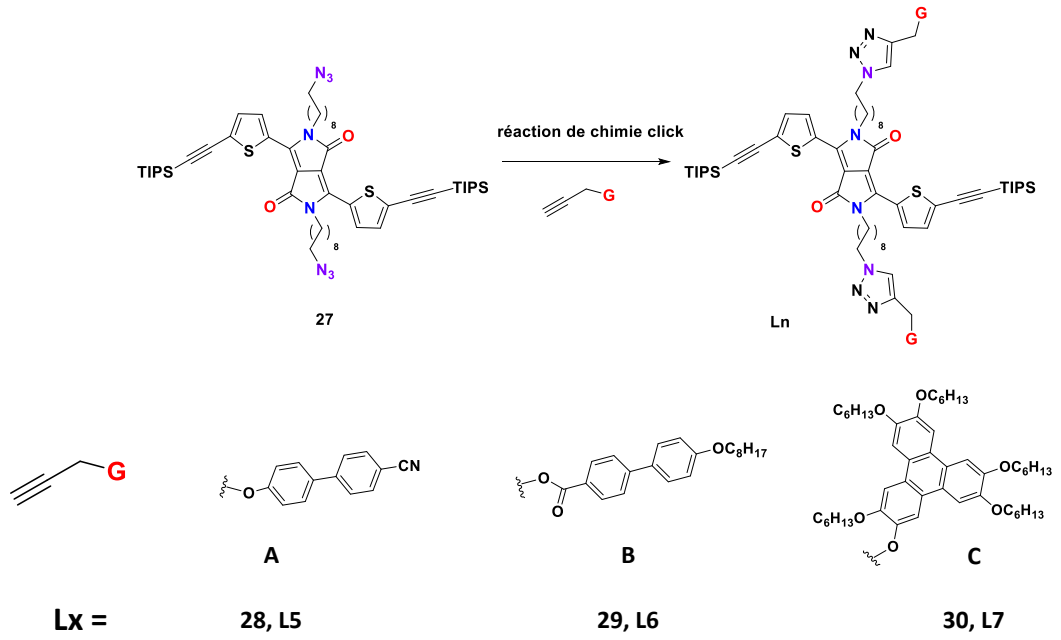


Schéma 27: Schéma general présentant la synthèse et la structure de L5, L6 et L7.

Le choix des groupes organisants s'est porté sur l'utilisation de deux molécules de type biphényle (composés **A** et **B**) et le triphénylène (composé **C**). La molécule **A** porte une fonction nitrile terminale, alors que la molécule **B** possède une fonction éther avec une longue chaîne aliphatique. Enfin le triphénylène **C**, avec son corps aromatique fonctionnalisé par cinq fonctions éthers. Avant d'aborder la réaction de chimie click, les synthèses des molécules **A**, **B** et **C** ont été réalisées.

Pour **A** et **B** les conditions réactionnelles sont inspirées de la littérature (**Schéma 28**)[165]. La molécule **A** est obtenue par réaction de substitution nucléophile entre le 4'hydroxy-[1,1'-Biphènyl]-4-carbonitrile (produit commercial) et le bromure de propargyle. La base utilisée ici, le carbonate de potassium, permet de déprotonner le phénol afin de former un phénolate de potassium, plus réactif. Le composé **A** est obtenu avec un rendement de 80 %. La molécule **B** est

[165] M. Li, X. Wang, Y. Xu, Y. Ling, H. Tang, *Polym. Int,* **2016**.

préparée par réaction d'estérification entre l'acide 4'-(octyloxy)-[1,1'-Biphènyl]-4-carboxylique (produit commercial) et l'alcool propargylique et permet d'obtenir **B** avec 95,6 % de rendement.

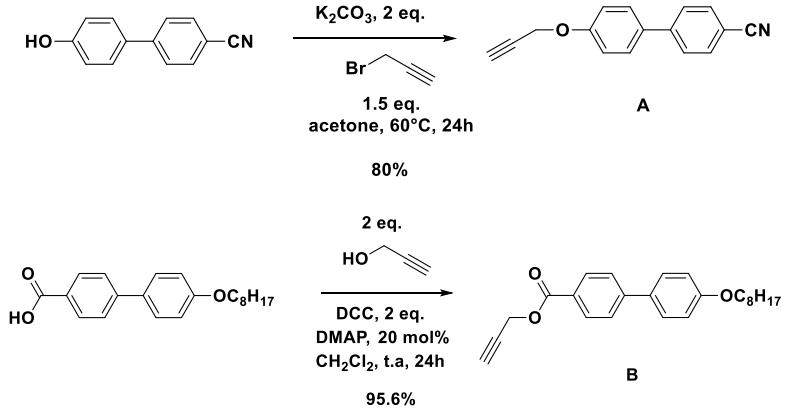


Schéma 28: Synthèse des composés A et B.

Enfin, le dérivé **C** est synthétisé en trois étapes (**Schéma 29**). La première étape est la double alkylation du catéchol, pour obtenir le produit final avec 90 % de rendement[166]. Ce dernier est engagé dans une réaction de Scholl, qui est une cyclodéhydrohalogénation avec le chlorure de fer (III) comme oxydant[167,168]. Cependant, le composé final est obtenu avec un faible rendement de 10 %, en raison de la formation majoritaire du triphénylène hexaalkylé. Enfin, la molécule **C** est obtenue par réaction de substitution nucléophile sur le bromure de propargyle [169] et utilisant les mêmes conditions réactionnelles que pour le composé **A**. Le produit final **C** est obtenu avec un rendement de 73 %.

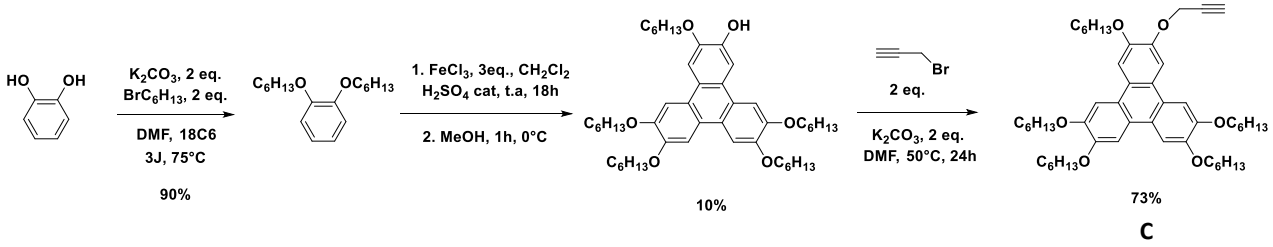


Schéma 29: Synthèse du composé C.

La seconde étape de cyclodéhydrohalogénation est l'étape limitante de cette synthèse. Par la suite, d'autres méthodes moins courantes peuvent être testées pour améliorer le rendement de cette étape. La première est présentée à la **Figure 143-méthode 1** et consiste à cliver une seule

[166] Y. Xiao, D. Zeng, L. M. Mazur, A. Castiglione, E. Lacaze, B. Heinrich, B. Donnio, D. Kreher, A-J. Attias, J-C. Ribierre, F. Mathevet, *Polymer Journal*, **2017**, *49*, 31.
[167] W. Xiao, Z. He, M. Xu, N. Wu, X. Kong, X. Jing, *Tetrahedron Letters,* **2015**, 56, 700.
[168] J. Ban, S. Chen, H. Zhang, *RSC. Adv.***, 2014**, *4*, 54158.
[169] B. Han, P. Hu, B-Q. Wang, C. Redshaw, K-Q. Zhao*, Beilstein J. Org. Chem,* **2013,** *9,* 2852.

fonction éther du triphénylène hexaalkylé en alcool avec le bromocatécholborane[170,171]. La deuxième (**143-méthode 2)** propose de faire réagir le 1-méthoxy-benzène et le tétra-(alkyloxy) biphényle, synthétisé au préalable, selon un couplage oxydatif avec le chlorure de fer (III) pour donner le 2-méthoxy-triphénylène. Ensuite, le produit final est obtenu par clivage de la fonction éther sous l'action du diphénylphosphine de lithium[172].

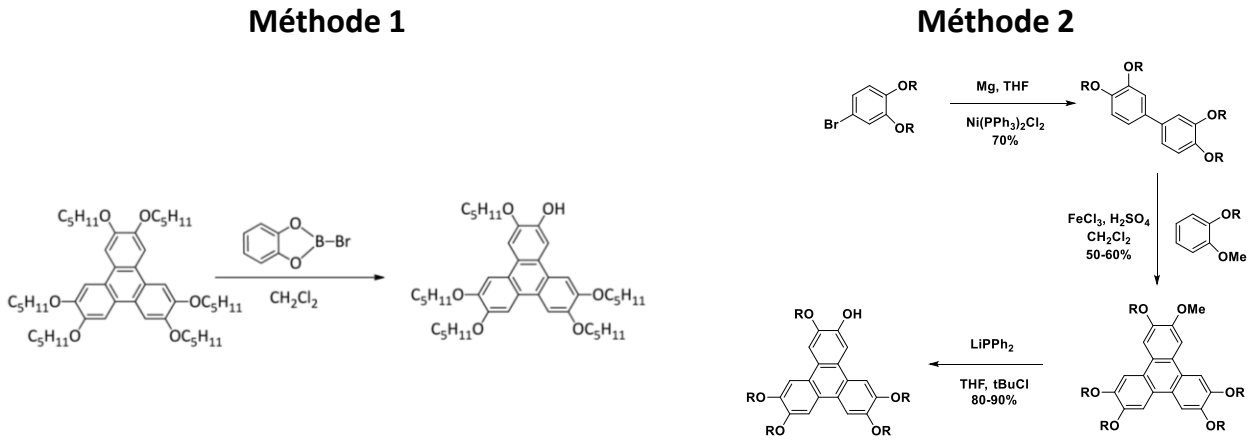


Figure 143: Méthodes pour la synthèse du triphénylène[170,171,172].

La première méthode permet d'utiliser le triphénylène hexaalkylé qui est le produit secondaire majoritaire dans la synthèse utilisée pour le composé **C**. La deuxième méthode quant à elle, propose une voie de synthèse différente avec des rendements plus élevés. Par manque de temps, ces voies de synthèses n'ont pas pu être appliquées, le produit **C** étant obtenu en quantité suffisante pour réaliser la synthèse du ligand **L7**.

Enfin, les trois molécules **A**, **B** et **C** sont engagées dans une réaction de chimie click avec le composé **27**, pour la préparation des ligands **L5**, **L6** et **L7** (**Schéma 30**). Ces derniers ont pu être isolés avec des rendements supérieurs à 70 %. Cette méthodologie de synthèse a été mise au point en 2001 par le groupe de Sharpless[173]. C'est une version catalysée de la cycloaddition 1, 3 dipolaire entre un azoture et un alcyne pour former un triazole 1, 4 disubstitué. Elle présente l'avantage d'être simple et peu coûteuse à mettre en place. Les conditions réactionnelles utilisent du sulfate de cuivre (II) pentahydraté ($CuSO_4$, $5H_20$) ainsi que l'ascorbate de sodium. Ce dernier permet de réduire le cuivre II en cuivre I.

[170] W. Zhang, S. Zhang, Z. Zhang, H. Yang, A. Zhang, X. Hao, J. Wang, C. Zhang, J. Pu, *J. Phys. Chem. B*, **2017**, *121*, 7519.
[171] S. Kumar, M. Manickam, *Synthesis*, **1998**, 1119.
[172] K-Q. Zhao, Y. Gao, W-H. Yu, P. Hu, B-Q. Wang, B. Heinrich, B. Donnio, *J. Org. Chem*, **2016**, 2802.
[173] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2001**, *40*, 2004.

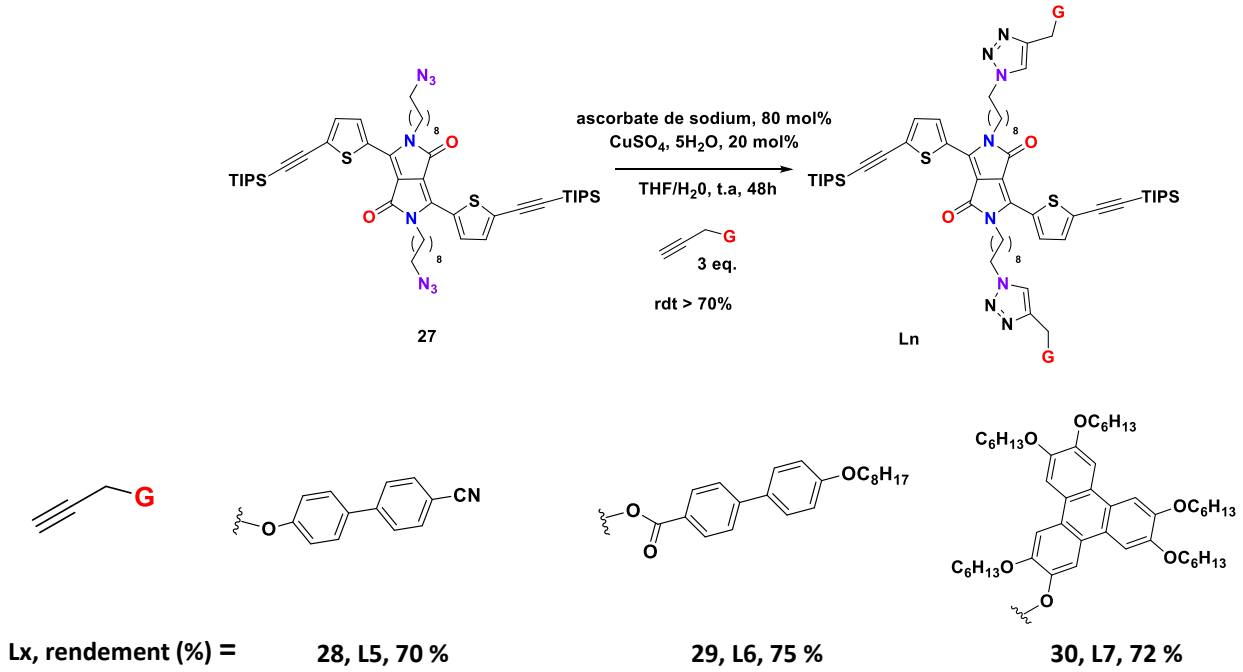


Schéma 30: Synthèse des ligands L5, L6, L7.

Cette réaction a été optimisée en augmentant le temps réactionnel de 18 à 48 h et le nombre d'équivalents de l'alcyne, de 2 à 3 équivalents. En effet, ceci permet de limiter la formation du produit dissymétrique **28a** pour la molécule **A**, **29a** pour la molécule **B** et **30a** avec la molécule **C**, obtenu par réaction de chimie click sur une seule fonction azoture (**Schéma 31**).

Les trois sous-produits ont pu être isolés et caractérisés. Ces derniers constituent des intermédiaires intéressants pour la synthèse de cibles dissymétriques.

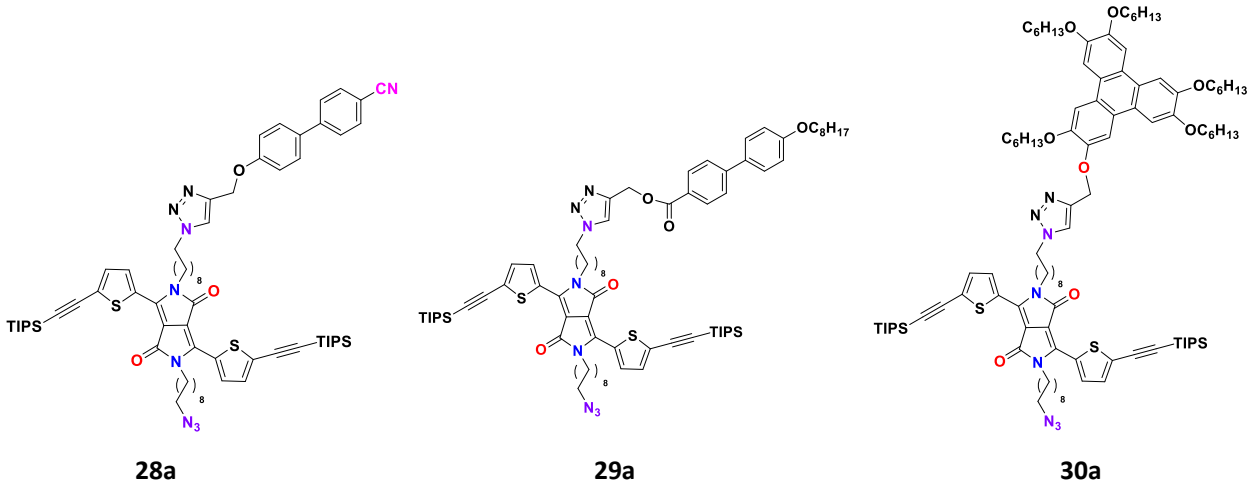


Schéma 31: Structure des trois sous-produits obtenus après la réaction de chimie click.

b. Synthèse des métallo-polymères P5, P6 et P7

Les métallo-polymères sont synthétisés à partir des ligands **L5**, **L6** et **L7** en utilisant les conditions réactionnelles utilisées pour **P1**, **P2**, **P3** et **P4**. La formation de **P5**, **P6** et **P7** est plus simple que pour celle de **P3** et **P4**. En effet, l'avancement de la réaction est plus important car aucun ligand de départ ou d'oligomères (détectés avec la présence des extrémités de chaînes $-Pt(PnBu_3)_2Cl$)) n'est récupéré à la fin de la réaction. Il est possible d'envisager que la présence des groupes mésogènes permette de rapprocher les molécules entre elles et ainsi favoriser la double coordination du platine (**Schéma 32**).

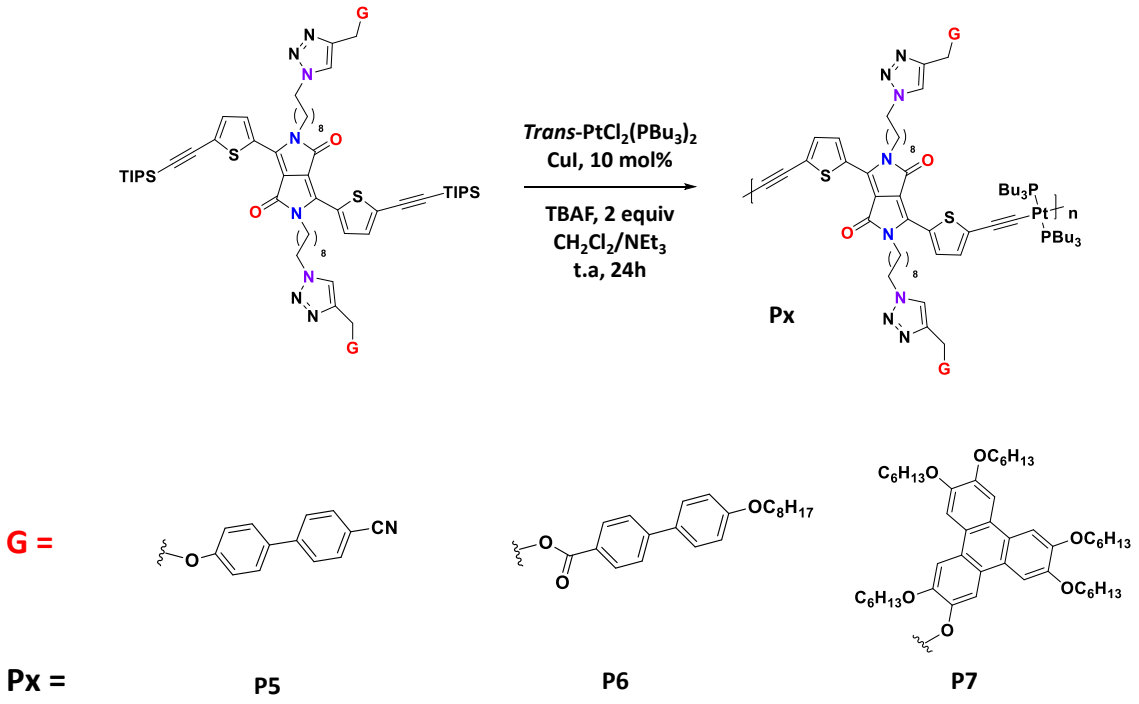


Schéma 32: Synthèse des métallo-polymères P5, P6 et P7.

Les trois métallo-polymères sont caractérisés en RMN ^{1}H, ^{31}P et en infrarouge, les données sont rassemblées dans le **Tableau 19**. On s'aperçoit que le déplacement chimique des protons des thiophènes va subir un effet de blindage car ces derniers sont plus proches du centre métallique et ressentent ainsi beaucoup plus l'effet donneur du métal. D'autre part, les valeurs des constantes de couplage phosphore-platine (J_{pt-P}) sont en accord avec une configuration *trans* du complexe pour laquelle les ligands tri-*n*-buthylphosphine (P*n*-Bu_3) se trouvent de part et d'autre du platine. On observe une différence entre la bande infrarouge de la fonction alcyne protégée du ligand vers 2137 cm^{-1} et celle coordinée au platine vers 2076 cm^{-1}. Le déplacement vers des nombres d'onde plus faibles est caractéristique de l'extension de la conjugaison avec l'introduction du platine[128].

composé	RMN ^{1}H (CD_2Cl_2) δ (ppm) 1	δ (ppm) 2	RMN ^{31}P δ (ppm)	$^{1}J_{Pt-P}$ (Htz)	Bande IR ν (C≡C) (cm^{-1})
L5	8,83	7,34			2137
P5	8,95	6,97	3,79	2694	2076
L6	8,81	7,33			2138
P6	8,95	6,69	3,80	2697	2078
L7	8,78	7,32			2137
P7	8,96	6,96	3,80	2695	2078

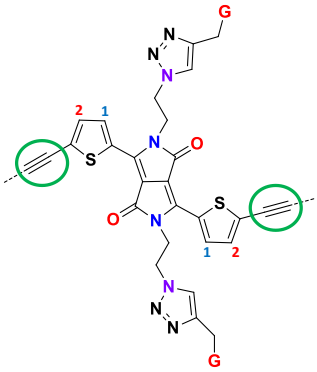


Tableau 19 : Tableau rassemblant les données RMN et IR des métallo-polymères.

Les superpositions des spectres RMN et infra-rouge entre les ligands et les métallo-polymères se trouvent en annexe B et C. A la fin des réactions, un précipité qui demeure insoluble dans les solvants organiques usuels est à nouveau isolé. Toutefois, les spectres infra-rouges ont été réalisés et permettent de mettre en évidence la présence de la bande à 2075 cm^{-1}correspondant à la la triple liaison complexée avec le platine (**Figure 144**). Ceci peut suggérer la présence de chaînes métallo-polymères très longues dans le précipité, ce qui pourrait expliquer pourquoi il est insoluble.

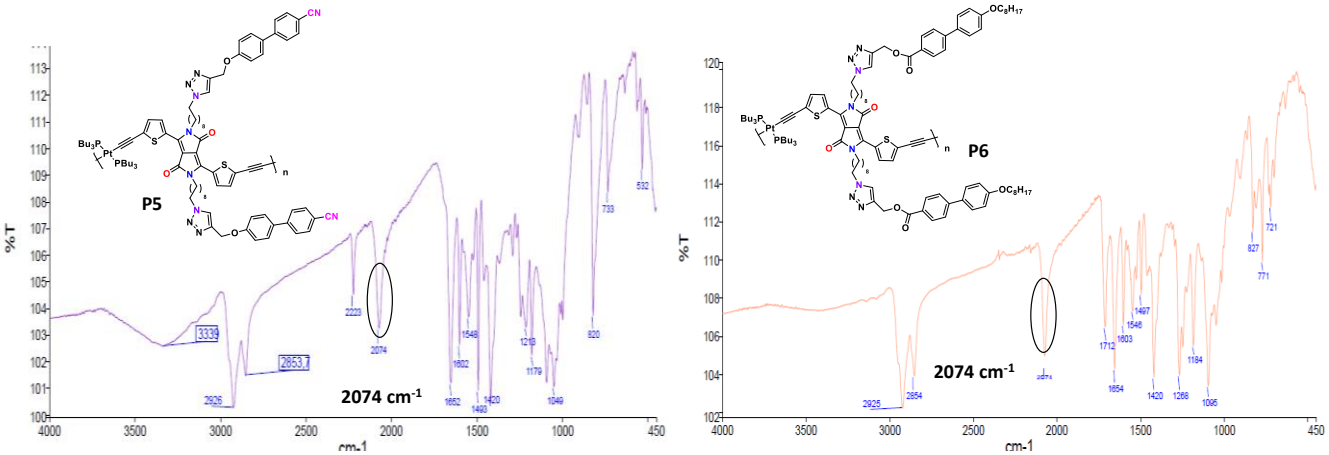


Figure 144: Spectres IR du précipité insoluble isolé après la synthèse de P5 et P6.

Les analyses en chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées sur les métallo-polymères **P5, P6** et **P7,** afin de connaitre masse molaire moyenne à partir d'une callibration réalisée avec des stantards de polystyrènes aux masses molaires connues. La dispersité Đ est défini par le rapport entre la masse molaire moyenne en masse (M_w) et la masse molaire moyenne nombre (M_n). Ces données sont rassemblées dans le **Tableau 20**.

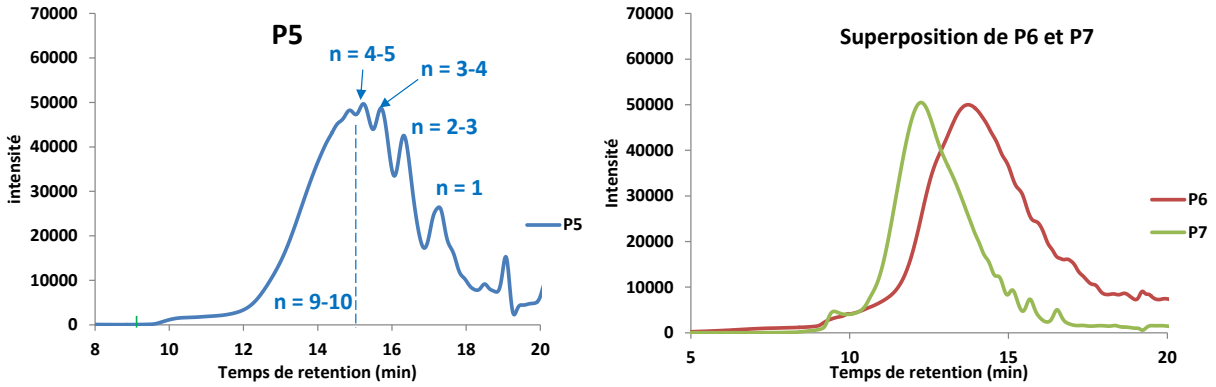


Figure 145: Chromatogrammes de P5 et P6, P7.

On distingue clairement sur le chromatogramme de **P5** de fortes concentrations d'oligomères, dont les degrés de polymérisation ont été reportés sur les courbes. On observe néanmoins la présence de chaînes contenant entre 9 et 10 motifs (pour un monomère de 1748 g.mol^{-1}) en quantité non négligeable (**Figure 145)**.

Les chromatogrammes obtenus pour les deux composés suivant, **P6** et **P7** sont beaucoup plus réguliers. On note cependant une masse moyenne plus faible pour **P6** correspondant entre 4 et 5 unités de répétition (pour un monomère de 2010 g.mol^{-1}). En revanche, pour **P7**, la masse molaire moyenne obtenue permet d'obtenir un nombre d'unités de répétition moyen entre 12 et 13 unités (pour un monomère de 2846 g.mol^{-1}), avec une dispersité de 3,2.

	M_n (g.mol^{-1})	M_w (g.mol^{-1})	Đ	Nombre d'unité
P5	**6100**	**23600**	**3,9**	**3-4**
P6	**8100**	**20900**	**2,6**	**4-5**
P7	**35700**	**114500**	**3,2**	**12-13**

Tableau 20 : Valeurs calculées pour P5, P6 et P7.

Les métallo-polymères **P7** et **P6** présentent un profit plus régulier comparé à **P5**. Il sera néanmoins interessant de purifier ces composés par chromatographie d'exclusion stérique semi-préparative afin de ne récupérer la partie correspondant aux longueurs de chaînes les plus hautes pour **P5**.

3. Accroche par couplage peptidique ou par substitution nucléophile.

Deux dernières méthodes d'accroche du groupe mésogène sur le ligand ont été développées. La première est réalisée par une réaction de substitution nucléophile à partir du synthon dibromé **SC**. La deuxième est réalisée par un couplage peptidique avec le synthon diamine **SD** (**Figure 146**).

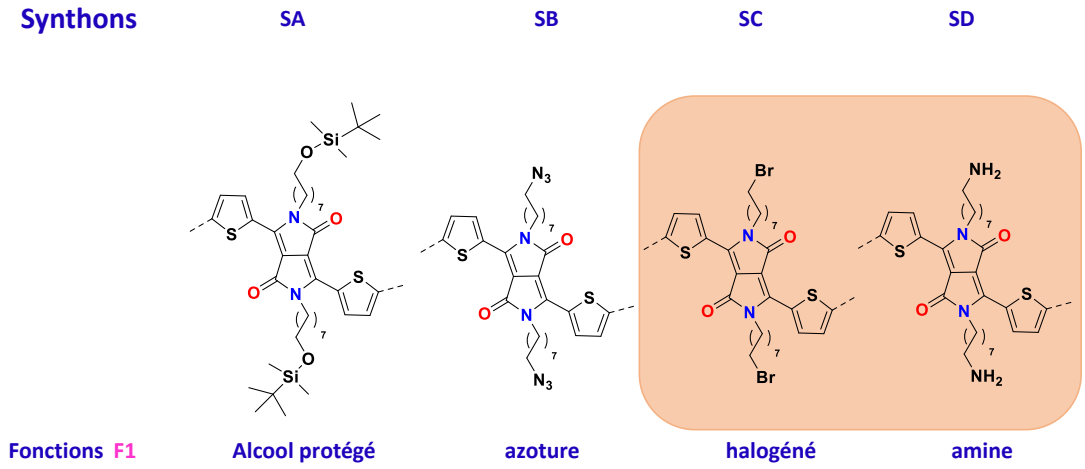


Figure 146: Synthons SC et SD portant les fonctions d'accroche de types halogène et amine.

La variation de la nature du lien, qui relie le groupe mésogène au DPP, peut avoir une influence non seulement sur la réactivité des intermédiaires mais aussi sur l'organisation des macromolécules à l'état solide.

a. *Synthèse des ligands L8 et L9*

Le ligand **L8** est l'analogue de **L5** en insérant le 4'hydroxy-[1,1'-Biphényl]-4-carbonitrile par réaction de Williamson entre le phénolate formé et le dérivé halogéné **26**. Ainsi, à la différence de **L5**, le lien triazole est remplacé par une fonction éther. La première voie de synthèse propose de partir du synthon **SC** (**26**) synthétisé précédemment (**Schéma 33**).

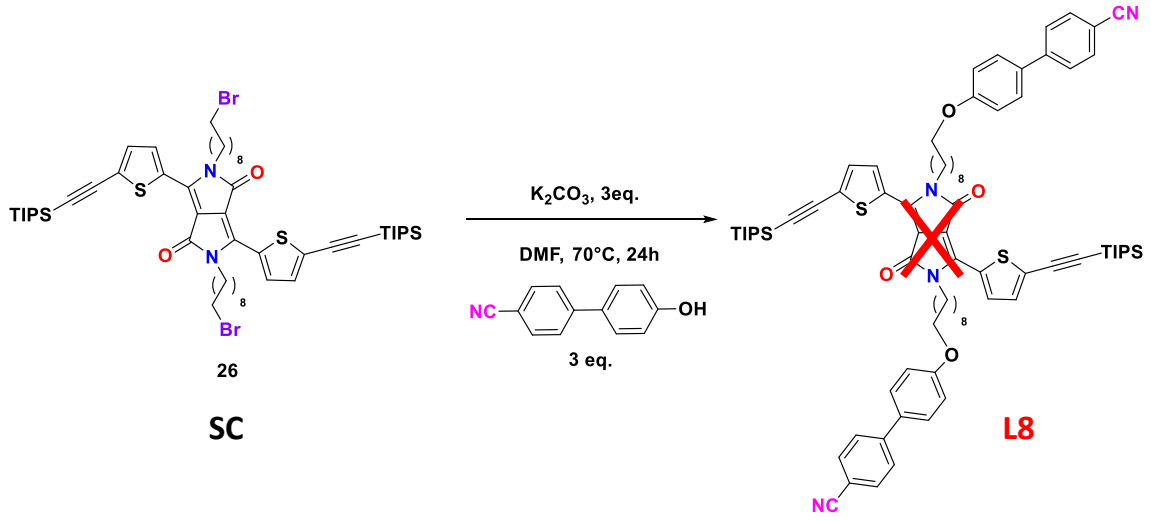


Schéma 33: Première voie de synthèse du ligand L8.

Cette première voie de synthèse n'a pas permis d'obtenir le produit final, de ce fait une seconde voie a été développée en partant du composé **23**. A la différence de la première, elle consiste à insérer les groupements organisants avant l'installation des triples liaisons protégées. Ainsi, la première étape, qui s'inspire des travaux de Chen[155] permet d'obtenir le composé **31** avec un rendement de 70 %. Le couplage de Sonogashira final est alors réalisé permettant d'obtenir **L8** avec un rendement de 75 % (**Schéma 34**).

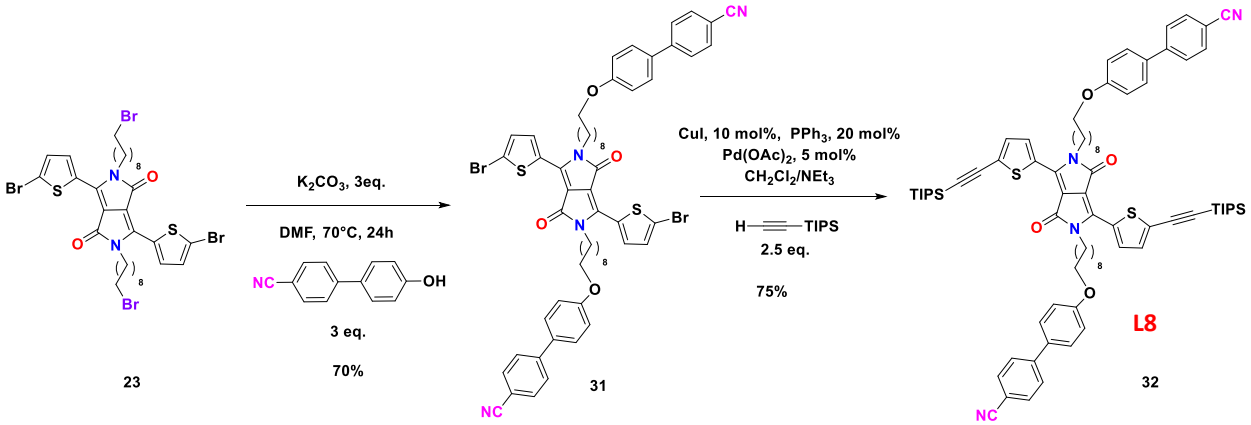


Schéma 34: Deuxième voie de synthèse du ligand L8.

Le dernier ligand synthétisé **L9** est l'analogue de **L6**. Cette fois-ci, un couplage peptidique est réalisé entre l'acide 4'-(octyloxy)-[1,1'-Biphényl]-4-carboxylique et le synthon diamine **SD** (**33)**, afin de former un lien amide (**Schéma 35**).

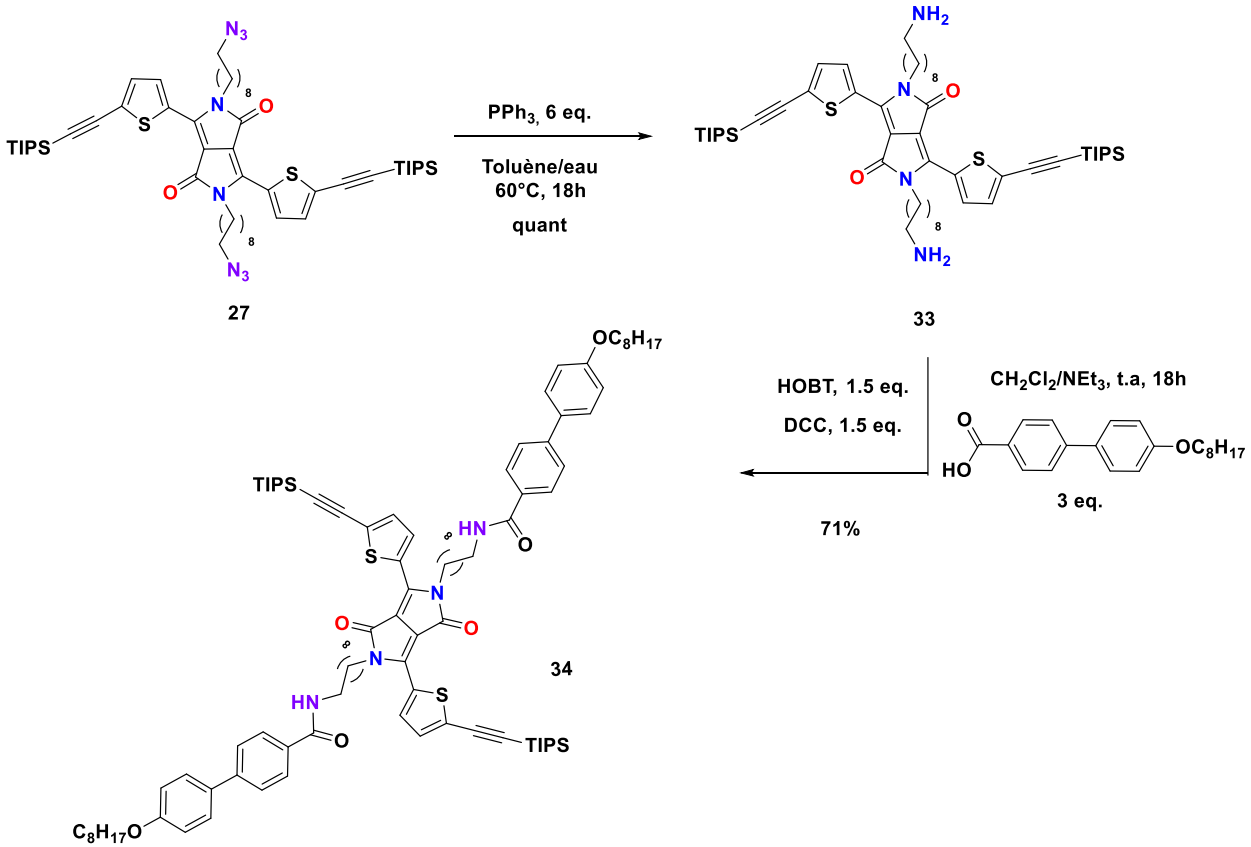


Schéma 35: Synthèse du ligand L9.

La première étape est la réduction des fonctions azotures du composé **27** en amine (composé **33**). La méthode utilisée est la réaction de Staudinger qui fait réagir les phosphines sur les fonctions azotures pour former un intermédiaire iminophosphorane (R_3P=NR'). Ce dernier est hydrolysé pour générer l'amine primaire.

Cette méthode se fait dans des conditions douces et permet d'obtenir le composé **33** de manière quantitative. Cependant, la présence d'oxyde de phosphine libérée pendant l'hydrolyse, est difficile à éliminer. De plus, Le produit final **33** est peu soluble dans les solvants organiques usuels et possède une forte affinité pour la phase stationnaire, ce qui rend sa purification par chromatographie sur gel de silice impossible. La purification par précipitation n'a pas permis d'obtenir le produit final pur. Toutefois, le produit brut a été engagé dans l'étape suivante qui consiste à la réalisation du couplage peptidique entre le composé **33** et l'acide carboxylique portant le groupement mésogène. Cette réaction est réalisée en présence de l'hydroxybenzotriazole (HOBT) et du N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) comme agents activateurs de l'acide carboxylique. Le produit final **L9** est isolé après une purification par chromatographie sur gel de silice. Ceci permet aussi d'éliminer les résidus d'oxyde de phosphine formés durant la synthèse du composé **33**.

Afin d'éviter la présence de l'oxyde de phosphine, une seconde voie de synthèse a été envisagée. Celle-ci passe par une réaction de substitution nucléophile entre l'ammoniaque en solution dans le méthanol (7N) et le synthon **SC** (**26**) (**Schéma 36)**. L'excès de réactif permet de convertir l'ensemble du dibromé **26** en diamine **33**, évitant ainsi la réaction secondaire de l'amine sur le dérivé bromé entre les deux DPP. Cependant, aucun produit final n'a pu être observé, avec la récupération du produit de départ **26**. Néanmoins, l'ammoniaque est un composé très volatile et on peut supposer qu'une partie de ce réactif se soit évaporée, ce qui empecherait la réaction de se faire. Ainsi, réaliser celle-ci en tube scellé pourrait être une alternative.

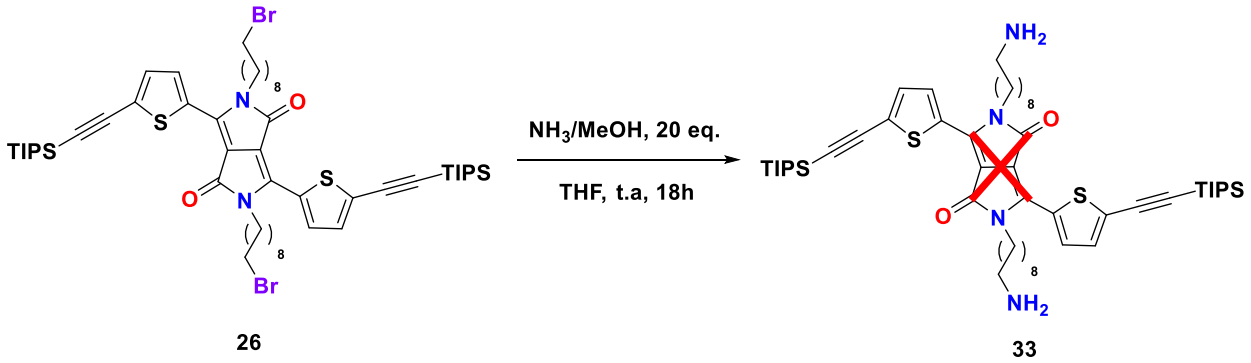


Schéma 36: Essai d'optimisation de la synthèse de l'intermédiaire 33.

En vue d'une optimisation générale de la synthèse, il sera intéressant d'améliorer la formation du composé diamine **33**.

b. Synthèse des métallo-polymères P8 et P9

Les synthèses des métallo-polymères **P8** et **P9** à partir des ligands **L8** et **L9** sont réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites pour **P5**, **P6** et **P7** (**Schéma 37**).

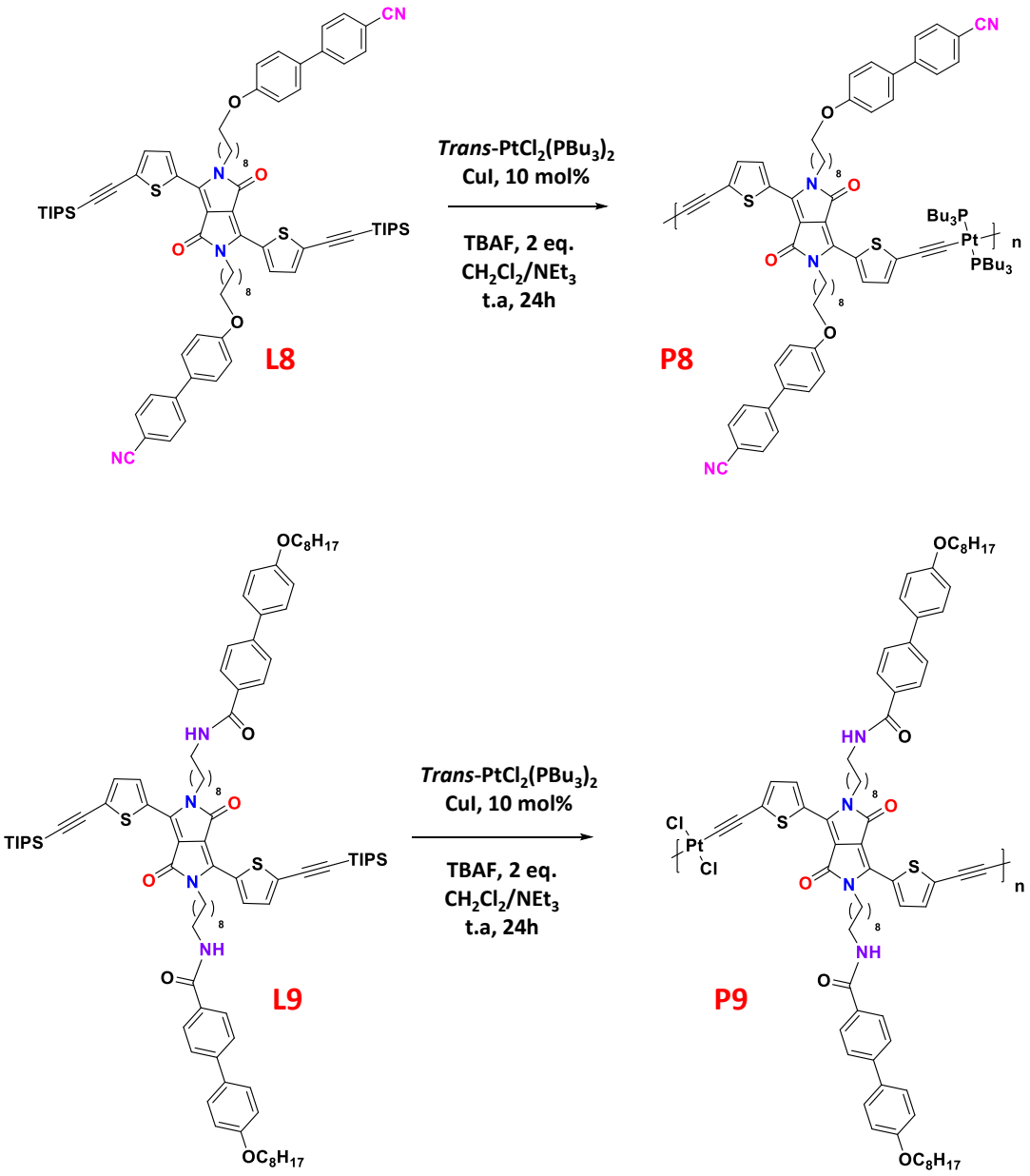


Schéma 37: Synthèse des métallo-polymères P8 et P9.

Les métallo-polymères sont caractérisés en RMN ^{1}H, ^{31}P et en infrarouge, les données sont rassemblées dans le **Tableau 21**. Là encore, les protons situés en position 2 du thiophène subissent un effet blindant du centre métallique plus important. Leur déplacement chimique se retrouve confondu avec le signal correspondant aux phényles (cf. spectres RMN en annexes), ce qui nous empêche d'en donner une valeur. Ensuite, la valeur de la constante de couplage phosphore-platine (J_{Pt-P}) est en accord avec une configuration *trans* du complexe métallique. Enfin, On observe une différence entre les bandes en infrarouge correspondant à la fonction alcyne protégée du ligand vers 2137 cm^{-1} et celle coordinée au platine vers 2076 cm^{-1}. Le

déplacement vers les nombres d'ondes plus faibles est caractéristique de l'extension de la conjugaison avec l'introduction du platine.

composé	RMN ^{1}H (CD_2Cl_2) δ (ppm) 1	δ (ppm) 2	RMN ^{31}P δ (ppm)	$^1J_{Pt-P}$ (Htz)	Bande IR ν (C≡C) (cm^{-1})
L8	8,83	7,34			2137
P8	8,95	6,97	3,79	2660	2076
L9	8,81	7,33			2138
P9	8,95	6,69	3,80	2697	2078

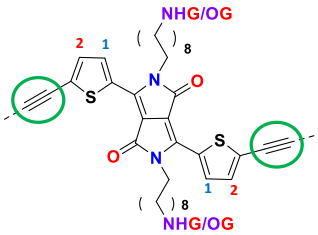


Tableau 21 : Données RMN et IR des métallo-polymères P8 et P9.

La fraction insoluble récupérée après la synthèse de **P8** et **P9** présente une bande vers 2080 cm^{-1} correspondant à une triple liaison coordinée au platine (**Figure 147**). Ceci peut suggérer la présence de chaînes métallo-polymères très longues dans le précipité, ce qui pourrait expliquer pourquoi il est insoluble.

Fraction insoluble

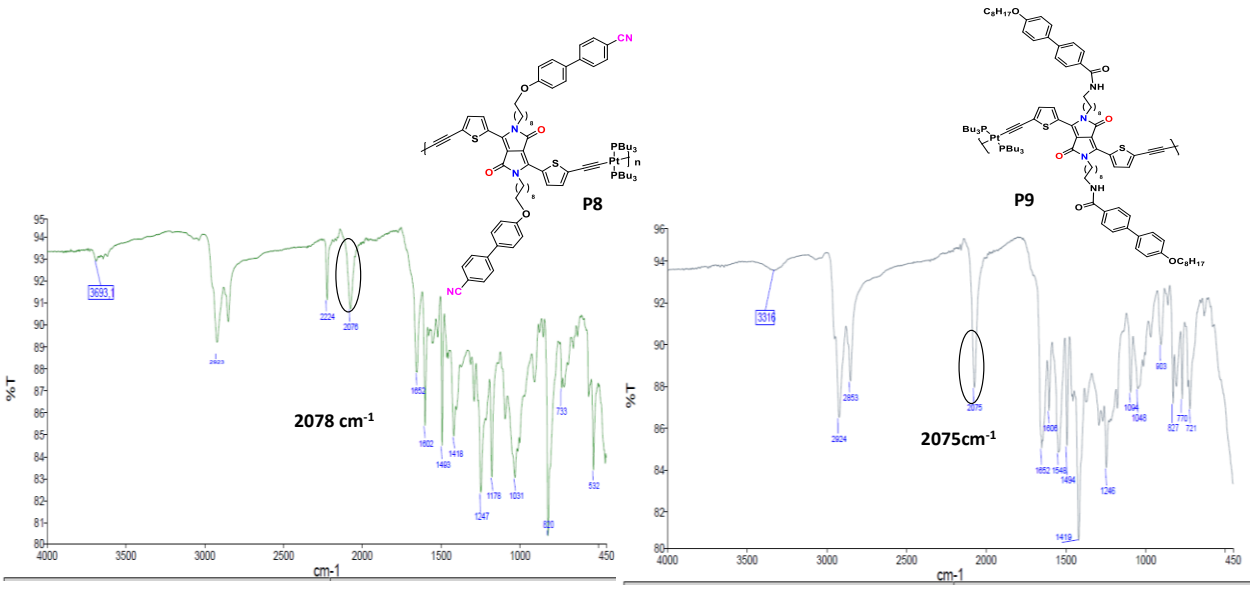


Figure 147: Spectres IR de la fraction insoluble isolée après la synthèse de P8 et P9.

Les analyses en chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées sur les métallo-polymères **P8** et **P9**. La dispersité Đ est défini par le rapport entre la masse molaire moyenne en masse (M_w) et la masse molaire moyenne en nombre (M_n). Ces données sont rassemblées dans le **Tableau 22**. Il est noté que les analyses ont été plus compliquées à réaliser en raison de la stabilité dans le THF très courte dans le temps pour ces deux métallo-polymères.

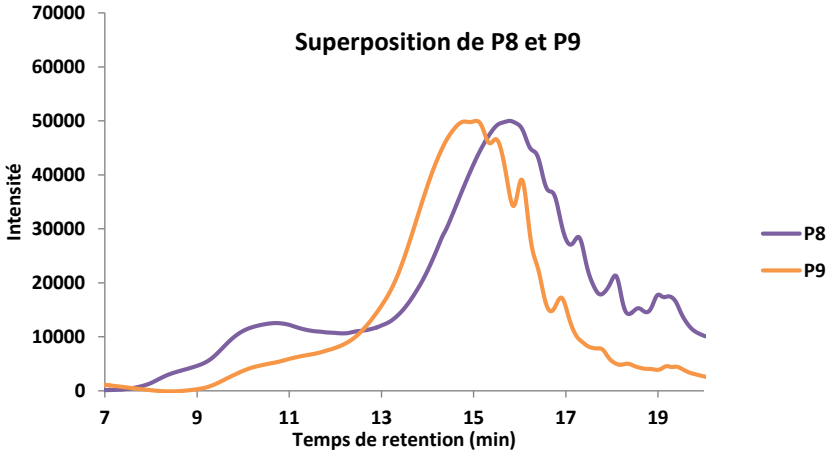


Figure 148: Analyses et données calculées pour P8 et P9.

Pour les deux composés, on observe un faible massif entre 9 et 12 minutes correspondant à de très longues chaînes. Le massif total correspond à une longueur de chaîne moyenne composée entre 4 et 5 unités de répétition pour **P9** (avec un monomère de 1845 g.mol^{-1}). Pour **P8**, le massif total présente une dispersité très élevée de 28, avec un nombre moyen d'unités plus faible, entre 3 et 4 (avec un monomère de 1586 g.mol^{-1}).
La formation de **P8** et **P9** est ici moins efficace que pour les composés précédant, **P5, P6** et **P7**. Ces derniers restent néanmoins intéressants à étudier pour la suite des analyses effectuées.

	M_n (g.mol^{-1})	M_w (g.mol^{-1})	Đ	Nombre d'unité
P8	**5000**	**140000**	**28**	**3-4**
P9	**8400**	**13000**	**1,5**	**4-5**

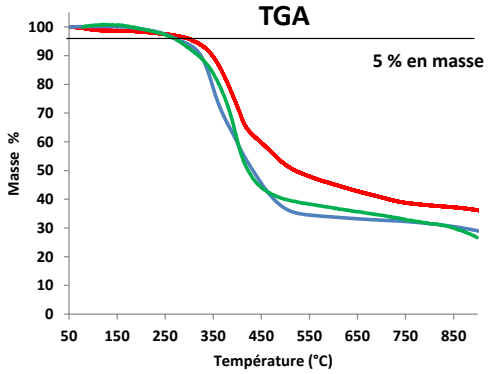
Tableau 22 : Données calculées pour P8 et P9.

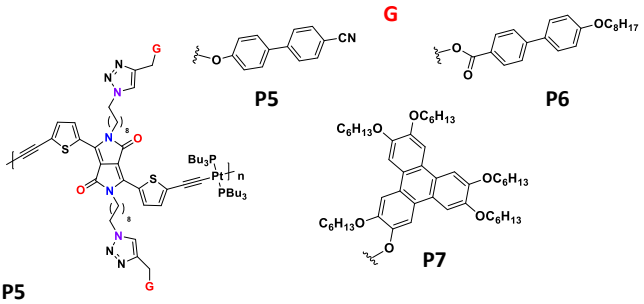
III. Caractérisation des ligands et des métallo-polymères

Les analyses thermiques, spectroscopiques et structurales ont été réalisées sur les cinq métallo-polymères **P5** à **P9**. La comparaison avec **P1**, permettra d'étudier l'influence des groupes mésogènes **G1** sur l'organisation des molécules et sur les propriétés optiques.

2. Evaluation de la stabilité thermique des métallo-polymères

Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont été réalisées sur **P5** à **P9** afin de connaître la température de décomposition (T_g) mesurée pour une perte en masse de 5 % (**Figure 149** pour **P5-6-7**).



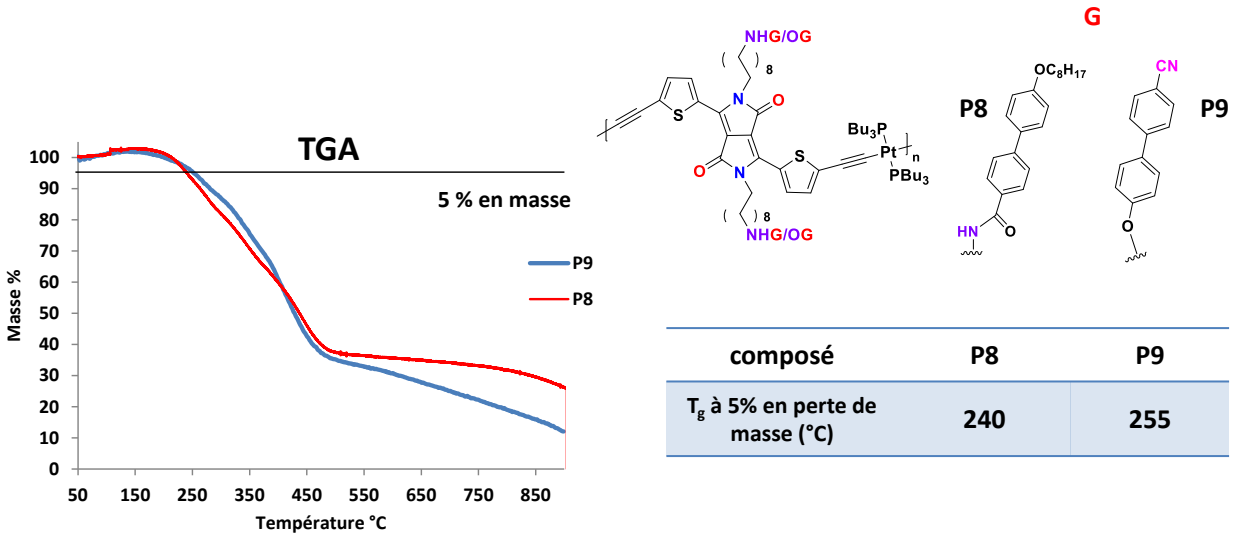


composé	P5	P6	P7
T_g à 5% en perte de masse (°C)	279	285	310

Figure 149: Courbes et données des analyses TGA de P5, P6, P7.

Les courbes et les valeurs du tableau montrent une meilleure stabilité thermique pour **P7**. Tous les composés comportent différents paliers de décomposition et un résidu final de l'ordre de 30 % en partie dû à la présence de résidu métallique issu des complexes de platine.

Pour **P8** et **P9** (**Figure 150**) on observe une stabilité thermique plus faible avec des T_g à 5 % en masse de 240 °C pour **P8** et de 255 °C pour **P9**, mais cependant suffisante pour permettre des recuits sur les films minces.



composé	P8	P9
T_g à 5% en perte de masse (°C)	240	255

Figure 150: Courbes et données des analyses TGA de P8 et P9.

3. Spectroscopie d'absorption UV-visible

L'étude des propriétés optiques est réalisée sur les ligands et sur les métallo-polymères en solution, afin de les comparer. De plus, l'effet du solvant sur ces propriétés a aussi été étudié. Enfin, l'absorption en UV-visible des métallo-polymères a également été mesurée sur les films minces.

*a. Propriétés d'absorption UV-visible des ligands **Ln***

Les spectres d'absorption sont mesurés dans le dichlorométhane et l'absorbance est normalisée à 1 en densité optique (D.O). Toutes les solutions possèdent une concentration comprise entre 1.10^{-5} et 1.10^{-6} mol.L^{-1}.

La **Figure 151** présente la superposition des spectres d'absorption de **L5, L6, L7, L8** et **L9**. Les valeurs des longueurs d'onde maximales (λ_{absmax}) et onset ($\lambda_{absonset}$), du gap optique (E_g^{opt}) ainsi que les coefficients d'extinction molaire (ε) sont rassemblées dans le **Tableau 23**.

On retrouve les deux bandes majoritaires caractéristiques, celles de plus haute énergie entre 350 et 410 nm correspondent à une transition π-π*. La deuxième située entre 500 et 750 nm est la bande attribuée au complexe à transfert de charge intramoléculaire (CTC), avec la présence des deux transitions vibroniques 0-1 vers 555 nm et 0-0 vers 600 nm.

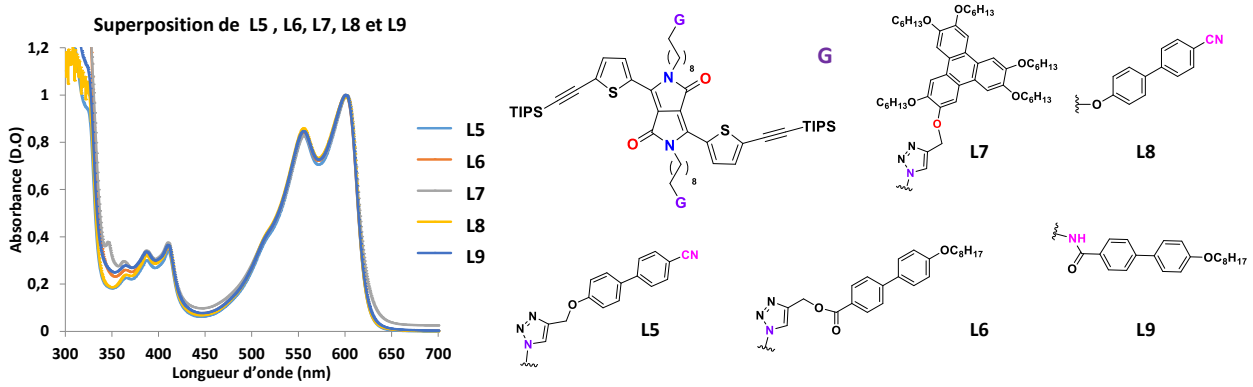


Figure 151: Superposition des spectres d'absorption des ligands L5, L6, L7 et L8.

Aucune différence n'est observée entre les spectres des cinq ligands. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire à λ_{absmax} pour **L5**, **L6** et **L7** sont similaires, comprises entre 4,92 et 3,73 10^4 $mol^{-1}L.\ cm^{-1}$. Cependant, elles sont supérieures aux valeurs obtenues pour **L8** ($\varepsilon_{\lambda absmax}$ = 2,23.10^4 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$) et **L9** ($\varepsilon_{\lambda absmax}$ = 3,02.10^4 $mol^{-1}.L.cm^{-1}$) qui ne possèdent pas de motif triazole mais un lien avec une fonction éther (**L8**) et amide (**L9**). On peut donc supposer une influence du lien chimique sur les propriétés d'absorbance. En comparaison avec **L1** ($\lambda_{abs\ max}$ = 599 nm, ε = 4,18 10^4 $mol^{-1}.\ L.\ cm^{-1}$), l'ajout du groupe organisant en bout de chaîne alkyle n'augmente pas le déplacement bathochrome de la λ_{absmax} en solution. Ces derniers n'apportent donc probablement pas d'effet supplémentaire sur l'agrégation des molécules DPP en solution.

composé	λ_{abs} (ε [10^4 M^{-1} cm^{-1}])	$\lambda_{abs\ onset}$ (nm)	Eg^{opt} (λ_{abs} (nm) onset, eV)
L5	**383; 407; 555 (4,13); 601 (4,92)**	**625**	**1,98**
L6	**385; 408; 553 (3,13); 599 (3,73)**	**630**	**1,96**
L7	**383; 408; 557 (3,68); 601 (4,32)**	**632**	**1,96**
L8	**386; 410; 555 (1,90); 601 (2,23)**	**630**	**1,96**
L9	**387; 411; 556 (2,56); 601 (3,02)**	**629**	**1,97**

Tableau 23 : Résumé des valeurs des longueurs d'onde d'absorption avec le gap électronique pour L5 à L9.

L'étude de l'absorption UV-visible des cinq ligands est réalisée dans trois solvants différents, le dichlorométhane, le toluène et le diméthylformamide (DMF) (**Figure 152** pour **L5, L6 et L7** et **Figure 153** pour **L8** et **L9**).

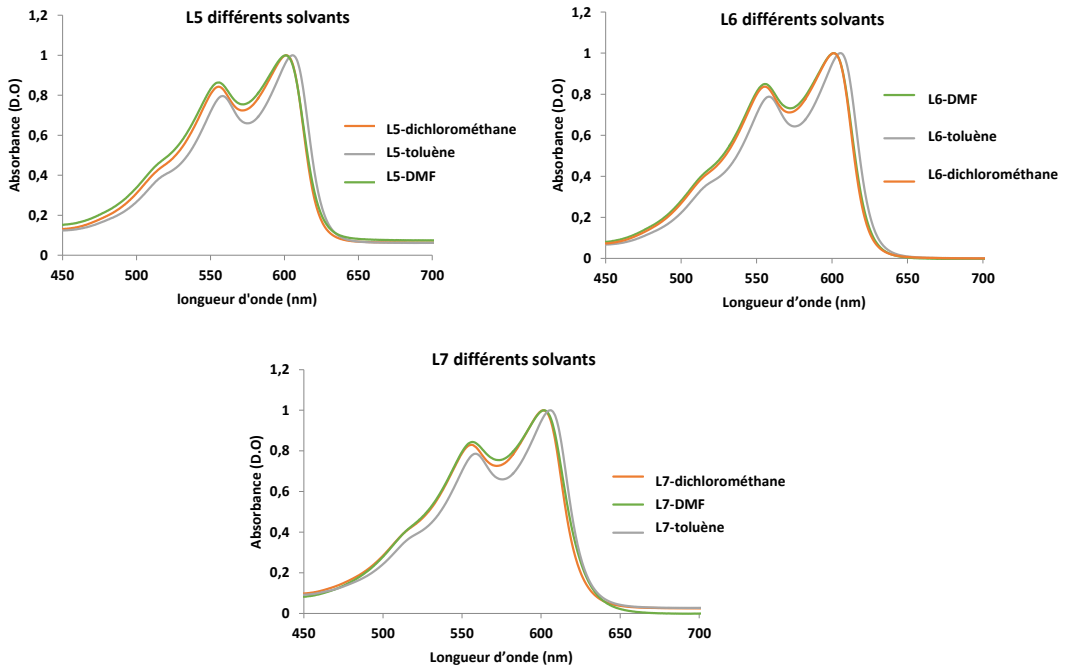


Figure 152: Mesures de l'absorption UV-visible des ligands L5 à L7 dans différents solvants.

Le solvant a une faible influence sur l'allure des spectres. Cependant, une modification de la différence d'intensité entre les deux transitions vibroniques est observée selon le solvant. L'utilisation du toluène induit un déplacement hypsochrome pour la transition vibronique 0-1 et un faible déplacement bathochrome pour la $\lambda_{abs\ max}$. l'allure des spectres dans le DMF est peu modifiée.

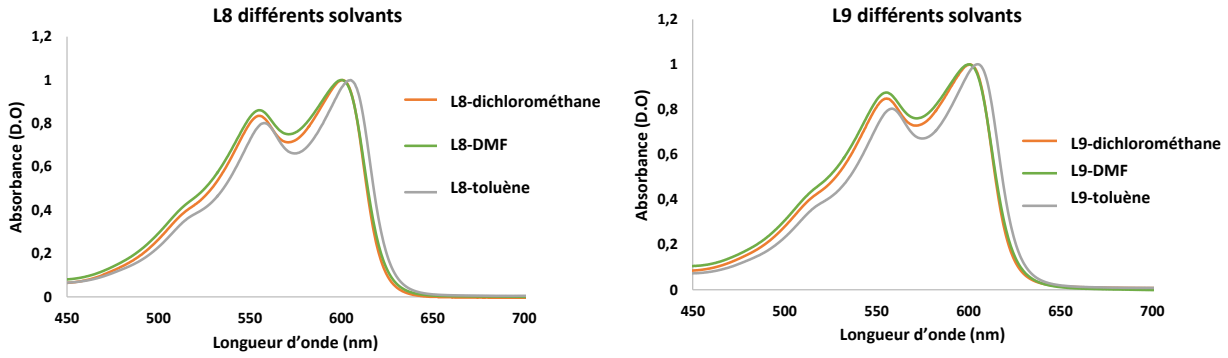


Figure 153: Mesures de L8 et L9 dans les trois solvants.

De manière générale, ces cinq ligands sont beaucoup moins impactés par la polarité du solvant tout comme les ligands **L1**, **L2**, **L3** et **L4** du chapitre 2, à des concentrations similaires entre 1.10^{-5} et 1.10^{-6} mol.L^{-1}.

b. Propriétés d'absorption UV-visible des métallo-polymères

Les spectres d'absorptions des cinq métallo-polymères ont été mesurés dans le dichlorométhane et comparés à ceux des ligands associés. La **Figure 154** présente dans un premier temps les comparaisons entre **L5** et **P5**, **L6** et **P6** et entre **L7** et **P7**. Un déplacement bathochrome pour la λ_{absmax} de 45-50 nm est observé entre le ligand et le métallo-polymère, correspondant à l'augmentation de la longueur de conjugaison.

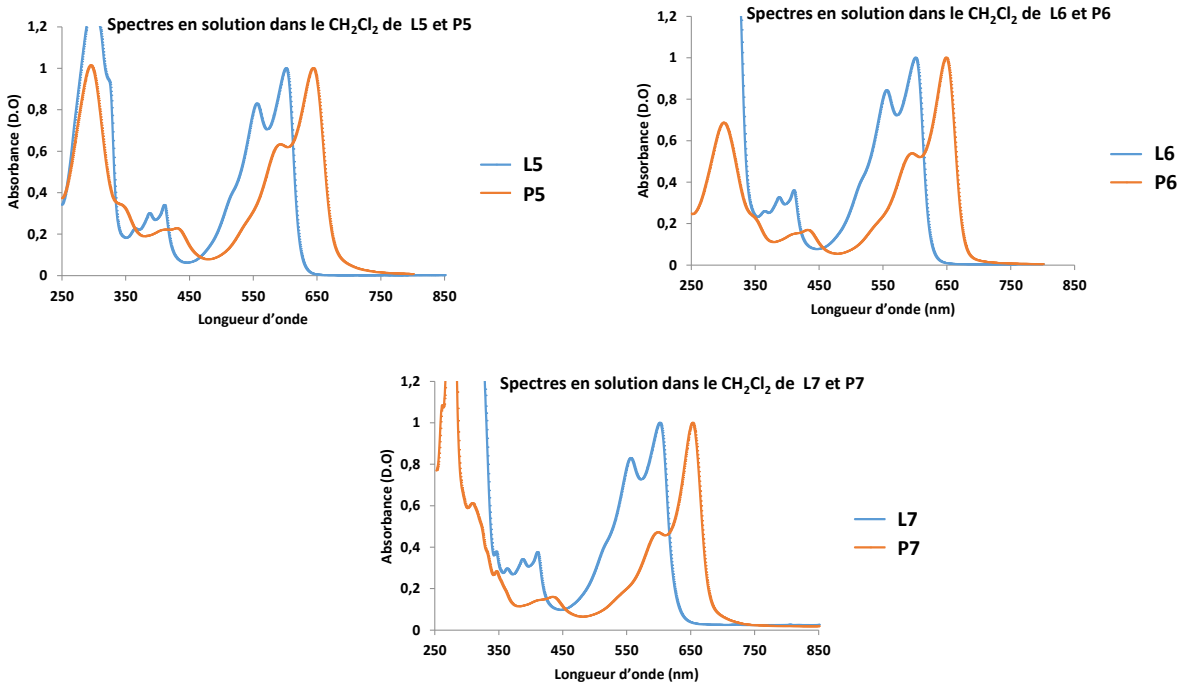


Figure 154: Superposition des spectres d'absorption des ligands et métallo-polymères (L5 et P5, L6 et P6, L7 et P7).

Le **Tableau 24** résume les données issues des mesures d'absorption des ligands **Ln** et des métallo-polymères **Pn**.

composé	λ_{abs}, $\underline{\lambda_{abs\ max}}$ (nm)	$\lambda_{abs\ onset}$ (nm)	Eg^{opt} (λ_{abs} (nm) onset, eV)
L5	383; 407; 553; 601	625	1,98
L6	385; 408; 553; 599	630	1,96
L7	383; 408; 552; 598	632	1,96
P5	402; 428; 588; 644	680	1,82
P6	404; 431; 588; 647	685	1,81
P7	401; 429; 593; 652	687	1,80
P1	344; 432; 590; 650	680	1,82

Tableau 24 : Données d'absorption des ligands L5 à L7 et des métallo-polymères P5 à 7 ainsi que P1.

La valeur du gap électronique de **P5**, **P6** et **P7**, calculée pour $\lambda_{absonset}$ (Eg^{opt} = 1,8 eV) est comparable à celle de **P1** (Eg^{opt} ($\lambda_{absonset}$) = 1,82 eV). Ceci confirme que le groupe organisant n'a pas d'influence sur les propriétés optiques des composés en solution mais uniquement lorsque la structure du DPP est modifiée comme pour **P2**, **P3** et **P4** décrits au Chapitre 2.

Le même déplacement bathochrome est observé entre **L8** et **P8** et entre **L9** et **P9** (**Figure 155**), le **Tableau 25** rassemble les données de l'étude en absorption UV-visible.

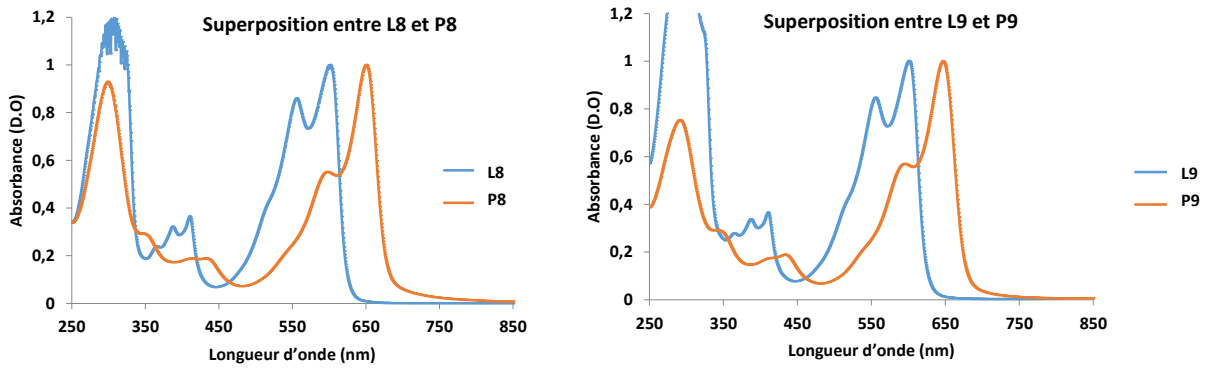


Figure 155: Superposition des spectres d'absorption entre L8 et P8, L9 et P9.

composé	λ_{abs}, $\underline{\lambda_{abs\ max}}$ (nm)	$\lambda_{abs\ onset}$ (nm)	Eg^{opt} (λ_{abs} (nm) onset, eV)
L8	386; 410; 555; 601	630	1,96
L9	387; 411; 556; 601	629	1,96
P8	409; 434; 596; 648	682	1,81
P9	410; 435; 592; 646	680	1,82

Tableau 25 : Données d'absorption des ligands L8 et L9 et des métallo-polymères P8 et P9.

Là encore, l'introduction d'un groupe mésogène ne permet pas d'observer un effet d'agrégation supplémentaire en solution, comparé à **P1**. La formation d'interactions faibles entre les groupes mésogènes devrait être observée à l'état solide.

La superposition des métallo-polymères entre eux permet de montrer un écart d'intensité différent entre les transitions 0-1 et 0-0. La **Figure 156** présente dans un premier temps la comparaison entre **P5**, **P6** et **P7**.

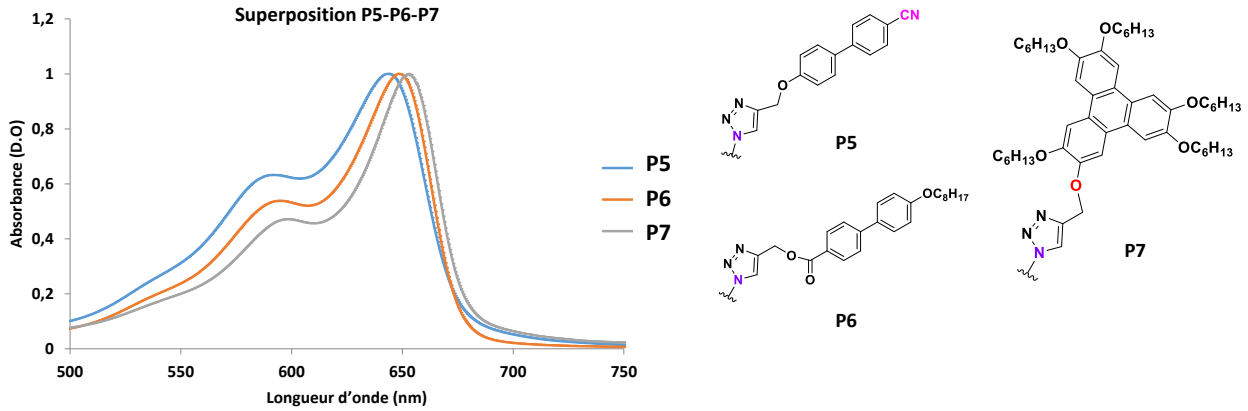


Figure 156: Superposition entre les métallo-polymères P5, P6 et P7.

Un faible déplacement bathochrome est observé pour la λ_{absmax} de **P5** (644 nm) à **P6** (647 nm) et **P7** (652 nm). Ceci peut s'expliquer par la répartition des longueurs de chaînes différentes entre les trois métallo-polymères, puisqu'il n'est pas observé pour les ligands. **P7** posséde en effet le nombre d'unités de répétition le plus élevé. Le même phénomène est observé pour les composés **P8** et **P9** (**Figure 157**).

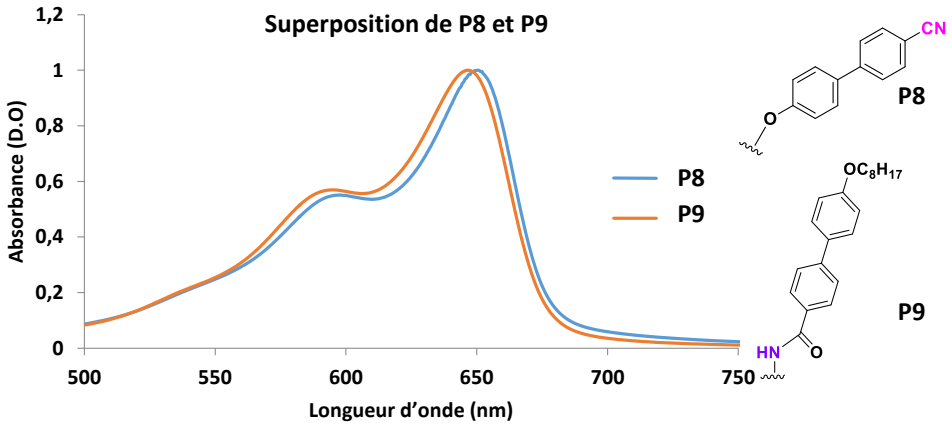


Figure 157: Superposition des spectres d'absorption des métallo-polymères P8 et P9.

La différence d'intensité ainsi que le déplacement bathochrome est moins prononcée pour **P8** (λ_{absmax} = 648 nm) et **P9** (λ_{absmax} = 646 nm) mais observable. La superposition des cinq métallo-polymères est présentée sur la **Figure 158**, et permet d'observer un déplacement bathochrome progressif de **P7** à **P8**, **P6**, **P9** et en dernier **P5**. On peut supposer que la formation d'interactions faibles entre les unités aromatiques est plus ou moins favorable selon le type de groupe mésogène et selon le lien chimique utilisé. Cependant, ces variations restent très faibles et des analyses complémentaires ou des études approfondies doivent être réalisées afin de confirmer cette hypothèse. Par exemple, en réalisant les mesures avec des métallo-polymères possédant un nombre d'unités de répétition moyen proche.

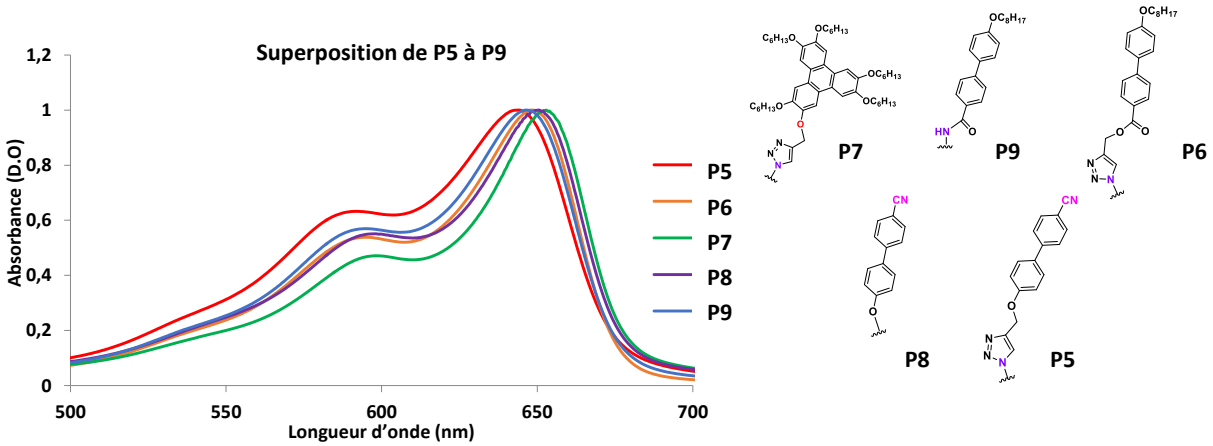


Figure 158: Superposition des spectres d'absorption des métallo-polymères de P5 à P9.

Les mesures dans différents solvants ont été réalisées pour les métallo-polymères. La **Figure 159** représente les spectres d'absorption de **P5**, **P6** et **P7** dans le dichlorométhane, le DMF et le toluène.

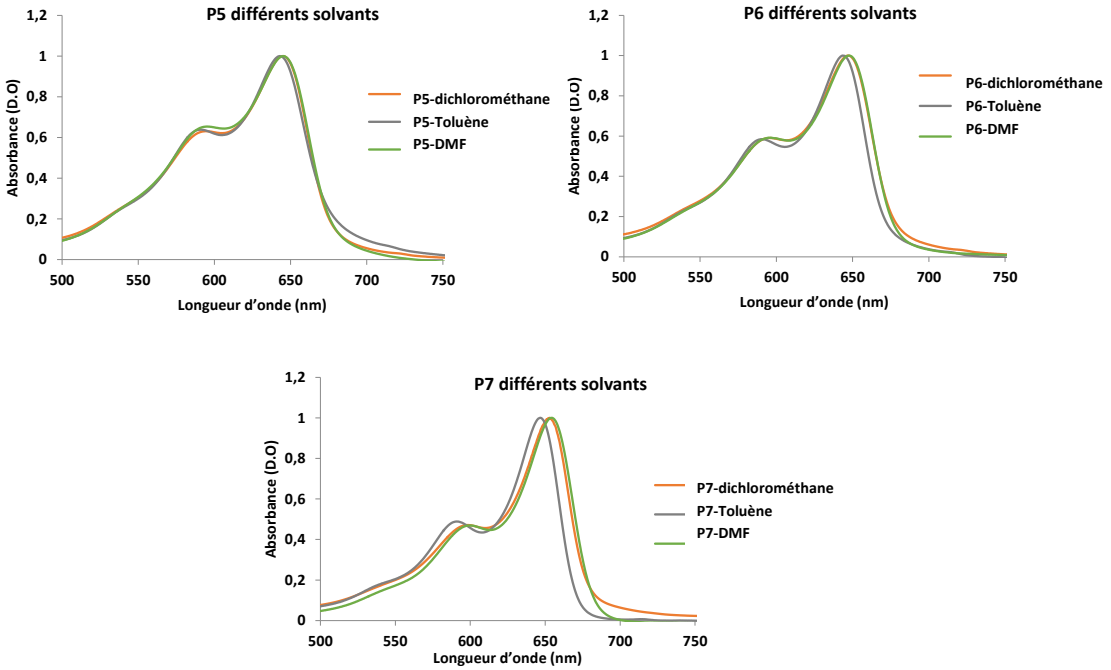


Figure 159: Mesure des spectres d'absorption des métallo-polymères P5 à P7 dans trois solvants différents.

L'impact de la polarité du solvant sur l'intensité de la bande 0-1 et sur le déplacement de λ_{absmax} est très faible, comparé aux mesures réalisées sur les ligands associés. Un déplacement hypsochrome induit par le toluène est observé. L'écart entre la λ_{absmax} dans le toluène et la λ_{absmax} dans le dichlorométhane augmente lorsque l'on passe de **P5** à **P6** et **P7.**

La **Figure 160** présente les spectres d'absorption de **P8** et **P9** dans les trois solvants différents. Un faible déplacement hypsochrome dans le toluène sur **P8** et **P9** est présent. De manière générale, La polarité du DMF impacte beaucoup moins l'allure des spectres des cinq métallo-polymères portant un groupe mésogène que pour les composés **P3** et **P4** décrits au Chapitre 2 (partie V), où un déplacement hypsochrome important avait été observé. Les structures de type dimère (**L3, L4** et **P3, P4**) seraient beaucoup plus influencées par la polarité du solvant que les composés constitués uniquement d'une seule unité DPP.

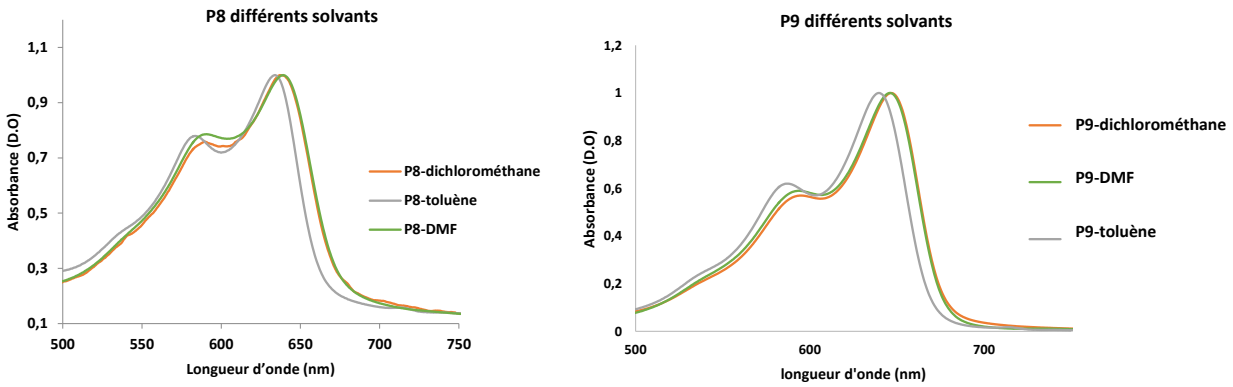


Figure 160: Mesure des spectres d'absorption des métallo-polymères P8 et P9 dans trois solvants.

Pour conclure la partie en spectroscopie UV-visible, l'absorption des métallo-polymères a été mesurée sur les films minces préparés sur un support en quartz. Les données sont comparées à celles obtenues en solution dans le dichlorométhane. La **Figure 161** représente les spectres d'absorption sur films et en solution de **P5**, **P6** et **P7**. On remarque une augmentation de 10 nm pour les λ_{absmax} sur film, par rapport à la solution, même si ce déplacement bathochrome est beaucoup moins important que pour les composés **P1**, **P2**, **P3** et **P4**. Les différentes données sont rassemblées dans le **Tableau 26**.

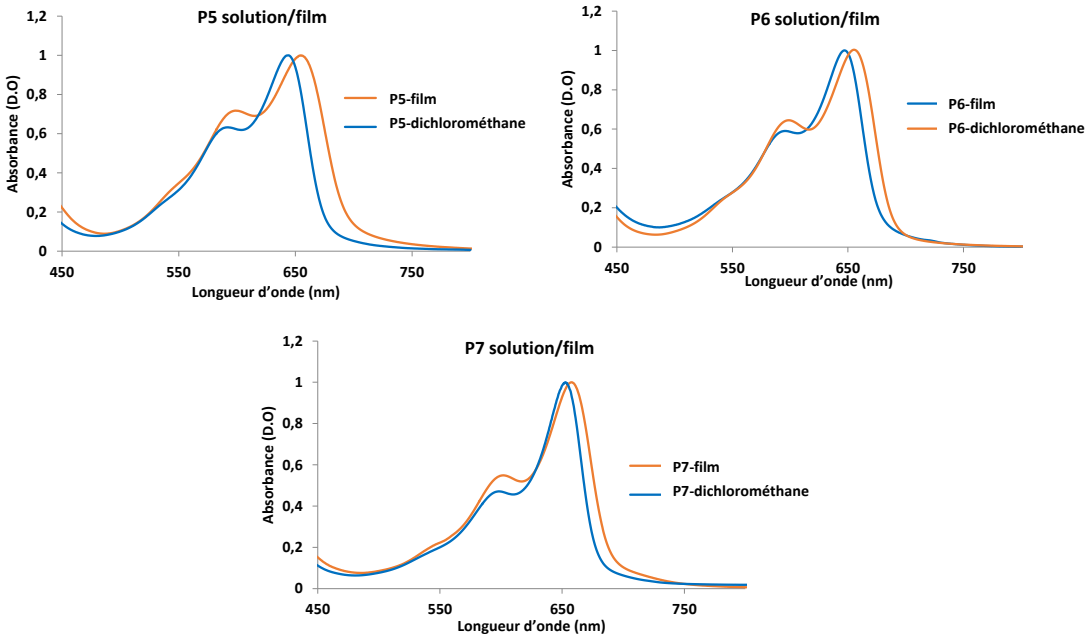


Figure 161: Spectres d'absorption en solution et sur film des métallo-polymères P5, P6 et P7.

Le gap optique calculé à partir du $\lambda_{absonset}$ est de l'ordre de 1,78 eV pour les trois métallo-polymères **P5, P6** et **P7**. Des analyses complémentaires à l'état solide seront réalisées sur ces composés afin de comprendre l'influence des groupes mésogènes sur l'organisation des métallo-polymères.

composé	λ_{abs}, $\underline{\lambda_{abs\ max}}$	$\lambda_{abs\ onset}$ (nm)	Eg^{opt} (λ_{abs} (nm) onset, eV)
P5	588; 644	680	1,82
P6	588; 647	685	1,81
P7	593; 652	687	1,80
P5-film	596; 655	695	1,78
P6-film	599; 657	690	1,79
P7-film	601; 658	693	1,78
P1-film	664	738	1,68

Tableau 26: Données des absorptions en solution et sur film mince des métallo-polymères P5, P6, P7 et P1.

Les spectres d'absorption sur film et en solution de **P8** et **P9** sont représentés à la **Figure 162** avec les données dans le **Tableau 27.**

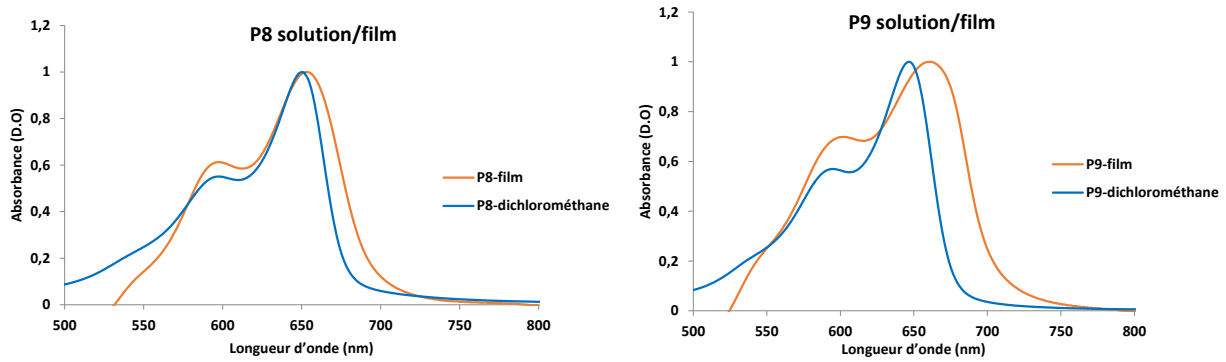


Figure 162: Spectres d'absorption en solution et sur film des métallo-polymères P8 et P9.

Pour **P8**, un faible déplacement bathochrome de 5 nm est obtenu entre la λ_{absmax} mesurée en solution et celle sur film mince. Pour **P9**, le déplacement bathochrome est beaucoup plus significatif avec un écart de 15 nm entre la λ_{absmax} mesurée en solution et celle sur film mince, permettant d'obtenir un gap de 1,75 eV pour la $\lambda_{absonset}$ sur film.

composé	λ_{abs}, $\underline{\lambda_{abs\ max}}$	$\lambda_{abs\ onset}$ (nm)	Eg^{opt} (λ_{abs} (nm) onset, eV)
P8	596; 648	682	1,81
P9	592; 646	680	1,82
P8	592; 653	695	1,78
P9	602; 661	705	1,75

Tableau 27: Données des absorptions en solution et sur film mince des métallo-polymères P8 et P9.

De manière générale, pour les spectres d'absorption sur film, on peut supposer un effet d'agrégation moins important pour les composés **P5**, **P6**, **P7** et **P8**. En revanche, le déplacement bathochrome plus élevé pour **P9** peut être expliqué par la présence d'interactions faibles plus importantes. En effet, l'utilisation d'un lien amide peut permettre la formation de liaisons hydrogènes supplémentaires. C'est le cas des travaux présenté à la **Figure 163**[174], utilisant une fonction amide pour la formation de liaisons hydrogènes. Celle-ci est placée en bout des chaînes alkyles d'un polymère conjugué basé sur le DPP.

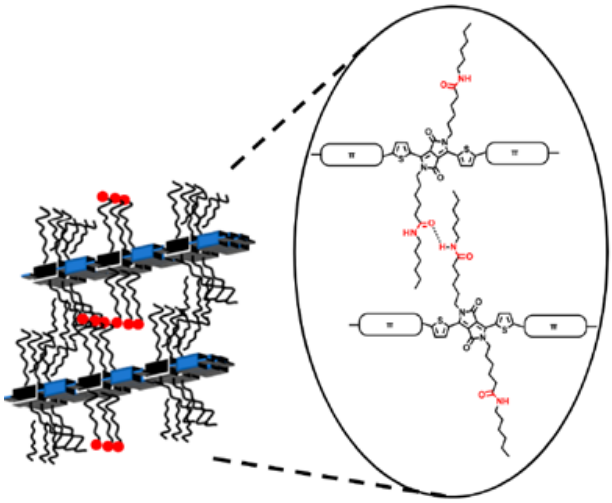


Figure 163: Représentation schématique de l'organisation des chaînes du polymère par liaisons hydrogènes[174].

La présence du même type d'interaction pour **P8** peut être envisagée, la **Figure 164** propose deux structures théoriques intégrant la formation de liaison hydrogène par la fonction amide.

[174] M. U. Ocheje, B. P. Charron, Y-H. Cheng, C-H. Chuang, A. Soldera, Y-C. Chiu, S. Rondeau-Gagné, *Macromolecules* **2018**, *51*, 1336.

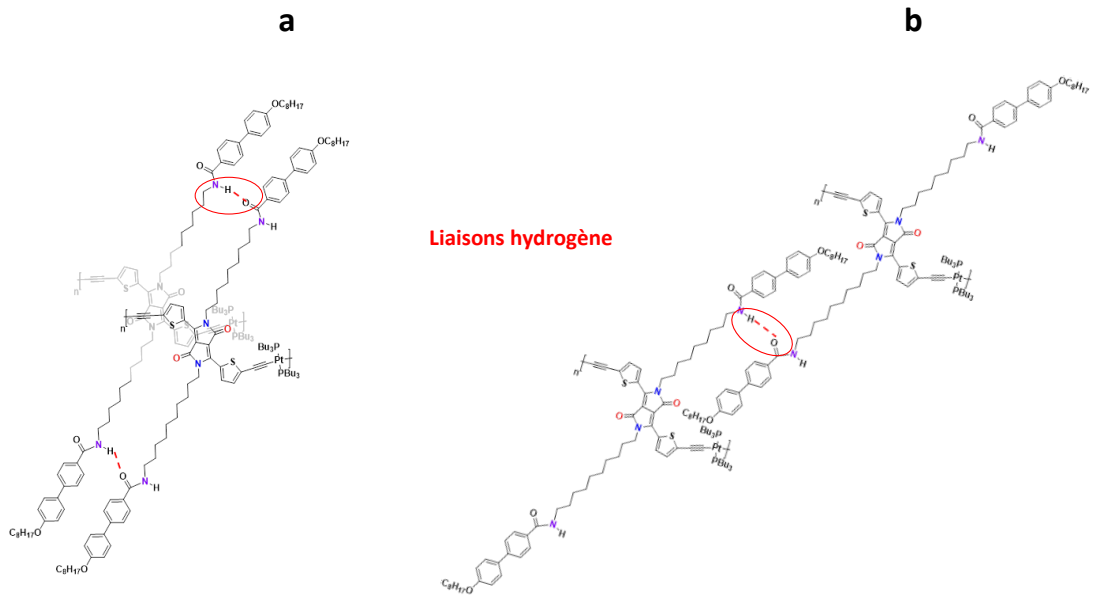


Figure 164: a. Formation de liaisons hydrogènes entre deux fonctions amides situées dans le même sens et b. liaisons hydrogènes entre deux fonctions amides opposées.

Dans la structure **164a** la formation de liaisons hydrogènes se forment entre deux fonctions amides situées du même côté. Pour la structure **164b**, des liaisons hydrogènes se forment entre deux fonctions amids situées dans le sens opposé. Des études approfondies devront être réalisées afin de confirmer la présence de liaisons hydrogènes ou la présence d'interaction π entre les unités aromatiques.

4. Mesure des niveaux d'énergie HOMO et LUMO en voltamétrie cyclique

Les mesures en voltamétrie cyclique ont été réalisées sur les métallo-polymères **P5** et **P6** afin de déterminer les niveaux HOMO et LUMO. Une nouvelle estimation du gap pourra être calculée, l'Eg^{elec} et comparé au Eg^{opt}.

Les potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}) mesurés sont remplacés dans les équations suivantes : HOMO (eV) = -(Eox + 4,73) et LUMO (eV) = -(Ered + 4,73), afin d'obtenir les niveaux d'énergie HOMO et LUMO. La **Figure 165** représente sous forme d'un diagramme d'énergie les résultats obtenus, comparés à ceux de **P1** ainsi qu'aux niveaux d'énergie de l'accepteur PCBM. Ces valeurs sont représentées au **Tableau 28**, les courbes correspondant à **P5** et **P6** sont visibles dans la partie annexe A.

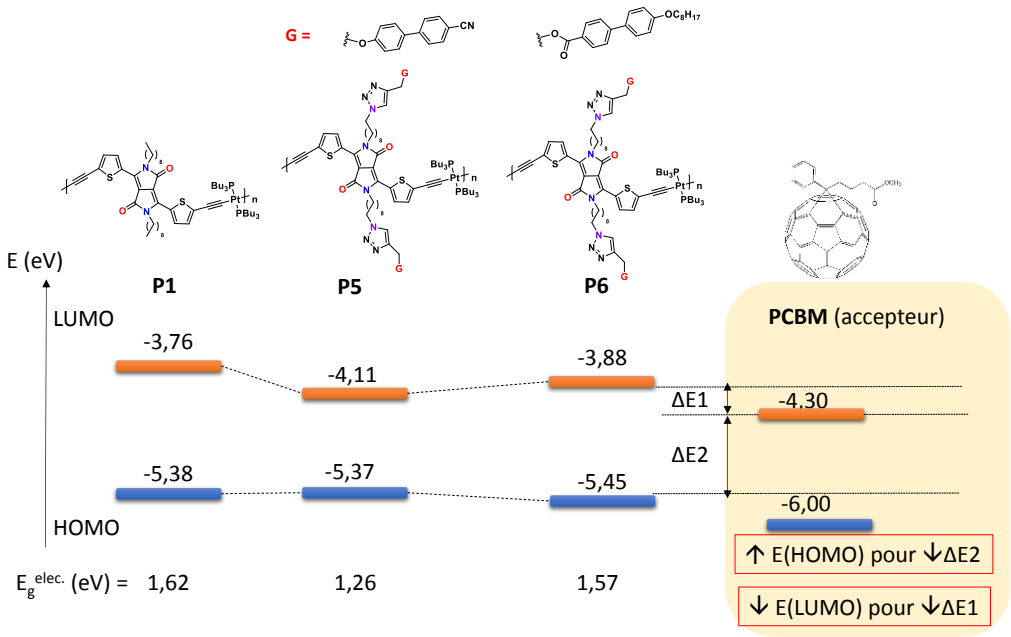


Figure 165 : Diagramme des niveaux d'énergie HOMO et LUMO de P1, P5 et P6 et du PCBM.

Pour le composé **P6**, les niveaux HOMO et LUMO obtenus sont du même ordre de grandeur que pour **P1**, avec une faible diminution permettant d'obtenir un gap de 1,57 eV. Pour **P5**, il est surprenant d'observer l'importante baisse du niveau d'énergie de la LUMO, passant de -3,76 eV pour **P1** à -4,11 eV pour **P5**. La valeur du gap obtenue ici est donc très faible avec 1,26 eV, comparée à celle obtenue lors des mesures en spectroscopie UV-visible sur film avec 1,78 eV, à partir de la longueur d'onde d'absorption maximale en onset. On peut supposer une influence des groupes organisants sur le potentiel d'oxydo-réduction des métallo-polymères.

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)	Eg^{opt} (eV) ($\lambda_{absfilmonset}$)
P1	**-5,38**	**-3,76**	**1,62**	**1,68**
P5	**-5,37**	**-4,11**	**1,26**	**1,78**
P6	**-5,45**	**-3,88**	**1,56**	**1,79**

Tableau 28 : Données des niveaux HOMO et LUMO avec le gap Eg^{elec} calculé en voltamétrie cyclique.

Pour rappel, la diminution de l'écart **ΔE1** (écart entre la LUMO du matériau donneur et la LUMO du PCBM) impacte sur les performances et ainsi permet d'augmenter la valeur de la tension en circuit ouvert V_{oc}. Cette donnée est aussi proportionnelle avec la différence entre la LUMO du PCBM et la HOMO du donneur, **ΔE2.** Au vu des résultats obtenus ici, le composé **P5** est un candidat intéressant afin de mesurer les performances sur un dispositif photovoltaïque. De plus, l'apport des groupes mésogènes devrait permettre d'améliorer la mobilité des charges, comparé à **P1**.

5. Etude structurale des films minces par diffraction des rayons X (DRX)

Les films minces des métallo-polymères ont été préparés par spin-coating sur un support en verre. Le produit y est déposé en solution dans le toluène à chaud. Les films sont ensuite analysés par DRX avant et après traitement thermique. En effet, le chauffage du métallo-polymère jusqu'à un état fluide permet aux macromolécules de se réorganiser et ainsi d'améliorer leur organisation. Les photos présentées à la **Figure 166** ont été prises au microscope optique polarisant (POM) à différentes températures, lors du chauffage des films de **P5** et **P6** à 2°C/min jusqu'à une température maximale de 150°C, suivi d'un refroidissement à 2°C/min. Ces dernières permettent d'observer l'aspect à l'état fondu. Ce changement d'état est beaucoup plus visible ici que pour les composés **P1**, **P3** et **P4** (Chapitre 2). La déformation de l'aspect du film est progressive jusqu'à la quasi-disparition de la texture de départ.

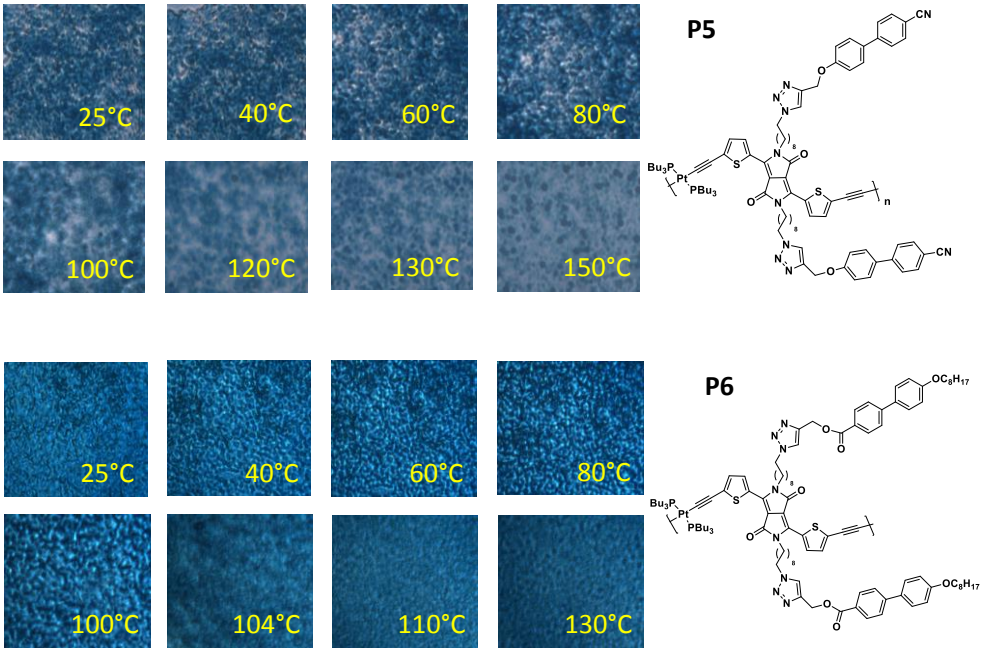


Figure 166: Photos prises au POM lors du traitement thermique de P5 et P6.

La **Figure 167** illustre les résultats obtenus pour les métallo-polymères **P5** et **P6** avant et après chauffage à 150°C pendant 30 min. Avant le traitement thermique, le diagramme DRX de **P5** et **P6** présente un pic de très faible intensité à 21,6 °. Après le traitement thermique, l'intensité du pic augmente de manière significative avec l'apparition d'un deuxième pic plus faible à 24°. Ces observations sont en accord avec le fait que le chauffage du film jusqu'à un état fondu permet d'avoir une plus grande mobilité des chaînes et ainsi d'améliorer leur organisation. Ceci se traduit par une augmentation de l'intensité des pics de diffraction.

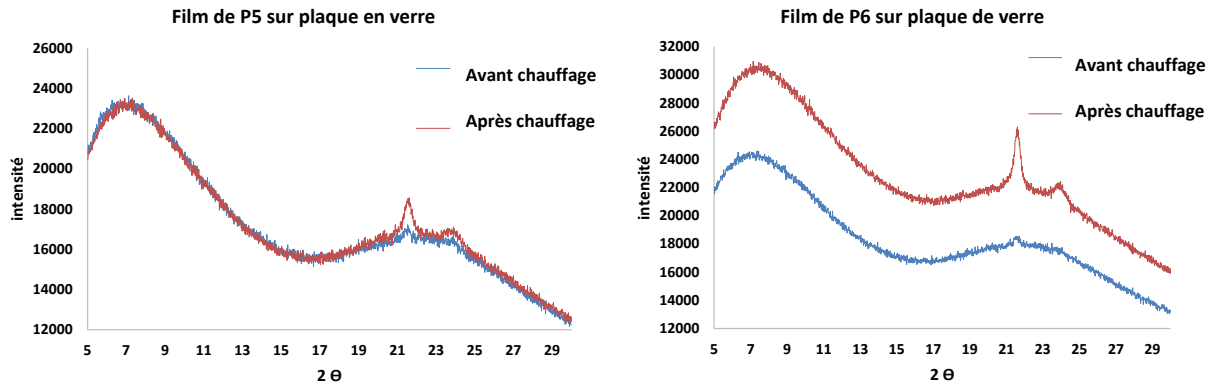


Figure 167: Comparaison des diagrammes DRX avant et après chauffage de P5 et P6.

D'après la loi de Bragg, le pic le plus intense à 21,6° en 2Θ correspond à une distance de 4,11 Å. En comparant avec les études de la littérature, cette distance est similaire à celle que l'on retrouve dans les empilements de molécules conjuguées avec la formation d'interactions π. Celles-ci sont présentes entre les unités planes du DPP avec une distance de 3-4 Å[150,151]. Ce résultat peut aussi correspondre aux interactions π entre les aromatiques des groupes mésogènes. Dans ce cas, l'empilement entre les groupes mésogènes entraîne l'organisation des chaînes entre elles, ce qui est l'objectif de ce projet.

L'amélioration de l'organisation de **P5** et **P6** après traitement thermique a été mise en évidence par la comparaison des spectres d'absorption UV-visible des films avant et après chauffage. La **Figure 168** superpose les spectres d'absorption en solution dans le dichlorométhane et sur films et permet de montrer un déplacement bathochrome des longueurs d'onde d'absorption avant et après chauffage.

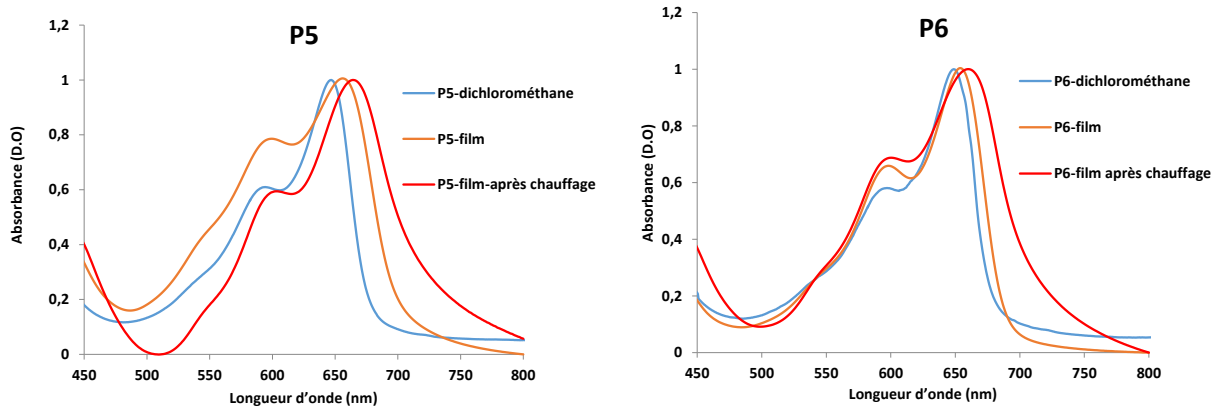


Figure 168: Comparaison des spectres d'absorption en solution et sur film avant et après chauffage de P5 et P6.

Les données des longueurs d'onde maximales (λ_{absmax}) et onset ($\lambda_{absonset}$) sont rassemblées dans le **Tableau 29**. Entre le film avant et après chauffage, un déplacement de 10 nm est observé pour **P5** et de 4 nm pour **P6** pour les λ_{absmax}**.** Le déplacement bathochrome le plus important est lorsque l'on compare les $\lambda_{absonset}$, avec une différence de 30 nm entre le film et celui après recuit pour **P5** et de 25 nm pour **P6**, permettant de couvrir une gamme plus importante du domaine du visible.

On peut expliquer ces observations par une augmentation de l'agrégation des chaînes après le traitement thermique.

	$\lambda_{abs\ max}$ (nm)			$\lambda_{abs\ onset}$ (nm)		
composé	CH_2Cl_2	film	Film après chauffage	CH_2Cl_2	film	Film après chauffage
P5	644	655	665	680	695	725
P6	647	657	661	685	690	715

Tableau 29 : Données d'absorption pour P5 et P6 sur film avant et après chauffage.

La **figure 169a** propose la superposition des diagrammes DRX de **P5, P6** et **P1** et la **figure 169b** reprend la représentation schématique de ces distances, tirée d'un exemple de la littérature[150]. Ils obtiennent un pic à 23,74° correspondant à la distance de 3,75 Å et un pic à 4,4° pour une distance de 19,9 Å.

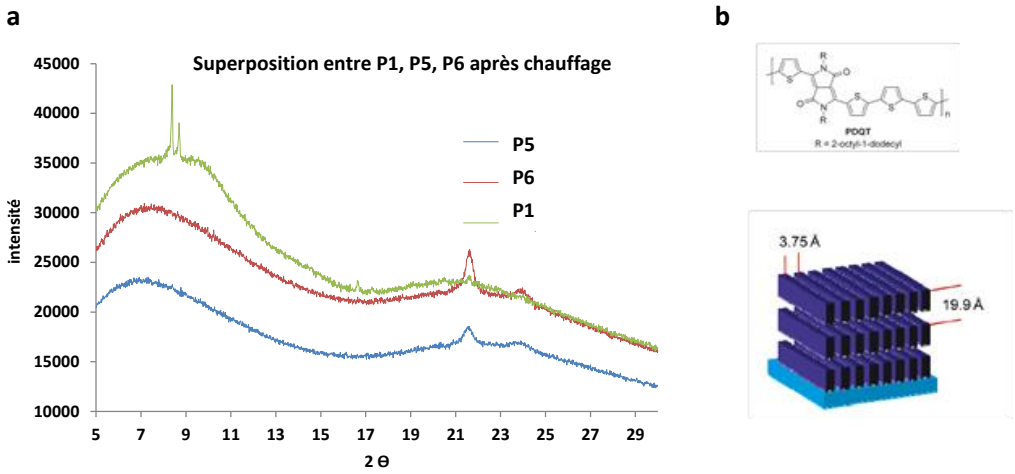


Figure 169: a. Superposition des diagrammes DRX de P1, P5 et P6 et b. représentation théorique de l'arrangement à l'état solide[150].

La première observation est l'influence des groupes mésogènes sur la valeur du pic de diffraction, modifiant ainsi les interactions faibles présentent à l'état solide. Pour **P1**, le résultat obtenu était deux pics de diffraction à 8,38° et 8,69° associée à une distance de 10 Å. Il était supposé que celle-ci corresponde à la distance entre deux plans moléculaires séparés par une zone où se trouvent les chaînes alcanes.

Pour **P5** et **P6**, l'introduction des groupes mésogènes semble supprimer cet ordre à longue distance au profit d'une structuration à plus courte distance, favorisée par des interactions π entre les unités aromatiques. L'intensité du pic pour **P6** est plus intense que pour **P5** pouvant suggérer une organisation à l'état solide plus ordonnée en utilisant le groupe mésogène **B**. Les **Figure 170a et b** proposent deux représentations de l'organisation à l'état solide pour **P5** et **P6.**

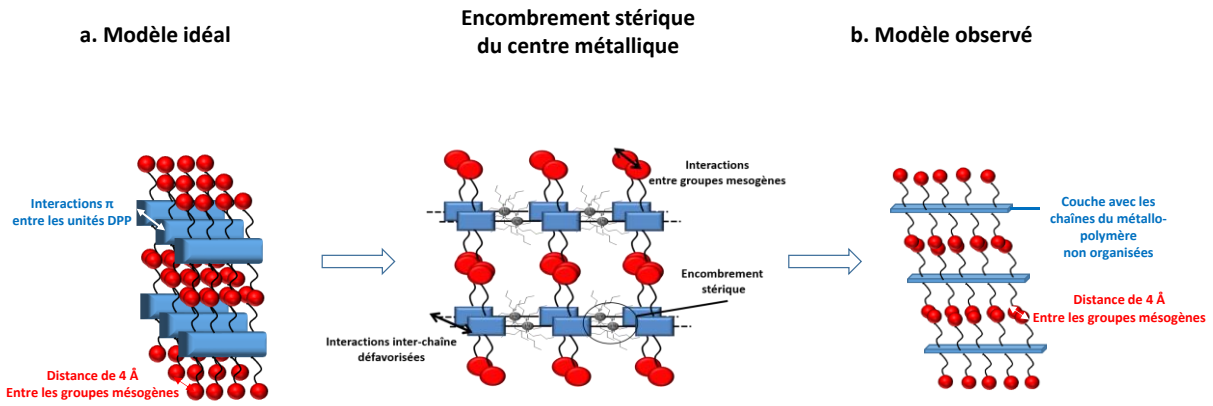


Figure 170: a. Représentation théorique de l'organisation à l'état solide avec les deux types d'interactions π et b. représentation uniquement de l'interaction π selon les résultats obtenus.

Le modèle **170a** est un schéma de l'organisation idéale avec la présence des interactions π à la fois entre les aromatiques des groupes mésogènes (en rouge) et entre les unités DPP (en bleu). Ce modèle est le plus favorable afin de favoriser les propriétés électroniques comme la mobilité électrique. Toutefois, l'encombrement stérique des phosphines portées par les atomes de platine pourrait empêcher le rapprochement des métallo-polymères et ainsi empêcher l'interaction π inter-chaîne. Dans ce cas, seul resterait l'empilement entre les groupes mésogènes. En effet, placés à l'extrémité de la chaîne latérale, ces derniers sont moins impactés par cet encombrement stérique, la longueur des chaînes alcanes leur apportent une plus grande flexibilité.

Néanmoins, comme représenté à la **Figure 170b**, l'empilement des groupes mésogènes permet de rapprocher les chaînes de métallo-polymères entre elles.

Il est difficile cependant de faire la différence entre la présence d'interactions π entre les groupes mésogènes ou entre les unités DPP. Des analyses complémentaires approfondis en diffraction à deux dimensions (DRXIR) seront par la suite effectuées afin de connaître l'orientation de l'empilement π par rapport au support.

IV. Groupements diacides aminés pour les polymères conjugués

Cette dernière partie a pour but d'explorer une autre manière d'organiser les métallo-polymères en développant des ligands portant un groupe de type diacide aminé. L'objectif est de pouvoir auto-organiser les chaînes des métallo-polymères en utilisant les liaisons hydrogènes comme interactions faibles. La **Figure 171** rappelle les différentes stratégies d'organisation adoptées selon le type d'interaction et selon le lien chimique utilisé pour accrocher le groupe organisant. Ici, nous nous intéressons à la partie de droite en rouge, avec l'introduction d'un groupement diacide aminé par chimie click ou par couplage peptidique.

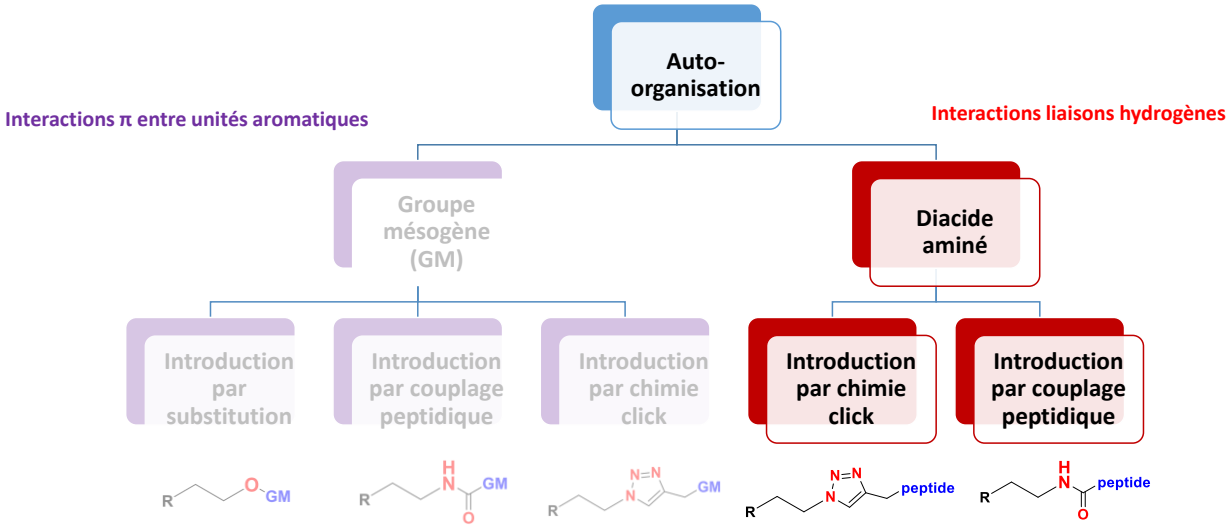


Figure 171: Stratégie pour la synthèse des ligands fonctionnalisés par un diacide aminé.

Ainsi, le synthon **SB**, pour la formation d'un lien triazole et le synthon **SD** pour la formation d'un lien amide (**Figure 172**) seront utilisés pour la synthèse afin d'y accrocher le diacide aminé (diAA). Ces travaux sont consacrés à la synthèse de nouveaux ligands portant un groupe diacide aminé, dans le but d'obtenir des métallo-polymères auto-organisés par liaisons hydrogènes.

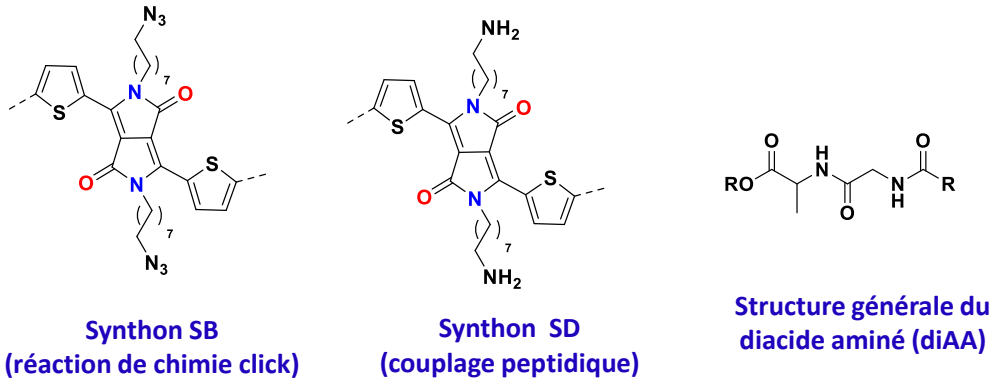


Figure 172: Synthons SB et SD utilisés et structure générale du diacide aminé.

1. Auto-assemblage des macromolécules par liaisons hydrogènes

La formation de liaisons hydrogènes entre les macromolécules a pour but d'améliorer la mobilité et le transport des charges. Une même équipe a réalisé les travaux présentés à la **Figure 173**. Deux composés du type oligothiophène ont été synthétisés en insérant, par chimie click, un ou deux segments peptidiques de chaque côté[175, 176]. L'auto-assemblage entre ces segments permet d'observer la formation de fibres, caractérisées en microscopie (TEM, AFM). Ils observent la formation d'un arrangement β-sheet de deux types, parallèle ou antiparallèle (**173a**), entre les segments peptidiques (Modèles illustrés à la **Figure 173**), au détriment d'interactions π entre les unités thiophènes. La formation de liaisons hydrogènes dans ce cas serait plus favorable et plus stable que les interactions faibles entre les thiophènes.

[175] A. K. Shaytan, E-K. Schillinger, P. G. Khalatur, E. Mena-Osteritz, J. Hentschel, H. G. Bomer, P. Bauerle, A. R. Khokhlov, *ACS. Nano*, **2011**, *5*, 6894.
[176] E-K. Schillinger, E. Mena-Osteritz, J. Hentschel, H. G. Borner, P. Bauerle, *Adv. Mater*, **2009**, *21*, 1562.

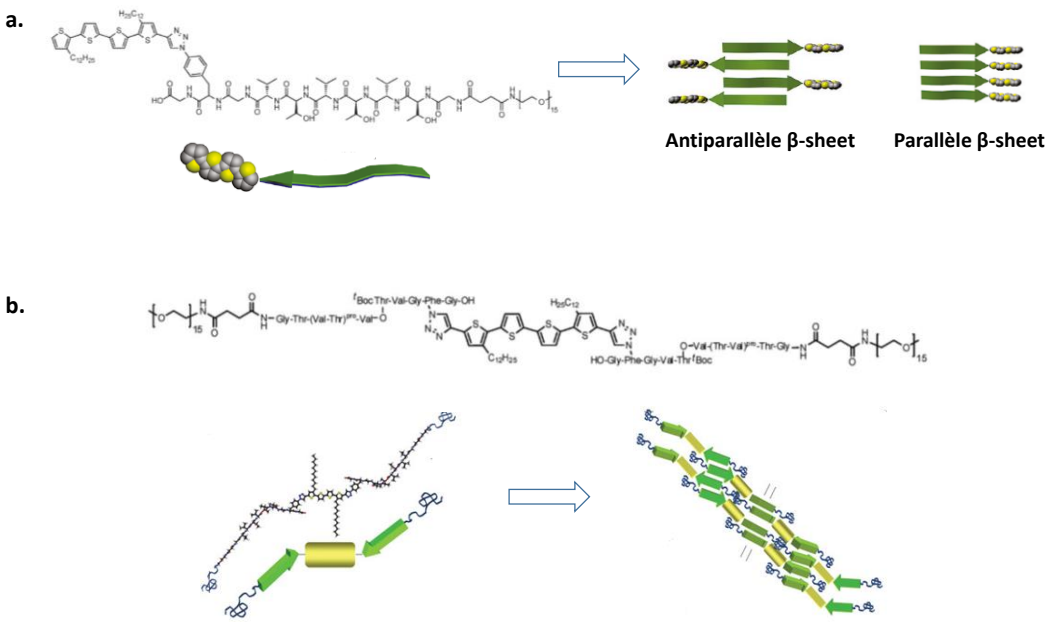


Figure 173: Exemple et organisation de molécules aromatiques portant des fragments peptidique[175,176].

La **Figure 174** propose la formation de trois polymères conjugués alternés donneur/accepteur portant une fonction pendante capable de former des liaisons hydrogènes. Les exemples **a** et **b** réalisent la synthèse de co-polymères basés sur le DPP comme accepteur et sur des groupes de type polythiophène comme donneurs. Une fonction amide (**174a**)[174] ou urée (**174b**)[100] est introduite à l'extension des chaînes alcanes latérales du DPP. Cet exemple a été abordé au chapitre 1, afin de montrer l'apport de ces fonctions dans les performances photovoltaïques. En effet, un meilleur rendement de conversion avait été obtenu pour le polymère portant les fonctions urées, comparé à celui portant uniquement des chaînes alkyles.

Pour le composé **174a** ils observent une modification des interactions faibles présentes en solution et sur film en variant la proportion de monomère x, portant la fonction amide. La création de liaisons hydrogènes (voir modèle proposé ci-dessous) interromprait les interactions π entre les macromolécules. Cependant, un rapprochement des chaînes alkyles entre elles est supposé avec l'augmentation de la proportion du monomère x et donc des fonctions amide.

Le dernier exemple (**174c**) propose la synthèse d'un polymère conjugué basé sur le motif EDOT. Ce dernier est facilement fonctionnalisable en accrochant le fragment peptidique par lien éther[177]. Un réseau fibreux est obtenu par la formation d'un gel, proposant un assemblage de type feuillet β antiparallèle (voir modèle **Figure 174c**).

[177] T. J. Blatz,M. M. Fry, E. I. James, T. J. Albin, Z. Pollard, T. Kowalczyk, A. R. Murphy, *J. Mater. Chem. B,* **2017**, *5*, 4690.

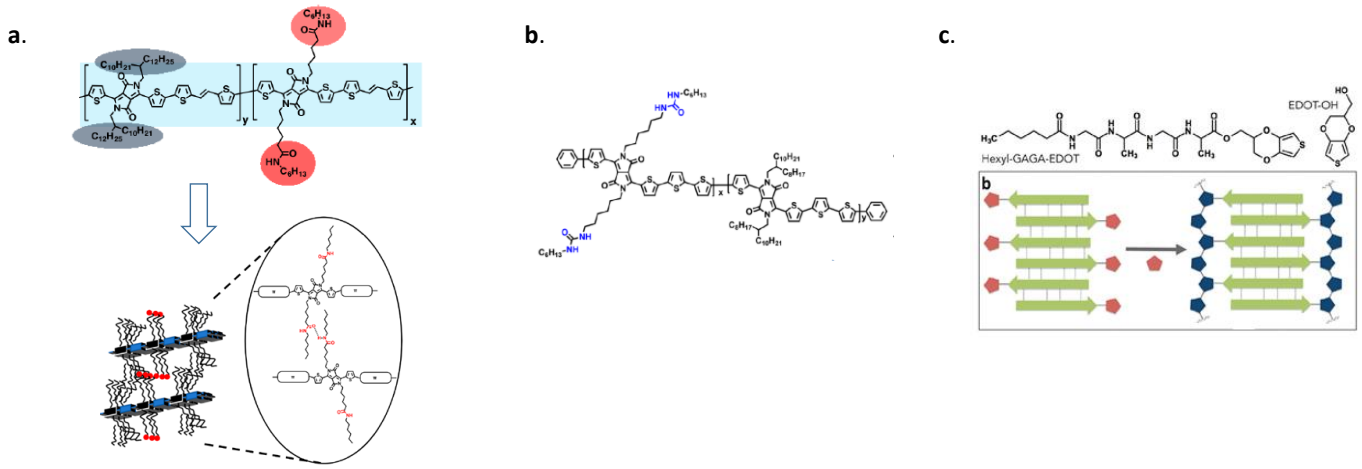


Figure 174: Polymères conjugués basés sur le DPP et portant une fonction de type amide pendante[174,100,177].

Le choix des liaisons hydrogènes pour organiser le matériau est prometteur afin d'améliorer la mobilité et le transport des charges. Les exemples cités montrent la possibilité d'utiliser des motifs simples à synthétiser et à incorporer tels que les fonctions amides ou urées.

2. Synthèse des ligands portant un groupe de type diacide aminé (diAA)

Le premier ligand réalisé est basé sur l'utilisation du diacide aminé (diAA-2) décrit au **Schéma 38**, composé de deux acides aminés l'alanine et la glycine. La synthèse des différents intermédiaires est inspirée de la littérature[178, 179].

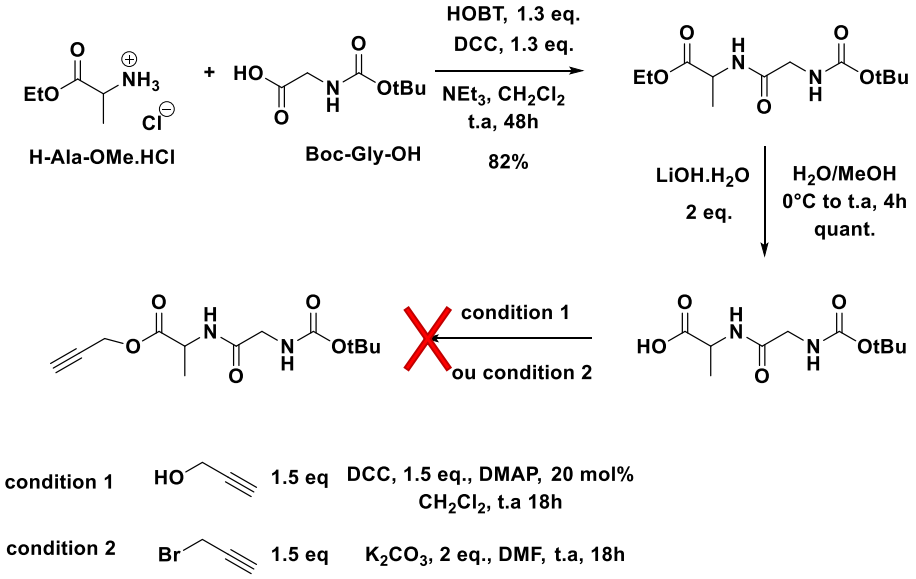


Schéma 38: Synthèse du diAA-2.

Le couplage peptidique entre les deux acides aminés permet d'obtenir le composé **diAA-1** avec un rendement de 82 %. Une réaction de saponification permet d'obtenir l'acide carboxylique correspondant **diAA-2**. Ce dernier est engagé dans la dernière étape afin d'y introduire la triple liaison sur la fonction acide carboxylique. Cet intermédiaire pourra être engagé par la suite dans une réaction de chimie click avec le synthon diazoture **SB**. Les conditions réactionnelles sont inspirées de celles utilisées pour la synthèse des groupes mésogènes A et B, en partant de l'alcool propargylique (condition 1) ou du bromure de propargyle (condition 2). Cependant aucun produit final n'a pu être isolé et caractérisé après purification par chromatographie sur gel de silice. Seule une partie du réactif de départ est récupérée.

Pour la suite, la synthèse du ligand **L10** a été réalisée en utilisant l'acide carboxylique **diAA-2** et l'intermédiaire diamine **33** (**Schéma 39**), en passant par un couplage peptidique pour former un lien amide.

[178] Y. Dai, X. Zhao, X. Su, G. Li, A. Zhang, *Macromol. Rapid Commun*, **2014**, *35*, 1326.
[179] S. P. Bew, G. D. Hiatt-Gipson, *J. Org. Chem*, **2010**, *75*, 3897.

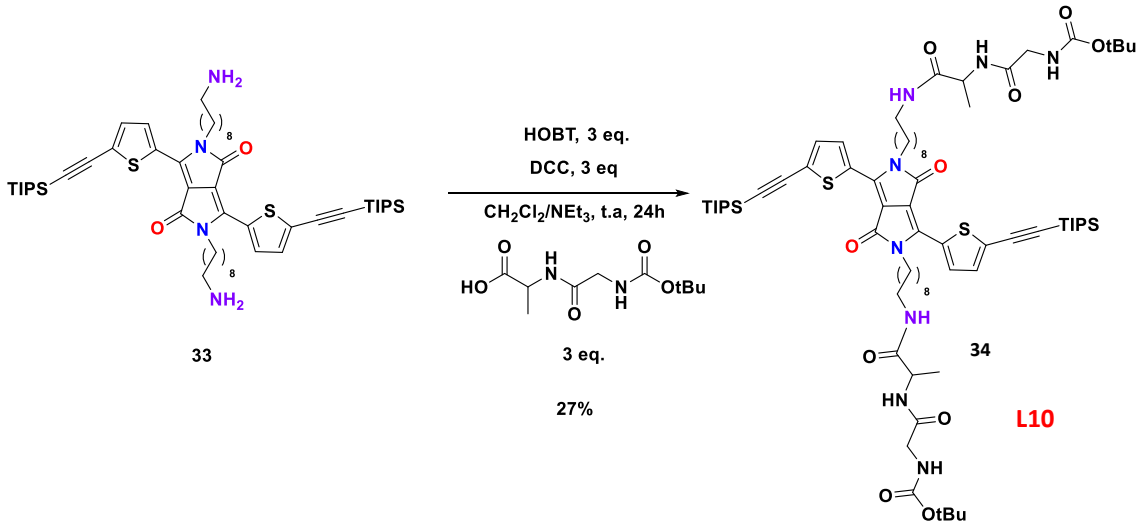


Schéma 39: Synthèse du ligand L10.

Cependant, la purification du ligand **L10** par chromatographie sur silice ou alumine s'est avérée difficile, réduisant la quantité de produit isolé. En effet, il est obtenu avec un faible rendement de 27 %. Néanmoins, ce dernier a pu être caractérisé et confirmé en spectroscopie RMN et masse. La faible quantité recueillie après chaque synthèse ne permet pas de préparer la quantité suffisante de métallo-polymère nécessaire à la réalisation des caractérisations physico-chimiques.

Afin d'éviter les difficultés de purification et le faible rendement, la structure du diacide aminé utilisée a été optimisée. Celle-ci consiste à greffer une chaîne aliphatique, à la place de la fonction BOC, afin d'augmenter la solubilité et diminuer la polarité de la molécule finale.

L'objectif et de pouvoir fonctionnaliser ce nouvel intermédiaire afin d'être engagé dans une réaction de chimie click avec le synthon SB. La synthèse du nouveau diacide aminé **diAA-3** est présentée au **Schéma 40**.

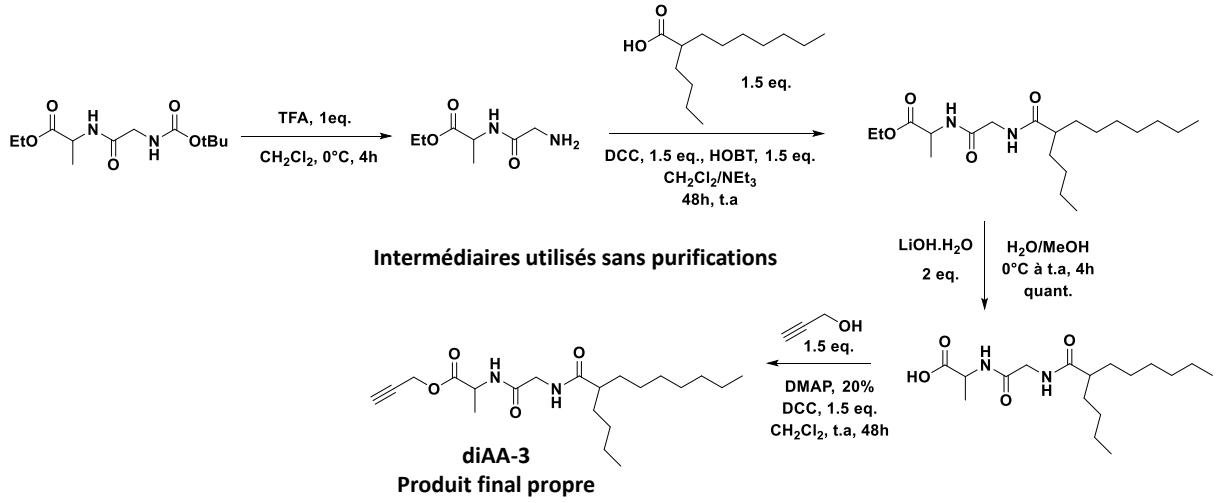


Schéma 40: Synthèse du diacide aminé diAA-3.

La première étape consiste à déprotéger la fonction BOC en utilisant l'acide trifluoroacétique (TFA) afin de générer l'amine primaire, suivit par un premier couplage peptidique avec l'acide 2-buthyloctanoique. Malgré la détection des signaux caractéristiques du produit final en RMN ^{1}H du milieu réactionnel brut, sa purification sur silice n'a pas permis de récupérer le produit final pur. Par la suite le brut est directement engagé dans la réaction de saponification avec l'hydroxyde de lithium. L'acide carboxylique obtenu est engagé dans la réaction avec l'alcool propargylique afin de former le **diAA-3** final. Ce n'est qu'à cette étape que le produit a pu être purifié, obtenant un rendement global de 25 % sur quatre étapes.
Il est supposé que lors de la première étape, les conditions d'hydrolyse utilisées pour la déprotection des fonctions BOC peuvent entraîner une saponification partielle de la fonction ester. Différents sous-produits dérivés d'acide carboxylique seraient alors formés, difficiles à séparer du composé final voulu. L'optimisation de cette synthèse n'a pas pu être réalisée, le produit final ayant été récupéré en quantité suffisante pour réaliser la suite des travaux.
Cependant, le développement de deux nouvelles voies de synthèse peuvent être proposé afin d'augmenter le rendement du produit final et d'améliorer l'isolation des composés intermédiaires. La première voie inspirée de la littérature[180] (**Schéma 41**) propose d'inverser l'ordre des étapes. L'introduction de la triple liaison se fera lors de la première étape à partir du composé **diAA-2**, suivi de la déprotection du groupement BOC pour finalement accrocher la chaîne aliphatique par couplage peptidique.

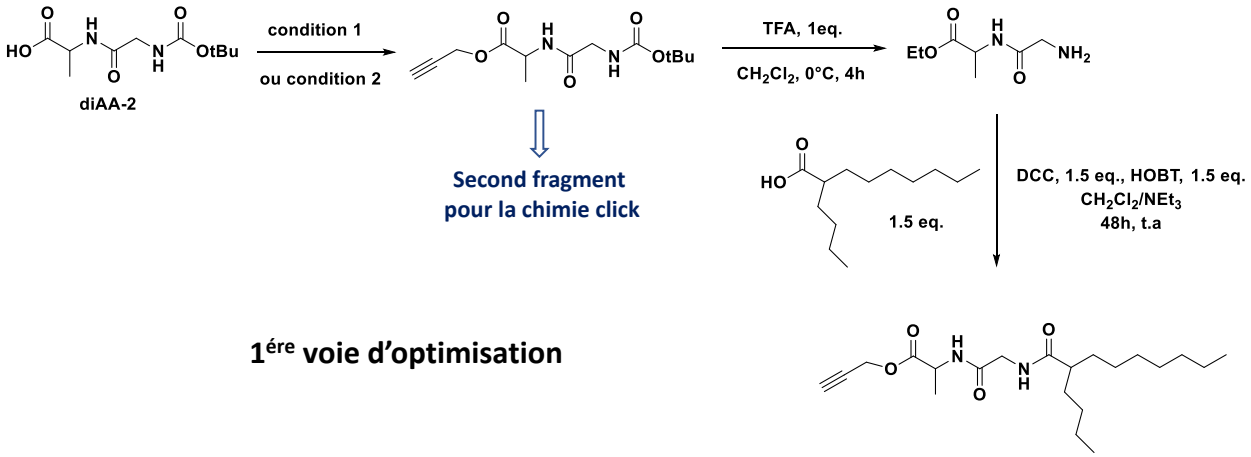


Schéma 41: Première voie d'optimisation.

La seconde voie propose d'inverser la position d'accroche de la triple liaison et de la chaîne aliphatique (**Schéma 42**). La fonction propargyle se trouvera accrochée à la fonction amine et la chaîne aliphatique se retrouvera sur la fonction acide carboxylique.
Dans ce cas, le réactif utilisé n'est plus l'acide 2-buthyloctanoique mais un analogue avec la fonction alcool. La première étape consiste à réaliser la réaction d'estérification entre le composé **diAA-2** et l'alcool correspondant. Ensuite, la fonction BOC est clivée en utilisant le TFA. La

[180] J. D. Castillo. Gomez, A. Hagenbach, U. Abram, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2016**, *2016*, 5427.

fonction amine obtenue réagit avec l'alcool propargylique (condition 1) ou le bromure de propargyle (condition 2) selon une réaction de substitution nucléophile pour donner le diacide aminé final. La triple liaison terminale sera engagée dans une réaction de chimie click avec le synthon B pour former un nouveau ligand.

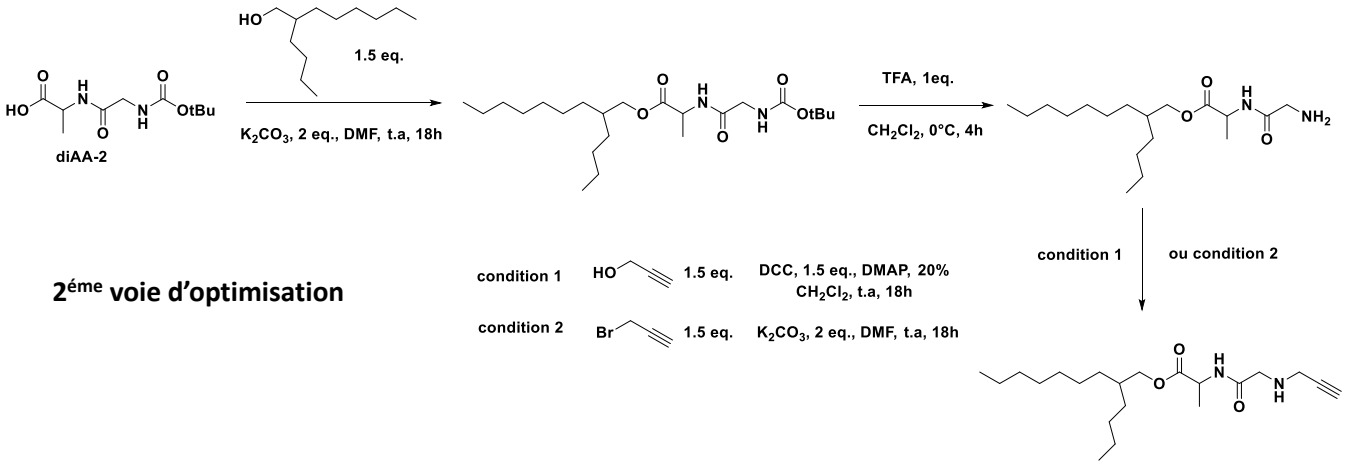


Schéma 42: Deuxième voie d'optimisation.

Un second ligand à été synthétisé (**Schéma 43**) par une réaction de chimie click entre l'intermédiaire diazoture **27** et le diacide aminé **diAA-3**, synthétisé au **Schéma 40**.

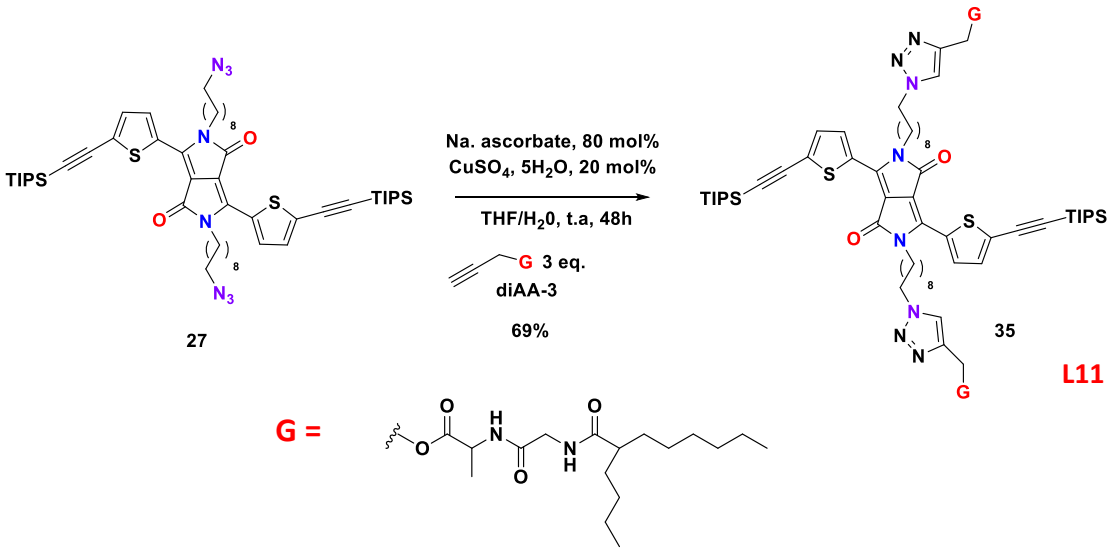


Schéma 43: Synthèse du ligand L11.

Le produit final **L11** a pu être isolé et caractérisé beaucoup plus facilement que le produit **L10**, grâce à l'affinité moins importante du produit final avec la silice, le rendement obtenu est de 69 %. Cependant aucun sous-produit issu de la mono-addition n'a pu être identifié. Un seul essai pour former le métallo-polymère **P11** issu du ligand **L11** a pu être réalisé, dans les conditions utilisées précédemment (**Schéma 44**).

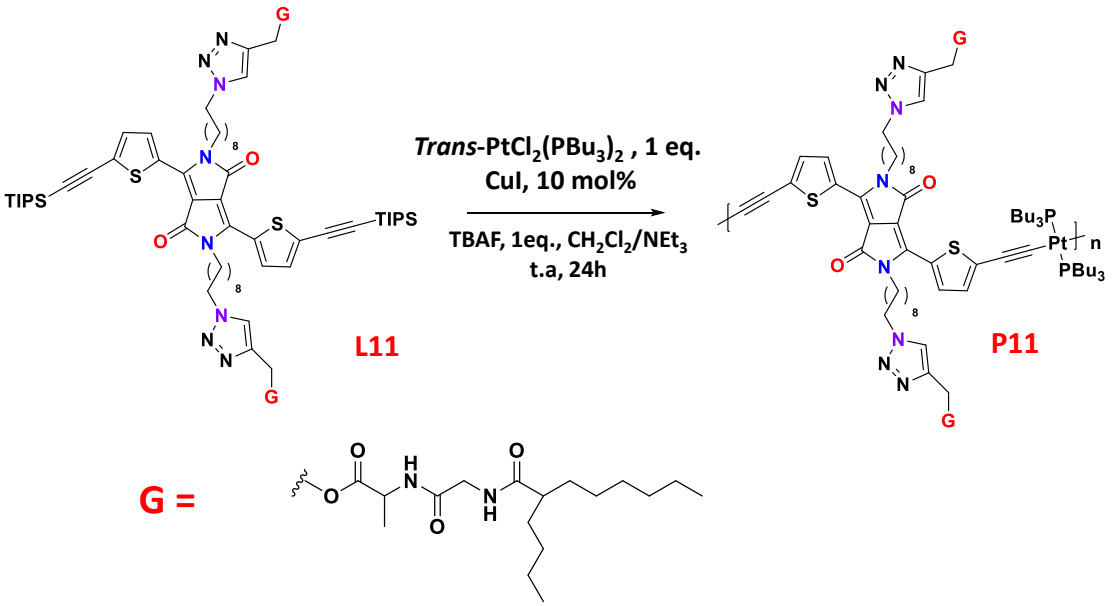


Schéma 44: Synthèse du métallo-polymère P11.

Ce dernier métallo-polymère a été plus compliqué à purifier et caractériser. Sa bonne solubilité dans les solvants organiques ainsi que les alcools a rendu impossible sa purification par précipitation. L'analyse RMN du proton montre une disparition quasi-totale des signaux aromatiques. Le spectre RMN du phosphore présente un signal large à 3,70 ppm. La présence des satellites correspondant au couplage phosphore-platine avec une constante de $^{1}J_{Pt\text{-}P}$ = 2646 Hz correspond à la formation du complexe de platine trans. Ceci encourage à penser que le métallo-polymère **P11** s'est formé (**Figure 175**). Cependant, des analyses complémentaires seraient nécessaires pour garantir le résultat.

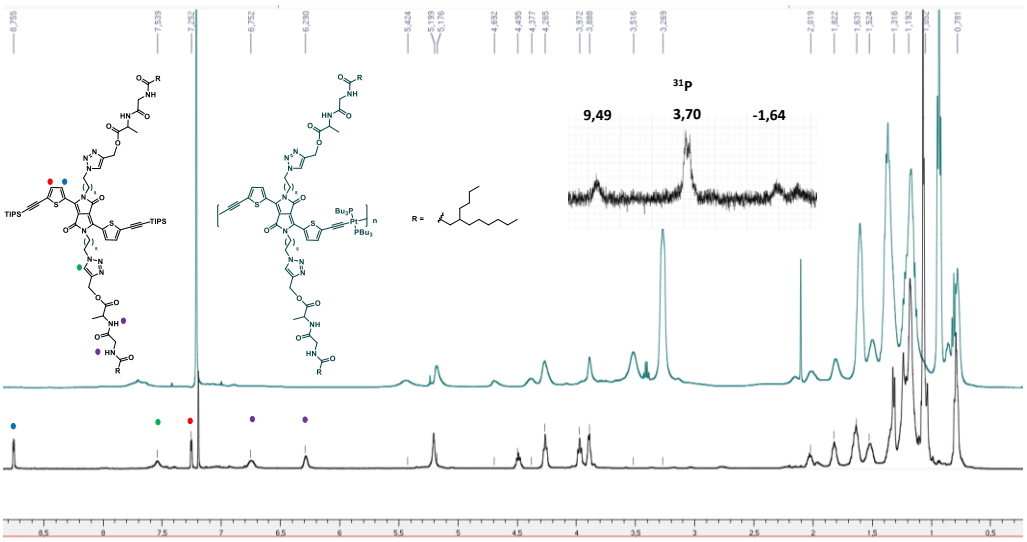


Figure 175: RMN du proton et du phosphore de L11 et P11.

V. Conclusion

L'ajout d'un groupe organisant au sein d'un matériau organique est un bon moyen de favoriser la mobilité et le transport des charges. Dans ce chapitre, cinq ligands et cinq métallo-polymères portant un groupe mésogène en bout des chaînes alcanes latérales du DPP ont été synthétisé et caractérisé. Trois composés, **P5**, **P6** et **P7** ont été obtenus par réaction de chimie click et deux composés **P8** et **P9** ont été obtenus par réaction de substitution nucléophile et par couplage peptidique respectivement (**Figure 176**).

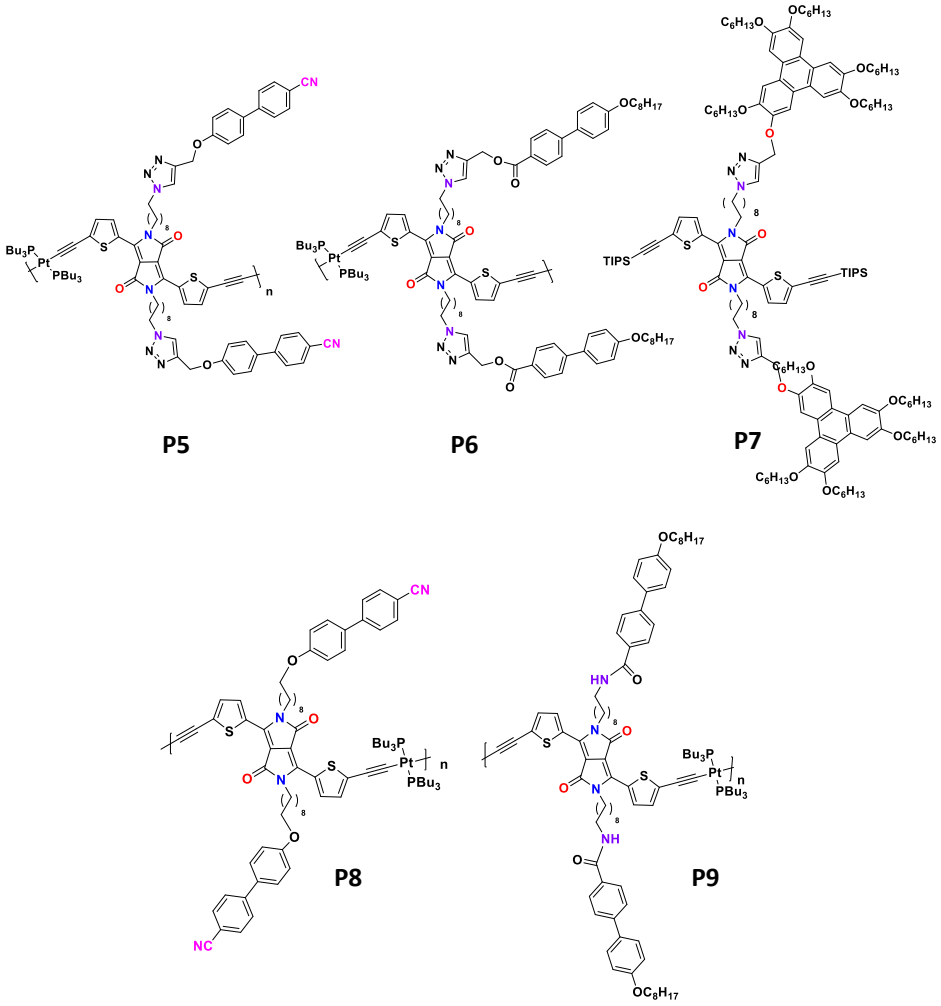


Figure 176 : Résumé des cibles portant un groupe mésogène.

Les propriétés optiques ainsi que le nombre moyen d'unité des métallo-polymères sont résumés dans le **Tableau 30**.

Composé	ε [10^4 mol.L^{-1} cm^{-1}] à λ_{absmax} des ligands	$\lambda_{abs\ onset\ film}$ (nm)	Eg^{opt} (eV) ($\lambda_{abs\ onset\ film}$)	Nombre d'unité
P5	**4,92**	**695**	**1,78**	**3-4**
P6	**3,73**	**690**	**1,79**	**4-5**
P7	**4,32**	**693**	**1,78**	**12-13**
P8	**2,23**	**695**	**1,78**	**3-4**
P9	**3,02**	**705**	**1,75**	**4-5**

Tableau 30 : Résumé des caractéristiques physico-chimiques de P5 à P9.

Les composés possèdent des longueurs d'onde d'absorption onset sur film entre 690 et 705 nm, permettant d'obtenir des gaps situés entre 1,75 et 1,78 eV. Les valeurs des coefficients d'extinction molaire, mesurées à $\lambda_{abs\ max}$ sur les ligands sont élevés. Un matériau idéal pour le domaine du photovoltaïque doit entre autres posséder une large et forte absorption dans le domaine du visible. En effet, 54,3 % de l'énergie solaire est distribuée entre 380 et 800 nm. Les composés synthétisés ici permettent de couvrir une gamme allant de 300 à 700 nm, permettant ainsi d'absorber une grande partie du spectre solaire.
Les analyses en chromatographie d'exclusion stérique ont permis d'évaluer le nombre moyen d'unités de répétition. Le composé **P7** possède un nombre d'unités élevé, suivi par le composé **P5**. Ce dernier possède néanmoins la distribution de masse la plus inégale.

Les analyses en diffraction des rayons X réalisées sur **P5** et **P6** permettent d'obtenir un pic de diffraction vers 20°, équivalant à une distance de 4 Å. Celle-ci correspond à la présence d'interactions π entre les unités aromatiques. Il sera intéressant par la suite de réaliser les mesures sur le métallo-polymère **P7**. En effet, ce dernier possède de bons résultats à la fois en spectroscopie UV-visible et en chromatographie SEC. La confirmation de la présence d'un pic de diffraction ferait de **P7** un candidat idéal afin de tester les performances photovoltaïques.

Dans la dernière partie de ce chapitre, la synthèse de deux ligands portant un groupe de type diacide aminé a été réalisée. **L10** porte un diacide aminé terminé par une fonction BOC, ce dernier est inséré par couplage peptidique. **L11**, porte un diacide aminé terminé par une chaîne alkyle ramifiée et inséré sur le DPP par réaction de chimie click (**Figure 177**). L'introduction de ces groupements a pour but d'organiser les macromolécules en utilisant les liaisons hydrogènes. Cependant, la synthèse des intermédiaires diacides aminés utilisés lors de ces travaux a été difficile et demande une amélioration de la synthèse.

La synthèse et la purification de **L11** a permis d'apporter un meilleur rendement de 69 %, au lieu de 27 % pour **L10**. De ce fait, **L11** est choisi pour former le métallo-polymère **P11**. Un premier test a pu être réalisé et permet d'observer, en RMN du phosphore, le déplacement chimique ainsi que la présence du couplage platine-phosphore, correspondant à la formation du complexe de

platine trans. Ceci nous encourage à resynthétiser **P11** afin de poursuivre les caractérisations physico-chimiques. Par la suite, celui-ci pourra être comparé aux composés portant un groupe mésogène.

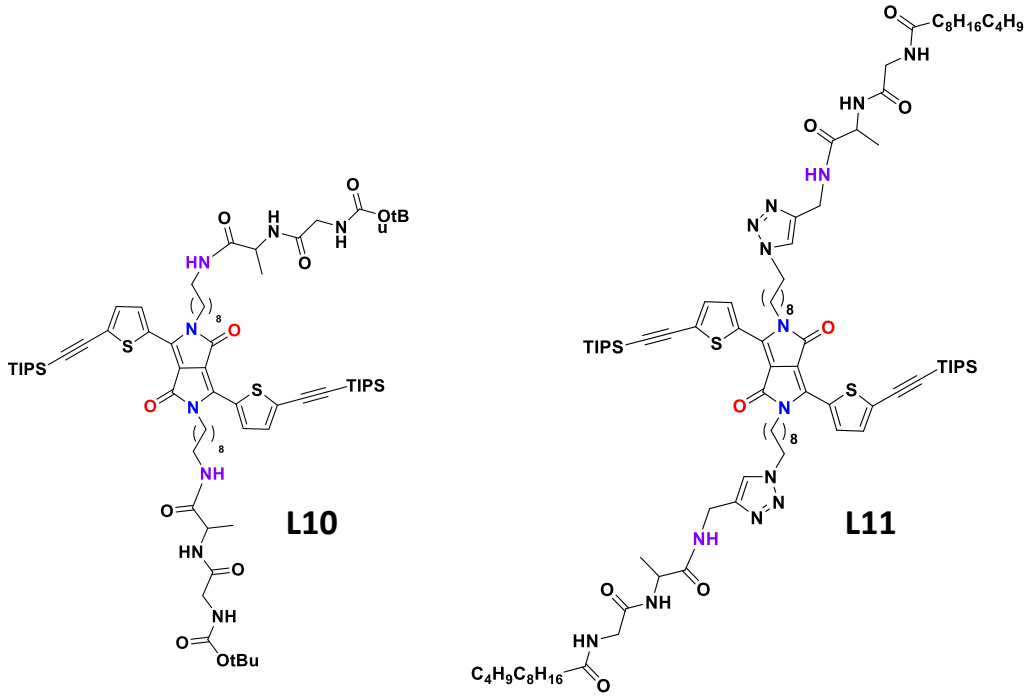


Figure 177 : Structure des ligands L10 et L11.

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, deux grandes familles de métallo-polymères ont été synthétisées en modifiant les deux paramètres les plus importants : la variation des niveaux HOMO et LUMO, avec la diminution de la valeur du gap électronique et leur organisation à l'état solide, avec des stratégies d'auto-assemblage, permettant d'améliorer leurs propriétés optiques et optoélectroniques. Ces familles sont basées sur l'utilisation du DPP comme bloc central. A partir de la conception de ces cibles, la synthèse de métallo-polymères de platine a été réalisée. En effet, l'insertion d'un centre métallique au sein de la chaîne conjuguée va permettre d'apporter des propriétés physico-chimiques supplémentaires par rapport aux polymères conjugués (**Figure 178**).

La première famille a pour objectif dans un premier temps, d'augmenter la longueur de conjugaison de **L1** par l'ajout d'un groupe donneur (thiophène) avec **L2**. Dans un deuxième temps, la diminution de la valeur du gap électronique en insérant deux complexes à transfert de charge sur la structure du ligand avec **L3** et **L4**. La synthèse des métallo-polymères **P1**, **P2**, **P3** et **P4** a permis d'obtenir des composés absorbant sur une plus large gamme du domaine du visible, avec d'importantes valeurs de coefficient d'extinction molaire et avec une diminution progressive de la valeur du gap de **P1** à **P4**.

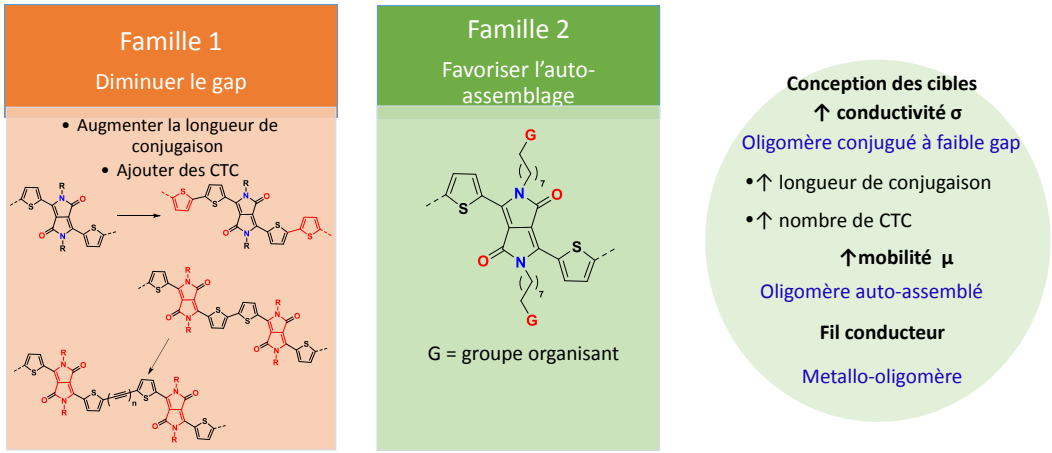


Figure 178 : Résumé des deux grandes familles de composés développées durant ces travaux de thèse.

La deuxième famille quant à elle, a pour objectif de synthétiser des cibles capables de s'auto-organiser à l'état solide. A cet effet, la stratégie consiste à insérer un groupe organisant de types mésogène ou diacide aminé sur les chaînes alcanes latérales du DPP. Ici, cinq ligands **Ln** et métallo-polymères **Pn** ont été réalisés et caractérisés en utilisant des groupes mésogènes de types biphényle ou triphénylène. L'organisation se fait par la création d'interactions π. Enfin, deux ligands **L10** et **L11**, portant des groupes de type diacide aminé ont été synthétisés. Ici, l'organisation se fait par la formation de liaisons hydrogènes. Par la suite, la synthèse des métallo-polymères **P10** et **P11** pourra être réalisée. Les propriétés physico-chimiques de ces deux nouveaux composés pourront être comparées aux composés portant des groupes mésogènes. La **Figure 179** résume les cibles réalisées dans les chapitres 2 et 3.

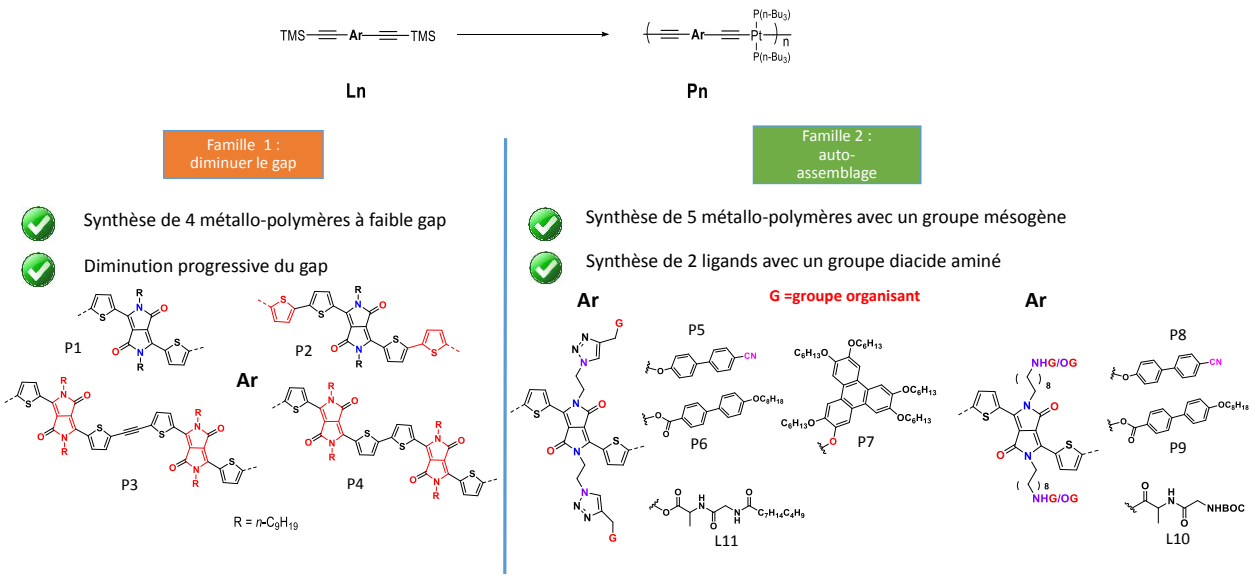


Figure 179 : Résumé des cibles synthétisées dans ce manuscrit.

Pour la famille 2, plusieurs fonctions chimiques ont été utilisées afin d'accrocher le groupe organisant, par la formation d'un lien triazole (**P5**, **P6**, **P7** et **L11**), d'un lien éther (**P8**) et d'un lien amide (**P9** et **L10**).

Par la suite, plusieurs de ces composés pourront être testés afin d'évaluer leurs performances photovoltaïques, associés au PCBM comme composé accepteur. Les analyses physico-chimiques réalisées permettent de sélectionner **P1**, comme composé de référence. En effet, ce dernier bien que connu dans la littérature n'a pas encore été testé pour l'élaboration d'un dispositif BHJ. Le composé **P4**, bien que difficile à synthétiser, possède néanmoins de très bonnes propriétés optiques, ainsi qu'une valeur de gap électronique de 1,44 eV et des niveaux énergétiques d'HOMO (-5.36eV) /LUMO (-3.96eV) favorables pour un transfert de charge avec le PCBM (E_{LUMO} =-4.30eV). Ainsi, **P4** pourra, après purification sur chromatographie d'exclusion stérique semi-préparative, être associé au PCBM dans un dispositif cellule solaire pour en évaluer les performances.

Pour la deuxième famille, les analyses en diffraction des rayons X permettent de mettre en avant la formation d'un empilement moléculaire construit par des interactions π. Le métallo-polymère **P5**, après purification, est un candidat intéressant. La mesure des performances photovoltaïques dans les mêmes conditions que **P1** permettra de connaitre l'influence des groupes organisants sur l'efficacité en BHJ.

Finalement, ces travaux de thèse ont permis d'avancer vers de nouvelles structures originales. Les composés **P3** et **P4** sont les premiers métallo-polymères utilisant des ligands de type dimère basé sur le DPP. Ainsi que les composés **P5** à **P9** sont les premiers métallo-polymères connus portant des groupes mésogènes afin d'utiliser le principe d'auto-assemblage. Il est encore difficile d'obtenir ces cibles en grande quantité (supérieur à un gramme) avec un bon rendement global

puisque ces dernières demandent de passer par des synthèses multiétapes allant de 6 à 10 étapes. Cependant, une fois les performances mesurées à petite échelle, un effort d'optimisation et d'amélioration de la synthèse sur les composés présentant les meilleurs résultats permettra des développements à plus large échelle.

La synthèse de ces métallo-polymères conjugués permet de varier facilement les propriétés physico-chimiques attendues, avec un très large choix de combinaisons possibles. Les méthodologies de synthèse ainsi que les synthons développés au cours de ce projet nous donnent la possibilité de créer une large gamme de nouvelles structures chimiques à faible gap. En perspective à ces travaux, plusieurs améliorations sur la structure des ligands peuvent être envisagées afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques et organisationnelles.

En perspective, plusieurs modifications sur la structure des ligands peuvent être envisagées afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques et organisationnelles. Dans un premier temps, la synthèse des cibles dissymétriques (portants deux groupes mésogènes différents) pourra être réalisée grâce à l'utilisation des composés **28a**, **29a** et **30a** portant un seul groupe mésogène.
En effet, des travaux récents portent sur l'étude et l'assemblage entre des molécules discotiques par des interactions de type transfert de charge. Pour cela, ils utilisent un composé aromatique riche en électrons et un deuxième pauvre en électrons. Dans l'exemple présenté à la **Figure 180**[181], le mélange entre le donneur tryphénylène H6TP avec l'accepteur pérylène tétracarboxylique diimide (PDI) permet d'obtenir un empilement de type colonnaire hexagonale, alternant une couche du composé H6TP et une couche de PDI.

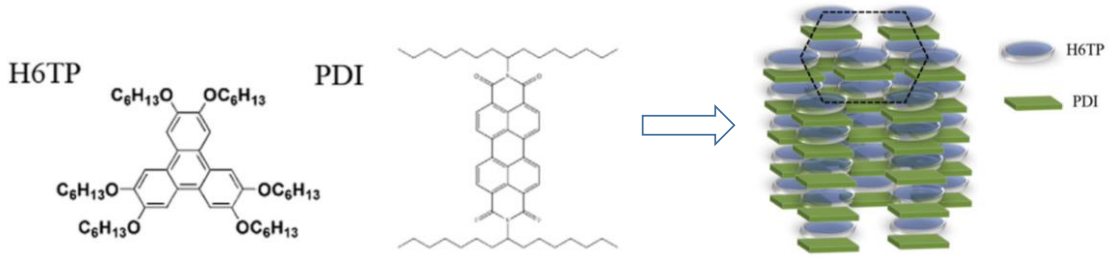


Figure 180: Assemblage entre l'H6TP et le PDI par la création d'un complexe à transfert de charge (CTC)[181].

La présence d'interactions à transfert de charge peut être détectée en utilisant plusieurs techniques d'analyse. L'étude en spectroscopie d'absorption et d'émission UV-visible permet d'observer un changement de couleur, par la création du CTC, ainsi qu'une modification des niveaux vibroniques sur la bande d'absorption du CTC. En RMN du proton, un déplacement des protons situés en alpha de l'atome d'azote appartenant au PDI est observé. Complété avec des études en DRX et GIXRD pour déterminer l'organisation à l'état solide (modèle **Figure 180)**, les

[181] Y. Li, M-G. Li,Y-J. Su, J-G. Liu, Y-C. Han, S-J. Zheng, *Journal of Molecular Liquids*, **2016**, *224*, 721.

auteurs suggèrent que l'interaction transfert de charge est la force motrice pour stabiliser cet arrangement moléculaire.
Utilisant le même concept, d'autres travaux ont pu étudier ces interactions donneur/accepteur pour assembler des macromolécules entre elles. Ceux présentés à la **Figure 181** accrochent les deux composés donneur et accepteur ensemble, séparés par un espaceur de type azobenzène. Pour ce faire, ils utilisent le pentaalkynylbenzène (**a**)[182] ou le triphénylène (**b**)[183] comme donneur avec la nitrofluorénone comme accepteur. Cette structure permet d'obtenir une superposition des macromolécules en alternant un groupement donneur et accepteur grâce à la création d'interaction de transfert de charge.

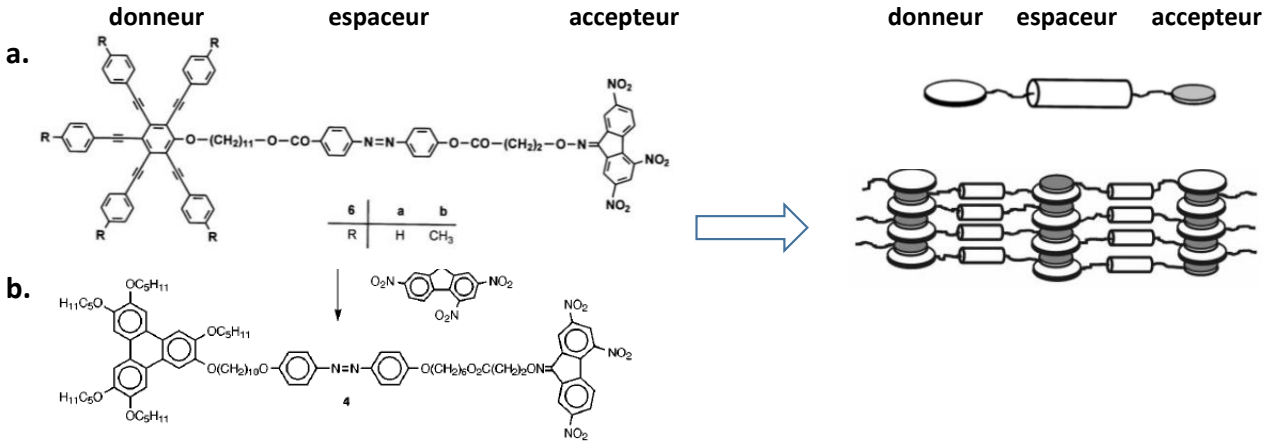


Figure 181: Utilisation du pentaalkylbenzène (a) ou du triphénylène (b) comme donneur et du nitrofluorénone comme accepteur[182,183].

L'introduction d'une molécule de types PDI ou nitrofluorènone par chimie click sur le composé **30a** peut être envisagée par exemple. En perspective, les propriétés des cibles dissymétriques pourront alors être comparées aux analogues symétriques. Cette nouvelle stratégie présente l'avantage d'améliorer les interactions supramoléculaires. La **Figure 182** propose deux structures possibles basées sur le triphénylène comme donneur et le PDI ou la nitrofluorénone comme accepteur.

[182] D. Janietz, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **2003**, *396*, 251.
[183] S. Mahlstedt, D. Janietz, A. Stracke, J. H. Wendorff, *Chem. Commun.*, **2000**, 15.

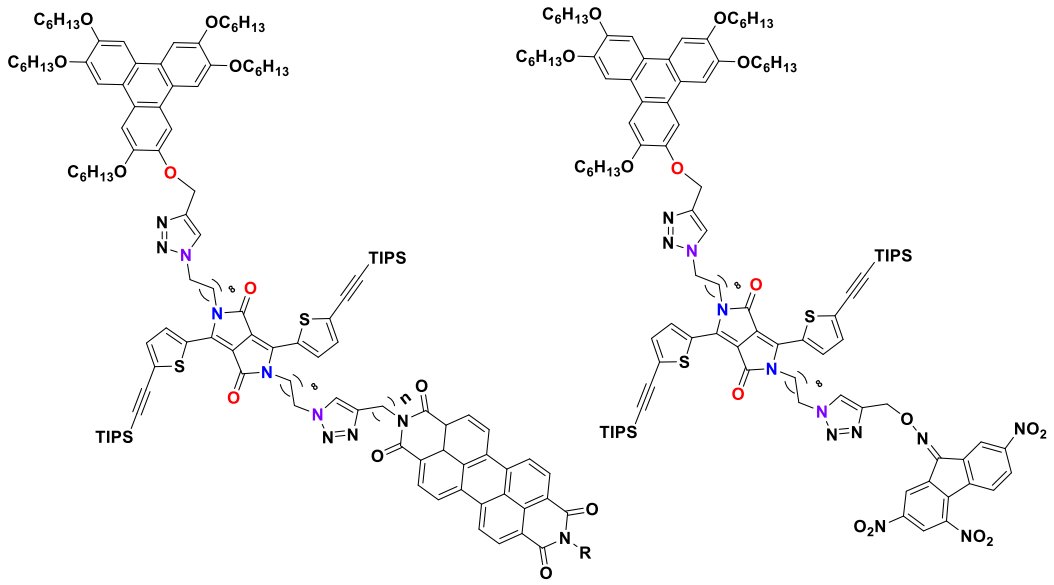


Figure 182: Structure proposée pour la synthèse de deux ligands dissymétriques.

Dans un deuxième temps, il sera intéressant d'associer les propriétés obtenues des composés **P3**, **P4** avec les **Pn** portant un groupe organisant. La synthèse de nouvelles cibles utilisant un ligand de type DPP dimère, avec l'introduction de groupes mésogènes pourra être réalisée. La **Figure 183** montre un exemple de structure pour ces nouveaux ligands en incorporant le groupe mésogène B, par chimie click, sur le ligand **L4**. Le nouveau métallo-polymère formé devrait bénéficier des bonnes propriétés d'absorption ainsi que du faible gap obtenu pour **P4**, associés aux propriétés d'organisation du groupe mésogène B (notamment avec le composé **P6**).

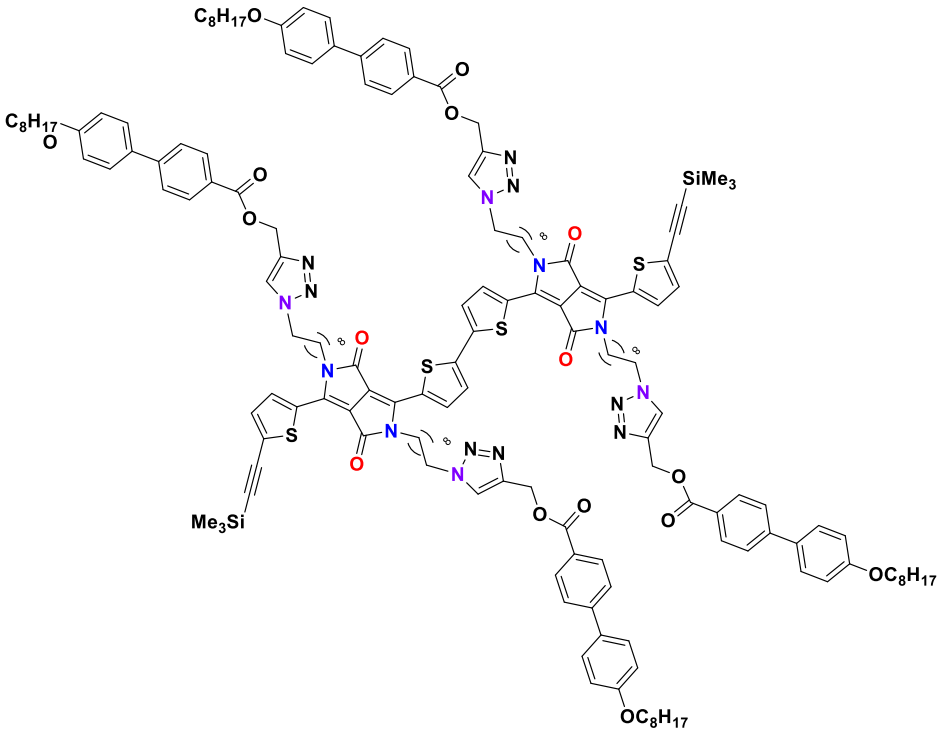


Figure 183 : Nouveau ligand formé à partir de L4 et L5.

Les avancées obtenues au cours de ce projet ont permis de valider la pertinence des stratégies choisies, afin d'améliorer les performances des matériaux utilisés dans la réalisation des cellules photovoltaïques organiques. La combinaison de l'utilisation de multiples complexes à transfert de charge avec un effort porté au mode d'auto-organisation devrait permettre à l'avenir d'aller encore plus loin dans ce domaine, sans perdre de vue les nécessaités d'optimisation des voies de synthèse liées au besoin de production à large échelle de ces matériaux.

Partie expérimentale

Experimental part

Materials and reagents:

All sensitive reactions were carried out under argon atmosphere with the use of standard Schlenk techniques. The schlenk was purged and flamed three times alternating under vacuum and under a continuous argon fow. The flask was cooled to 20°C, before to add the reagents. Anhydrous Solvents (THF, CH_2Cl_2, Toluene) were dried in a solvent generator from "SPS400 Innovative Technologies", which use an activated alumina column to remouve water. DMF and NEt_3 were distilled under CaH_2. All the distilled solvents were degazed using argon bubbing for all coupling reaction and using the freeze-pump technique for metallo-polymers synthesis. All reagents were puchased from commercial sources and used without further purification. All reactions were monitored by thin layer chromatography (TLC) with Merck pre-coated plates. Flash column chromatographies were realized on silica gel 60 (40-63 µm) from Merck.
NMR spectra were recorded in deuterated solvents ($CDCl_3$ and CD_2Cl_2) as the lock and reference on a Bruker AV 400, 500 or 600 MHz FT-NMR Spectrometer. All chemical shifts are reported in δ parts per million (ppm) and coupling constants (*J*) are in Hertz (Hz).
The MALDI-tof measurements were made on a MALDI-TOF/MS (Ultraflex, Bruker Daltonique) in positive ion mode and in reflectron or linear modes. The ion-accelerating voltage was 20 kV. One µL of sample was deposited on the target and was covered with the matrix. Different matrices were tested: dithranol (10mg/mL in dichloromethane) for all intermediates and trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene] malononitrile DCTB (10 mg/mL in dichloromethane) for metallo-polymers.
High-resolution mass data were recorded on a high-resolution mass spectrometer in the EI or ESI mode.
Gel-permeation chromatography (GPC) was measured on a Shimadzu system equipped with polystyrene gel columns using tetrahydrofuran (THF) as the eluent at the flow rate of 1.0 mL. min^{-1}. Relative molecular weights ($g.mol^{-1}$) were determined by comparison with the calibrated standard polystyrenes.
Electrochemical measurements of the polymer thin films were carried out at 20 ° C in anhydrous CH_3CN containing 0.1 $Mol.L^{-1}$ of NH_4PF_6 as electrolyte in a classical three-electrode cell. All of the potentials are referenced to the ferrocene/ferricinium (Fc/Fc^+) couple used as an internal standard.
DRX analysis were made on a 2-circles PANalytical MPD Xpert 2 diffractometer, equipped with a goniometer theta-theta.
The infrared spectra were recorded with Spectrum Two of PerkinElmer using the attenuated total reflection technology (ATR). The UV-visible absorption spectra in solution were recorded on a Perkin Elmer spectrophotometer in a quartz cell (optical path of 1 cm) and for the measurements on the thin film, they were made on from the LCS laboratory.
Melting points were measured with a Kofler bench with a temperature gradient (range room temperature to 300°C).

Thermal gravimetric analysis (TGA) measurements were carried out on a Perkin Elmer TGA7 under 10 °C/min of nitrogen flow and the TGA temperature was quoted at 5% weight loss.

Abbreviations :

AcOEt : ethylacetate
TLC : thin layer chromatography
$CDCl_3$: deutered chloroform
Cd_2Cl_2 : deutered dichloromethane
DMF : *N*, *N*-dimethylformamide
PPh_3 : triphenylphosphine
CuI : copper iodine
$Pd(PPh_3)_2Cl_2$: Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride
$Pd(OAc)_2$: Palladium(II) acetate
TMSA : trimethylsilylacetylene
TIPSA : (Triisopropylsilyl)acetylene
NBS : N-bromosuccinimide
NIS : N-iodosuccinimide
s: singulet
d: doublet
t: triplet
m: multiplet
Hz: hertz
J: coupling constant

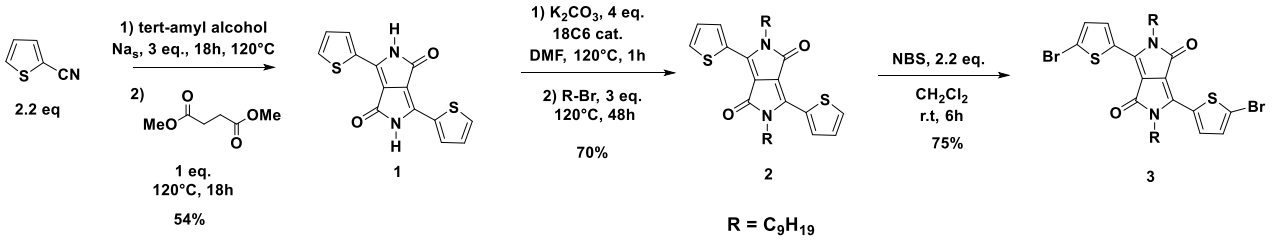
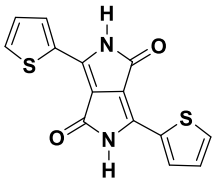


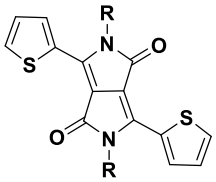
Schéma 45 : Synthesis of compounds 1, 2 and 3.

3,6-Bis(thiophen-2-yl)-2H,5H-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione. (1)



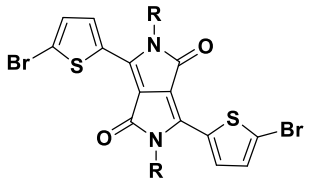
In a flame-dried 250 ml bicol, sodium metal (Na (0)) (2.44 g, 106.50 mmol, 3 eq.) was slowly added to the 2-methylbutan-2-ol (100 mL) at 120°C. The mixture was stirred at 120 °C until Na (0) was completely dissolved. Then the temperature was decreased to 90 °C and the 2-thiophenecarbonitrile (8.52 g, 78.1 mmol, 2.2 eq.) was added in one portion, affording a brown coloration of the reaction mixture. Afterwards, a solution of diethyl succinate (6.18 g, 35.5 mmol, 1 eq.) was added dropwise and the mixture was stirred at 120 °C overnight. The solution turned progressively in dark purple. After cooling to room temperature, the mixture was poured onto dilute HCl (1N, 100 ml) and was stirred vigourously for 1h at 0°C, resulting in the precipitation of a deep purple solid, collected by filtration under vacuum. The solid was washed several times with methanol. The crude product was dried under vacuum to give a purple powder (5.75 g, yield 54%) and used without further purification. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 11.24 (s, 1H), 8.23 (br, 1H), 7.96 (br, 1H), 7.30 (br, 1H). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 161.61, 136.14, 132.63, 131.25, 130.78, 128.69,108.54.

2,5-Dinonyl-3,6-bis(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (2)



In a 250 ml flame-dried schlenk, **1** (1.40 g, 4.66 mmol), anhydrous potassium carbonate (2.58 g, 18.66 mmol, 4 eq.) and 18-Crown-6 (cat., 5 mg) were added in freshly distilled DMF (70 mL). The mixture was stirred at 100 °C for 1 h under argon atmosphere. Then, 1-Bromononane (2.89 g, 13.98 mmol, 3 eq.) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 36 h, monitored in TLC (R_f = 0.6, using 100% $CHCl_3$ as eluent). When the reaction was complete, it was cooled to room temperature and 200 ml of CH_2Cl_2 was added. The mixture was washed with 4 x 100 ml of brine. The organic layer was dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The crude material was purified by chromatography using silica gel with $CHCl_3$ as eluent to afford **2** as a purple solid (1.80 g, yield 70%). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.86 (dd, 2H, J^1 = 4.0 Hz, J^2 = 1.0 Hz), 7.57 (dd, 2H, J^1 = 5.0 Hz, J^2 = 1.1 Hz), 7.21 (t, 2H, J = 4.5 Hz), 4.0 (t, 4H, J = 8.0 Hz), 1.74-1.68 (m, 4H), 1.41-1.36 (m, 4H), 1.34-1.29 (m, 4H), 1.27-1.23 (m, 19H), 0.84 (m, 6H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.59, 140.42, 135.50, 130.90, 130.02, 128.84, 107.91, 42.48, 32.10, 30.22, 29.96, 29.74, 29.49, 27.13, 22.92, 14.37. IR (cm^{-1}): v = 3069 (v, C-H aromatic), 2918 and 2848 (w, v (N-CH_2)), 1655, 1593 (w, v(C=O)). HRMS (ASAP+) *(m/z)*: calc. for $C_{32}H_{44}N_2O_2S_2$ (**2**) $[M+H]^+$ *(m/z)*= 553.28 ; measured $[M+H]^+$ m/z = 553.29. $T_{m.p}$ (°C) = 154.

3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-dinonyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (3)



NBS (521.36 mg, 2.93 mmol, 2.2 eq.) was added in portions to a solution of **2** (735.0 mg, 1.33 mmol) in dichloromethane (50mL) in a 100 mL flask, wrapped in aluminum foil to exclude light. The reaction was stirred at room temperature for 7h, monitored in TLC (R_f = 0.5 using CH_2Cl_2/pentane, 70/30 as eluent). When the reaction was complete, the mixture was concentrated and methanol (50 ml) was added. The solid formed was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure to yield the product as a dark purple solid. (708.22 mg, yield 75%). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 8.63 (d, 2H, *J* = 4.3 Hz), 7.23 (d, 2H, *J* = 4.3 Hz), 3.93 (t, 4H, *J* = 7.9 Hz), 1.69 (m, 4H), 1.41-1. 36 (m, 4H), 1.34-1.31 (m, 4H), 1.28-1.24 (m, 24H), 0.86 (m, 7H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.06, 139.00, 135.24, 131.62, 131.19, 119.05, 107.95, 31.81, 29.95, 29.40, 29.16, 26.80, 22.61, 14.01. IR (cm^{-1}): v = 3092 (v, C-H aromatic), 2916 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 1660 and 1558 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{32}H_{42}Br_2N_2O_2S_2$ (**3**) [M$^{\cdot+}$], *(m/z)* = 708.11; measured [M$^{\cdot+}$] *(m/z)* = 708.10 m/z = 708.10. $T_{m.p}$ (°C) = 175.

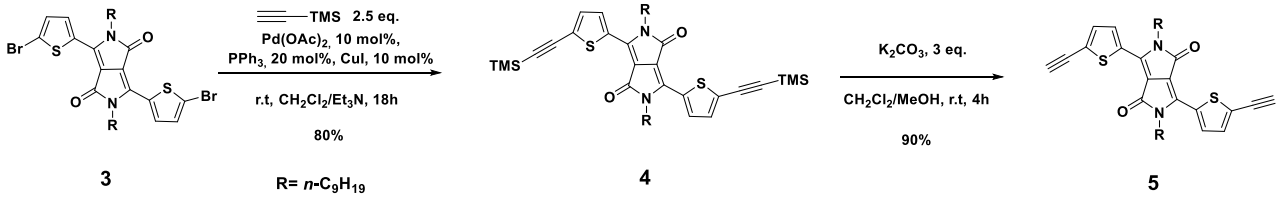
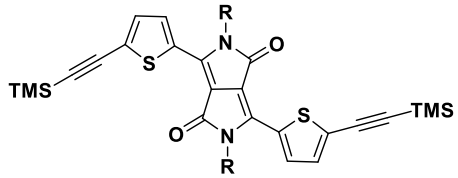


Schéma 46 : synsthesis of compounds 4 and 5.

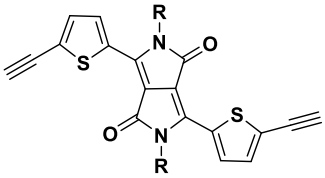
2,5-dinonyl-3,6-bis(5((trimethylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (4, L1)



3 (235.0 mg, 0.33 mmol) was dissolved in a freshly distilled solution mixture of CH_2Cl_2/Et_3N (15/15 mL). Then, copper iodide (6.3 mg, 33.0 µmol, 10 mol %), trimethylsilylacetylene (TMSA, 81.26 mg, 0.83 mmol, 2.5 eq.) and PPh_3 (17.31 mg, 66.0 µmol, 20 mol %) were added. The mixture was degazed with an argon stream for 30 min before adding $Pd(OAc)_2$ (7.43 mg, 33.0 µmol, 10 mol %). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight and was monitored in TLC (R_f = 0.6, using CH_2Cl_2/pentane 50/50 as eluent). When the reaction was complete, the reaction mixture was evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with pentane/CH_2Cl_2 (60/40) as eluent to provide **4** as a purple solid (196.41 mg, yield 80 %). ^{1}H NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.84 (d, 2H, *J* = 4.3 Hz), 7.29 (d, 2H, *J* = 4.4 Hz), 4.0 (t, 4H, *J* = 7.7 Hz), 1.69 (m, 4H), 1.40–1.23 (m, 28H), 0.85 (m, 6H), 0.26 (s, 18H, TMS); ^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.22, 139.46, 135.46, 134.04, 130.27, 128.57, 108.68, 104.26 (Ar), 96.60, 42.62, 32.12, 30.32, 29.73, 29.51, 27.13, 22.95, 14.30, 0.0034. IR (cm^{-1}): v = 2920 and 2853 (w, v (N-CH_2)), 2145 (w, v (C≡C)), 1657, 1556 (w, v(C=O)); MALDI-tof

(dithranol) calc. for $C_{42}H_{60}N_2O_2S_2Si_2$ (**4**) exact mass, *(m/z)* = 744.36; measured exact mass *(m/z)* = 745.36. $T_{m.p}$ (°C) = 179.

3,6-bis(5-ethynylthiophen-2-yl)-2,5-dinonyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (5)



4 (211.0 mg, 0.28 mmol) was dissolved in a solution mixture of CH_2Cl_2/MeOH (15/15 mL). Then K_2CO_3 (98.0 mg, 0.71 mmol, 2.5 eq.) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4h and monitored in TLC (R_f = 0.6, using CH_2Cl_2/pentane 80/20 as eluent). When the reaction was complete, the crude product was evaporated under reduced pressure and re-taken in MeOH (50 ml). the solid was filtered and washed with MeOH to afford **5** (151.45 mg, yield 90 %) as a purple solid. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.84 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.36 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 4.01 (t, 4H, *J* = 8.1 Hz), 3.58 (s, 2H), 1.71 (m, 4H), 1.39 (m, 4H), 1.36–1.24 (m, 25H), 0.87 (m, 6H); ^{13}C NMR (500 Mhz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.14, 139.26, 135.06, 134.13, 130.72, 127.17, 108.92, 85.41, 76.20, 42.36, 31.80, 29.99, 29.67, 29.16, 26.81, 22.61, 22.28, 14.01. IR (cm-1): v = 3297 (w, v (C≡C–H)), 2918 and 2848 (w, v (N-CH_2)), 1650 and 1553 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{36}H_{44}N_2O_2S_2$ (**5**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 601.28 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 601.29. $T_{m.p}$ (°C) = 150.

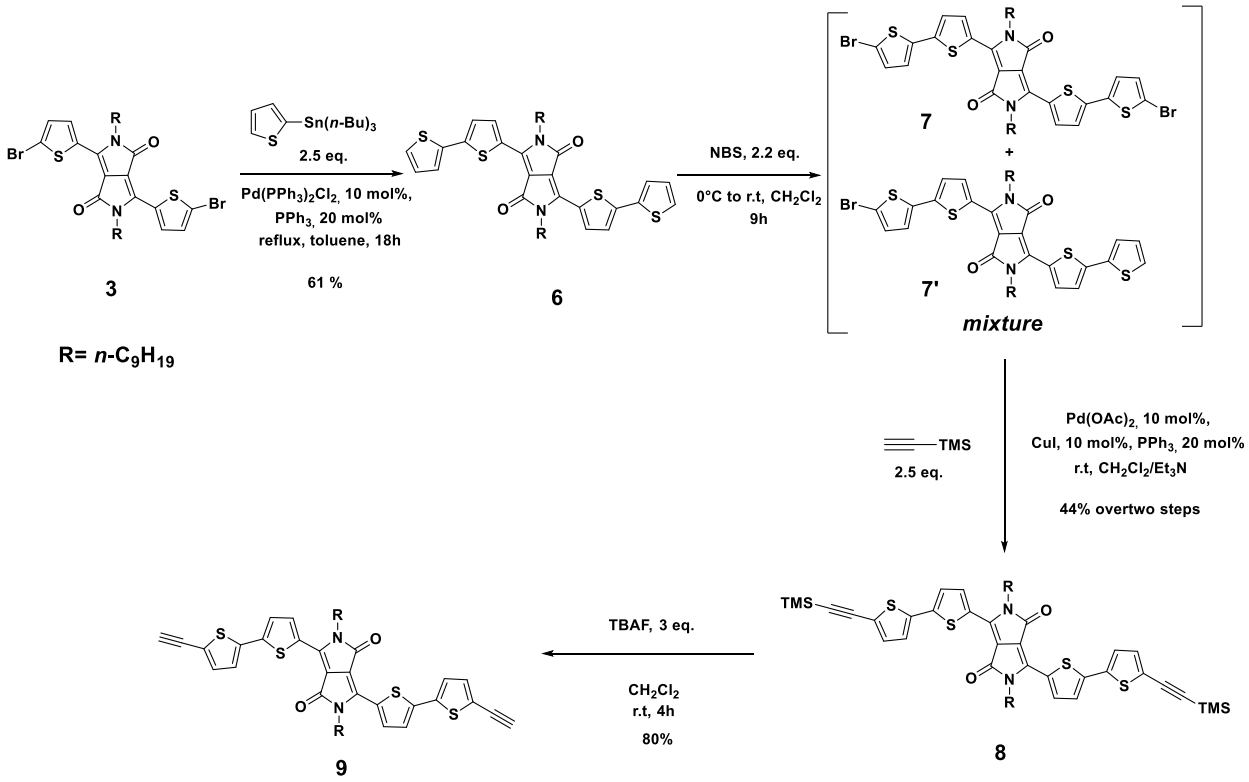
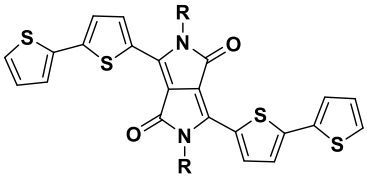


Schéma 47 : Synthesis of compounds 6, 7, 8 and 9.

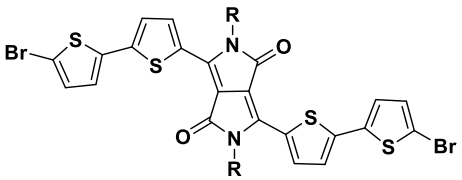
3,6-di([2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-dinonyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (6)

In flamed-dried schlenk a solution of **3** (170.4 mg, 0.24 mmol) and 2-(tributylstannyl)thiophene[184]



(227.63 mg, 0.61 mmol, 2.5 eq.) in 20 mL of anhydrous toluene was added and degazed with an argon stream for 15 min. Then $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (16.84 mg, 24.0 µmol, 10 mol %) and PPh_3 (12.58 mg, 48.0 µmol, 20 mol %) were added. The mixture was refluxed overnight under argon, monitored in TLC (R_f = 0.6, using 100% $CHCl_3$ as eluent). After cooling, the solvent was evaporated and the resulting solid was re-taken in-CH_2Cl_2/CH_3OH (30/30 ml), filtered and washed with methanol several times to give **6** (104.82 mg, 61% yield) as a dark purple solid. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):8.90 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.31 (m, 6 H), 7.06 (t, 2H, *J* = 4.2 Hz), 4.07 (t, 4 H, *J* = 7.7 Hz), 1.79-1.72 (m, 4 H), 1.44-1.39 (m, 4 H), 1.36-1.32 (m, 6H), 1.29-1.21 (m, 24H), 0.84 (t, 6H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 160.25, 141.81, 138.11, 135.48, 135.15, 127.25, 127.11, 125.29, 124.23, 123.96, 107.16, 41.27, 30.82, 29.00, 28.68, 28.47, 28.22, 25.87, 21.65, 13.08. IR (cm^{-1}): v = 3087 (v, C-H aromatic), 2921 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 1657 and 1556 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{40}H_{48}N_2O_2S_4$ (**6**) [$M^{\cdot+}$], *(m/z)* = 716.26; measured [$M^{\cdot+}$]$^+$ *(m/z)*= 716.26. $T_{m.p}$ (°C) = 233.

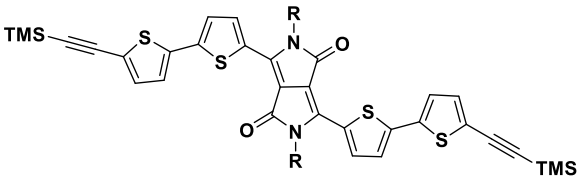
3,6-bis(5'-bromo-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-dinonyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione(7)



NBS (56.80 mg, 0.319 mmol, 2.2 eq.) was added in portion to a solution of **6** (104 mg, 0.14 mmol) in dichloromethane (20mL) in a 50 mL flask, wrapped in aluminum foil to exclude light. The reaction was stirred at room temperature for 9h. The mixture was concentrated and methanol was added. The solid was filtered and washed with methanol then dried under reduced pressure. The crude product (m = 195.40 mg) was obtained as a dark purple solid, which is a mixture of **7** and **7'**. Since the separation of those products was very difficult, the crude material was directly engaged in the next step. MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{40}H_{46}Br_2N_2O_2S_4$ (**7**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 872.08 and measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 874.10. Calc. for $C_{40}H_{47}BrN_2O_2S_4$ (**7'**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 794.17 and measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 796.19.

2,5-dinonyl-3,6-bis(5'-((trimethylsilyl)ethynyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (8, L2)

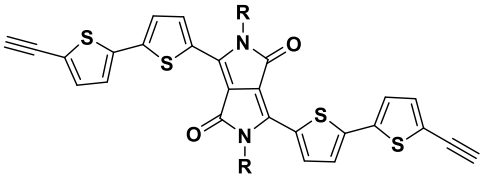
[184] M. M. M. Raposo et al ; *Tetrahedron*, **2004**, 60, 4071.



The crude material composed of **7** and **7'** (137.7mg) was dissolved in a freshly distilled solution mixture of CH_2Cl_2/Et_3N (15/15 mL). Then, copper iodide (3.0 mg, 16.0 µmol), TMSA (38.30 mg, 0.39 mmol) and PPh_3 (8.22 mg, 30.0 µmol) were added. The mixture was degazed with an argon stream for 30 min before adding $Pd(OAc)_2$ (3.52 mg, 16.0 µmol). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight, monitored in TLC (R_f = 0.4, using CH_2Cl_2/pentane 40/60 as eluent). The solution was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography on silica gel using pentane/CH_2Cl_2 (60/40) as eluent to provide **8** as a dark blue solid (40.75 mg, yield 44% over two steps). ^{1}H NMR (400 MHz,$CDCl_3$) δ (ppm): 8.84 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 7.25 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 7.13 (m, 4H), 3.97 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 1.73 (m, 4H), 1.40 (m, 4H), 1.34 (m, 4H), 1.28-1.32 (m, 18H), 0.84 (m, 6H), 0.24 (s, 18H).^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.39, 142.09, 139.17, 137.49, 136.78, 133.88, 128.80, 125.63, 125.00, 124.06, 108.65, 101.81, 97.17, 42.52, 32.06, 31.18, 30.24, 29.70, 29.46, 27.10, 22.90, 14.35, 1.25. IR (cm^{-1}): v = 2920 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 2140 (w, v (C≡C)), 1659 and 1556 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{50}H_{64}N_2O_3S_4$ (**8**) exact mass, *(m/z)* = 908.34; measured exact mass *(m/z)* = 908.29. $T_{m.p}$ (°C) = 258.

3, 6-bis(5'-ethynyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-2,5-dinonyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (9)

To a solution of **8** (450.0 mg, 0.49 mmol) in distilled CH_2Cl_2 was added dropwise TBAF (189.0 mg, 0.72 mmol, 3 eq.). The reaction mixture was stirred at room temperature under an argon atmosphere during 6 hours, monitored in TLC (R_f = 0.6, using CH_2Cl_2/pentane 70/30 as eluent).



After removal of the solvent, the crude product was re-taken in CH_2Cl_2 /MeOH (50/50 ml), filtered and washed with methanol to afford **9** (308.5 mg, 0.403 mmol, yield 80 %) as a purple solid. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.91 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.20 (m, 4H), 4.07 (t, 4H), 3.47 (s, 2H), 1.80 (m, 4H), 1.44–1.31 (m, 26H), 0.90–0.87 (t, 6H); ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.01, 140.15, 137.75, 135.36, 132.96, 127.22, 124.35, 123.39, 121.23, 117.88, 107.35, 92.27, 82.22,41.28, 30.83, 29.00, 28.69, 28.47, 28.22, 25.86, 21.66, 13;11. MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{44}H_{48}N_2O_2S_4$ (**9**) $[M+H]^+$ *(m/z)*= 764.26; measured $[M+H]^+$ *(m/z)*= 765.51. $T_{m.p}$ (°C) = 229.

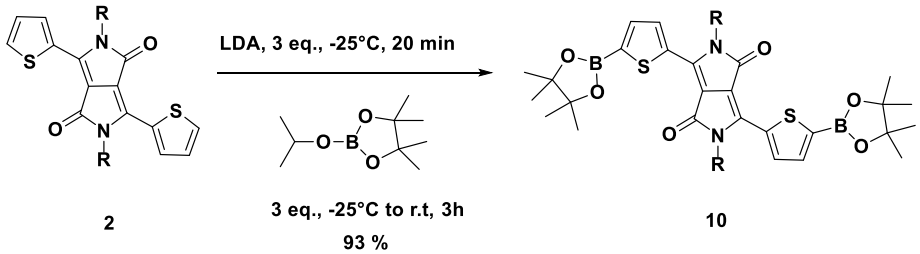


Schéma 48 : Synthesis of compound 10.

2,5-Bis(2-nonyl)-3,6-bis[5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxo borolan-2-yl)thiophene-2-yl]-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (10)

Diisopropylamine (72.85 mg, 0.72 mmol) was taken in a 10 mL dried schlenk flask with 1 mL of freshly distilled and degazed THF. Then *n*-Butyllithium, 2.5 mol.L^{-1} in *n*-hexane (0.275 mL, 0.68 mmol) was added slowly to this solution at 0 °C under an argon atmosphere. The solution was stirred at room temperature for 20 min and was added slowly at -25 °C to a 10 mL distilled and degazed THF solution of **2** (126.0 mg, 0.23 mmol) and stirred for 20 min. Then 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxoborolane (0.126 mg, 0.68 mmol, 3 eq.) was added. The reaction mixture was stirred at -25 °C for 30 min and for 3h at room temperature under argon stream. The solution was quenched with 20 mL of HCl solution (20 mol %). After extraction with dichloromethane (3 X 20 mL) the combined organic fractions were dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in a minimum of dichloromethane, and the solution was precipitated into 200 mL of cold acetone. The precipitate was filtered and washed with acetone to afford **10** (1.74g, yield 90%) as a pink solid. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.98 (d, 2H), 7.70 (d, 2H), 4.09(t, 4H), 1.70 (m, 4H), 1,34 (s, 24H), 1.30–1.20 (m, 24H), 0.83 (m, 6H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.60; 140.26; 138.15; 136.54; 135.79; 84.87; 83.40; 47.74; 42.40; 32.04; 30.19; 29.66; 27.05; 25.07; 24.99, 24.79; 22.86; 19.54; 14.33.^{11}B NMR (500 MHz, $CDCl_3$) : 22,34 ppm.

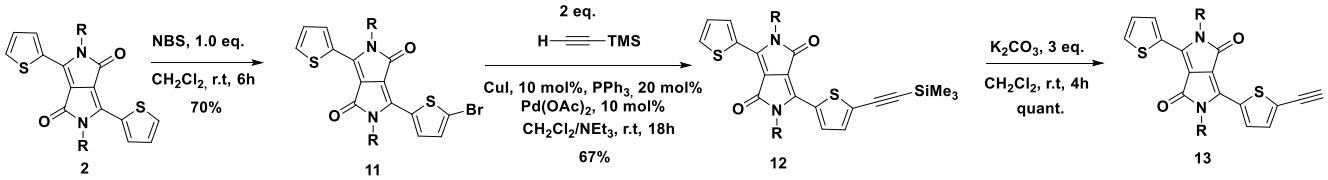
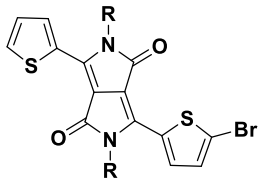


Schéma 49 : Synthesis of compounds 11, 12 and 13.

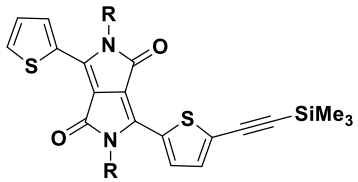
3-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-dinonyl-6-(thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (11)



In a 250 mL flask, NBS (281.20 mg, 1.58 mmol, 1.0 eq.) was added in one portion to a solution of **2** (871.0 mg, 1.58 mmol) in CH_2Cl_2 (150mL), wrapped in aluminum foil to exclude light. The reaction was stirred at room temperature for 6h30, monitored in TLC (R_f = 0.3, using CH_2Cl_2/pentane

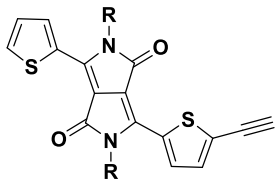
30/70 as eluent). The reaction mixture was evaporated and methanol (100 mL) was added. The precipitate was filtered and washed with methanol then dried under vacuum to provide **11** as a purple solid. (697.88 mg, yield 70 %). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.91 (d, 1H, *J* = 4.0 Hz), 8.64 (d, 1H, *J* = 4.2 Hz), 7.63 (d, 1H, *J* = 4.7 Hz), 7.26 (t, 1H, *J* = 4.5 Hz), 7.20 (d, 1H, *J* = 4.3 Hz), 4.03 (t, 2H, *J* = 7.8 Hz), 3.96 (t, 2H, *J* = 7.7 Hz), 1.74-1.65 (m, 4H), 1.41-1. 34 (m, 4H), 1.33-1.23 (m, 23H), 0.84 (m, 6H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.30, 161.14, 140.48, 138.47, 135.51, 135.08, 131.65, 131.57? 131.23, 130.96, 129.73, 128.69, 118.77, 107.97, 101.61, 42.29, 42.27, 31.85, 30.01, 29.96, 29.48, 29.45, 29.23, 26.88, 26.84, 22.67, 14.11. IR (cm^{-1}): v = 3091 (v, C-H aromatic), 2918 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 1658 and 1551 (w, v(C=O)). HRMS (ASAP+) Calc. for $C_{34}H_{47}{}^{79}BrN_2O_2S_2$ (**11**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 631.20; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 631.20. $T_{m.p}$ (°C) = 172.

2,5-dinonyl-3-(thiophen-2-yl)-6-(5-((trimethylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)-2,5 dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (12)



To a mixture of **10** (234 mg, 0.37 mmol) in freshly distilled CH_2Cl_2 (10 mL) and Et_3N (10 mL) was added copper iodide (7.04 mg, 40 µmol, 10 mol %), TMSA (103.0 µL, 0.74 mmol, 2 eq.) and PPh_3 (19.40 mg, 74.0 µmol, 20 mol %). The solution was degazed for 15 min under argon and $Pd(OAc)_2$ (8.30 mg, 37 µmol, 10 mol %) was then added. The mixture was stirred at room temperature overnight, monitored in TLC (R_f = 0.3, using CH_2Cl_2/pentane 40/60 as eluent). Then the reaction mixture was evaporated under reduced pressure. The crude material was purified by column chromatography on silica gel using CH_2Cl_2/pentane (30/70) as eluent to provide **12** as a purple solid (160.9 mg, 67 %). ^{1}H NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.93 (dd, 1H, J^1 = 4.0 Hz and J^2 = 1.1 Hz), 8.82 (d, 1H, *J* = 4.3 Hz), 7.62 (dd, 1H, J^1 = 5.0 Hz and J^2 = 1.0 Hz), 7.31 (d, 1H, *J* = 4.2 Hz), 7.26 (t, 1H, *J* = 4.5 Hz), 4.04 (m, 4H), 1.74-1.67 (m, 4H), 1.41–1.35 (m, 4H), 1.33-1.29 (m, 4H), 1.26-1.23 (m, 16H), 0.86 (t, 6H, *J* = 6.8 Hz), 0.27 (s, 9H); 13C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):: 161.47; 161.39; 140.54; 139.05; 135.80; 135.15; 133.90; 131.19; 130.65; 129.89; 128.89; 128.29; 108.79; 107.98; 104.26; 96.87; 42.50; 42.47; 32.05; 30.25; 30.15; 29.68; 29.66; 29.44; 27.08; 27.05; 22.87; 14.33; 0.06. IR (cm^{-1}): v = 2922 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 2140 (w, v (C≡C)), 1657 and 1556 (w, v(C=O)). HRMS (ASAP+) Calc. for $C_{37}H_{53}N_2O_2S_2Si$ (**12**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 649.32 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 649.33. $T_{m.p}$ (°C) = 125.

3-(5-ethynylthiophen-2-yl)-2,5-dinonyl-6-(thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (13)



To a solution of **12** (103.30 mg, 0.16 mmol) in a mixture solution of CH_2Cl_2/MeOH (10/10 mL), K_2CO_3 (66.33 mg, 0.48 mmol, 3 eq.) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 4h, monitored in TLC (R_f = 0.3, using CH_2Cl_2/pentane 30/70 as eluent). Then, the reaction mixture was evaporated under reduced pressure and re-taken in MeOH (50 ml). the solid was filtered and washed with MeOH to afford **13** (92.0 mg, 100 %) as a purple

solid. ^{1}H NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.94 (d, 1H, *J* = 4.4 Hz), 8.81 (d, 1H, *J* = 4.4 Hz), 7.64 (d, 1H, *J* = 4.9 Hz), 7.37 (d, 1H, *J* = 4.1 Hz), 7.27 (t, 1H, *J* = 4.4 Hz), 4.05-3.99 (m, 4H), 3.56 (s, 1H), 1.74-1.67 (m, 4H), 1.42–1.36 (m, 4H), 1.34-1.29 (m, 4H), 1.26-1.23 (m, 16H), 0.84 (t, 6H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 160.30, 160.12, 139.64, 137.59, 134.72, 133.73, 133.12, 130.13, 129.80, 128.63, 127.69, 125.65, 107.72, 106.67, 84.29, 75.00, 41.27, 30.83, 29.03, 28.92, 28.46, 28.21, 25.85, 21.65, 13.10. IR (cm^{-1}): v = 3282 (w, v (C≡C–H)), 2916 and 2849 (w, v (N-CH_2)), 1657 and 1558 (w, v(C=O)). HRMS (ASAP+) *(m/z)*: calc. for $C_{34}H_{45}N_2O_2S_2$ (**13**) $[M+H]^+$, m/z = 577.28 ; measured $[M+H]^+$ m/z = 577.29. $T_{m.p}$ (°C) = 148.

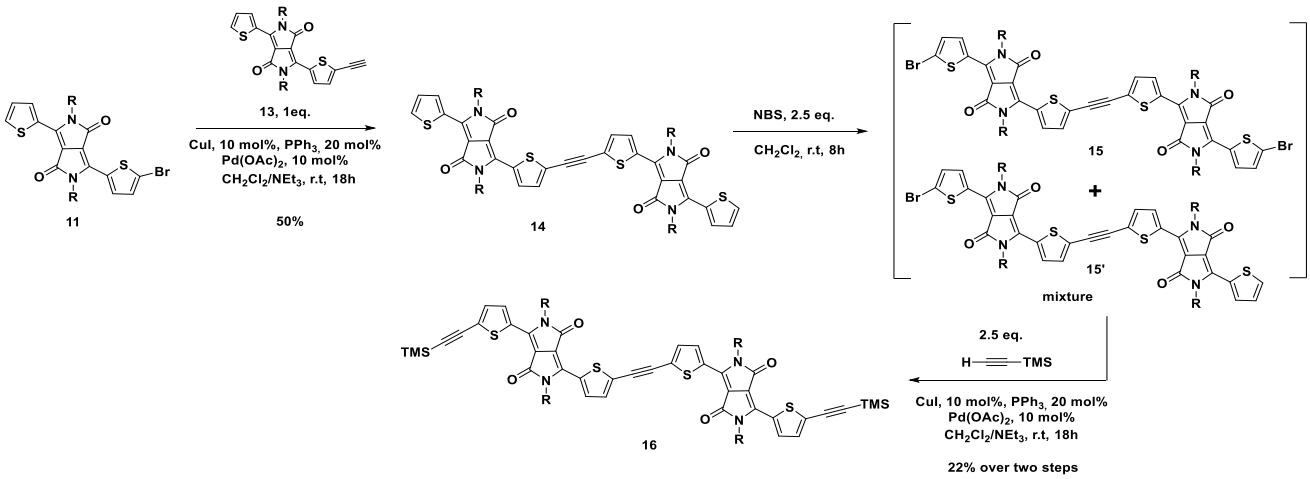
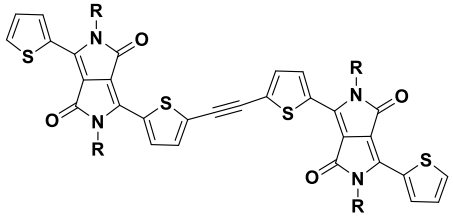


Schéma 50 : Synthesis of compounds 14, 15 and 16

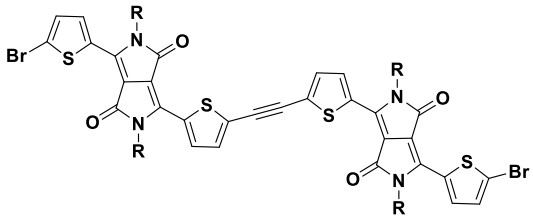
6,6'-(ethyne-1,2-diylbis(thiophene-5,2-diyl))bis(2,5-dinonyl-3-(thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione) (14)



In a flame-dried schlenk, **13** (161.64 mg, 0,29 mmol), **11** (182.0 mg, 0.28 mmol), copper iodide (5.20 mg, 29.0 µmol, 10 mol%) and PPh_3 (15.20 mg, 58.0 µmol, 20 mol%) were added to a mixture solution of freshly distilled CH_2Cl_2/NEt_3 (10/10mL). The solution was degazed with a argon stream for 15 min before adding $Pd(OAc)_2$ (6.50 mg, 29.0 µmol, 10 mol%). The mixture was stirred at room temperature overnight, monitored in TLC (R_f = 0.4, using

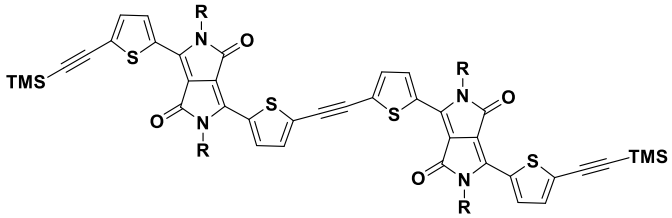
CH_2Cl_2/pentane 70/30 as eluent). Then, the reaction mixture was evaporated under reduced pressure to yield a solid which was re-taken in a mixture of CH_2Cl_2/MeOH (10/40 mL). Finally, the solid was filtered and washed with methanol several times to obtain **15** as dark blue solid (157.80 mg, yield 50%). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.96 (d, 2H, *J* = 4.4 Hz), 8.90 (d, 2H, *J* = 4.4 Hz), 7.64 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz), 7.43 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 7.28 (t, 2H, *J* = 4.5 Hz), 4.05 (m, 8 H), 1.75 (m, 8 H), 1.76-1.69 (m, 8H), 1.44-1.39 (m, 8H), 1.34-1.23 (m, 35H), 0.85 (m, 14H). ^{13}C NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.32, 161.18, 140.66, 138.44, 135.82, 135.19, 133.77, 131.62, 131.23, 129.68, 128.76, 126.90, 108.94, 107.85, 90.46, 42.34, 31.85, 29.72, 29.49, 29.47, 29.28, 29.24, 26.89, 22.67, 14.13. IR (cm^{-1}): v = 3091 (v, C-H aromatic), 2921 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 2138 (w, v, C≡C), 1655 and 1552 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{66}H_{86}N_4O_4S_4$ (**14**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 1127.55 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1127.62. $T_{m.p}$ (°C) = 218.

6,6'-(ethyne-1,2-diylbis(thiophene-5,2-diyl))bis(3-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-dinonyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione) (15)



In a 50 mL round bottom flask wrapped with aluminium foil, **15** (112.70 mg, 0.10 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (20mL). NBS (44.49 mg, 0.25 mmol, 2.5 eq.) was added in a single portion. The mixture was stirred at room temperature for 8 hours and monitored in CCM (R_f = 0.4, using CH_2Cl_2/pentane 40/60 as eluent). Then, the reaction mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was re-taken in methanol (50 mL). The solid was filtered and washed with methanol then dried under reduced pressure. The crude product (m = 100.0 mg) was obtained as a dark blue solid, which is a mixture of **15** and **15'**. Since the separation of those products was very difficult, the crude material was directly engaged in the next step. MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{66}H_{84}Br_2N_4O_4S_4$ (**15**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1283.37 and measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1287.35. Calc. for $C_{66}H_{85}Br_2N_4O_4S_4$ (**15'**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1204.46, measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1206, 43.

6,6'-(ethyne-1,2-diylbis(thiophene-5,2-diyl))bis(2,5-dinonyl-3-(5-((trimethylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione) (16, L3)



In a flame-dried schlenk the crude material composed of **15** and **15'** (100mg) was dissolved in a mixture solution of freshly distilled CH_2Cl_2/NEt_3 (10/10mL), then copper iodide (1.52 mg, 8 µmol), TMSA (19.64 mg, 0.20 mmol) and PPh_3 (4.20 mg, 16.0 µmol) were added. The solution was degazed with an argon stream for 15 min before adding $Pd(OAc)_2$ (1.80 mg, 8.0 µmol). The mixture was stirred at room temperature overnight, monitored

in TLC (R_f = 0.7, using CH_2Cl_2/pentane 70/30 as eluent). The reaction mixture was evaporated under reduced pressure. The crude material was purified by column chromatography on silica gel using cyclohexane/CH_2Cl_2 (60/40) as eluent to provide **16** as a dark blue solid (29.1 mg, yield 22 % over two steps). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.92 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 8.87 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 7.42 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.32 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 4.03 (m, 8 H), 1.66 (m, 8 H), 1.75-1.68 (m, 8H), 1.43-1.38 (m, 8H), 1.35-1.30 (m, 8H), 1.26-1.23 (m, 35H), 0.86-0.83 (t, 12H), 0.26 (s, 18H) . ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.44, 161.36, 139.76, 138.97, 135.79, 134.13, 134.08, 132.01, 131.83, 130.58, 128.95, 127.42, 109.34, 109.03, 104.82, 96.88, 90.94, 53.72, 42.67, 32.12, 30.39, 30.31, 29.99, 29.73, 29.54, 29.51, 27.16, 27.13, 22.95, 14.41. IR (cm^{-1}): v = 2921 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 2138 (w, v (C≡C)), 1661 and 1549 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{76}H_{102}N_4O_4S_4Si_2$ (**16**) exact mass, m/z = 1320.09; measured exact mass m/z = 1319.58. $T_{m.p}$ (°C) = 250.

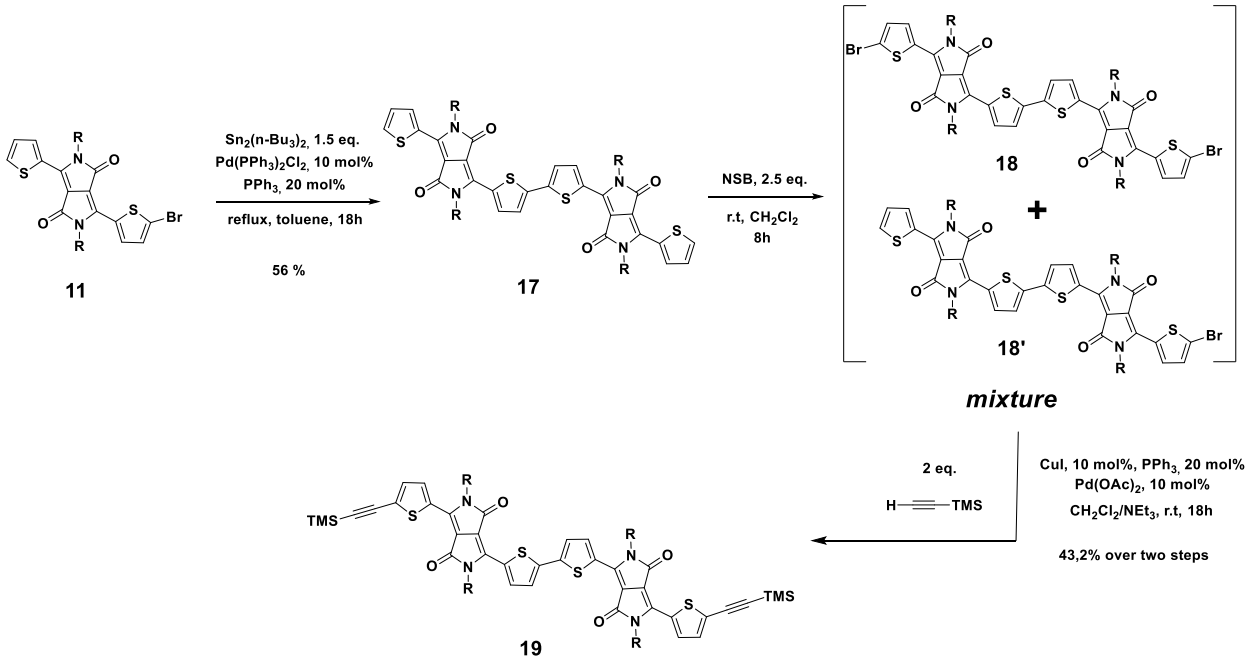
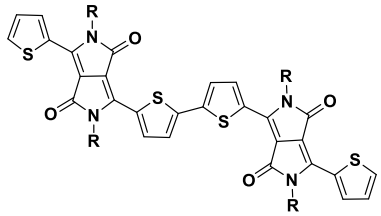


Schéma 51 : Synthesis of compounds 17, 18 and 19.

6,6'-([2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)bis(2,5-dinonyl-3-(thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione) (17)

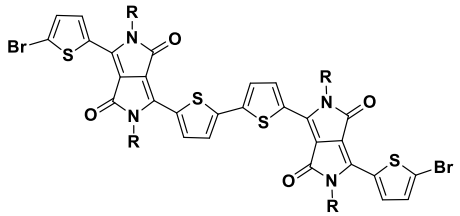


To a flame-dried schlenk a solution of **11** (2.05 g, 3.0 mmol) and hexabutyldistannane, (2.69 g, 4.63 mmol, 1.5 eq.) in 80 mL of freshly distilled toluene was degazed under an argon atomosphere for 15 min. Then, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (210.56 mg, 0.30 mmol, 10 mol%) and PPh_3 (157.36 mg, 0.60 mmol, 20 mol%) were added. The mixture was refluxed overnight under argon, monitored in TLC (R_f = 0.4, using CH_2Cl_2/pentane 40/60 as eluent). After cooling, the reaction mixture was evaporated under reduced pressure and the resulting crude material was re-taken

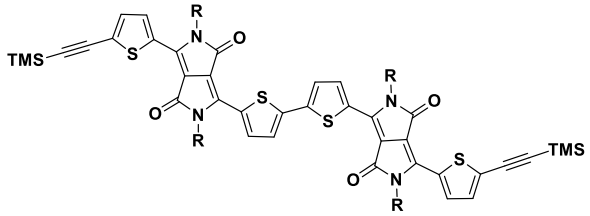
in CH_2Cl_2/MeOH (50/100mL). The solid was filtered and washed with methanol then dried under reduced pressure to provide **17** as a dark blue solid (1.85 g, yield 56 %). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm) : 8.91-8.90 (m, 4H), 7.62 (d, 2H, *J* = 4.8 Hz), 7.43 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 7.29 (t, 2H, *J* = 4.5 Hz), 4.08 (m, 8 H), 1.78-1.72 (m, 8 H), 1.45-1.40 (m, 8 H), 1.36-1.33 (m, 8H), 1.27-1.24 (m, 32H), 0.87 (t, 12H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 161.27, 161.25, 140.93, 140.20, 138.73, 136.44, 135.60, 135.27, 130.99, 129.75, 128.62, 126.29, 108.71, 107.94, 42.33, 42.26, 31.86, 30.09, 29.98, 29.51, 29.50, 29.26, 29.23, 26.92, 26.90, 22.67, 14.12. IR (cm^{-1}): v = 3083 (v, C-H aromatic), 2922 and 2850 (w, v (N-CH_2)), 1662 and 1551 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{64}H_{86}N_4O_4S_4$ (**17**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1103.55 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1103.56. $T_{m.p}$ (°C) = 228.

6,6'-([2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)bis(3-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-dinonyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione) (18)

In a 50 mL round bottom flask wrapped with aluminium foil, **17** (208.0 mg, 0.19 mmol) was dissolved in CH_2Cl_2 (30mL). Then, NBS (84.0 mg, 0.47 mmol, 2.5 eq.) was added in a single portion. The mixture was stirred at room temperature for 9 hours and monitored in TLC (R_f = 0.4, using CH_2Cl_2/pentane 40/60 as eluent). Then, the reaction mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was re-taken in methanol (50 mL). The solid was filtered and washed with methanol then dried under reduced pressure. The crude product (m = 173.0 mg) was obtained as a dark blue solid, which is a mixture of **18** and **18'**. Since the separation of those products was very difficult, the crude material was directly engaged in the next step. MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{66}H_{84}Br_2N_4O_4S_4$ (**18**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1258.37 and measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1261.55, calc. for $C_{64}H_{85}BrN_4O_4S_4$ (**18'**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1180.46 and measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1182.64.



6,6'-([2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)bis(2,5-dinonyl-3-(5-((trimethylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione) (19)



In a flame-dried schlenk, the crude material composed of **18** and **18'** (173.0 mg) was dissolved in was dissolved in a mixture solution of freshly distilled CH_2Cl_2/NEt_3 (10/10mL). Then, copper iodide (2.1mg, 11.0µmol), TMSA (21.60 mg, 0.22 mmol) and PPh_3 (3.0 mg, 11.40 µmol) were added. The solution was degazed with an argon stream for 15 min before adding $Pd(OAc)_2$ (1.50 mg, 6.70 µmol). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight, monitored in TLC (Rf = 0.6, using CH_2Cl_2/pentane 50/50 as eluent). The reaction mixture was evaporated under reduced pressure. Finally the crude material was purified by column chromatography on silica gel with a solvent combination of *n*-pentane/CH_2Cl_2 (60/40) as eluent

to provide **19** as a dark blue-green solid (106.3 mg, yield 43.2 % over two steps). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.95 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 8.85 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 7.43 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 7.32 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 4.07 (t, 4H, *J* = 7.6 Hz), 4.03 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 1.777-1.69 (m, 8 H), 1.49-1.39 (m, 8 H), 1.36-1.32 (m, 8H), 1.28-1.23 (m, 32H), 0.86-0.81 (m, 28H), 0.26 (s, 12H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 160.10, 160.07, 140.12, 138.01, 137.90, 135.74, 134.30, 132.76, 129.36, 128.71, 127.41, 125.39, 107.82, 107.81, 103.38, 95.64, 41.35, 41.30, 30.83, 29.05, 28.70, 28.49, 28.46, 28.36, 28.24, 25.91, 25.85, 13.11, 0.02. IR (cm-1): v = 2921 and 2850 (w, v (N-CH_2)), 2139 (w, v (C≡C)), 1660 and 1545 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{74}H_{102}N_4O_4S_4Si_2$ (**19**) exact mass, *(m/z)* = 1294.63; measured exact mass *(m/z)* = 1295.63. $T_{m.p}$ (°C) = 260.

General procedure for platinium (II) metallo-oligomers formation:

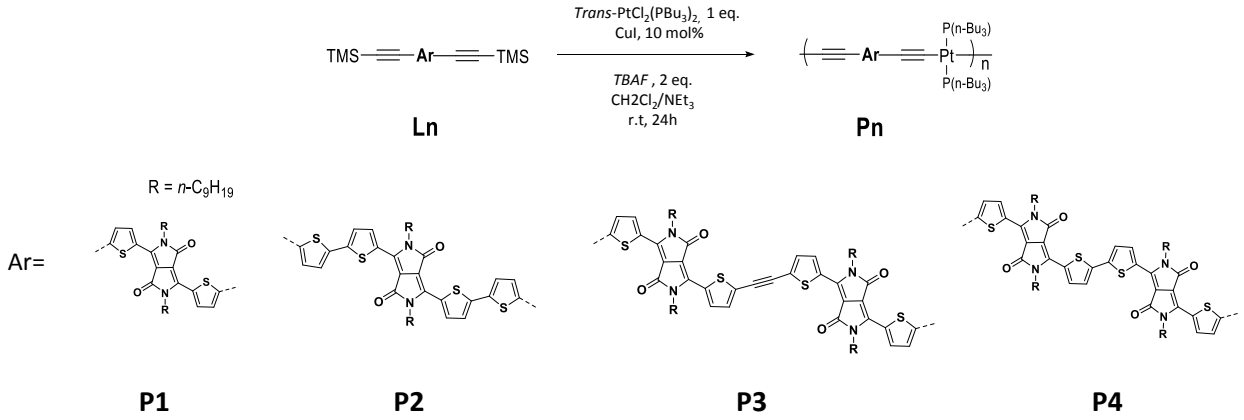


Schéma 52 : Synthesis of metallo-polymers P1, P2, P3 and P4.

In a 10 ml flame-dried schlenk, the diethynyl ligand **Ln** (1 eq.), copper iodide (10 mol %) and trans-dichlorobis(triethylphosphine)platinum(II) [$PtCl_2$(P*n*-Bu_3)$_2$] (1 eq.) were added, those solids were degassed with three cycles of argon/vacuum. Then, there were dissolved in a solvent mixture of freshly distilled and degazed CH_2Cl_2/NEt_3 4/2 (v/v). Finally the tetra-*n*-butylammonium fluoride (TBAF) (2 eq., 1 mol.L^{-1} solution in THF) was added. The reaction was stirred at room temperature for 24 hours under argon atmosphere. The reaction was monitored in phosphorus NMR. The solution was evaporated under reduced pressure. The crude material was purified by a cristallisation in CH_2Cl_2/MeOH (50/50 v/v). The precipitate was isolated as a dark blue colored solid after a filtration and washings with methanol. Finally, the platinium (II) polyyne polymers **Pn** was quickly passing throught a biobead column to remove monomers residues impurities.

P1

The characterizations are in agreement with the results of the literature, Q. Liu, C-L. Ho, Y. H. Lo, H. Li, W-Y. Wong. J Inorg Organomet Polym., 2015, 25, 159. ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)): 8.98 (m, 2H), 6.97 (m, 2H), 4.04 (m, 4H), 2.11 (m, 12H), 1.72-1.25 (m, 50H), 0.95–0.87 (m, 26H). ^{31}P-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)): 3.75 ppm, ^{1}JP-Pt = 2315 Hz. IR (cm^{-1}): v = 2924 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 2077 (w, v (C≡C)), 1657 and 1548 (w, v(C=O)). T_g = 221 ± 5 °C; GPC (THF): M_n = 18200, M_w = 38900, Đ = 2.1.

P2

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 8.92 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 7.13 (m, 2H), 6.78 (m, 2H), 4.08 (m, 4H), 2.12 (m, 12H), 1.77-1.24 (m, 55H), 0.96-0.87 (24 H). ^{31}P-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 3.73 ppm, (^{1}JP-Pt = 2327 Hz). IR (cm^{-1}): v = 2919 and 2850 (w, v (N-CH_2)), 2083 (w, v (C≡C)), 1656 and 1657 (w, v(C=O)). T_g = 273 ± 5 °C; GPC (THF): M_n = 11900, M_w= 47700, Đ = 4.0.

P3

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): 9.08-8.86 (m, 4H), 7.48 (m, 2H), 7.46 (m, 2H), 6.80 (m, 2H), 4.05 (m, 8H), 2.13-1.97 (m, 15H), 1.72-1.51 (m, 70H), 0.96 (m, 15H), 0.87 (m, 15H). ^{31}P-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 3.92 ppm, (^{1}JP-Pt = 2825 Hz). IR (cm^{-1}): v = 2921 and 2852 (w, v (N-CH_2)), 2081 (w, v (C≡C)), 1663 and 1552 (w, v(C=O)). T_g = 279 ± 5 °C; GPC (THF): M_n = 8300, M_w = 121800, Đ = 14.7.

P4

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): 9.06 (m, 2H); 8.92 (m, 2H); 7.48 (m, 2H); 7.01 (m, 2H); 4.10 (m, 8H); 2.16 (m, 6H); 2.03 (m, 6H), 1.75 (m, 10H); 0.97, 1.64-1.29 (m, 60H), 0.97 (m, 18H), 0.89 (m, 18H). ^{31}P-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 3.90 ppm, (^{1}JP-Pt = 2820 Hz). IR (cm^{-1}): v = 2922 and 2852 (w, v (N-CH_2)), 2081 (w, v (C≡C)), 1661 and 1547 (w, v(C=O)). T_g = 261 ± 5 °C; GPC (THF): M_n = 6600, M_w= 73000, Đ = 11.1.

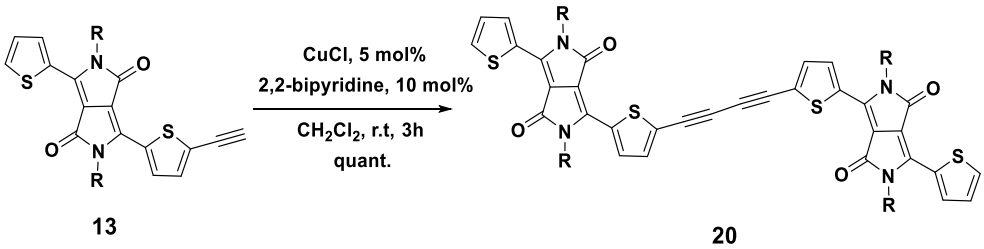
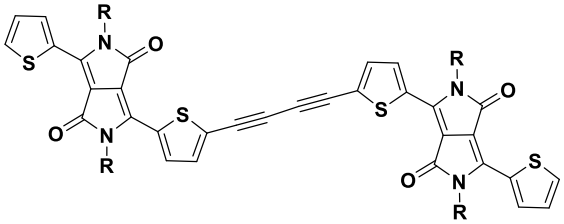


Schéma 53 : Synthesis of compound 20.

6,6'-(5,5'-(buta-1,3-diyne-1,4-diyl)bis(thiophene-5,2-diyl))bis(2,5-dinonyl-3-(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione) (20)



13 (25.0 mg, 43 µmol), copper (II) chloride (0.28 mn, 2.15 µmol, 5 mol %) and 2,2'Bipyridyl (0.67 mg, 4.3 µmol, 10 mol %) was added to 5 ml of distilled CH_2Cl_2. The mixture was stirred at room temperature for 4h.The reaction mixture was evaporated under reduced pressure and the resulting solid was re-taken in a mixture solution of CH_2Cl_2/MeOH (5/10 mL), filtered and washed with MeOH to obtain a dark blue solid (49.5 mg, yield quant.). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.98 (d, 2H, *J* = 3.8 Hz), 8.89 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 7.65 (d, 2H, *J* = 4.9 Hz), 7.45 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.28 (t, 2H, *J* = 4.4 Hz), 4.03 (m, 8 H), 1.74-1.70 (m, 8 H), 1.42-1.37 (m, 8H), 1.34-1.30 (m, 8H), 1.28-1.23 (m, 35 H), 0.87-0.84 (t, 12H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 160.30, 160.05, 139.97, 137.04, 134.98, 134.63, 133.98, 131.22, 130.39 128.60, 127.77, 124.92, 108.24, 106.80, 80.71, 77.42, 52.42, 41.32, 30.83, 29.94, 29.09, 28.92, 28.70, 28.46, 28.22, 25.84, 21.66, 13.12. . IR (cm^{-1}): 2922 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 1661 and 1553 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{68}H_{86}N_4O_4S_4$ (**20**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1151.56 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1151.41. $T_{m.p}$ (°C) = 261.

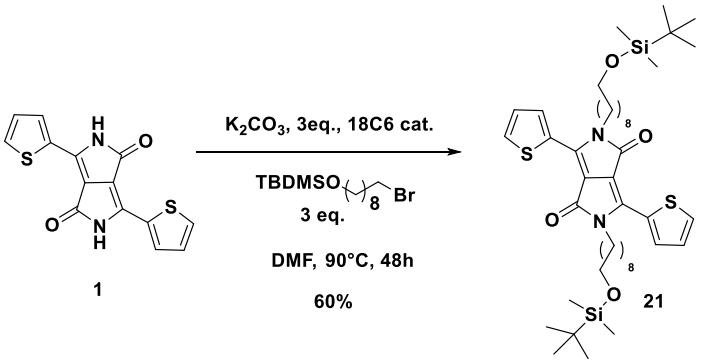
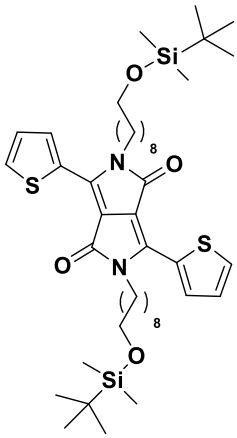


Schéma 54 : Synthesis of compound 21.

2,5-bis(9-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)nonyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (21)



In a 250 ml flame-dried schlenk **1** (317.4 mg, 1.06 mmol), K_2CO_3 (439.47 mg, 3.18 mmol, 3eq.) and 18 Crown 6 (cat. 5 mg) were added in distilled DMF (40 mL). The mixture was heated under argon atmosphere at 100 °C for 1 h. Then, 1-Bromo-9-(tert-butyldimethylsilyloxy)nonane (1.05 mL, 3.18 mmol, 3 eq.) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 36 h, monitored in TLC (R_f = 0.6, using $CHCl_3$ 100% as eluent). The reaction was cooled to room temperature, CH_2Cl_2 was added and the mixture was extracted with 4 x 100 ml of brine. The organic layer was dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. Purification by chromatography using silica gel with $CHCl_3$ as eluent afford **21** as a red-purple solid (499.5 mg, yield 60%). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.90 (d, 2H, *J* = 3.8 Hz), 7.62 (d, 2H, *J* = 4.6 Hz), 7.26 (t, 2H, *J* = 4.5 Hz), 4.04 (t, 4H, *J* = 7.6 Hz), 3.56 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz), 1.75-1.66 (m, 4H), 1.49–1.45 (m, 4H), 1.40-1.37 (m, 4H), 1.33-1.24 (m, 24H), 0.86 (s, 30H). ^{13}C NMR : 161.63, 140.26, 135.39, 130.76, 130.09, 128.79, 108.09, 63.52, 42.48, 33.13, 30.19, 29.73, 29.58, 29.43, 27.11, 26.23, 26.03, 18.59. IR (cm^{-1}): v = 3085 (v(C-H aromatic)), 2922 and 2853 (w, v (N-CH_2)), 1649 and 1549 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{42}H_{68}N_2O_4S_2$ (**21**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 812.42 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 813.64. $T_{m.p}$ (°C) = 152.

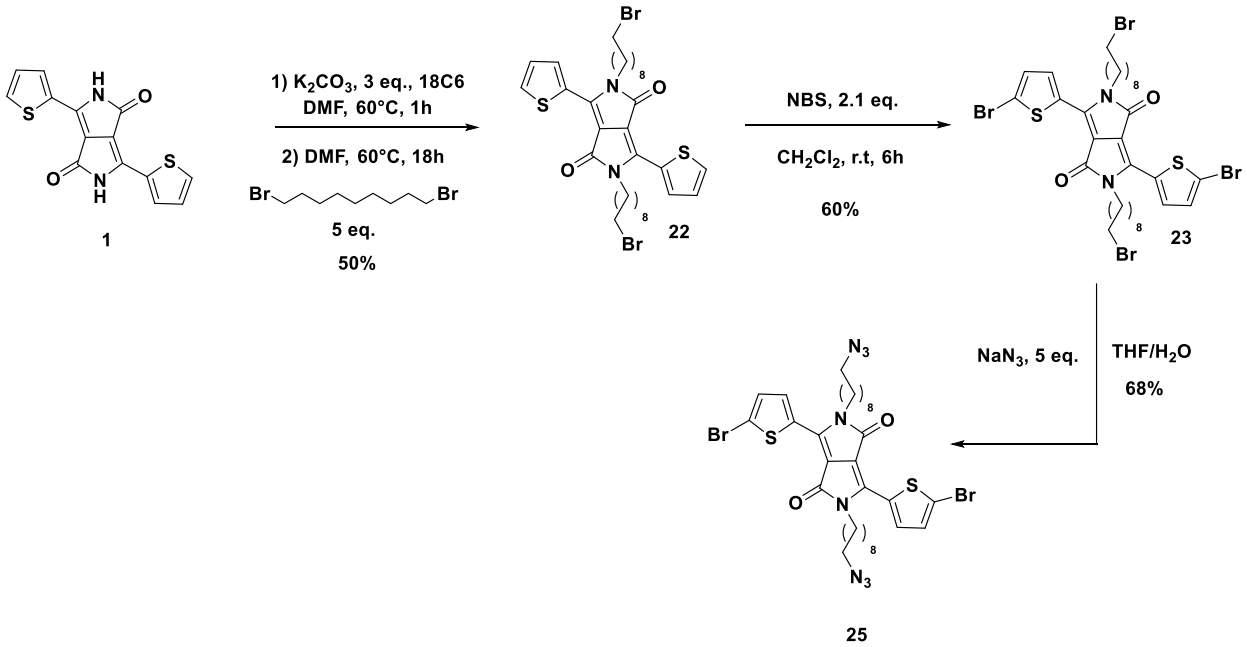
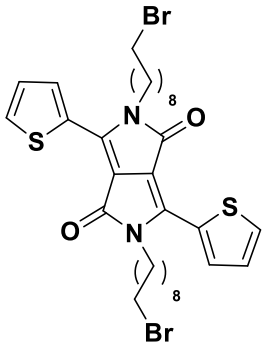


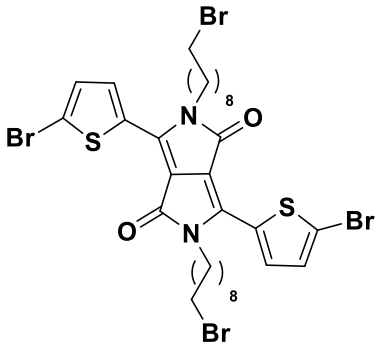
Schéma 55 : Synthesis of compounds 22, 23, 25.

2,5-bis(9-bromononyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (22)



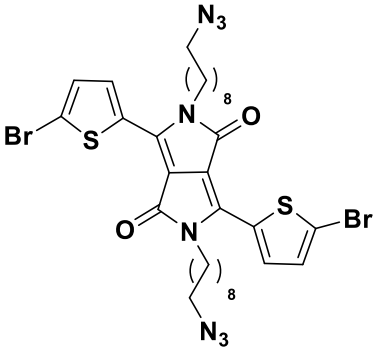
In a 250 ml flame-dried schlenk **1** (1.0 g, 3.33 mmol), K_2CO_3 (1.38 g, 9.99 mmol, 3 eq.), 18Crown6 (cat. 5 mg) and 1,9-dibromononane (4.06 g, 16.65 mmol, 5 eq.) were added in 80 ml of distilled *N*, *N*-dimethylformamide (DMF) under argon atmosphere. The mixture was heated at 60 °C for 18 h, monitored in TLC (R_f = 0.60, using CH_2Cl_2/pentane 60/40 as eluent). The reaction was cooled to room temperature, CH_2Cl_2 was added and the mixture was extracted with 4 x 100 ml of brine. The organic layer was dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by chromatography using silica gel with $CHCl_3$/pentane (60/40) as eluent to afford **22** as a purple solid (1.18 g, yield 50%). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.90 (d, 2H, *J* = 3.7 Hz), 7.62 (d, 2H, *J* = 4.9 Hz), 7.26 (t, 2H, *J* = 4.5 Hz), 4.04 (t, 4H, *J* = 7.9 Hz), 3.37 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz), 1.78 (m, 4H), 1.84-1.78 (m, 4H), 1.74-1.68 (m, 4H), 1.41-1.27 (m, 16H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.38, 140.03, 135.31, 130.75, 129.76, 128.66, 107.68, 42.19, 34.07, 32.80, 29.94, 29.29, 29.11, 28.66, 28.13, 26.81. IR (cm^{-1}): v = 3100, 3082 (v, C-H aromatic), 2926 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 1658 and 1558 (w, v(C=O)), 721 (v, C-Br alcane). HRMS (ASAP+) Calc. for $C_{32}H_{43}{}^{79}Br_2N_2O_2S_2$ (**22**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 709.11 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 709.11. $T_{m.p}$ (°C) = 178.

2,5-bis(9-bromononyl)-3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (23)



In a 250 mL flask, wrapped in aluminum foil NBS (945.6 mg, 5.33 mmol, 2.1 eq.) was added in one portion to a solution of **22** (1.80 g, 2.53 mmol) in CH_2Cl_2 (70mL). The reaction was stirring for 6h30 at room temperature, monitored in TLC (R_f = 0.4, using CH_2Cl_2/pentane 60/40 as eluent). The mixture was evaporated under reduced pressure and methanol (300 mL) was added. The precipitate was filtered and washed with methanol several times. **23** was obtain as a purple solid (1.31 g, yield 60%). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.66 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.22 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 3.96 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 3.37 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz), 1.84-1.79 (m, 4H), 1.71-1.65 (m, 4H), 1.41-1.35 (m, 8H), 1.33-1.26 (m, 12 H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.04, 139.00, 135.41, 131.69, 131.08, 119.21, 107.79, 53.46, 42.25, 34.05, 32.80, 30.98, 29.96, 29.25, 29.06, 28.66, 28.13, 26.76. IR (cm^{-1}): v = 3090 (v, C-H aromatic), 2924 and 2852 (w, v (N-CH_2)), 1659 and 1558 (w, v(C=O)). HRMS (ASAP+) Calc. for $C_{32}H_{40}{}^{79}Br_4N_2O_2S_2$ (**23**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 863.93 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 863.95. $T_{m.p}$ (°C) = 182.

2,5-bis(9-azidononyl)-3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (25)



To a flame-dried schlenk, **23** (301.7 mg, 0.35 mmol) was added with 30 ml of freshly distilled THF under argon, then NaN_3 (1.74 mmol, 113.35 mg, 5 eq.) with 5 ml of deionized water was added. The reaction mixture was heated at 70°C for 48h, monitored in TLC (R_f = 0.7, using CH_2Cl_2/pentane 60/40 as eluent). After cooling, the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (2 x 50 mL) and brine (2 x 50 mL). Organic layers were dry over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with CH_2Cl_2/Pentane (40/60) as eluent to provide **25** as a dark purple solid (188.02 mg, 68 %). ^{1}H NMR (500 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.65 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.21 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 3.95 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 3.22 (t, 4H, *J* = 7.0 Hz), 1.69-1.65 (m, 4H), 1.57-1.53 (m, 4H) 1.39–1.36 (m, 4 H); 1.34-1.26 (m, 16 H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 160.99, 138.96, 135.42, 131.68, 131.08, 119.21, 107.76, 53.47, 51.48, 42.48, 29.96, 29.31, 29.06, 28.84, 26.78, 26.69. IR (cm^{-1}): v = 3090 (v, C-H aromatic), 2924 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 2091 (v, N≡N), 1656 and 1556 (w, v(C=O)). HRMS (ASAP+) Calc. for $C_{32}H_{41}{}^{79}Br_2N_8O_2S_2$ (**25**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 790.11 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 791.11. $T_{m.p}$ (°C) = 168.

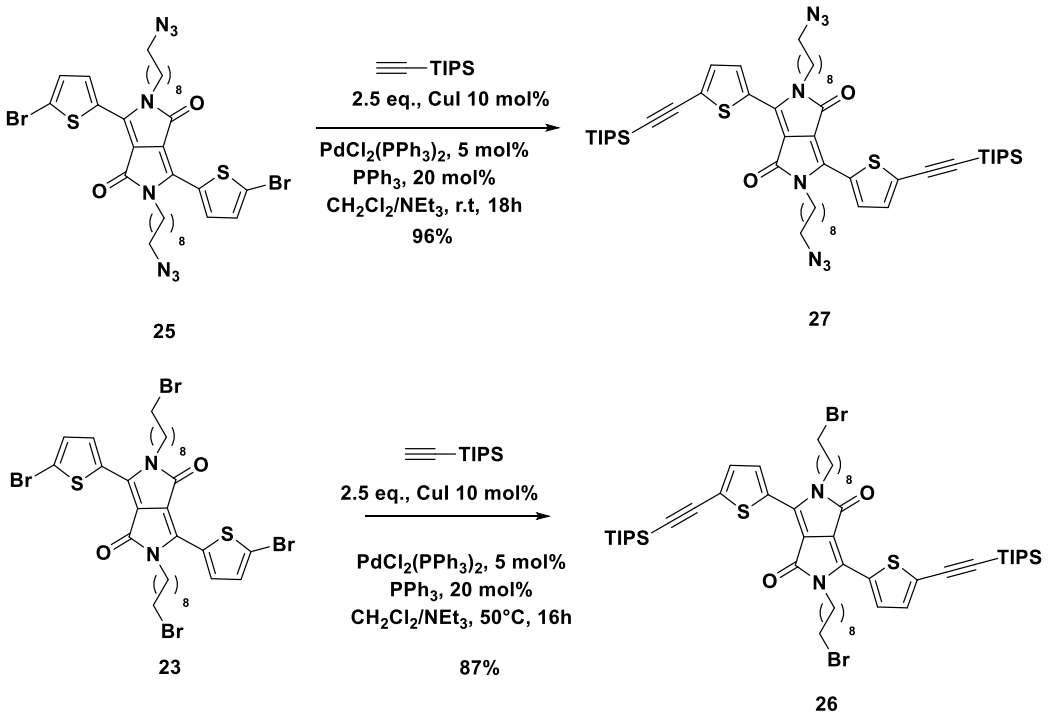
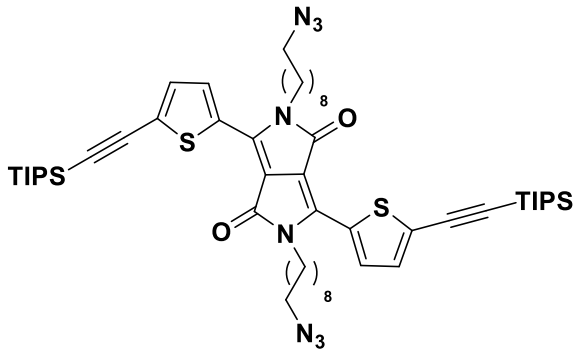


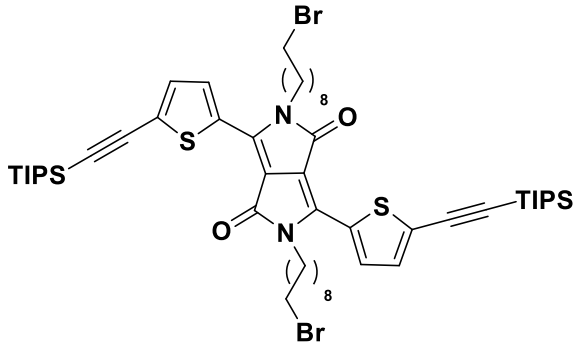
Schéma 56 : Synthesis of compounds 27 and 26.

2,5-bis(9-azidononyl)-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (27)



In a flame-dried schlenk, **25** (170 mg, 0.21 mmol) was dissolved in a mixture solution of freshly distilled CH_2Cl_2/NEt_3 (10/10mL). Then, copper iodide (4.09 mg, 21.51 µmol, 10 mol %), triisopropylsilylacetylene (95.74 mg, 0.52 mmol, 2.5 eq.) and PPh_3 (11.01 mg, 42.0 µmol, 20 mol %) were added. The solution was degazed with an argon stream for 15 min before adding $Pd(OAc)_2$ (4.82 mg, 21.51 µmol, 10 mol %). The reaction mixture was stirred at room temperature overnight, monitored in TLC (R_f = 0.6, using CH_2Cl_2/pentane 50/50 as eluent). The mixture was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt/Pentane (40/60) as eluent to provide **27** as a dark blue solid (200.39 mg, yield 96 %). ^{1}H NMR (500 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.76 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 3.96 (t, 4H), 3.17 (t, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.51 (m, 4H) 1.34–1.18 (m, 16H), 1.07 (s, 48H), ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.17; 139.15; 135.25; 133.61; 130.08; 128.85; 108.68; 101.51; 98.49; 51.48; 42.24; 29.99; 29.74; 29.36; 29.11; 28.83; 26.81; 26.68; 10.59; 11.30. IR (cm^{-1}): v = 2924 and 2864 (w, v (N-CH_2)), 2135 (w, v (C≡C)), 2089 (w, v(C-N)), 1658 and 1551 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{54}H_{82}N_8O_2S_2Si_2$ (**27**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 994.55 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 994.62. $T_{m.p}$ (°C) = 116.

2,5-bis(9-bromononyl)-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (26)



In a flame-dried schlenk, **23** (100.0 mg, 0.115 mmol) was dissolved in a mixture solution of freshly distilled CH_2Cl_2/NEt_3 (10/10mL). Then, copper iodide (2.19 mg, 11.5 µmol, 10 mol %), triisopropylsilylacetylene (34.19 mg, 0.144 mmol, 2.5 eq.) and PPh_3 (6.03 mg, 23.0 µmol, 20 mol %) were added. The solution was degazed with an argon stream for 15 min before adding $Pd(OAc)_2$ (2.58 mg, 11.5 µmol, 10 mol %). The mixture was stirred at room temperature overnight, monitored in TLC (R_f = 0.70, using AcOEt/pentane 50/50 as eluent). The solution was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt/Pentane (40/60) as eluent to provide **26** as a blue solid (106.95 mg, yield 87 %). ^{1}H NMR (500 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.81 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 7.31 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 4.02 (t, 4H, *J* = 7.7 Hz), 3.37 (t, 4H, *J* = 6.8 Hz), 1.84-1.78 (m, 4H), 1.74-1.68 (m, 4H) 1.42-1.36 (m, 8H), 1.34-1.27 (m, 18H), 1.11 (s, 48H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 161.37; 139.35; 135.42; 133.78; 130.29; 129.05; 108.90; 101.70; 98.70; 42.44; 34.14; 32.99; 30.17; 29.91; 29.48; 29.28; 28.84; 28.32; 26.97; 18.86; 11.50. IR (cm^{-1}): v = 2919 and 2850 (w, v (N-CH_2)), 2139 (w, v (C≡C)), 1659

and 1552 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{54}H_{82}Br_2N_2O_2S_2Si_2$ (**26**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1069.37 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1071.26. $T_{m.p}$ (°C) = 140.

General condition for click reaction, inspired from literature

To a room bottom flask, DPP derivated, 3 eq. of propargyl derivated was added with a mixture of 20 ml of freshly distilled and degazed THF and 4 ml of deionized water. Copper sulfate (20 mol %) and sodium ascorbic (80 mol %) was then added. The mixture was stirred at r.t for 48h. The solution was extracted with CH_2Cl_2 and brine, organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with AcOEt/Pentane as eluent to provide the desired compound as a dark blue solid.

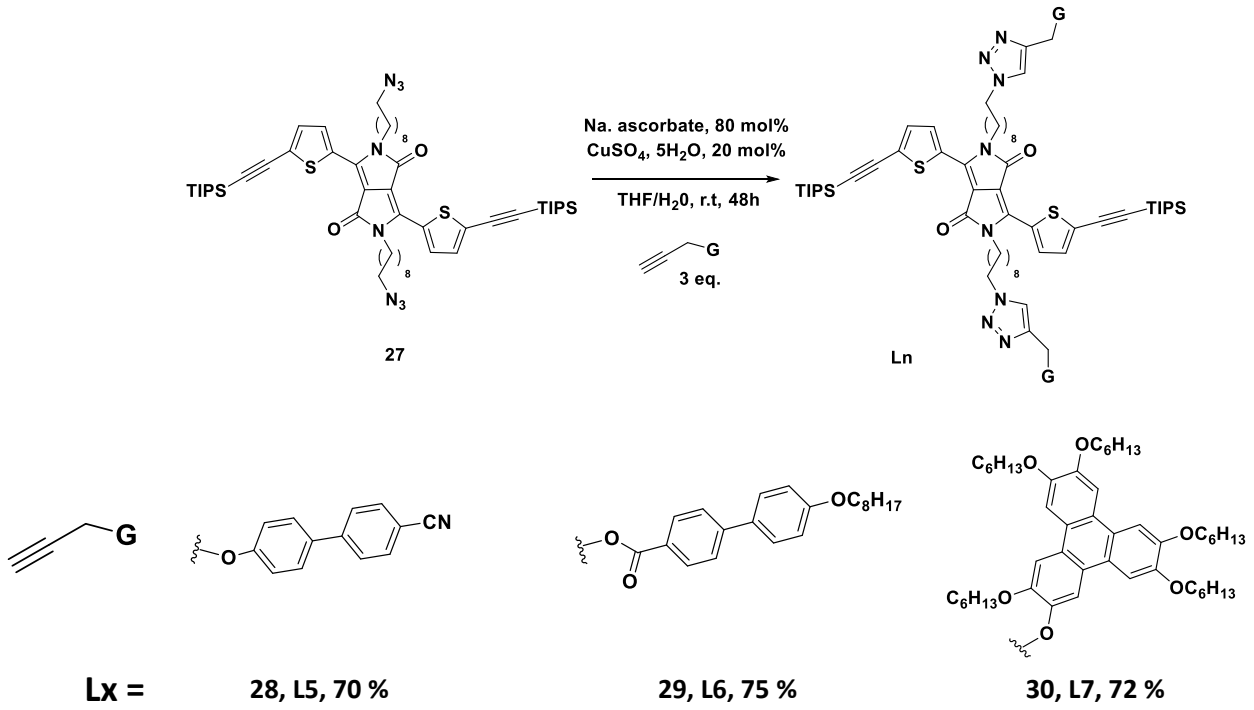
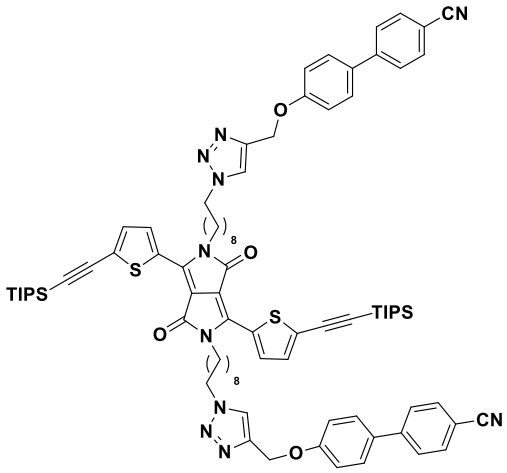


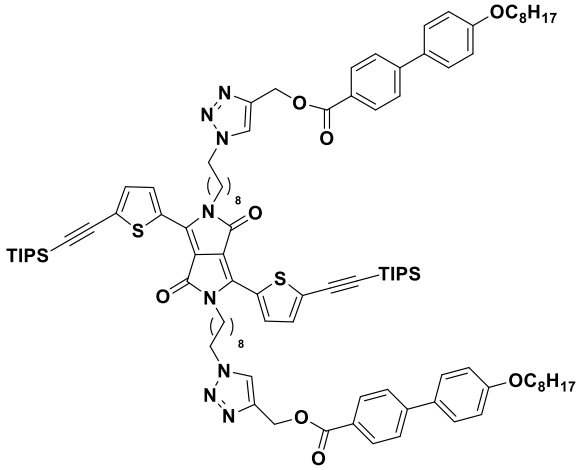
Schéma 57 : Synthesis of compounds 28, 29 and 30.

4',4'''-(((((1,4-dioxo-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-2,5(1H,4H)-diyl)bis(nonane-9,1-diyl))bis(1H-1,2,3-triazole-1,4-diyl))bis(methylene))bis(oxy))bis([1'',1'''-biphenyl]-4-carbonitrile) (28).



Using **27** (42 mg, 42 µmol), **A** (29.67 mg, 0.126 mmol), $CuSO_4$ (1.34 mg, 8.42 µmol) and sodium ascorbate (6.65 mg, 0.033 mmol), monitored in TLC (Rf = 0.5, using 50/50 % AcOEt/pentane as eluent).Purification by column chromatography on silica gel with AcOEt/Pentane (60/40) as eluent give the product as a dark blue solid (43.0 mg, yield 70%). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.80 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.66 (d, 4H, *J* = 8.3 Hz), 7.60 (m, 6H), 7.50 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 7.47 (d, 4H, *J* = 4.8 Hz), 7.30 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.07 (d, 4H, *J* = 8.7 Hz), 5.23 (s, 4H), 4.33 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 4.0 (t, 8H, *J* = 7.7 Hz), 1.87 (m, 4H), 1.68 (m, 4H), 1.37 (m, 4H), 1.31-1.26 (m, 17H), 1.11 (s, 48H). ^{13}C NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 165.43, 160.12, 158.45, 144.52, 141.94, 138.09, 134.19, 132.59, 130.97, 129.25, 129.07, 129.03, 127.60, 127.28, 126.71, 125.38, 125.32, 124.00, 122.75, 113.89, 107.64, 100.50, 97.44, 67.11, 57.10, 49.40, 41.17, 36.090, 31.73, 30.93, 30.81, 29.22, 29.03. IR (cm^{-1}): v = 2927 and 2862 (w, v (N-CH_2)), 2225 (w, v (C≡N)), 2137 (w, v (C≡C)), 1661 and 1603 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{86}H_{104}N_{10}O_4S_2Si_2$ (**28**) exact mass, *(m/z)* = 1460.72; measured exact mass *(m/z)* = 1461.70. $T_{m.p}$ (°C) = 92.

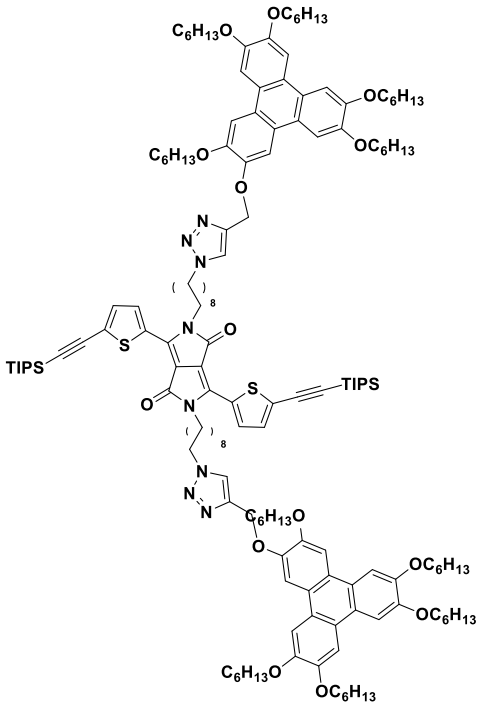
(((1,4-dioxo-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-2,5(1H,4H)-diyl)bis(nonane-9,1-diyl))bis(1H-1,2,3-triazole-1,4-diyl))bis(methylene)bis(4'-(octyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate) (29).



Using **27** (40.1 mg, 40.30 µmol), **B** (44.12 mg, 0.121 mmol), $CuSO_4$ (1.28 mg, 8.06 µmol) and sodium ascorbate (6.38 mg, 32.24 µmol), monitored in TLC (Rf = 0.7, using 50/50 % AcOEt/pentane as eluent). Purification by column chromatography on silica gel with AcOEt/Pentane (40/60) as eluent give the product as a dark blue solid (52.07 mg, yield 75%). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.80 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 8.04 (d, 4H, *J* = 7.9 Hz), 7.65 (s, 1H), 7.57 (d, 4H, *J* = 7.8 Hz), 7.51 (d, 4H, *J* = 8.2 Hz), 7.29 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 6.94 (d, 4H, *J* = 8.1 Hz), 5.45 (s, 4H), 4.31 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 3.95-4.01 (m, 8H), 1.89-1.85 (m, 4H), 1.78-1.76 (m, 4H), 1.70-1.67 (m, 4H), 1.35-1.23 (m, 42H), 1.11 (s, 48H), 0.86 (t, 6H, *J* = 6.5 Hz). ^{13}C NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 165.43, 160.12, 158.45, 144.52, 141.94, 138.09, 134.19, 132.59, 130.97, 129.25, 129.07, 129.03, 127.60, 127.28, 126.71, 125.38, 125.32, 124.00, 122.75, 113.89, 107.64, 100.50, 97.44, 67.11, 57.10, 49.40, 41.17, 36.090, 31.73, 30.93, 30.81, 29.22, 29.03, 28.93, 28.70, 28.35, 28.23, 28.03, 27.86, 26.08, 25.73, 25.44, 25.38, 25.04, 22.43, 21.69, 21.66, 17.64, 13.11, 10.25. IR (cm^{-1}): v = 2923 and 2853 (w, v (N-CH_2)), 2138 (w, v (C≡C)), 1715 (w, v(C=O)), 1665 (w, v(C=O)), 1271 (w, v(C-O) ether), 1100 (w, v (C-O) ester). MALDI-tof (dithranol)

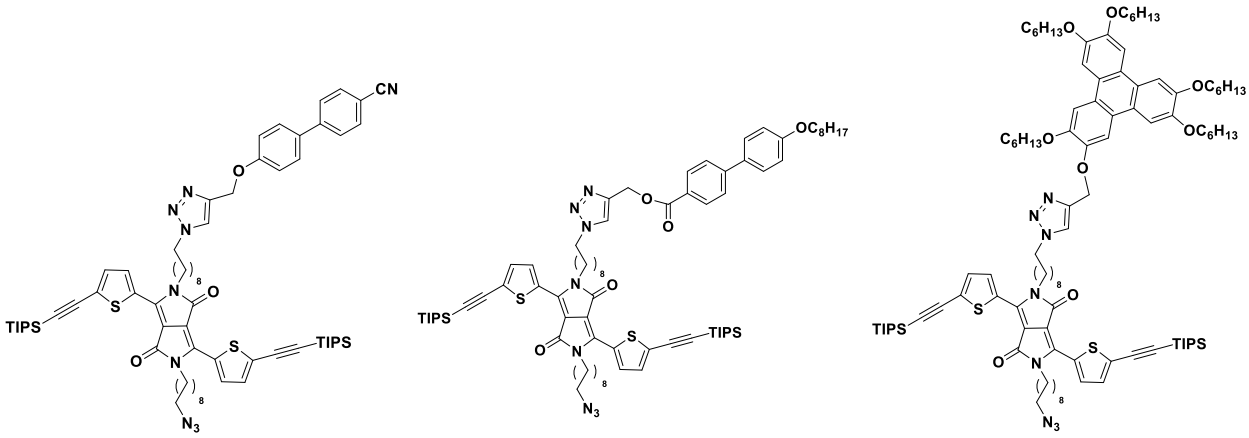
calc. for $C_{102}H_{138}N_8O_8S_2Si_2$ (**29**) exact mass *(m/z)* = 1722.96; measured exact mass *(m/z)* = 1722.90. $T_{m.p}$ (°C) = 94.

2,5-bis(9-(4-(((3,6,7,10,11-pentakis(hexyloxy)triphenylen-2-yl)oxy)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)nonyl)-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (30).



Using **27** (36.3 mg, 36.49 µmol), **C** (85.66 mg, 0.109 mmol), $CuSO_4$ (1.15 mg, 7.29 µmol) and sodium ascorbate (2.88 mg, 14.58 µmol), monitored in TLC (R_f = 0.7, using 30/70 % AcOEt/pentane as eluent). Purification by column chromatography on silica gel with AcOEt/Pentane (20/80) as eluent give the product as a dark blue solid (m = 67.23 mg, yield 72 %). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.78 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 8.06 (s, 2H), 7.79 (m, 10H), 7.64 (s, 2H), 7.28 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 5.48 (s, 4H), 4.31 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 4.25 (t, 4H, *J* = 6.6 Hz), 4.21-4.18 (m, 16H), 3.96 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 1.96-1.85 (m, 20H), 1.69-1.63 (m, 6H), 1.59-1.52 (m, 20H), 1.40-1.33 (m, 47H), 1.27-1.23 (m, 17H), 1, 07 (m, 48H), 0.90 (m, 32H). ^{13}C NMR (600 Hz, $CDCl_3$) δ (ppm): 160.02, 160.03, 148.29, 148.13, 147.77, 147.71, 146.68, 137.99, 134.12, 132.55, 129.03, 127.72, 123.12, 122.91, 122.65, 122.48, 122.21, 122.10, 107.85, 107.59, 106.46, 106.44, 106.08, 105.66, 105.34, 100.44, 97.45, 68.81, 68.70, 68.56, 68.38, 68.19, 63.02, 49.40, 41.13, 30.69, 30.67, 30.66, 29.21, 28.91, 28.68, 28.42, 28.39, 28.31, 28.19, 27.98, 27.84, 25.72, 25.40, 24.84, 24.82, 21.64, 17.61, 13.06, 13.04, 10.23. IR (cm^{-1}): ν = 2926 and 2858 (w, ν (N-CH_2)), 2137 (w, ν (C≡C)), 1663 and 1616 (w, ν(C=O)), 1259 and 1169 (w,

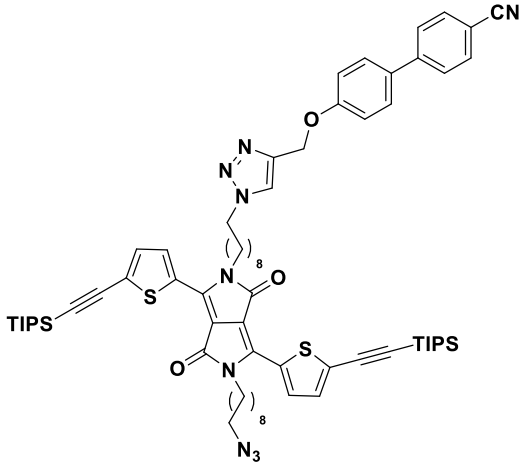
v(C-O)). MALDI-tof (dithranol) calc. for $C_{156}H_{230}N_8O_{14}S_2Si_2$ (**30**) exact mass, *(m/z)* = 2559.65; measured exact mass *(m/2)* = 1281.33, R = 97473. $T_{m.p}$ (°C) = 98.



28a, 40 % **29a, 38 %** **30a, 20 %**

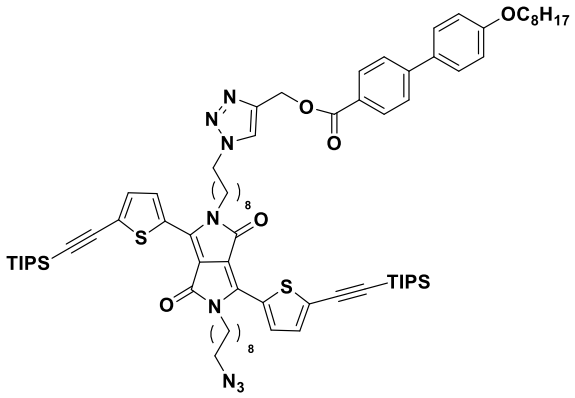
Schéma 58 : Compounds 28a, 29a and 30a as by-products.

4',4'''-(((((1,4-dioxo-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-2,5(1H,4H)-diyl)bis(nonane-9,1-diyl))bis(1H-1,2,3-triazole-1,4-diyl))bis(methylene))bis(oxy))bis([1'',1'''-biphenyl]-4-carbonitrile) (28a).



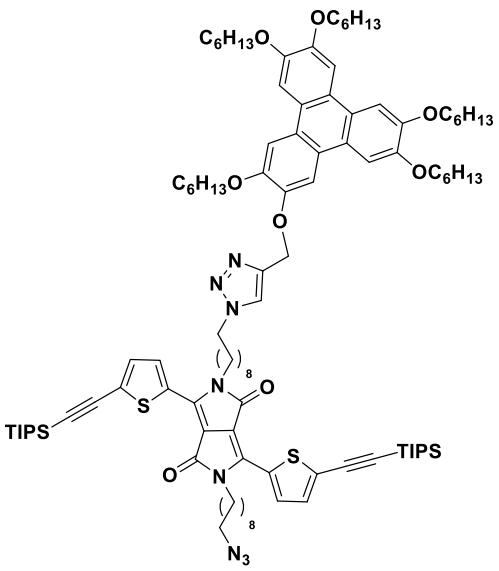
As byproduct, compound **31a** was purified by column chromatography on silica gel with AcOEt/Pentane (60/40) as eluent give the product as a dark blue solid (20.64 mg, yield 40 %). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.80 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.66 (d, 4H, *J* = 8.3 Hz), 7.60 (m, 6H), 7.50 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 7.47 (d, 4H, *J* = 4.8 Hz), 7.30 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.07 (d, 4H, *J* = 8.7 Hz), 5.23 (s, 4H), 4.33 (t, 4H, *J* = 7.2 Hz), 4.0 (t, 8H, *J* = 7.7 Hz), 1.82 (m, 4H), 1.90-1.85 (m, 4H), 1.71-1.65 (m, 4H), 1.39-1.34 (m, 4H), 1.33-1.26 (m, 17H), 1.11 (s, 48H). ^{13}C NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 165.43, 160.12, 158.45, 144.52, 141.94, 138.09, 134.19, 132.59, 130.97, 129.25, 129.07, 129.03, 127.60, 127.28, 126.71, 125.38, 125.32, 124.00, 122.75, 113.89, 107.64, 100.50, 97.44, 67.11, 57.10, 49.40, 41.17, 36.090, 31.73, 30.93, 30.81, 29.22, 29.03. IR (cm^{-1}): v = 2927 and 2862 (w, v ($N-CH_2$)), 2228 (w, v (C-N)), 2137 (w, v (C≡C)), 2095 (w, v (N≡N)), 1662 and 1603 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{70}H_{93}N_9O_3S_2Si_2$ (**28a**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1227.64 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1228.76. $T_{m.p}$ (°C) = 95.

(((1,4-dioxo-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-2,5(1H,4H)-diyl)bis(nonane-9,1-diyl))bis(1H-1,2,3-triazole-1,4-diyl))bis(methylene)bis(4'-(octyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carboxylate) (29a).



As byproduct, compound **30a** was purified by column chromatography on silica gel with AcOEt/Pentane (30/70) as eluent give the product as a dark blue solid (20.79 mg, yield 38 %). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.80 (m, 2H), 8.04 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.65 (s, 1H), 7.58 (d, 2H, *J* = 8.3 Hz), 7.52 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.30 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 6.95 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 5.45 (s, 2H), 4.31 (t, 2H, *J* = 7.3 Hz), 4.01 (m, 4H), 3.97 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 3.22 (t, 2H, *J* = 7.1 Hz), 1.87 (m, 2H), 1.77 (m, 2H),1.69 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.33-1.27 (m, 28H), 1.11 (m, 48H), 0.86 (m, 3H). ^{13}C NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 166.67, 161.36, 159.67, 145.75, 143.17, 139.31, 135.41, 133.82, 132.20, 130.47, 130.26, 129.05, 128.51, 127.94, 126.61, 123.97, 115.12, 108.88, 101.71, 98.66, 68.34, 58.32, 51.66, 50.63, 42.43, 34.16, 32.18, 32.03, 30.45, 30.39, 30.33, 30.17, 29.92, 29.58, 29.54, 29.46, 29.29, 29.25, 29.08, 29.01, 26.99, 26.87, 26.66, 26.26, 22.88, 18.86, 14.35, 11.48. IR (cm^{-1}): v = 2923 and 2853 (w, v ($N-CH_2$)), 2139 (w, v (C≡C)), 2096 (w, v(N≡N)), 1693 (w, v(C=O)), 1624 (w, v(C=O)), 1249 (w, v(C-O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{78}H_{110}N_8O_5S_2Si_2$ (**29a**) $[M]^{+o}$ *(m/z)* = 1359.76; measured $[M]^{+o}$ *(m/z)* = 1358.83. T m.p (°C) = 98.

2-(9-azidononyl)-5-(9-(4-(((3,6,7,10,11-pentakis(hexyloxy)triphenylen-2-yl)oxy)methyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)nonyl)-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (30a).



As byproduct, compound **30a** was purified by column chromatography on silica gel with AcOEt/Pentane (30/70) as eluent give the product as a dark blue solid (13.25 mg, yield 20 %).^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.79 (dd, 2H), 8.05 (s, 1H), 7.79 (m, 5H), 7.64 (s, 1H), 7.29 (d, 2H), 5.47 (s, 2H), 4.31 (t, 2H), 4.24-4.18 (m, 12H), 3.99 (m, 4H), 1.96-1.85 (m, 15H), 1.59-1.52 (m, 24H), 1.40-1.33 (m, 40H), 1.10 (m, 48H), 0.90 (m, 15H). ^{13}C NMR (500 Hz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.33, 149.55, 149.36, 149.03, 148.98, 147.93, 144.85, 139.28, 135.39, 133.81, 130.29, 128.99, 124.39, 124.19, 123.92, 123.75, 123.49, 123.37, 122.80, 109.16, 108.86, 107.76, 107.39, 106.99, 106.66, 101.71, 98.70, 70.14, 70.05, 69.62, 69.67, 69.47, 64.30, 50.64, 42.40, 34.16, 32.99, 31.91, 30.45, 30.16, 29.92, 29.67, 29.64, 29.57, 29.46, 29.41, 29.28, 29.21, 29.06, 28.84, 28.32, 26.97, 26.63, 26.08, 22.88, 16.85, 14.27, 11.49. IR (cm^{-1}): v = 2994 and 2856 (w, v (N-CH_2)), 2138 (w, v (C≡C)), 2100 (w, v (N≡N)), 1664 (w, v(C=O)), 1261 and 1170 (w, v(C-O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{70}H_{93}N_9O_3S_2Si_2$ (**30a**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 1777.10 ; measured $[M+K]^+$ *(m/z)* = 1816.32. $T_{m.p}$ (°C) = 100.

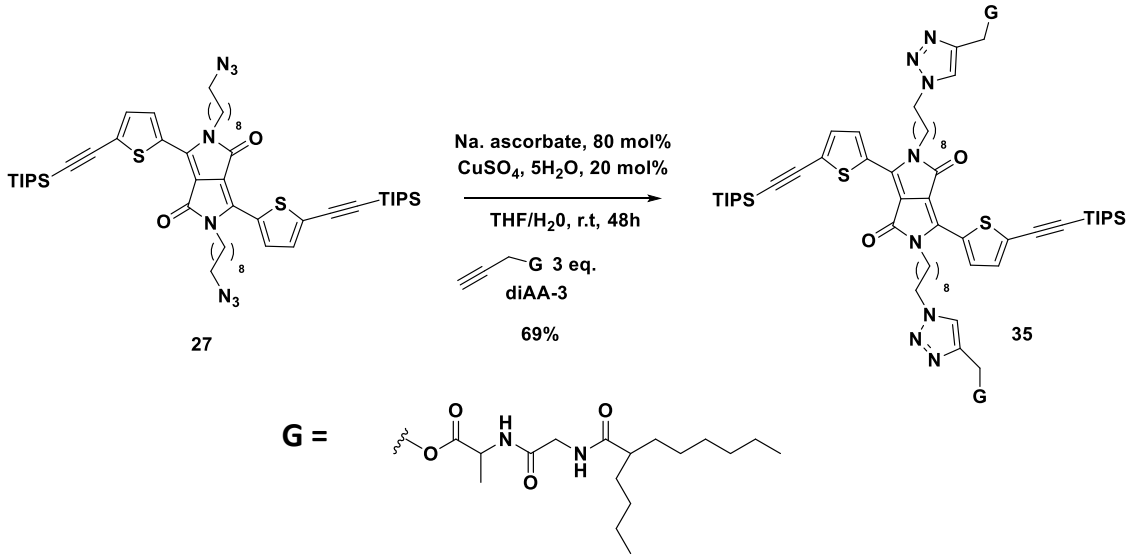
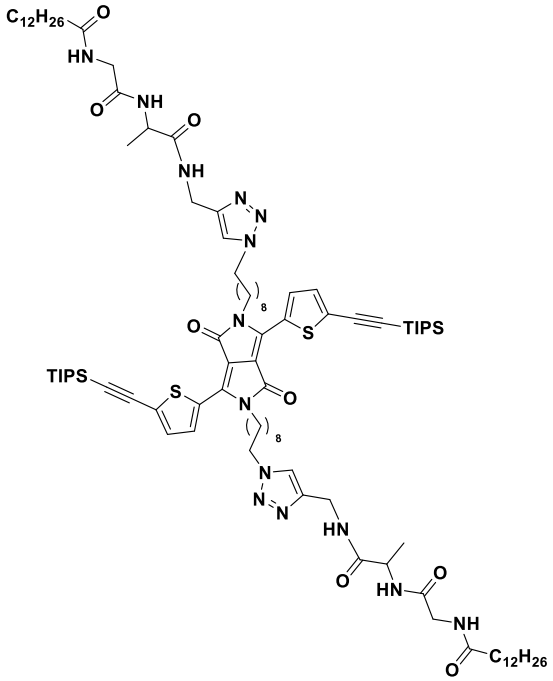


Schéma 59 : Synthesis of compound 35.

(((1,4-dioxo-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-2,5(1H,4H)-diyl)bis(nonane-9,1-diyl))bis(1H-1,2,3-triazole-1,4-diyl))bis(methylene) bis(2-(2-((((2-butyloctyl)oxy)carbonyl)amino)acetamido)propanoate) (35).



With **27** (67 mg, 67.40 µmol), **D** (76.6 mg, 0.202 mmol), $CuSO_4$ (2.15 mg, 13.48 µmol) and sodium ascorbate (10.68 mg, 53.92 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with AcOEt/Pentane (80/20) as eluent give the product as a dark blue solid (m = 80.26 mg, yield 69%). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.80 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz), 7.58 (s, 2H), 7.30 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz), 6.79 (s, 2H), 6.33 (s, 2H), 5.24 (s, 4H), 4.53 (m, 2H), 4.31 (t, 4H, *J* = 7.3 Hz), 4.02 (t, 4H, *J* = 7.5 Hz), 3.94 (m, 4H), 2.07 (m, 2H), 1.88-1.84 (m, 4H), 1.71-1.65 (m, 8H), 1.59-1.54 (m, 6H), 1.36 (d, 6H), 1.30-1.20 (m, 58H), 1.11 (m, 48H), 0.83 (m, 14H). ^{13}C NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 175.90, 171.34, 167.73, 160.15, 138.13, 134.21, 132.59, 129.02, 127.85, 107.66, 100.55, 97.42, 57.62, 49.46, 47.19, 46.72, 42.15, 32.03, 32.01, 31.71, 30.69, 29.20, 28.95, 28.80, 28.35, 28.20, 28.07, 27.87, 26.60, 25.73, 25.42, 21.74, 21.61, 17.06, 13.07, 12.97, 10.26. IR (cm^{-1}): v = 3300 (v (N-H)), 2924 and 2856 (w, v (N-CH_2)) 2139 (w, v (C≡C)), 1738 (v (C≡O)), 1664 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{94}H_{150}N_{12}O_{10}S_2Si_2$ (**35**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 1727.06 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1726.96. $T_{m.p}$ (°C) = 125.

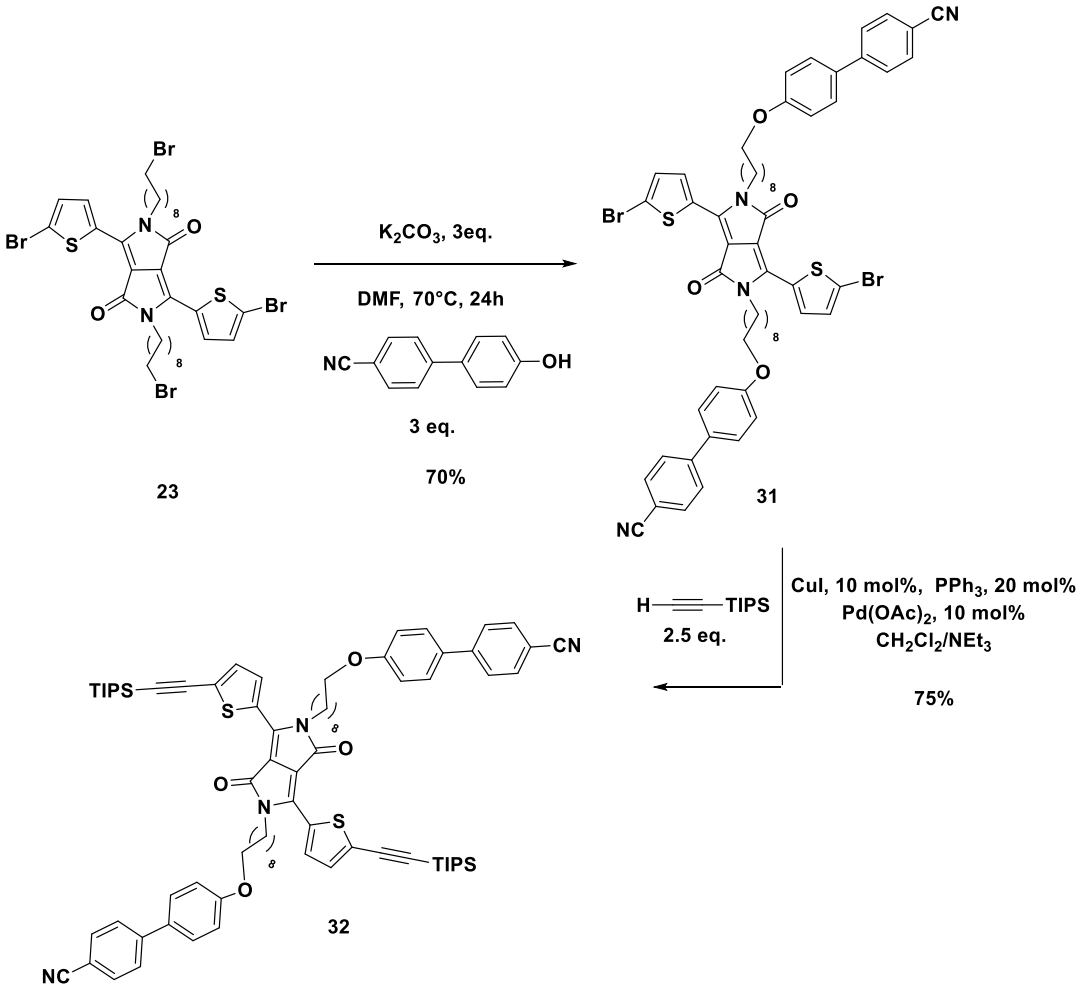
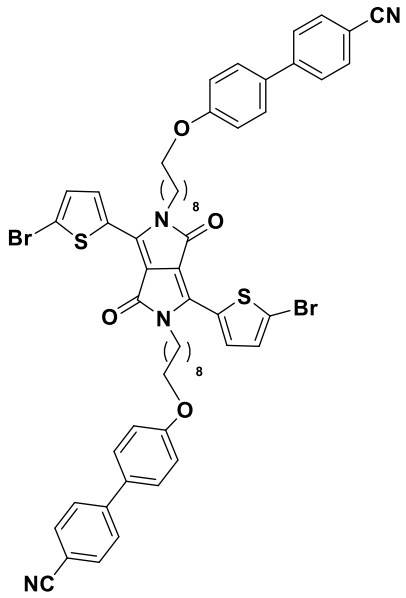


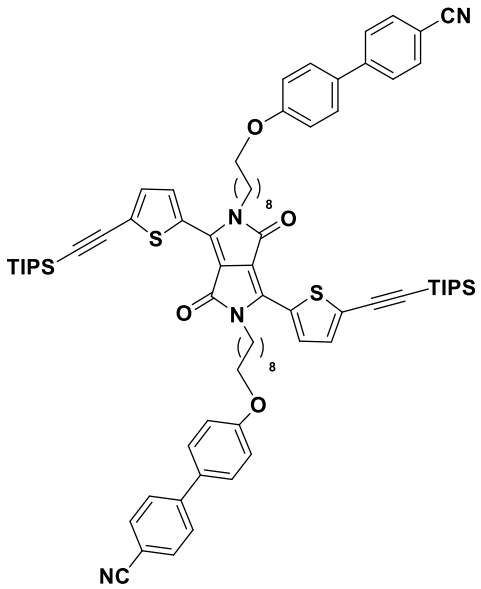
Schéma 60 : Synthesis of compounds 31 and 32.

4',4'''-(((3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-1,4-dioxopyrrolo[3,4-c]pyrrole-2,5(1H,4H)-diyl)bis(nonane-9,1-diyl))bis(oxy))bis(([1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile)) *(31)*



In a 100 ml flame-dried schlenk 4-Cyano-4'-hydroxybiphenyl (67 mg, 3.46 mmol, 3 eq.), K_2CO_3 (47.7 mg, 3.46 mmol, 3 eq.), were added and stirred in 10 ml of distilled *N*, *N*-dimethylformamide (DMF) under argon atmosphere at room temperature for 10 min. Then, **23** (100.0 mg, 1.15 mmol) in DMF solution was added dropwise to the mixture. The reaction was heated to 60 °C overnight. After cooling to room temperature, the crude was extracted with CH_2Cl_2 (50 mL) and 4 x 100 mL of brine. The organic layer was dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The final product was precipitated in a mixture of CH_2Cl_2/MeOH (20/30, v/v), filtered and washed with methanol to afford the desired compound **31** (88.06 mg, yield 70 %). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8.61 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.61 (d, 4H), 7.56 (d, 4H), 7.44 (d, 4H, *J* = 8.7 Hz), 7.16 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 6.91 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 3.92 (m, 8H), 1.73 (m, 4H), 1.65 (m, 4H), 1.42-1.25 (br, 20H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.24, 159.98, 145.49, 139.20, 135.60, 132.78, 131.89, 131.47, 130.09, 129.14, 128.54, 127.76, 127.28, 118.82, 115.29, 110.24, 107.99, 68.33, 42.46, 30.18, 29.92, 29.59, 29.47, 29.40, 29.31, 27.00, 26.20**.** MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{58}H_{56}Br_2N_4O_4S_2$ (**31**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1094.21 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1095.27. $T_{m.p}$ (°C) = 143.

4',4'''-(((1,4-dioxo-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-2,5(1H,4H)-diyl)bis(nonane-9,1-diyl))bis(oxy))bis([1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile)(32, L8)



To a mixture of **31** (91.3 mg, 83.45 µmol) in degazed and distilled mixture solution of CH_2Cl_2/Et_3N (10/5, v/v) was added CuI (1.58 mg, 8.34 µmol, 10 mol %), triisopropylsilylacetylene (38.05 mg, 0.208 mmol, 2.5 eq.) and PPh_3 (2.18 mg, 16.68 µmol, 20 mol %). The mixture was degazed under argon atmosphere for 15 min before to add $Pd(OAc)_2$ (1.87 mg, 8.34 µmol, 10 mol %). The mixture was stirred at room temperature overnight. The solution was evaporated under reduced pressure and the crude product was purified by column chromatography on silica gel using CH_2Cl_2/Pentane (40/60) as eluent to provide **32** as a dark purple solid (81.23 mg, yield 75 %). ^{1}H NMR (500 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.82 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.66 (d, 4H), 7.61 (d, 4H), 7.49 (d, 4H, *J* = 8.7 Hz), 7.30 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 6.96 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 4.02 (t, 4H, *J* = 7.7 Hz), 3.97 (t, 4H, *J* = 6.5 Hz), 1.79-1.74 (m, 4H), 1.73-1.68 (m, 4H), 1.46-1.39 (m, 8H) 1.36–1.31 (m, 12H), 1.11 (s, 48H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 161.16, 159.90, 145.30, 139.14, 135.25, 133.60, 132.57, 131.23, 130.09, 128.86, 128.32, 127.07, 119.16, 115.08, 110.01, 108.68, 101.55, 98.48, 68.12, 42.26, 30.01, 29.43, 29.27, 29.19, 29.13, 26.83, 25.99, 10.5. IR (cm^{-1}): v = 2924 and 2862 (w, v (N-CH_2)), 2228 (v, (C-N)), 2139 (w, v (C≡C)), 1661 and 1604 (w, v(C=O MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{80}H_{98}N_4O_4S_2Si_2$ (**32**) $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1298.66 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1298.56. $T_{m.p}$ (°C) = 122.

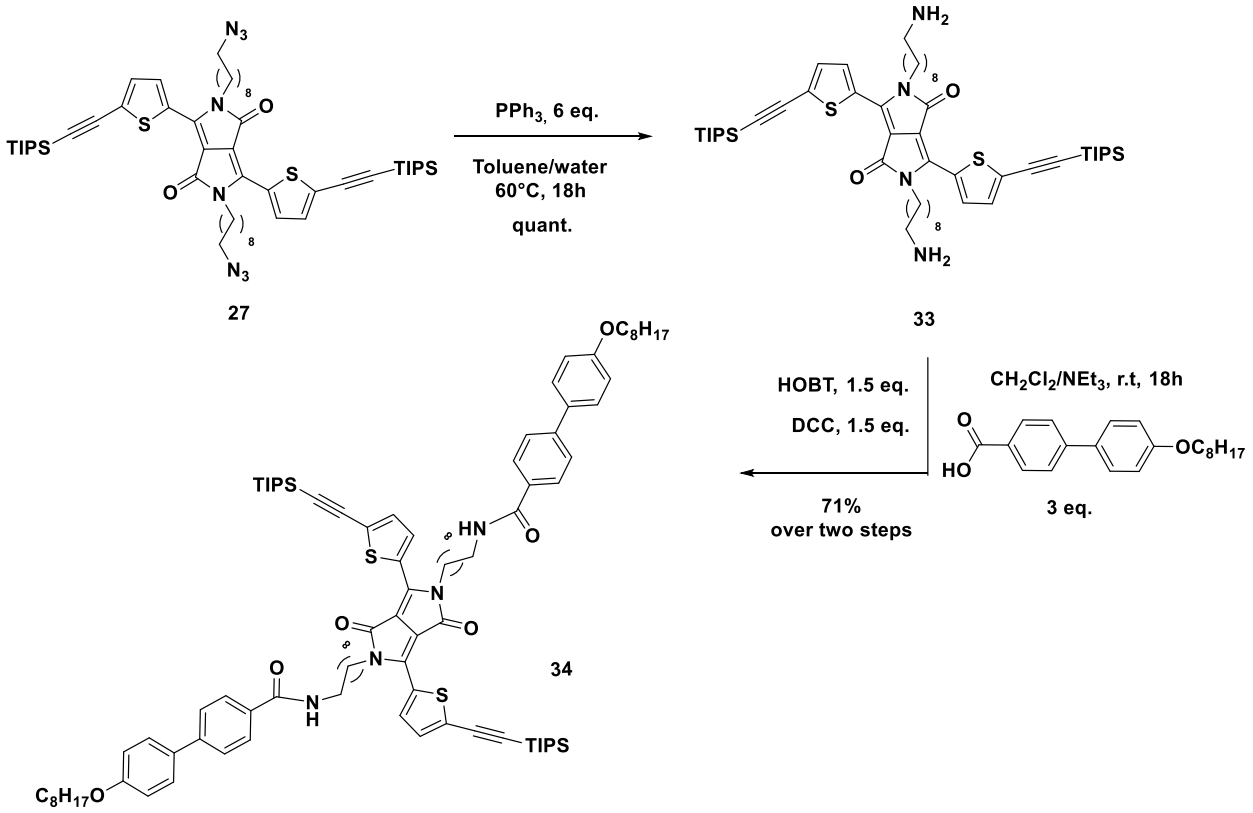
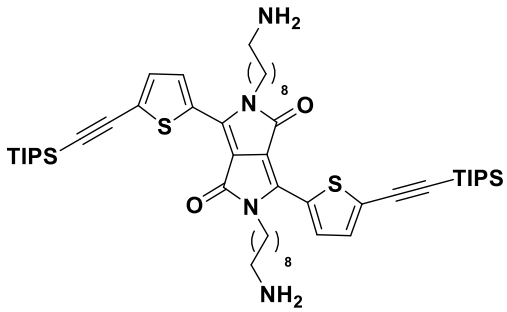


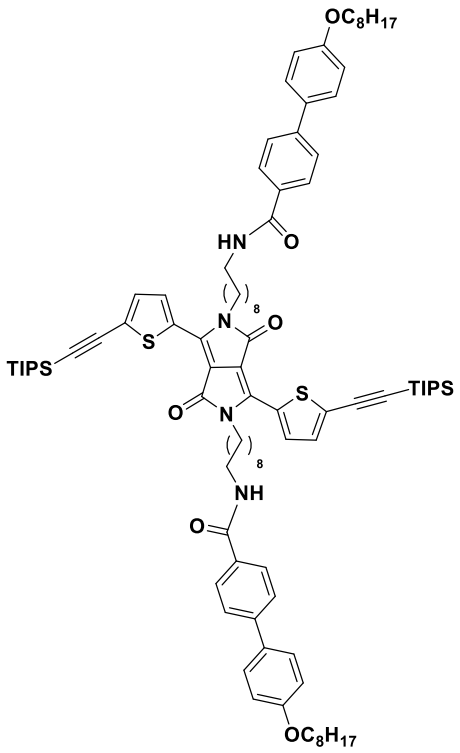
Schéma 61 : Synthesis of compounds 33 and 34.

2,5-bis(9-aminononyl)-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (33)



27 (51 mg, 51.30 µmol) was added in a mixture of distilled toluene/deionized water (15/5, v/v). Then PPh_3 (80.73 mg, 0.307 mmol, 6 eq.) was added and the mixture was heated at 70°C for 18h. The crude product was extracted with CH_2Cl_2 and brine (2 x 20 mL). Organics layers were dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The crude product was washed with MeOH several time. The product **33** in mixture with phosphorus byproduct was used without further purification. ^{1}H NMR (500 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.68 (d, 2H), 7.28 (d, 2H), 3.87 (t, 4H), 2.59 (t, 4H), 1.58 (m, 4H), 1.48 (m, 4H) 1.23–1.18 (m, 20H), 1.08 (s, 48H). IR (cm^{-1}): v = 3304 (v (N-H)), 2926 and 2863 (w, v ($N-CH_2$)) 2138 (w, v (C≡C)), 1666 (v (C≡O)), 1092 (v(C-N)).

N,N'-((1,4-dioxo-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-2,5(1H,4H)-diyl)bis(nonane-9,1-diyl))bis(4'-(octyloxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carboxamide) (34)



To a mixture of the crude product **33** (62 mg) and [1,1'-Biphenyl]-4-carboxylic acid, 4'-(octyloxy)(85.52 mg, 0.260 mmol) in a distilled mixture of CH_2Cl_2/Et_3N (10/2, v/v) was added HOBT (41 mg, 0.267 mmol), DCC (54 mg, 0.267 mmol).The reaction mixture was stirred at room temperature for 48h. The solution was evaporated under vacuum and the crude product was purified by column chromatography using a mixture of 60/40 AcOEt/pentane as eluent. **34** was obtain as a purple solid (57.0 mg, yield 71 % over two steps). ^{1}H NMR (500 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.80 (d, 2H, *J* = 4.2 Hz), 7.77 (d, 4H, *J* = 8.3 Hz), 7.57 (d, 4H, *J* = 8.3 Hz), 7.51 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 7.29 (d, 2H, *J* = 4.1 Hz), 6.95 (d, 4H, *J* = 8.7 Hz), 6.14 (m, 2H), 4.01 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 3.97 (t, 4H, *J* = 6.6 Hz), 3.43 (m, 4H), 1.80-1.76 (m, 4H), 1.73-1.67 (m, 4H), 1.48-1.42 (m, 8H), 1.38-1.26 (m, 40H), 1.11 (m, 48H), 0.86 (m, 6H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 166.18, 160.16, 158.23, 142.73, 138.13, 134.18, 132.57, 131.73, 131.20, 129.05, 127.83, 127.17, 126.31, 125.58, 113.86, 107.66, 100.50, 97.44, 67.11, 41.19, 39.08, 32.95, 30.81, 28.91, 28.70, 28.64, 28.36, 28.24, 28.16, 28.03, 25.91, 25.73, 25.05, 23.93, 21.66, 17.9, 13.11, 10.00. IR (cm^{-1}): v = 3300 (w,v (N-H)), 2923 and 2854 (w, v (N-CH_2)), 2139 (w, v(C≡C)), 1666 and 1605 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{96}H_{134}N_4O_6S_2Si_2$ (**34**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 1558.93 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1559.77. $T_{m.p}$ (°C) = 118.

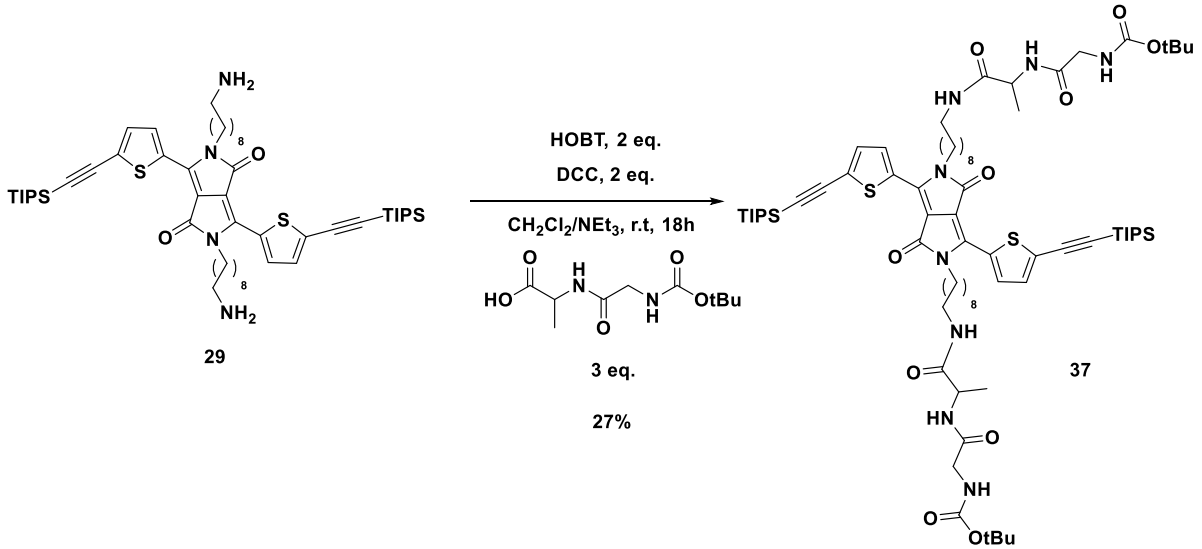
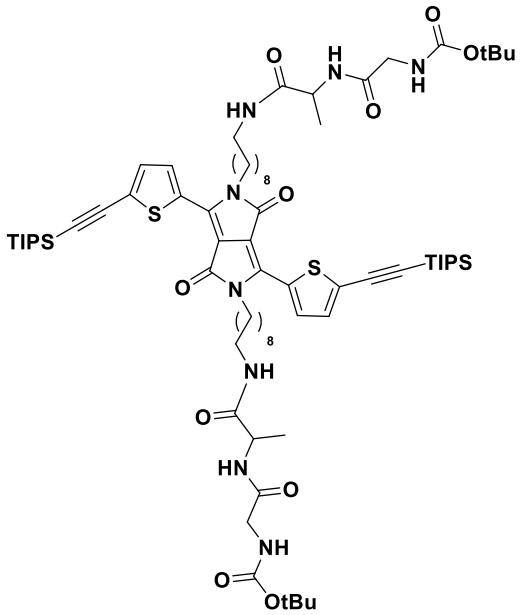


Schéma 62 : Synthesis of compound 37.

di-tert-butyl((((((1,4-dioxo-3,6-bis(5-((triisopropylsilyl)ethynyl)thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-2,5(1H,4H)-diyl)bis(nonane-9,1-diyl))bis(azanediyl))bis(1-oxopropane-2,1-diyl))bis(azanediyl))bis(2-oxoethane-2,1-diyl))dicarbamate (37)



To a mixture of **33** (37.7 mg) and **diAA-2** (39.35 mg, 0.12 mmol) in a distilled solution of CH_2Cl_2/Et_3N (6/2, v/v) was added HOBT (24.35 mg, 0.120 mmol), DCC (32.80 mg, 0.120 mmol).The reaction mixture was stirred at room temperature for 48h. The crude solution was evaporated under reduced pressure and the crude product was first purified by column chromatography using AcOEt/MeOH (97/3) as eluent. **37** with impureties were then passed through a biobead chromatography to give **37** as a dark purple solid (15 mg, 27% over two steps). ^{1}H NMR (500 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.79 (d, 2H), 7.29 (d, 4H), 6.70 (s, 2H), 6.31 (s, 2H), 5.17 (s, 2H), 4.42 (m, 2H), 4.02 (m, 4H), 3.76 (m, 4H), 3.18 (m, 4H), 1.41 (s, 18H), 1.70-1.23 (m, 32H) 1.11 (m, 48H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 171.72, 169.20, 161.23, 139.20, 135.20, 133.60, 130.12, 128.90, 108.77, 101.55, 98.50, 80.53, 48.88, 42.21, 39.67, 30.93, 29.97, 29.72, 29.35, 29.27, 29.12, 28 ;30, 26.75, 18.67, 11.31. IR (cm^{-1}): v = 3285 (w,v (N-H)), 2926 and 2863 (w, v (N-CH_2)), 2139 (w, v(C≡C)), 1663 and 1638 (w, v(C=O)). MALDI-tof (dithranol) Calc. for $C_{74}H_{118}N_8O_{10}S_2Si_2$ (**27**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 1398.80 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 1398.66. $T_{m.p}$ (°C) = 115.

General procedure for platinium (II) metallo-oligomers formation

In a 10 ml flame-dried schlenk, the diethynyl ligand **Ln** (1 eq.), copper iodide (10 mol %) and trans-dichlorobis(triethylphosphine)platinum(II) $[PtCl_2(P\textit{n}\text{-}Bu_3)_2]$ (1 eq.) were added, those solids were degassed with three cycles of argon/vacuum. Then, there were dissolved in a solvent mixture of freshly distilled and degazed CH_2Cl_2/NEt_3 4/2 (v/v). Finally the tetra-*n*-butylammonium fluoride (TBAF) (2 eq., 1 mol.L^{-1} solution in THF) was added. The reaction was stirred at room temperature for 24 hours under argon atmosphere. The reaction was monitored in phosphorus NMR. The solution was evaporated under reduced pressure. The crude material was purified by a cristallisation in CH_2Cl_2/MeOH (50/50 v/v). The precipitate was isolated as a dark blue colored solid after a filtration and washings with methanol. Finally, the platinium (II) polyyne polymers **Pn** were quickly passing throught a biobead column to remove monomers residues impurities.

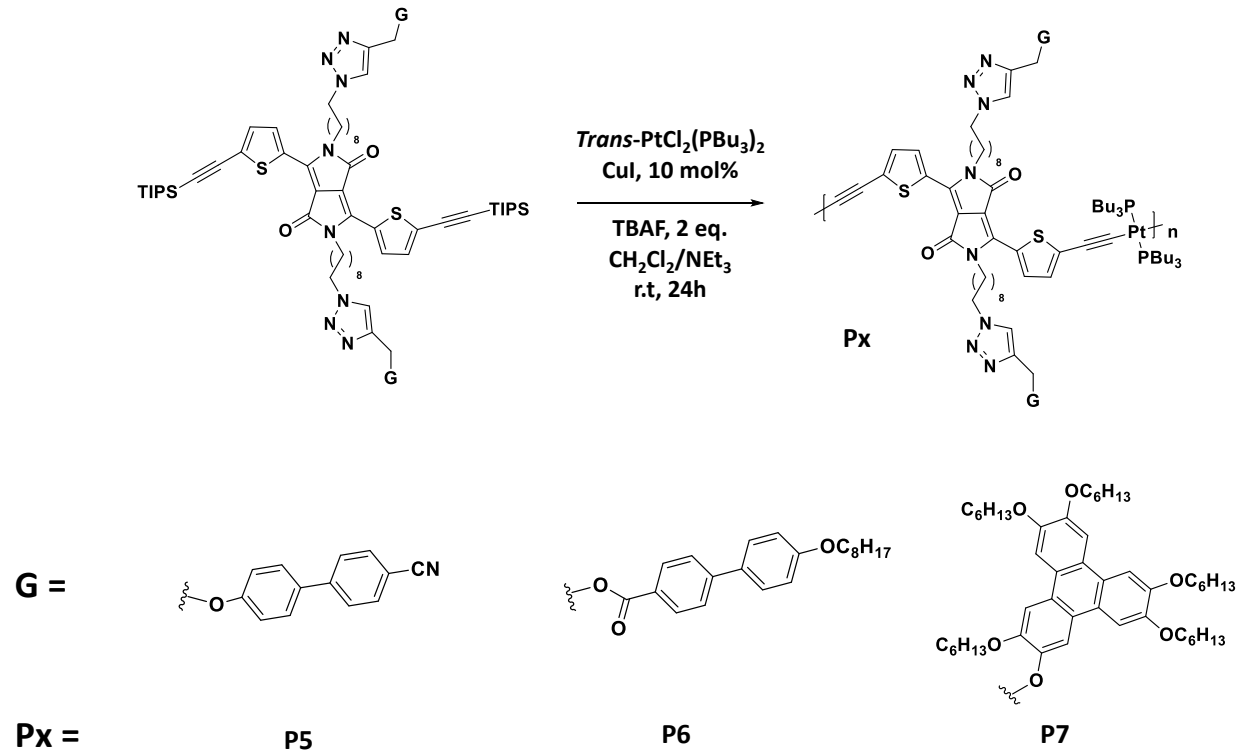


Schéma 63 : Synthesis of metallo-polymers P5, P6 and P7.

P5

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, δ (ppm)): 8.95 (m, 2H); 7.66 (m, 10H), 7.54 (m, 4H), 7.10 (m, 4H), 6.97 (m, 2H), 5.21 (m, 4H), 4.34 (m, 4H), 4.00 (m, 4H), 1.90 (m, 6H), 1.72-1.67 (m, 4H), 1.64-1.51 (m, 40H), 1.49-1.41 (m, 18H), 1.35-1.21 (m, 28H), 0.98–0.89 (m, 18H).^{31}P-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)): 3.79 ppm, ^{1}JP-Pt = 2694 Hz. IR (cm^{-1}): v = 2924 and 2854 (w, v (N-CH_2)), 2224 (w, v (N≡N)), 2076 (w, v (C≡C)), 1652 and 1602 (w, v(C=O)). T_g = 279 ± 5 °C; GPC (THF): M_n = 6100, M_w = 23600, Đ = 3.9.

P6

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, δ (ppm)): 8.95 (m, 2H); 8.04 (m, 4H), 7.69 (m, 2H), 7.62 (m, 4H), 7.56 (m, 4H), 6.96 (m, 4H), 5.42 (m, 4H), 4.32 (m, 4H), 3.98 (m, 6H), 2.11 (m, 6H), 1.88 (m, 6H), 1.77 (m, 8H), 1.64-1.53 (m, 40H), 1.50-1.44 (m, 28H), 0.96–0.92 (m, 20H), 0.90-0.85 (m, 40H). ^{31}P-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)): 3.80 ppm, ^{1}JP-Pt = 2697 Hz. IR (cm^{-1}): v = 2922 and 2852 (w, v (N-CH_2)), 2078 (w, v (C≡C)), 1715 (w, v(C=O)), 1656 (w, v(C=O)), 1266 (w, v(C-O)).T_g = 285 ± 5 °C; GPC (THF): M_n = 8100, M_w = 20900, Đ = 2.6.

P7

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, δ (ppm)): 8.96 (m, 2H); 7.85-7.78 (m, 10H), 7.69 (m, 2H), 6.96 (m, 2H), 5.42 (m, 4H), 4.32 (m, 4H), 4.26-4.17 (m, 25H), 2.12-2.07 (m, 10H), 1.93-1.86 (m, 30H), 1.60-1.52 (m, 90H), 1.50-1.45 (m, 20H), 1.41-1.36 (m, 60H), 1.31-1.26 (m, 35H), 0.95–0.91 (m, 60H). ^{31}P-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)): 3.80 ppm, ^{1}JP-Pt = 2695 Hz. IR (cm^{-1}): v = 2926 and 2858 (w, v (N-CH_2)), 2078 (w, v (C≡C)), 1656 and 1615 (w, v(C=O)), 1259 and 1164 (w, v(C-O)).T_g = 310 ± 5 °C; GPC (THF): M_n = 35700, M_w = 114500, Đ = 3.2.

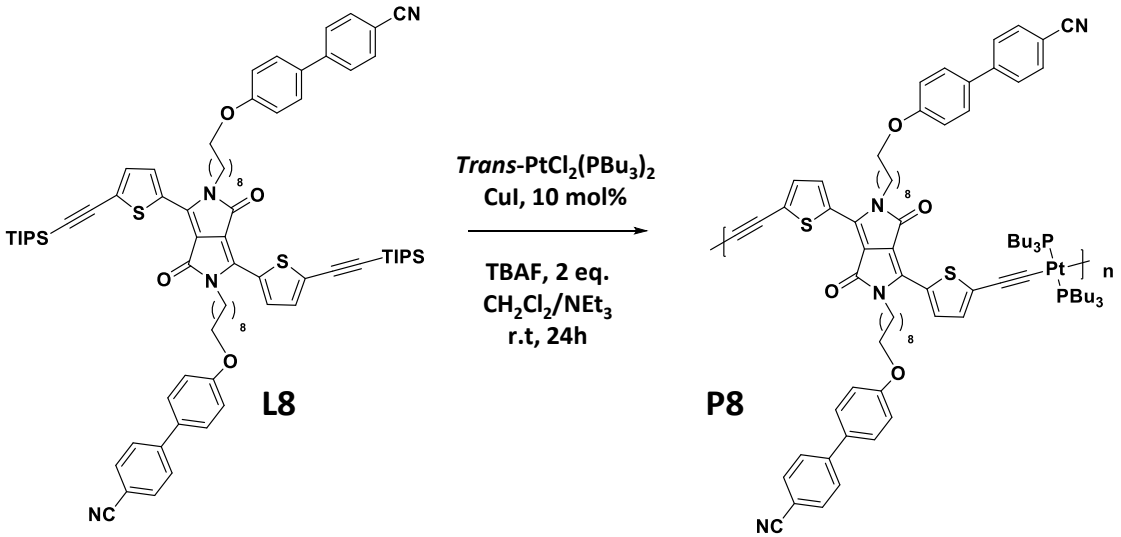


Schéma 64 : Synthesis of P8.

P8

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)): 8.96 (m, 1H); 7.63-7.60 (m, 8H), 7.49 (m, 4H), 6.95 (m, 4H), 3.92 (m, 4H), 3.29 (m, 4H), 2.05 (m, 6H), 1.74 (m, 6H), 1.65 (m, 18H), 1.55 (m, 10H), 1,0 (m, 10H), 0.91 (m, 10H). ^{31}P-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)): 3.79 ppm, ^{1}JP-Pt = 2660 Hz. IR (cm^{-1}): v = 2924 and 2852 (w, v (N-CH_2)), 2224 (v, (C-N)), 2079 (w, v (C≡C)), 1656 and 1602 (w, v(C=O)). T_g = 240 ± 5 °C; GPC (THF): M_n = 5000, M_w = 140000, PDI = 28.

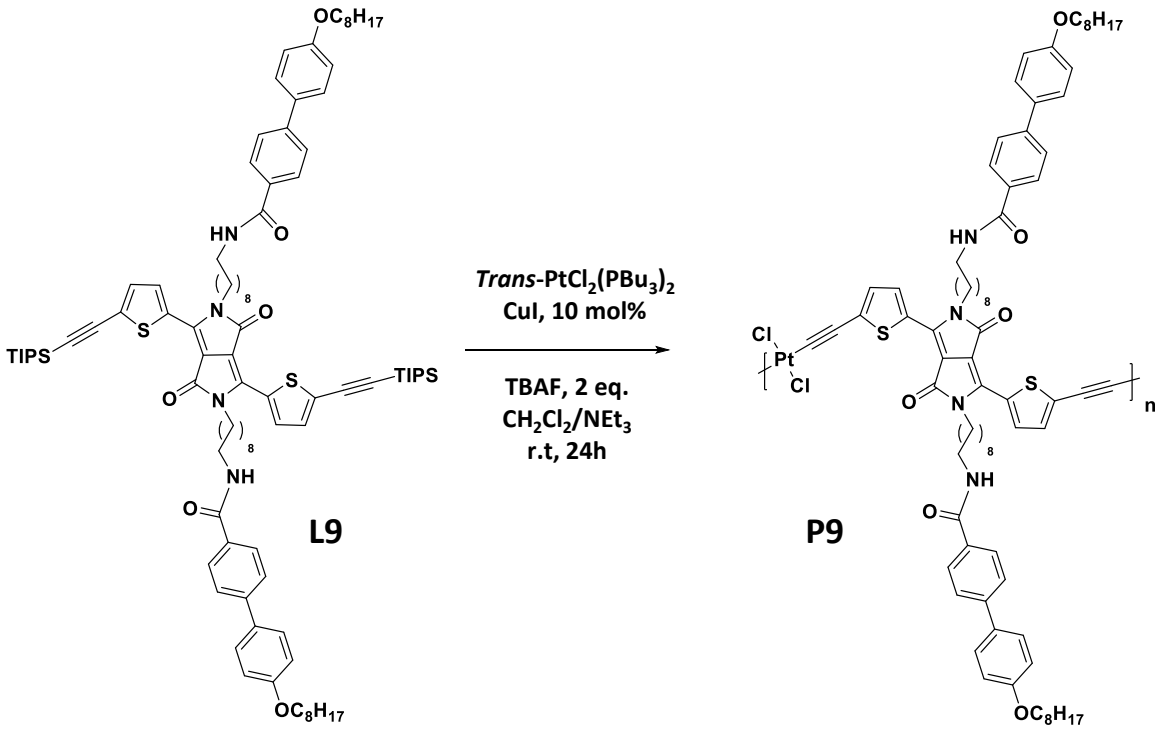


Schéma 65 : Synthesis of P9.

P9

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, δ (ppm)): 8.96 (m, 2H); 7.77 (m, 4H), 7.55 (m, 4H), 7.49 (m, 4H), 6.92 (m, 6H), 6.22 (m, 2H), 4.01-3.95 (m, 8H), 3.42 (m, 4H), 2.06 (m, 6H), 1.76 (m, 6H), 1.77 (m, 8H), 1.64-1.53 (m, 36H), 1.50-1.44 (m, 22H), 0.96–0.92 (m, 20H), 0.90-0.85 (m, 40H). ^{31}P-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm)): 3.80 ppm, ^{1}JP-Pt = 2697 Hz. IR (cm^{-1}): v = 3328 (w,v (N-H)), 2921 and 2851 (w, v (N-CH_2)), 2078 (w, v(C≡C)), 1655 and 1546 (w, v(C=O)). Tdec = 255 ± 5 °C; GPC (THF): M_n = 8400, M_w = 13000, Đ = 1.5.

Convergent synthesis

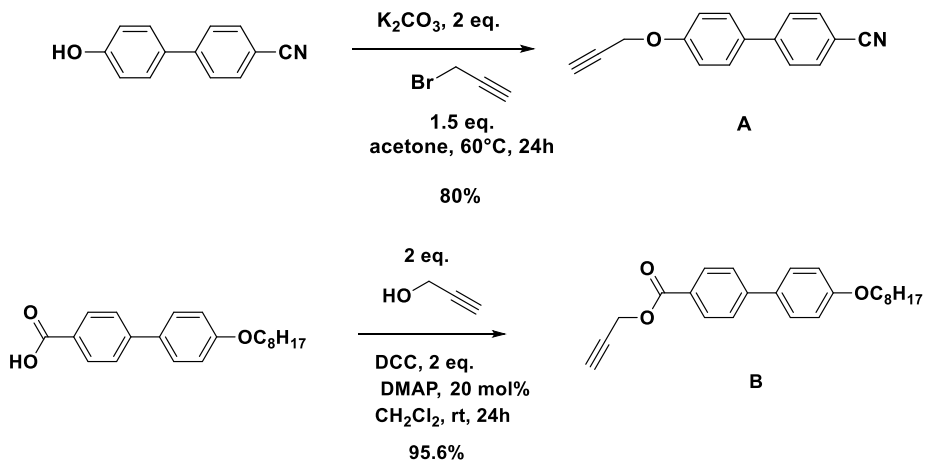
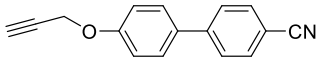


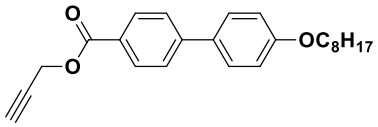
Schéma 66 : Synthesis of compounds A and B.

4’-prop-2-ynyloxy-biphenyl-4-carbonitrile (A)



In a 25 ml rom-bottomed flask, 4’-hydroxybiphenyl-4-carbonitrile (400 mg, 2.05 mmol) and K_2CO_3 (566.33 mg, 4.09 mmol, 2 eq.) were added with 10 mL of acetone. Then propargyl bromide (365.20 mg, 3.07 mmol, 1.5 eq.) was added dropwise. The mixture was stirred at 60°C for 24h. The crude product was extracted with CH_2Cl_2 and brine (2 x 100 ml), organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The product was obtain without purification to provide **A** as a white solid (383.76 mg, yield 80 %). ^{1}H NMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 7.68 (d, 2H); 7.62 (d, 2H); 7.53 (d, 2H); 7.06 (d, 2H); 4.73 (d, 2H); 2.53 (t, 1H). ^{13}C NMR (500 MHz,$CDCl_3$) δ (ppm): 145.27; 132.81; 132.65; 128.61; 127.43; 119.26; 115.70; 110.53; 78.41; 76.09; 56.08. HRMS (ASAP+) Calc. for $C_{16}H_{12}NO$ (**A**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 234.09 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 234.09.

[1,1'-Biphenyl]-4-carboxylic acid, 4'-(octyloxy)-, 3-etyn-1-yl ester (B)



In a 25 mL rom-bottomed flask, [1,1'-Biphenyl]-4-carboxylic acid, 4'-(octyloxy) (400.0 mg, 1.22 mmol), DCC (505.50 mg, 2.45 mmol, 2 eq.) and DMAP (30.0 mg, 0.244 mmol, 20 mol %) were added with 10 mL of distilled CH_2Cl_2. Then propargyl alcohol (137.40 mg, 2.45 mmol, 2 eq.) was added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for 24h. The crude product was extracted with CH_2Cl_2 and brine (2 x 100 mL), organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt/Pentane (10/90) as eluent to provide **B** as a white solid (425.0 mg, yield 95.6 %). ^{1}H NMR (400 MHz $CDCl_3$) δ (ppm): 8.03 (d, 2H), 7.56 (d, 2H),

7.49 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 4.87 (d, 2H), 3.93 (t, 2H), 3.12 (m, 2H), 2.45 (t, 1H), 1.83-1.20 (m, 14H), 0.82 (t, 3H) . ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 165.81; 159.53; 145.75; 132.01; 130.36; 128.36; 127.35; 126.50; 114.96; 77.85; 74.98; 68.17; 55.79; 52.43; 34.94; 31.84; 29.39; 29.27; 26.07; 25.47; 24.72; 22.69; 14.14. IR (cm^{-1}): v = 3253 (w,v(C-H)), 2923 and 2852 (w, v (O-CH_2)), 2118 (w, v(C≡C)), 1722 (w, v (C=O)), 1282 (w, v(C-O) aromatic ether). HRMS (ASAP+) Calc. for $C_{24}H_{29}O_3$ (**B**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 365.21 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 365.21. $T_{m.p}$ (°C) = 117.

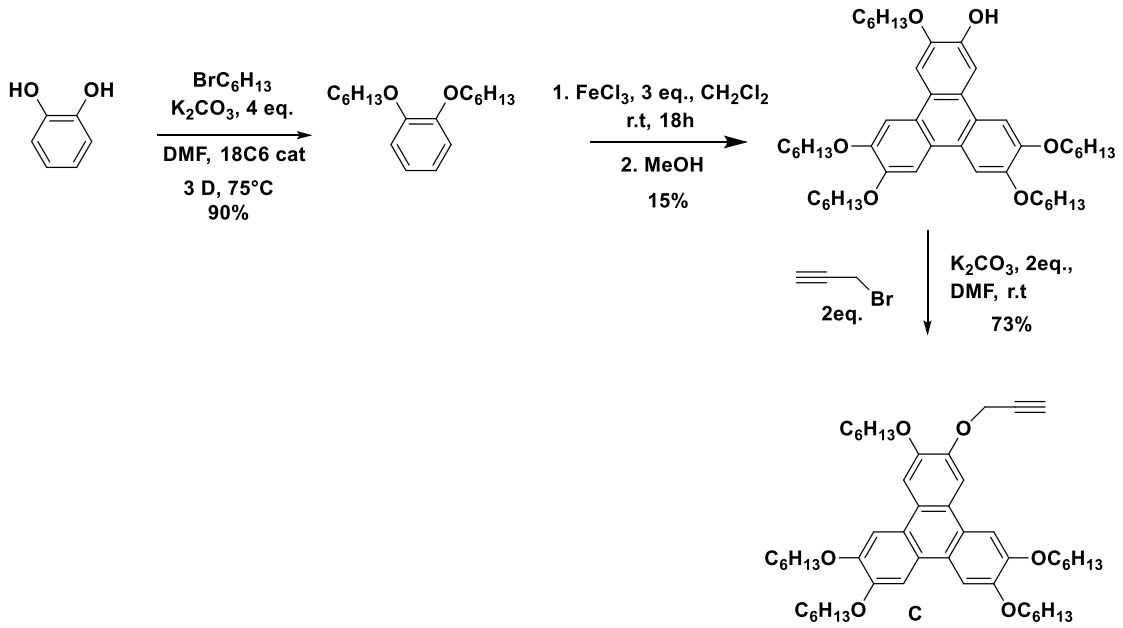
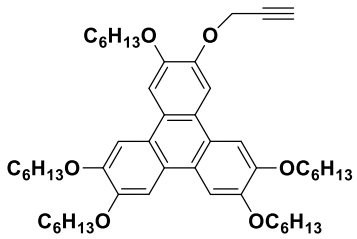


Schéma 67 : Synthesis of compound C.

1,2-bis(hexyloxy)-benzene[185] and 2-*mono*-hydroxy-3,6,7,10,11-*penta*- hexyloxytriphenylene[186] are synthesized according to literature.

2-*mono*-hydroxy-3,6,7,10,11-*penta*- hexyloxy-triphenylene



In a 50 mL schlenk flask was added under argon atmosphere **2-*mono*-hydroxy-3,6,7,10,11-*penta*-hexyloxy-triphenylene** (74.5 mg, 0.10 mmol), K_2CO_3 (27.63 mg, 0.199 mmol, 2 eq.) in distilled DMF (8 mL). Then, propargylbromide (23.78 mg, 0.199 mmol, 2 eq.) was added. The reaction mixture was stirred for 24h at 80°C. After cooling to room temperature, the crude reaction was extracted with CH_2Cl_2 and brine (2 x 50 mL). Organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt/Pentane (1/9) as eluent. Compound **C** was obtain as an off- white solid (m = 57.16 mg, yield 73 %). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.98

[185] L. Babel, T. Nhu Y Hoang, L. Guénée, C. Besnard, T. A. Wesolowski, M. Humbert-Droz, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8113.
[186] W. Xiao, Z. He, M. Xu, N. Wu, X. Kong, X. Jing, *Tetrahedron Letters*, **2015**, *56*, 700.

(s, 1H); 7.75 (m, 5H), 4.87 (d, 2H); 4.14 (m, 10H); 2.49 (t, 1H); 1.85 (m, 10H); 1.49 (m, 10H); 1.31 (m, 20H); 0.85 (t, 15H). 13C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 149.40, 149.27, 149.12, 149.06, 124.95, 124.14, 123.76, 123.74, 123.57, 123.47, 123.42, 110.09, 107.70, 107.56, 107.48, 107.30, 106.94, 106.83, 79.12, 76.05, 69.96, 69.87, 69.77, 69.56, 69.53, 58.03, 31.88, 29.61, 29.53, 29.50, 26.03, 22.86, 14.25. IR (cm^{-1}): v = 3250 (w,v (C-H)), 2924 and 2855 (w, v ($O-CH_2$)), 2128 (w, v(C≡C)), 1256 (w, v(C-O) aromatic ether). HRMS (ASAP+) Calc. for $C_{51}H_{75}O_6$ (**C**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 783.55 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 783.55.

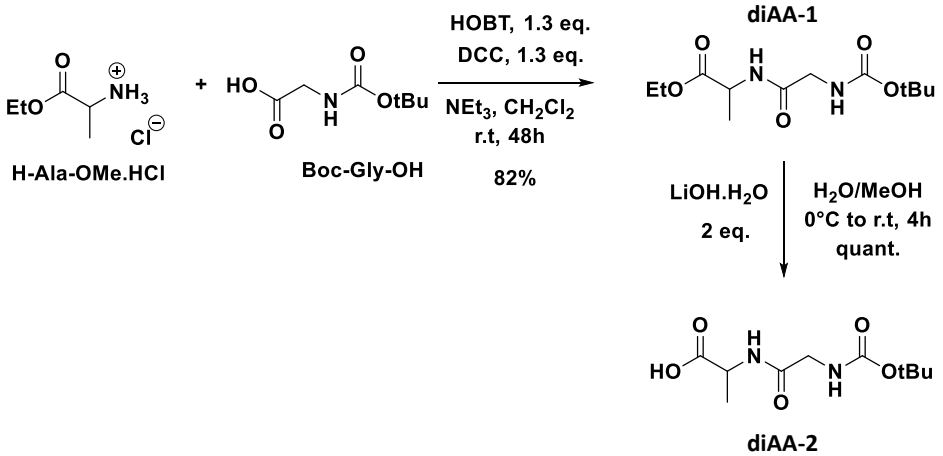
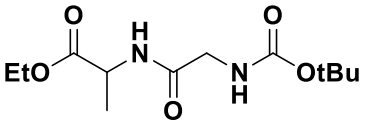


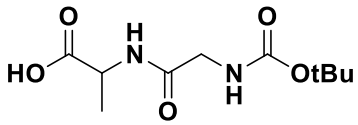
Schéma 68 : Synthesis of compounds diAA-1 et diAA-2.

Alanine, *N*-[*N*-[(1,1-dimethylethoxy)carbonyl]glycyl]-, ethyl ester (diAA-1)



Boc-L-glycine (2.85 mmol, 500 mg), HOBt (3.71 mmol, 568.18 mg, 1.3 eq.) and DCC (3.71 mmol, 765.44 mg, 1.3 eq.) were added in a 50 ml rom-bottomed flask with 30 ml of CH_2Cl_2 and stirred for 30 min at 0°C. Then, L-Alanine, ethyl ester, hydrochloride (437.78 mg, 2.85 mmol) with5 mL of NEt_3 in 10 mL of CH_2Cl_2 were added. Reaction was stirred at room temperature for 48h.The mixture was extracted with CH_2Cl_2 and brine (2 x 100 mL), then organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt/Pentane (6/4) as eluent. **DiAA-1** was obtain as an off-white oil/solid (m = 694.09 mg, 82 % yield). ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 6.62 (s, 1H); 5.13 (s, 1H); 4.54 (q, 1H); 4.16 (q, 2H); 3.76 (m, 2H); 1.42 (s, 9H); 1.38 (d, 3H); 1.25 (t, 3H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 172.97; 169.09; 156.17; 80.50; 61.79; 48.26; 44.44; 28.46; 16.66; 14.31. HRMS (ESI+) Calc. for $C_{12}H_{22}N_2O_5Na$ (**diAA1**) [M+Na], *(m/z)* = 297.14; measured [M+Na] *(m/z)* = 297.14.

2-(2-((tert-butoxycarbonyl)amino)acetamido)propanoic acid (diAA-2)



DiAA-1 (600.0 mg, 2.02 mmol) and monohydrate lithium hydroxide (4.04 mmol, 169.69 mg, 2 eq.) were added in a 50 mL rom-bottomed flask with a mixture solution of H_2O/MeOH (10/40 mL) at 0°C. Then the reaction was stirred at room temperature for 4h. AcOEt (100 mL) was added and the crude reaction was washed with a saturated solution of $NaHSO_4$ (4 x 100 mL). Then organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The product **diAA-2** was obtain without futher purification as a white solid (m = 496.92 mg, quantitative yield). MS (ESI+) Calc. for $C_{10}H_{18}N_2O_5Na$ (**diAA2**) $[M+Na]^+$, m/z = 269.11 ; measured $[M+Na]^+$ m/z = 269.11 and Calc. for $C_{10}H_{18}N_2O_5K$ (**diAA2**) $[M+K]^+$, *(m/z)* = 285.08 ; measured $[M+K]^+$ *(m/z)* = 285.08.

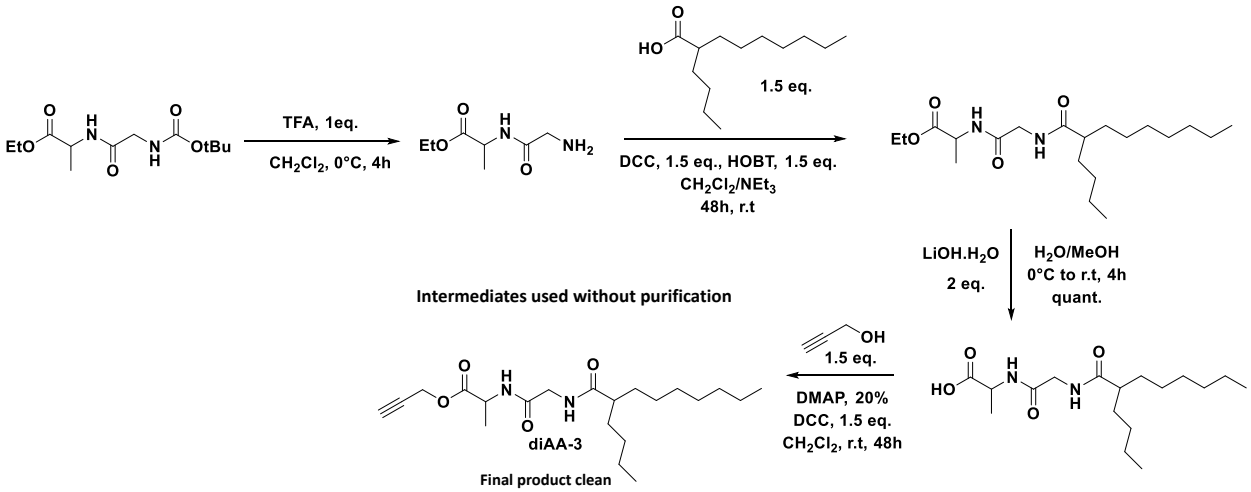
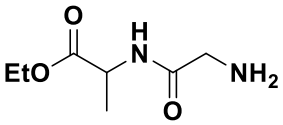


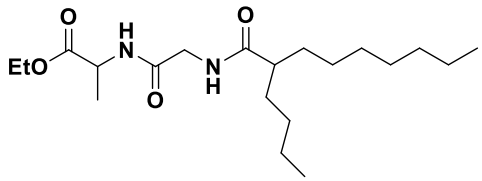
Schéma 69 : synthesis of diAA-3.

Alanine, *N*-glycyl-, ethyl ester



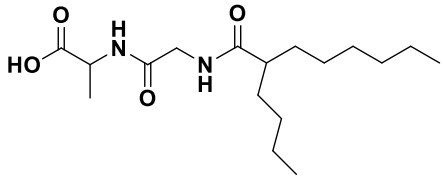
Trifluoroacetic acid (TFA, 5 ml) was added to Boc-protected amino acid (0.28 mmol, 351.1 mg) and the mixture was stirred at room temperature for 2 h. The reaction was quenched by adding an excess amount of methanol. Evaporation of all solvents under vacuum afforded the yellow oil. Precipitation of the product was obtain by adding acetone and some drops of HCl conc and let the solution in cold overnight. A white solid was obtain and filtered. The crude product was used without futher purification.

ethyl 2-(2-(2-butylnonanamido)acetamido)propanoate



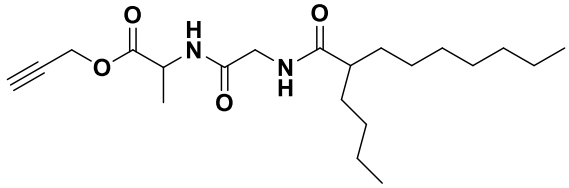
Amino acid (0.73 mmol, 128 mg), DCC (1.47 mmol, 303 mg), HOBT (1.47 mmol, 225 mg) were added to a 50 ml romm-bottom flask with a mixture of 8/2 ml of CH_2Cl_2 and NEt_3 distilled. 3-butyl-nonanoic acid (1.10 mmol, 0.250 ml) was then added and the reaction was stirred at r.t for 48h. The mixture was filtered and washed with CH_2Cl_2. After evaporation of solvants, the crude was filtered and used without futher purification.

2-(2-(2-butyloctanamido)acetamido)propanoic acid



Monohydrate lithium hydroxide (excess) and the crude ethyl2-(2-(2-butylnonanamido)acetamido)propanoate were added in a 50 mL rom-bottomed flask with a mixture solution of H_2O/MeOH (10/40 mL) at 0°C. Then the reaction was stirred at room temperature for 4h. AcOEt (100 mL) was added and the crude reaction was washed with a saturated solution of $NaHSO_4$ (4 x 100 mL). Then organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The final product was obtain without futher purification as a white solid. MS (ESI+) Calc. for $C_{18}H_{34}N_2O_4Na$ $[M+Na]^+$, *(m/z)* = 365.25 ; measured $[M+Na]^+$ *(m/z)* = 365.24.

prop-2-yn-1-yl2-(2-(2-butylnonanamido)acetamido)propanoate (diAA-3)



In a 25 mL rom-bottomed flask, 2-(2-(2-butyloctanamido)acetamido)propanoic acid, DCC (2 eq.) and DMAP (20 mol %) were added with 10 mL of distilled CH_2Cl_2. Then propargyl alcohol (2 eq.) was added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for 24h. The crude product was extracted with CH_2Cl_2 and brine (2 x 100 mL), organic layers were dried over $MgSO_4$, filtered and evaporated under reduced pressure. The product was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt/Pentane (30/70) as eluent to provide **diAA-3** as a white solid. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm):7.43 (s, 1H); 6.75 (s, 1H); 4.65 (q, 2H); 4.49 (m, 1H); 3.95 (d, 2H); 2.43 (m, 1H); 2.06 (m, 1H); 1.51 (m, 2H); 1.36 (d, 3H); 1.33 (m, 2H); 1.17 (m; 14H); 0.79 (t, 6H). ^{13}C NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 178.82; 173.77; 171.04; 79.17; 76.98; 54.54; 49.99; 49.21; 45.04; 34.99; 34.67; 33.66; 31.67; 31.32; 29.48; 24.68; 24.56; 19.33; 15.76; 15.69. . IR (cm^{-1}): v = 3291 (w,v (C-H)), 2924 and 2853 (w, v ($N-CH_2$)), 1739 (w, v (C=O), ester), 1650 (w, v (C=O) amide), 1203 and 1153 (w, v(C-O) ester). HRMS (ESI+) Calc. for $C_{21}H_{36}N_2O_4$ (**diAA-3**) $[M+H]^+$, *(m/z)* = 380.27 ; measured $[M+H]^+$ *(m/z)* = 380.26. T m.p (°C) = 120.

Partie annexe

Partie annexe

Annexe A : Voltamétrie cyclique

Les mesures en voltamétrie cyclique ont été réalisées par Muriel Durandetti du laboratoire COBRA à Rouen. Les analyses sont réalisées sur film par drop casting sur embout de platine en utilisant l'acétonitrile comme solvant dans la cellule. L'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (NBu_4PF_6) est ajouté à la solution, à C = 0,1 mol.L^{-1}.
L'appareil utilise un système à trois électrodes classique. Une électrode de référence (possédant un potentiel fixe), au calomel saturée. Une électrode de travail, majoritairement en platine, carbone ou or. Et une contre-électrode (ou auxiliaire).

<u>Composés du chapitre 2</u>

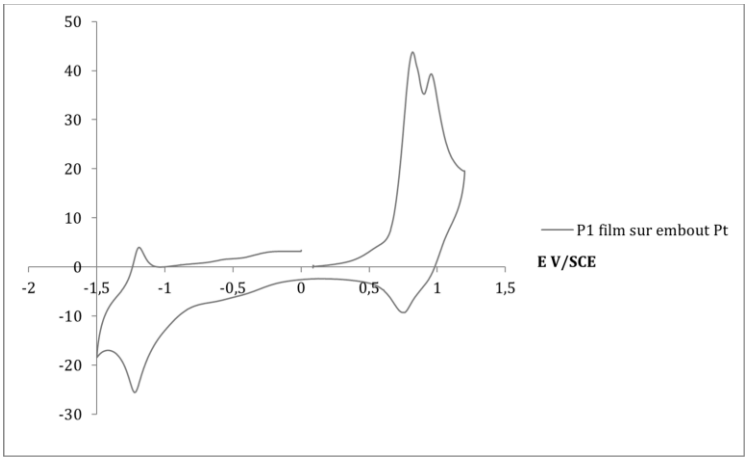


Figure 184 : Courbe du potentiel d'oxydo-réduction de P1.

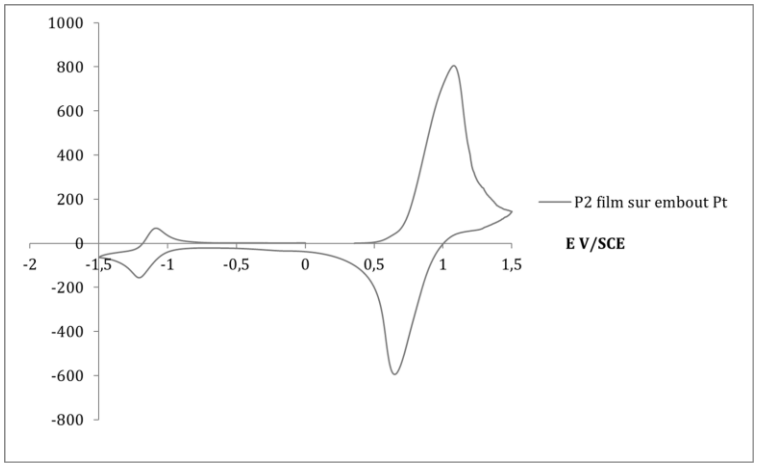


Figure 185 : Courbe du potentiel d'oxydo-réduction de P2.

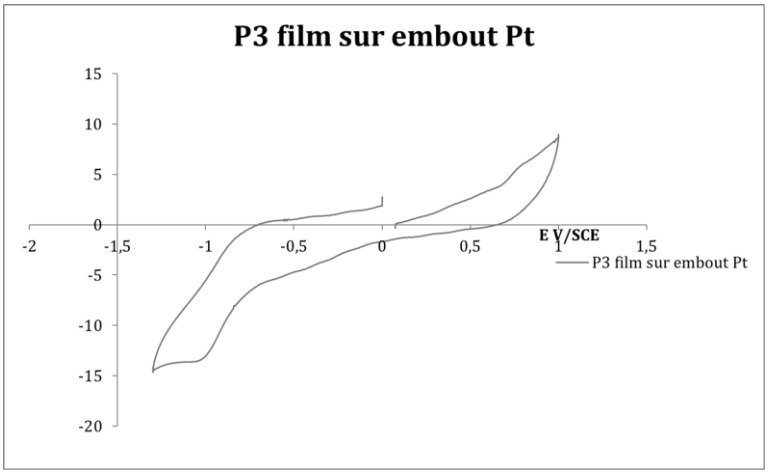


Figure 186 : Courbe du potentiel d'oxydo-réduction de P3.

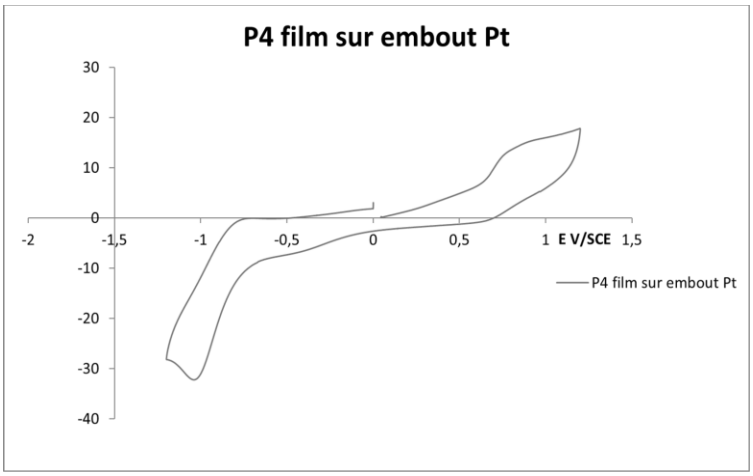


Figure 187 : Courbe du potentiel d'oxydo-réduction de P4.

<u>Composés du chapitre 3 :</u>

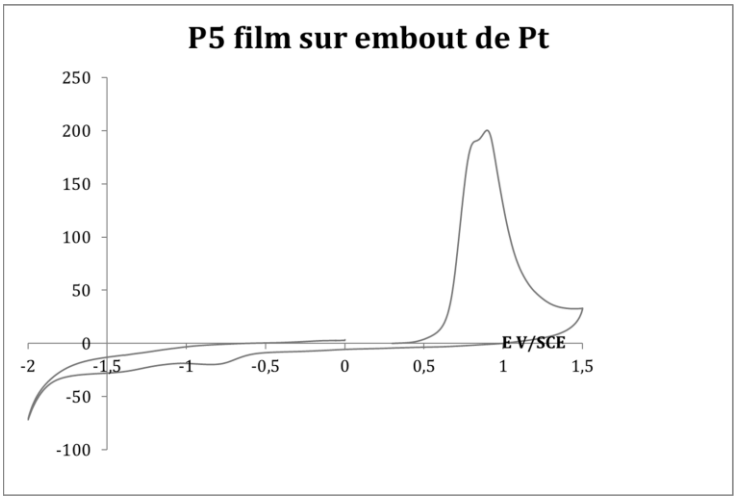


Figure 188 : Courbe du potentiel d'oxydo-réduction de P5.

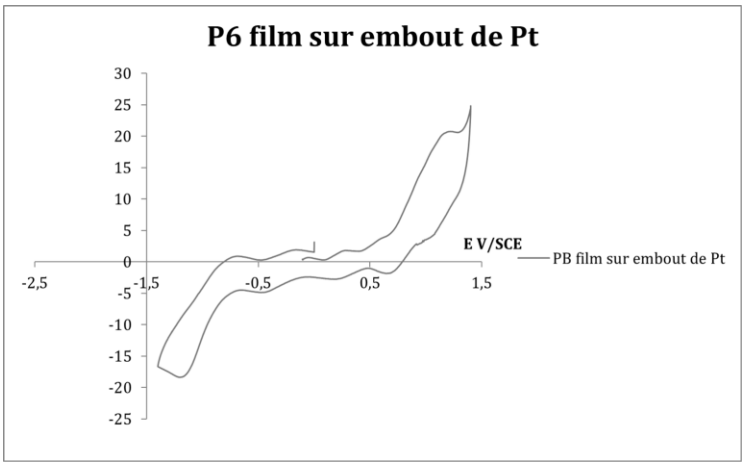


Figure 189 : Courbe du potentiel d'oxydo-réduction de P6.

La mesure des spectres IR a été réalisées à l'état solide. Les attributions présentées restent des suppositions en raison de la complexité des composés, notamment pour la partie située en dessous de 1600 cm^{-1}.

Composés du chapitre 2

La **Figure 190** représente la superposition de **L1** et **P1**. On retrouve les bandes communes correspondant aux $–CH_2$ voisins des atomes d'azote du DPP entre 2953 et 2853 cm^{-1} (en bleu). Les carbonyles des fonctions lactames sont eux visibles avec de bandes fines et intenses (en violet) vers 1657 et 1556 cm^{-1}. On observe bien la différence entre les bandes correspondant à la fonction alcyne : celle du ligand (en jaune) vers 2145 cm^{-1} et celle coordinnée au platine (orange) est déplacée vers 2077 cm^{-1}. Cette partie commune sera présentée en utilisant le même code couleur pour tous les autres spectres.

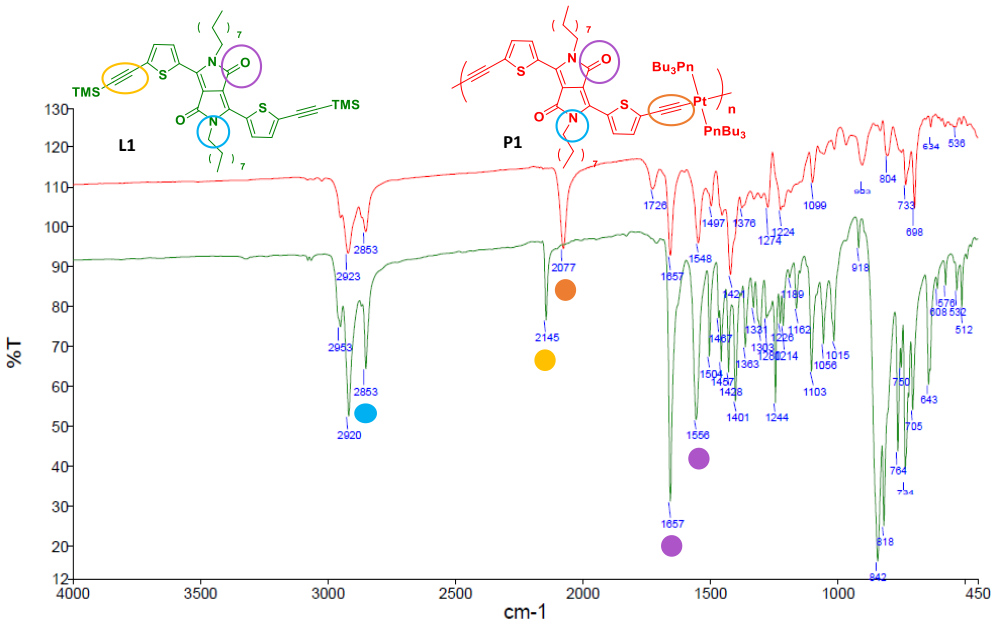


Figure 190: Spectre IR de L1 et P1.

On observe les mêmes bandes caractéristiques pour **L2/P2** (**Figure 191**), **L3/P3** (**Figure 192**), **L4/P4** (**Figure 193**).

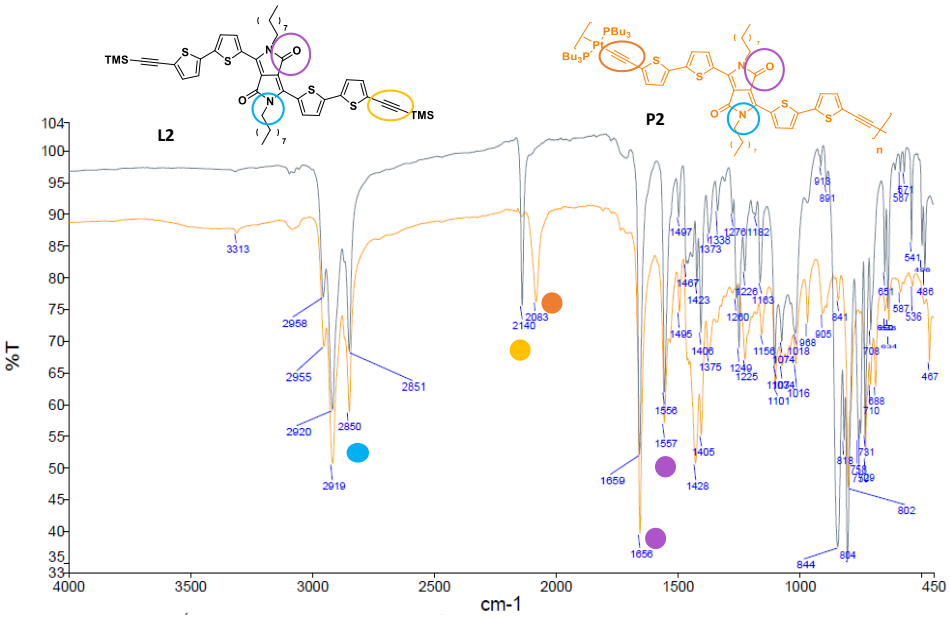


Figure 191: Spectre IR de L2 et P2.

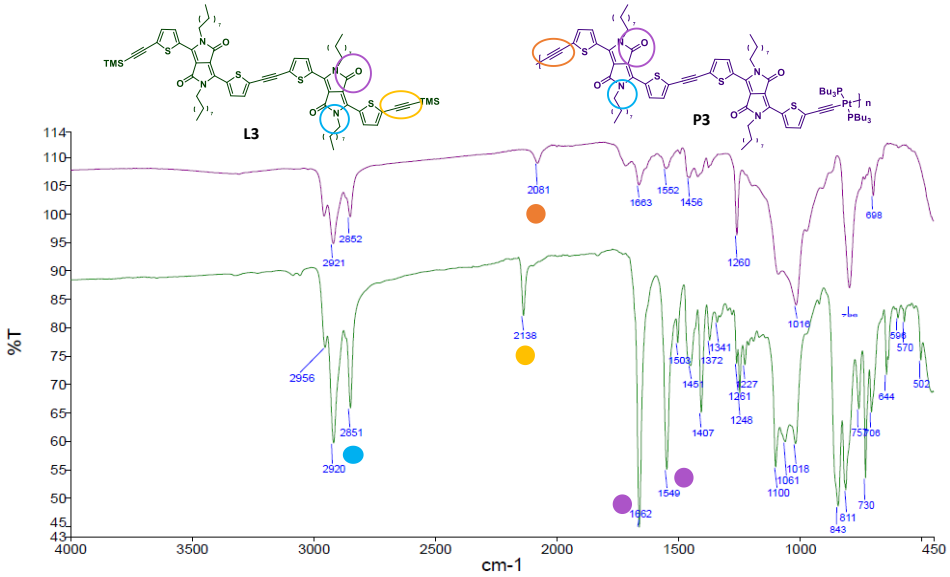


Figure 192: Spectre IR de L3 et P3.

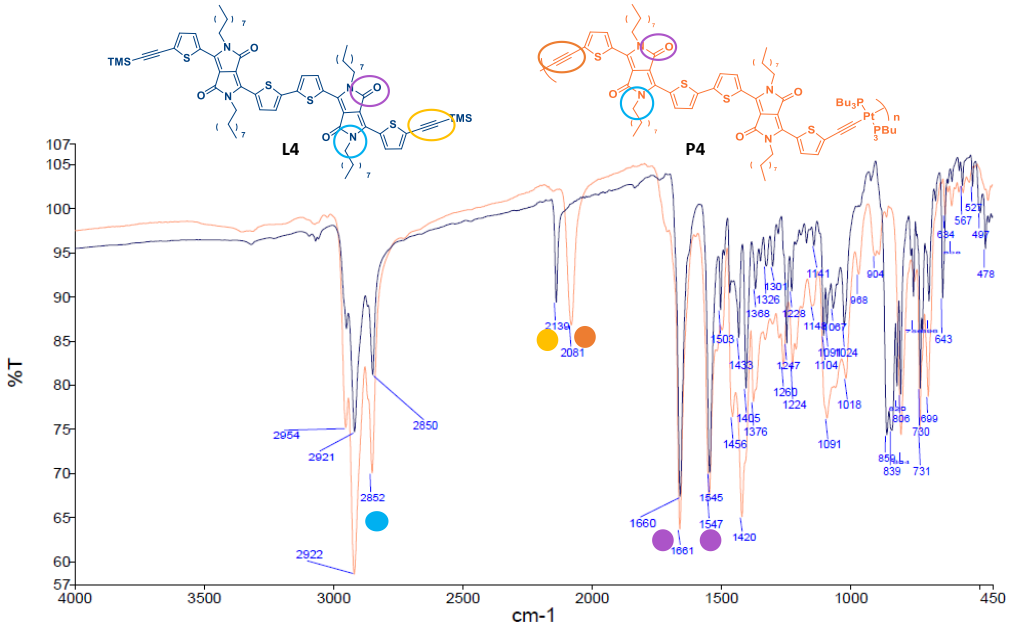


Figure 193: Spectre IR de L4 et P4.

<u>Composés du chapitre 3</u>

La **Figure 194** représente la superposition de **L5** et **P5**. On retrouve les bandes communes à tous les composés, correspondant aux $–CH_2$ voisins des atomes d'azotz (en bleu), les carbonyles des fonctions lactames (en violet) et les bandes correspondantes à la fonction alcyne.
La bande à 2224 cm^{-1} est associée à la fonction nitrile conjuguée (en rouge), caractéristique de ce composé.

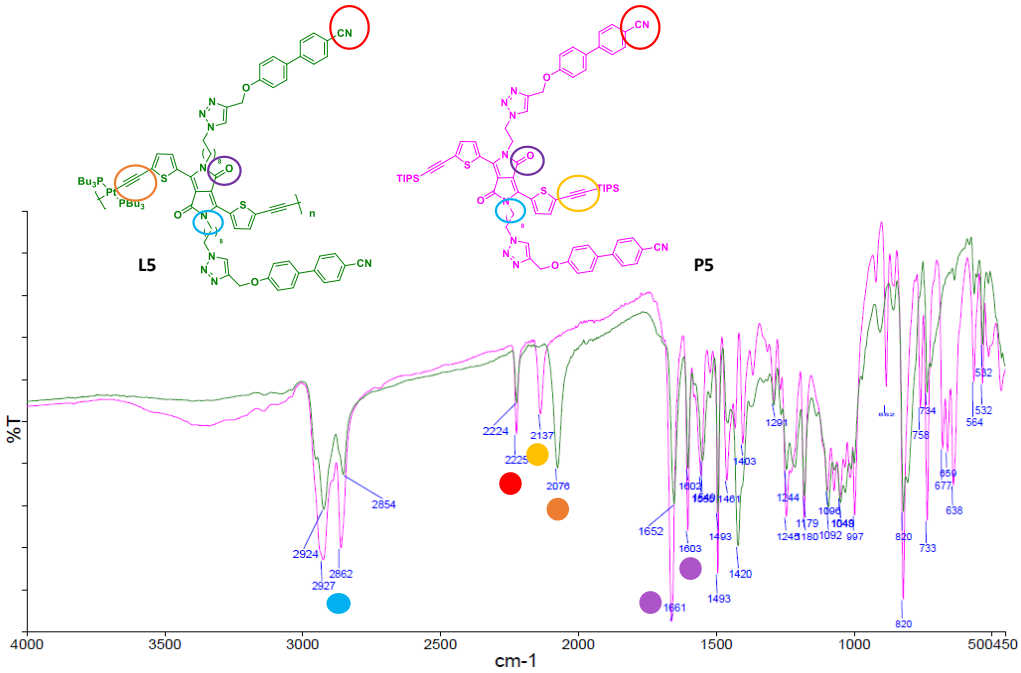


Figure 194: Spectre IR de L5 et P5.

La **Figure 195** présente la superposition entre **L6** et **P6**. La fonction éther présente sur les groupements biphényles présente une bande vers 1271 et 1248 cm^{-1} (en rouge). De même que deux bandes pour la fonction ester reliée au triazole : 1715 cm^{-1} pour la liaison C=O et 1100 cm^{-1} pour la liaison C-O (en vert).

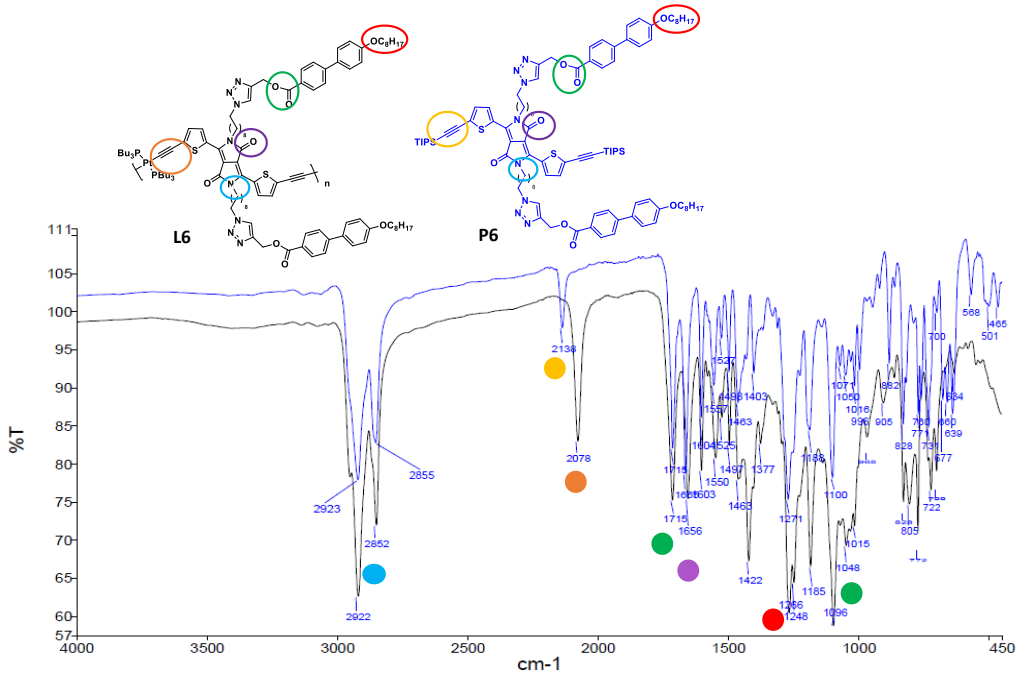


Figure 195: Spectre IR de L6 et P6.

Pour les composés **L7** et **P7** (**Figure 196)**, les différentes fonctions éthers présentent sur le motif triphénylène sont représentées par des bandes entre 1259 et 1164 cm^{-1} (en rouge).

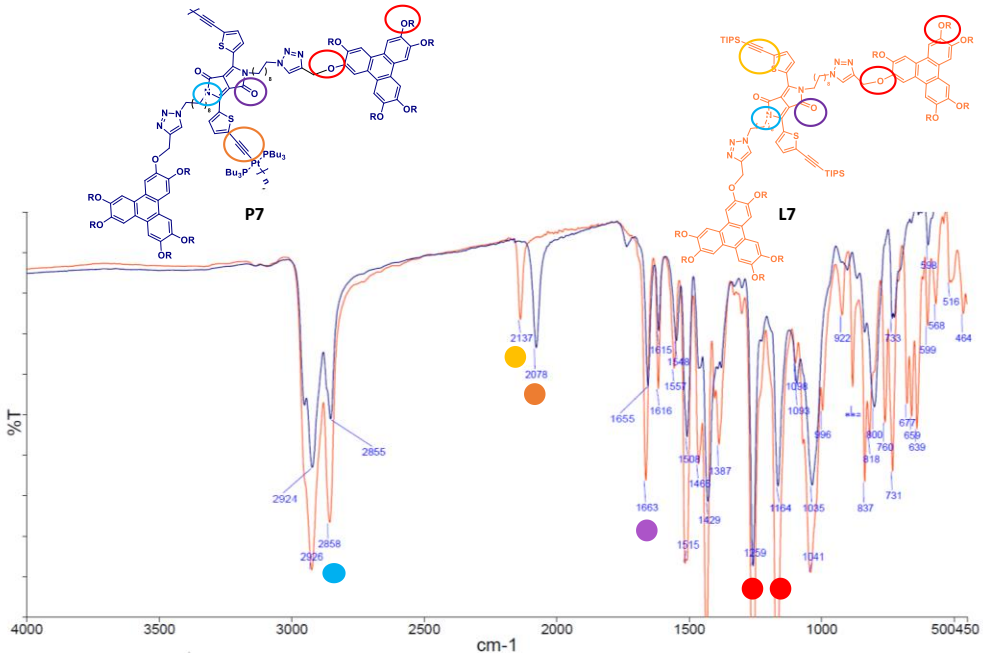


Figure 196: Spectre IR de L7 et P7.

Pour les composés **L8** et **P8** (**Figure 197**), on retrouve la fonction nitrile vers 2224 cm^{-1} (en vert) ainsi que les fonctions éthers (en rouge) à 1249 et 1177 cm^{-1}.

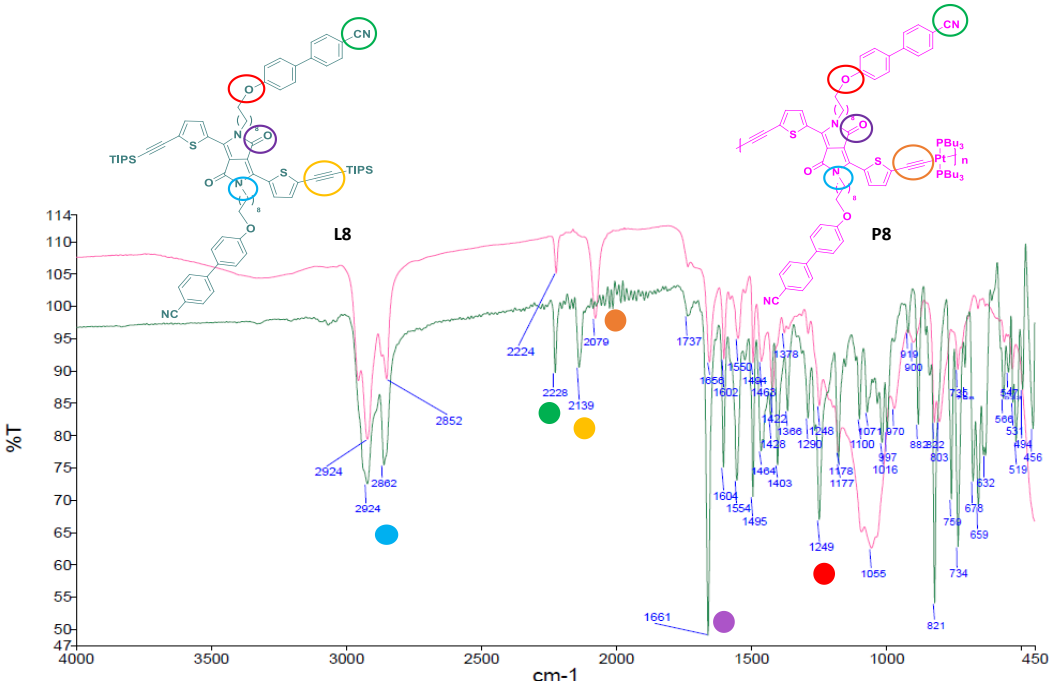


Figure 197: Spectre IR de L8 et P8.

Les derniers composés **L9** et **P9** (**Figure 198**) possèdent les bandes caractéristiques de la fonction amide (en rouge) à 3320 cm^{-1} (liaison N-H) et vers 1650 cm^{-1} (liaison C=O), dans la même zone que les carbonyles des lactames du DPP.

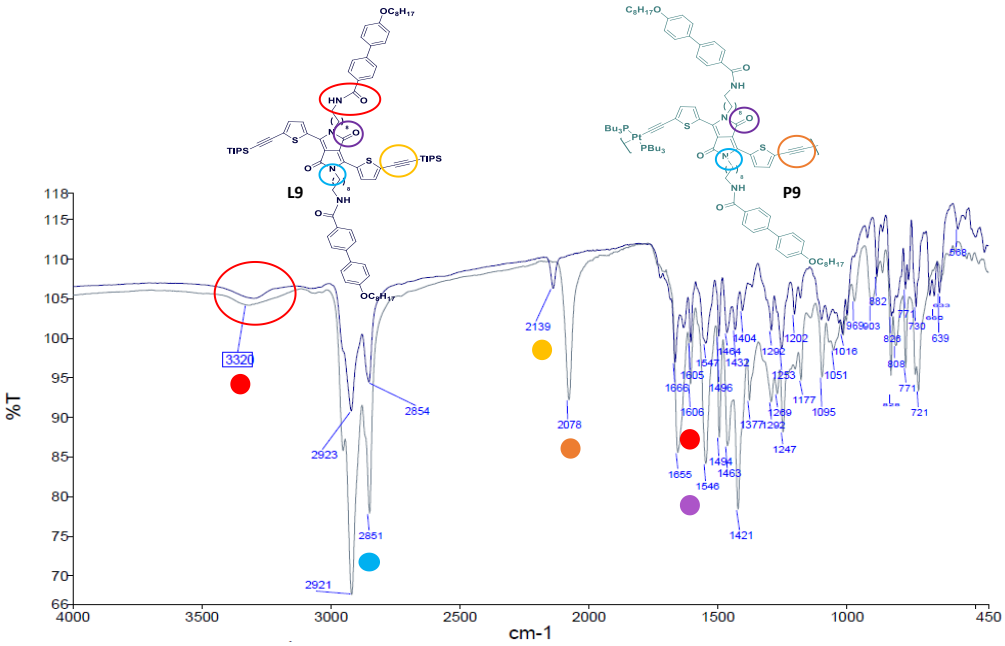


Figure 198: Spectre IR de L9 et P9.

Annexe C : Spectroscopie RMN

Les spectres RMN du proton ont été réalisés afin de confirmer la complexation avec le platine. La comparaison entre ligand et métallo-polymère permet dans un premier temps d'observer la disparition de la fonction TMS à 0,26 ppm, confirmant la déprotection de la molécule.
L'apparition d'aucun singulet vers 3 ppm indique que les fonctions alcynes terminales ont réagis avec le métal. Ce dernier va influencer l'environnement chimique des protons des thiophènes.

<u>Composés du chapitre 2</u>

Les spectres des composés **L1** et **P1** sont représentés en **Figure 199**. Le caractère donneur du centre métallique à un effet de blindage sur le déplacement chimique des protons en position 2, passant de 7,30 ppm pour **L1** à 6,95 ppm pour **P1**.
Les protons en position 1, proches du cœur DPP sont moins déplacés avec un déblindage, passant de 8,84 à 8,97 ppm. On peut noter l'apparition de multiplets vers 2 ppm correspondant aux butyles des phosphores.

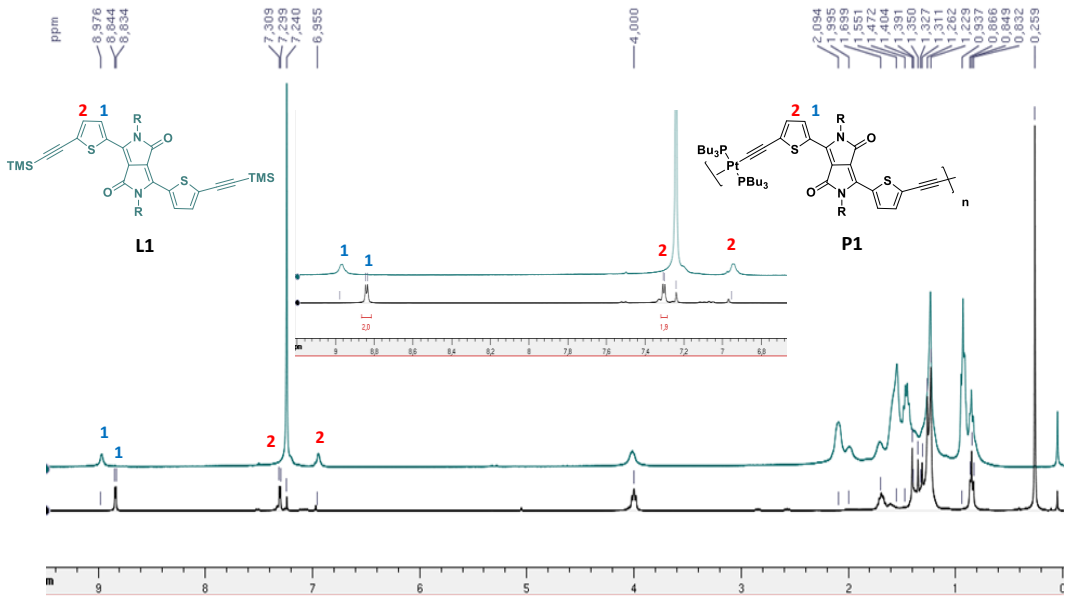


Figure 199: Spectre proton de P1/L1 dans le $CDCl_3$.

Les mêmes observations peuvent être notées pour **P2**, avec un blindage plus important de 7,28 à 6,77 ppm pour les protons en position 2. (**Figure 200**).

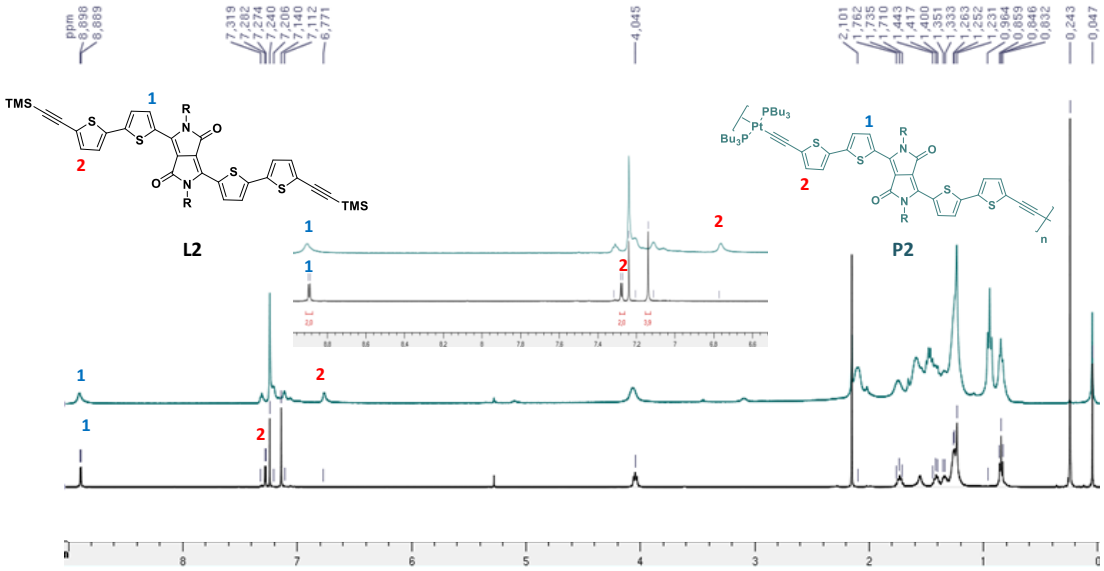


Figure 200 : Spectre proton L2-P2 dans le $CDCl_3$.

Il a été plus difficile d'obtenir des spectres exploitables pour **P3** et **P4**, malgré les purifications effectuées sur les composés. Les analyses ont été réalisées dans le dichlorométhane deutéré.

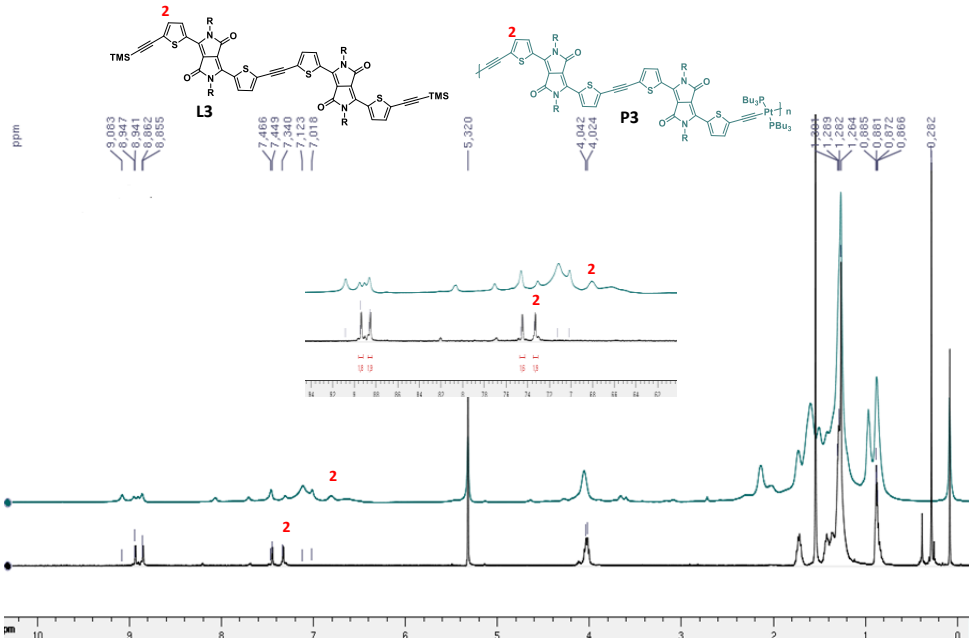


Figure 201 : Spectre proton L3-P3 dans le CD_2Cl_2.

Le spectre de **P3** (**Figure 201**) ne permet pas de déterminer avec précision l'attribution des différents protons. On peut cependant supposer le déplacement des protons en position 2 sur le spectre de **L3**, passant de 7,4 ppm à 6,8 ppm sur celui de **P3**.

Le spectre de **P4** demeure plus propre que **P3**, avec la détection de quatre signaux aromatiques, en accord avec le spectre de **L4**. Le déplacement des protons en position 2 permet de passer de 7,29 pour **L4** à 7,0 ppm pour **P4** (**Figure 202**).

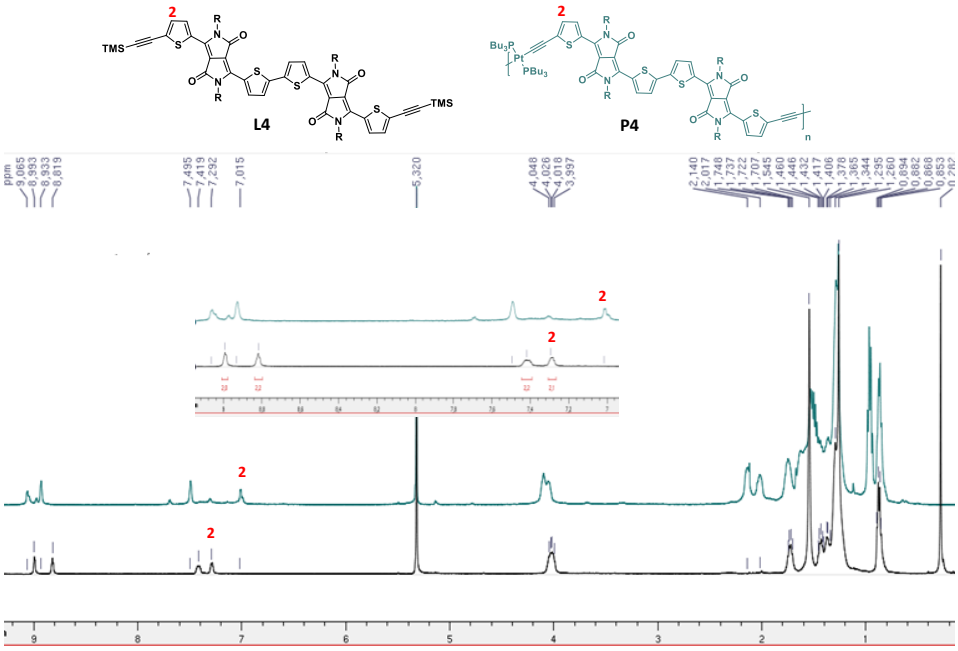


Figure 202 : Spectre proton L4-P4 dans le CD_2Cl_2.

<u>Composés du chapitre 3</u>

Les spectres des métallo-polymères **P5**, **P6**, **P7**, **P8** et **P9** obtenus sont plus propres et permettent d'observer plus facilement les différents signaux correspondant aux protons aromatiques. Pour **L5** et **P6**, le déplacement des protons situés en position 2 est visible (**Figure 203**), avec une différence de 0,37 ppm entre **L5** et **P5**.

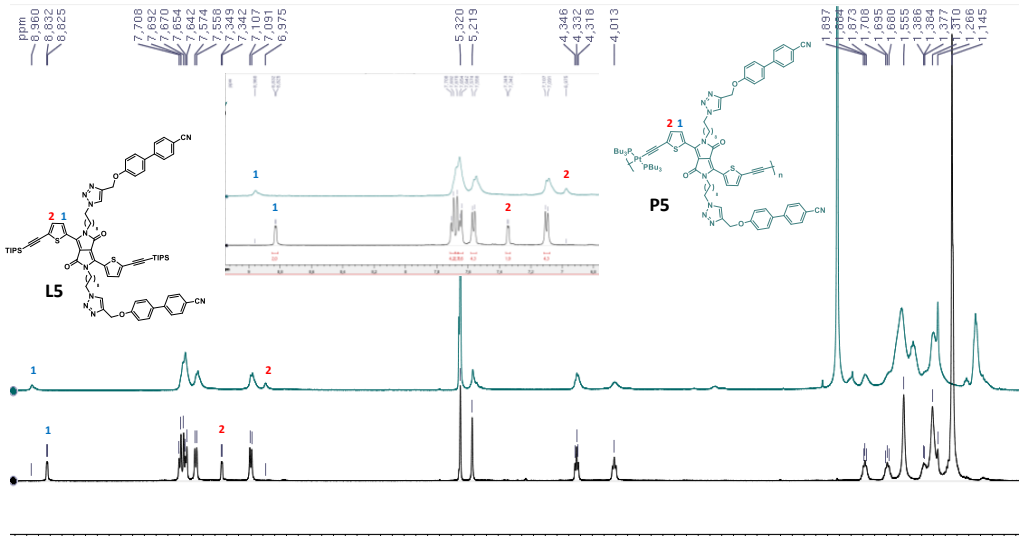


Figure 203: Spectre proton L5-P5 dans le CD_2Cl_2.

Pour les composés **L6** et **P6** (**Figure 204**), les protons en position 2 se retrouvent confondus avec le massif à 6,95 ppm dans le cas de **P6**, correspondant aux protons des phényles du groupe mésogène.

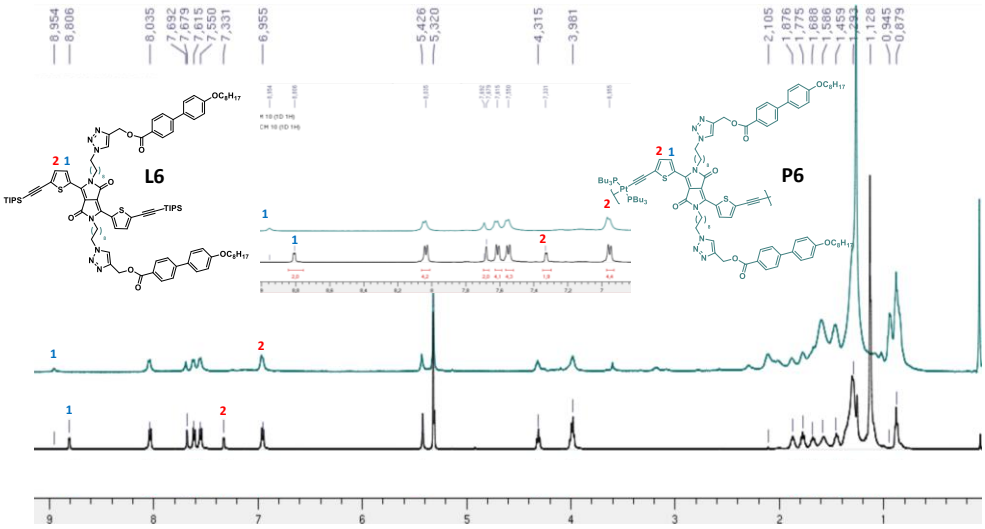


Figure 204: Spectre proton L6-P6 dans le CD_2Cl_2.

Pour les composés **L7** et **P7**, un déplacement de 0,36 ppm est observé entre les protons en position 2 de **L7** et ceux de **P7** (**Figure 205**).

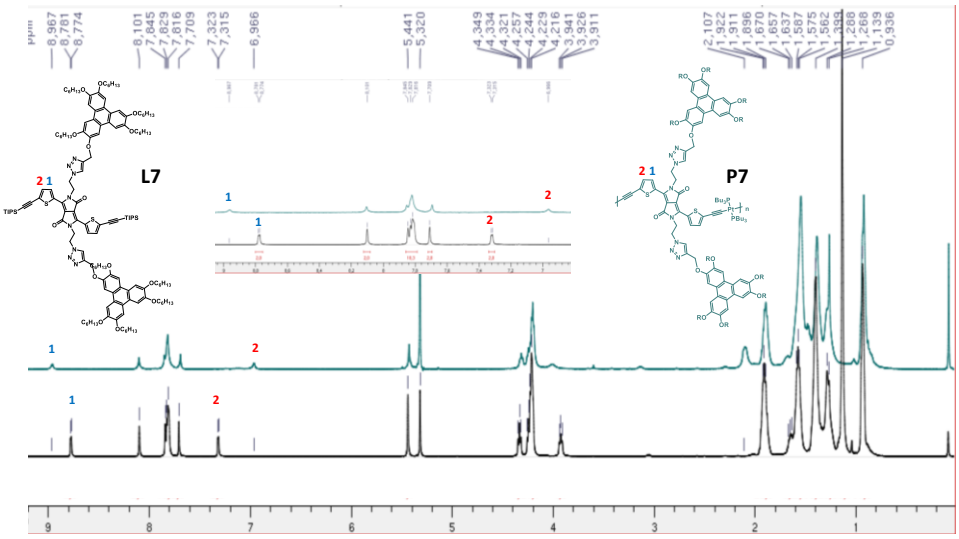


Figure 205: Spectre proton L7-P7 dans le CD_2Cl_2.

Pour les composés **L8** et **P8** (**Figure 206**), les protons en position 2 se retrouvent confondus avec le massif à 6,94 ppm dans le cas de **P8**, correspondant aux protons des phényles du groupe mésogène.

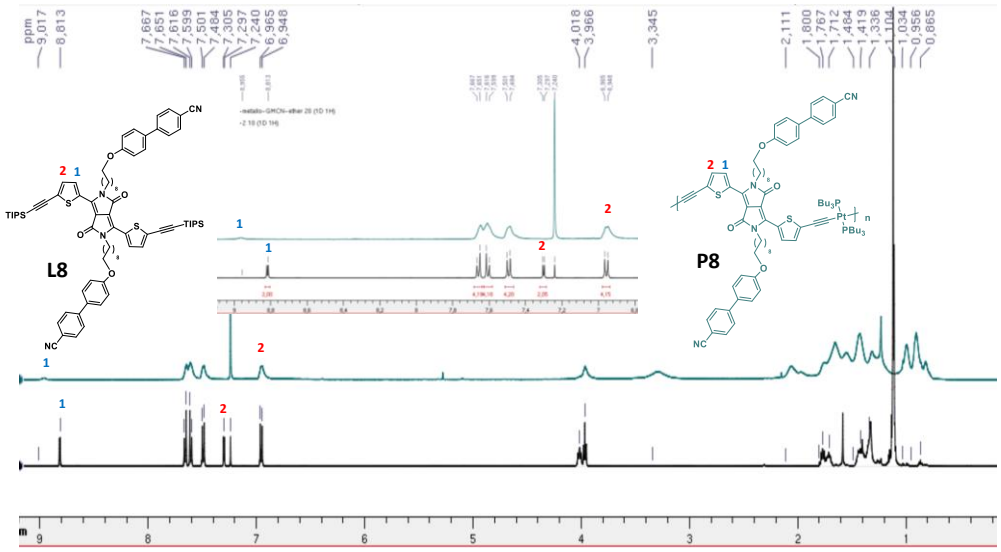


Figure 206: Spectre proton L8-P8 dans le $CDCl_3$.

La même observation est effectuée pour **P9**. Les protons en position 2 sortent au même endroit que les protons des phényles vers 6,94 ppm (**Figure 207**).

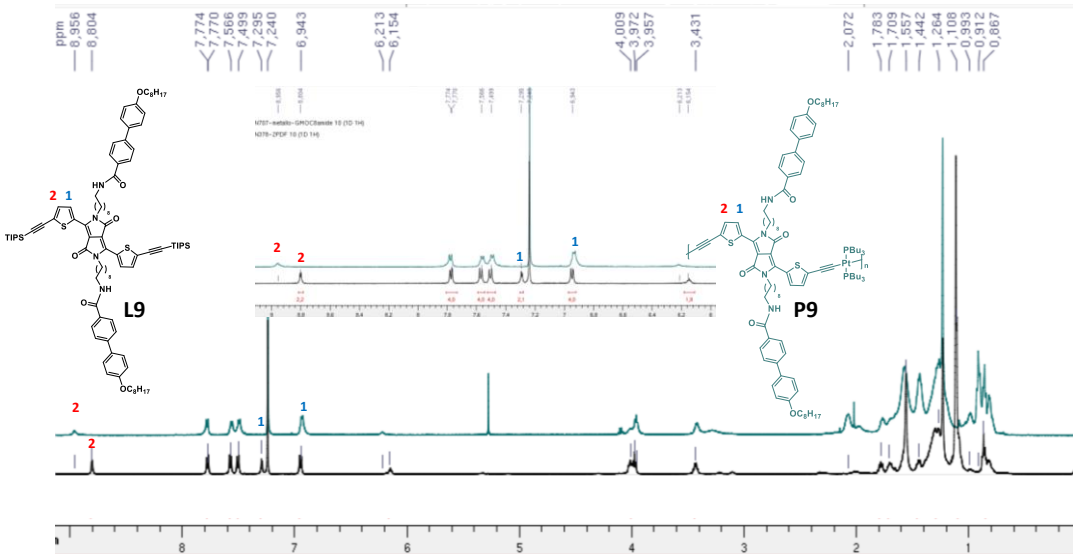


Figure 207: Spectre proton L9-P9 dans le $CDCl_3$.

Annexe D : Etude des propriétés d'émission des ligands et métallo-polymères

Chapitre 2

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées en collaboration avec le Pr Pierre Harvey de l'Université de Sherbrooke au Canada. Ces analyses permettent de connaitre la longueur d'onde maximale d'excitation et d'émission. Comme détaillé dans le chapitre 1 (III.4), dans la photoluminescence, on distingue deux processus. Le premier est la fluorescence, elle traduit l'absorption d'un photon d'un état fondamental $\mathbf{S_0}$ vers un état excité singulet $\mathbf{S_1}$**,** suivi d'un processus de relaxation radiative à l'état fondamental, qui se traduit par l'émission de lumière. Le deuxième est la phosphorescence, où la transition d'un état $\mathbf{S_1}$ vers un état triplet $\mathbf{T_1}$ se produit. Elle est rendue possible grâce au couplage spin-orbite (ou croissement intersystème). Cette transition $\mathbf{S_1 \rightarrow T_1}$ suivi de l'émission du photon à $\mathbf{S_0}$ est plus lente à effectuer (de l'ordre de 10^{-3} à quelques secondes contre 10^{-9} à 10^{-6} s pour la fluorescence).
La **Figure 208a** présente la superposition générale d'un spectre d'absorption et d'émission avec la représentation des différentes transitions vibroniques associées aux phénomènes d'absorption et de fluorescence. La **Figure 208b** décrit le phénomène de phosphorescence, s'il a lieu, avec la création d'un état triplet $\mathbf{T_1}$. Sur le schéma, Lors de la transition vers un état excité singulet $\mathbf{S_1}$ (flèches bleus), une relaxation vibrationnelle rapide vers le niveau v = 0 de $\mathbf{S_1}$ (non radiative) se produit (flèches noires), suivit de la fluorescence (flèches vertes). Les différentes transitions vibroniques présentent (0-0, 0-1, 0-2…) peuvent être visibles sur le spectre mesuré, avec l'apparition de plusieurs épaulements sur la bande d'absorption et d'émission.

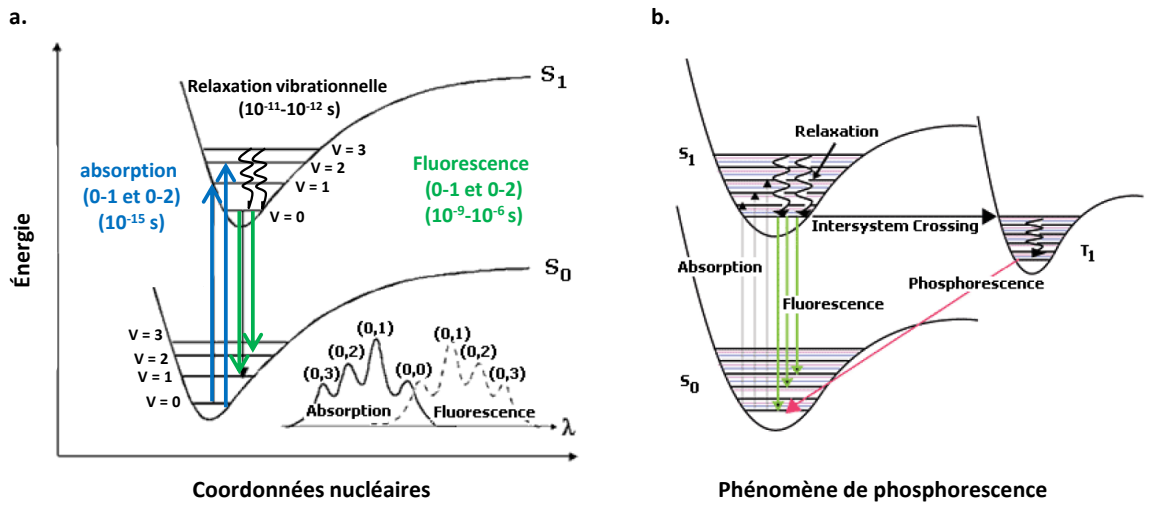
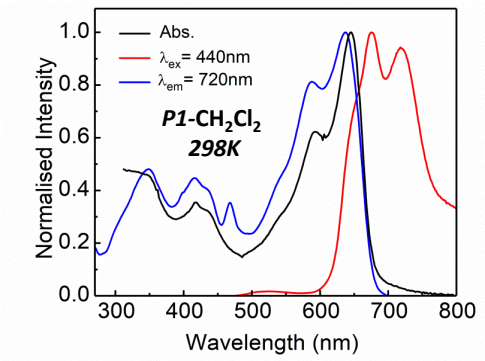
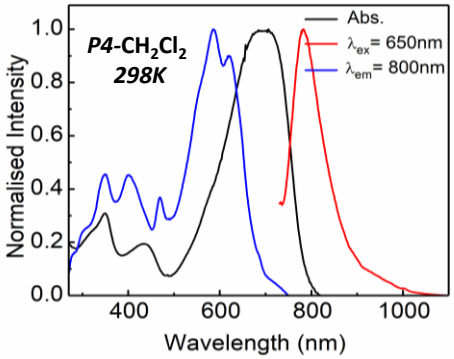


Figure 208 : a. Représentation générale de l'absorption et de de l'émission avec les transitions vibroniques correspondantes et b. formation de l'état triplet.

De manière générale, le spectre mesuré d'émission est décalé vers les infra-rouges par rapport au spectre d'absorption, car les photons émis lors de la désexcitation radiative pour revenir à l'état fondamental sont de plus faible énergie. On va observer un effet miroir entre les deux spectres, la différence entre la longueur d'onde maximale d'excitation (λ_{exmax}) et la longueur d'onde maximale d'émission (λ_{emmax}) est appelée le déplacement de Stokes.
Pour réaliser ces mesures, le spectre d'absorption est réalisé en premier. La longueur d'onde maximale obtenue est ensuite utilisée et fixée pour réaliser le spectre d'émission. Enfin, la longueur d'onde maximale d'émission obtenue est utilisée et fixée pour réaliser le spectre d'excitation.

La **Figure 209** suivante présente la superposition des spectres d'absorption (en noir), d'excitation (en bleu) et d'émission (en rouge) des métallo-polymères **P1** et **P4** en solution dans le dichlorométhane.



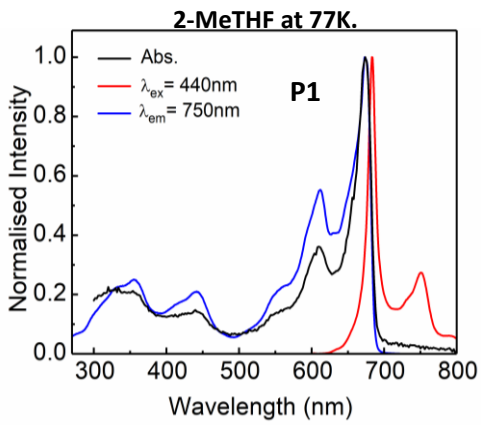


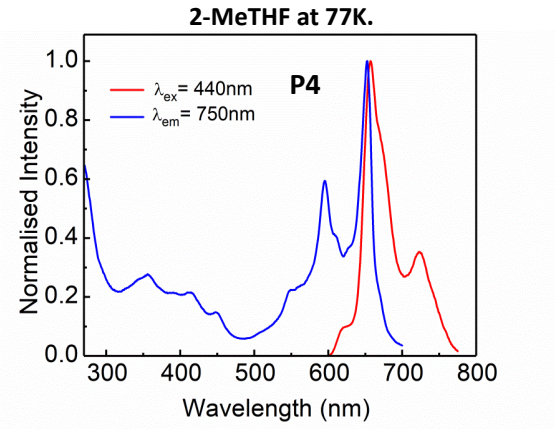
	λ_{absmax} (nm)	λ_{emmax} (nm)	λ_{exmax} (nm)	Déplacement de Stokes (nm)
P1-CH_2Cl_2	**650**	**675**	**645**	**30**
P4-CH_2Cl_2	**695**	**775**	**580**	**195**

Figure 209 : spectres d'absorption (noir), d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) de P1 et P4.

Le spectre d'émission de **P4** est fortement déplacé vers les infra-rouges avec une λ_{emmax} de 775 nm et un déplacement de Stokes important de 195 nm. Plus cet écart est important, plus il est facile de détecter une espèce par fluorescence Celle-ci sera alors moins sensible au phénomène de self-quenching (processus entrainant une diminution de l'intensité de fluorescence, par la création de transition non radiative)[187]. On remarque que comparé à **P1**, le spectre d'excitation de **P4** et déplacé vers les courtes longueurs d'onde, comparé au spectre d'absorption.
P1 et **P4** ont ensuite été analysés en solution dans le 2-méthyltéthahydrofurane (2-Me-THF) à 77K (**Figure 210**). Les mesures de fluorescence à basse température permettent d'obtenir des bandes possédant une structure vibronique plus fine.

[187] *Chaabouni, Slim (2017).* Contribution à la chimie des cinnamates ortho-fonctionnalisés - Exploitation comme (1) précurseurs synthétiques d'hétérocycles, (2) antennes photoactivables de complexes d'ions lanthanides luminescents.





composé	λ_{absmax} (nm)	λ_{emmax} (nm)	λ_{exmax} (nm)	Déplacement de Stokes (nm)
P1-2-MeTHF	675	685	675	10
P4-2-MeTHF	775	655	650	5

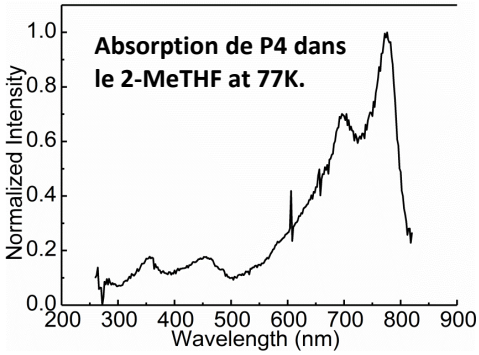


Figure 210 : Spectres d'absorption (noir), d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) dans le 2-Me-THF à 77K.

Lorsque l'on compare aux spectres réalisés dans le dichlorométhane à 298K, une structure plus fine est obtenue pour **P1** et **P4**, avec l'observation de plusieurs transitions vibroniques. Le déplacement de Stokes subit une forte diminution, passant de 30 nm à 10 nm pour **P1** et de 195 nm à 5 nm pour **P4**.

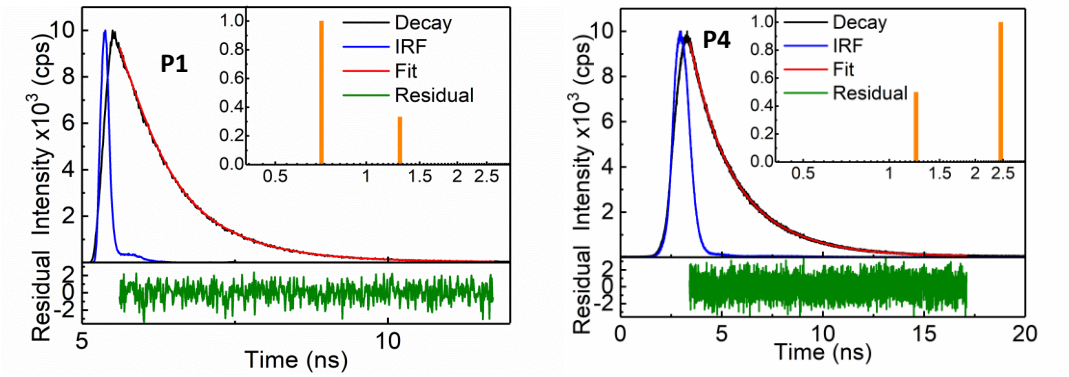
Pour **P1**, la différence d'intensité entre les deux transitions 0-1 et 0-0 augmente, avec une forte diminution pour l'intensité de la transition 0-1.

Pour **P4**, les mesures précédentes ne permettaient pas de distinguer correctement les deux différentes transitions. Ici, une structure beaucoup plus fine est obtenue, avec une différence d'intensité élevée entre la transition 0-1 et 0-0. Il est surprenant d'observer les modifications obtenues pour le spectre d'absorption de **P4** dans le 2-Me-THF à 77K. En effet, un déplacement bathochrome est observé entre les λ_{absmax} dans le dichlorométhane et dans le 2-Me-THF, avec un écart de 80 nm. La même chose est observée pour **P1**, avec un écart plus faible de 25 nm.

Des analyses supplémentaires seront obtenues par la suite afin de compléter les observations effectuées. Il sera en effet intéressant de comparer les spectres **Figure 210** avec ceux réalisés dans le 2-Me-THF à 298K.

Des mesures ont été effectuées sur **P1** et **P4** afin de connaitre le temps de déclin ou durée de vie de fluorescence. Cet intervalle de temps est déterminé en mesurant l'intervalle entre l'émission de l'impulsion laser d'excitation et la réception sur le détecteur.

Le temps ⍰ mesuré correspond à la durée de vie moyenne de l'état excité. Cette mesure est répétée plusieurs fois afin d'obtenir les courbes présentées à la **Figure 211**[188].



Mesure du temps de vie de la fluorescence de P1 dans le 2-MeTHF à 77K.

Mesure du temps de vie de la fluorescence de P4 dans le CH_2Cl_2 à 298K.

	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	f_1 (%)	f_2 (%)
P1-2-MeTHF (77K)	**0.711**	**1.292**	**62.410**	**37.590**
P4-CH_2Cl_2	**1.242**	**2.455**	**20.088**	**79.912**

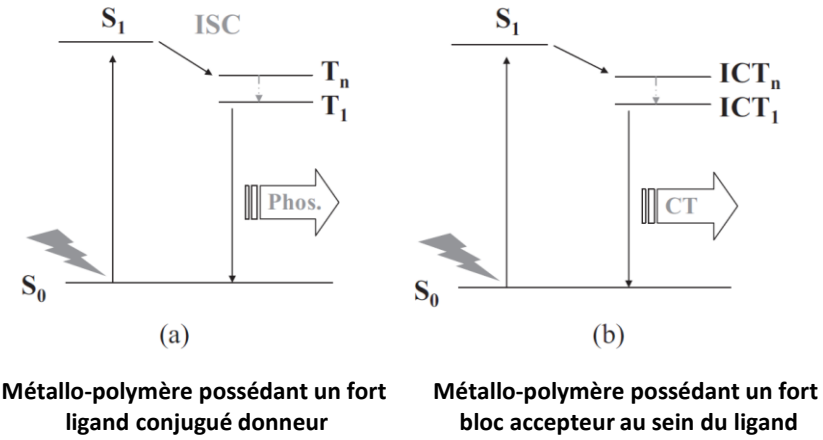
Figure 211 : mesure du temps de vie de la fluorescence pour P1 et P4.

Le tableau présenté à la **Figure 211** rassemble les données obtenues. Pour les deux composés, on va obtenir deux durées de vie (⍰$_1$ et ⍰$_2$) en proportion différentes (f_1 et f_2). En effet, la décroissance de la fluorescence peut être différente selon si l'espèce excitée se forme en bout ou en milieu de chaîne du métallo-polymère, le complexe de platine n'étant pas le même (-≡-Pt(PBu$_3$)$_2$Cl et -≡-Pt(PBu$_3$)$_2$-≡-). Il est supposé que la valeur de ⍰ associé au f de plus faible valeur corresponde à la desexcitation de l'espèce excité en bout de chaîne.

De manière générale, l'incorporation de métaux lourds, comme le platine, au sein d'une unité conjuguée permet d'augmenter la population de l'état triplet excité. Cependant, comme évoqué dans le Chapitre 1 (partie III.5), les travaux synthétisant des métallo-polymères portant un bloc conjugué donneur (avec un gap élevé) observent le phénomène de phosphorescence. Les métallo-polymères utilisant un bloc conjugué de type donneur/accepteur, avec un faible gap, ne permettent pas d'observer la formation d'un état triplet. En effet, l'extension de la conjugaison et la création d'un fort complexe à transfert de charge au sein du ligand réduit l'influence du platine sur les transferts d'énergies présents. La **Figure 212** présente les deux transitions

[188] Da Cao. Étude expérimentale de la fluorescence et du transfert non-radiatif en champ proche de nanostructures métalliques. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014

possibles soit pour un métallo-polymère portant un ligand donneur (**212a**), soit pour un métallo-polymère portant un ligand accepteur (**212b**)[79].



Métallo-polymère possédant un fort ligand conjugué donneur | **Métallo-polymère possédant un fort bloc accepteur au sein du ligand**

Figure 212 : Mécanisme général du transfert d'énergie présent dans a. un métallo-polymère portant un ligand donneur et b.un métallo-polymère portant un ligand accepteur[79].

Dans notre cas, l'influence du platine est réduite, défavorisant le croisement inter-système (ISC) permettant le passage vers un état triplet. De ce fait, il s'agit plutôt ici d'un transfert vers un état singulet excité de type transfert de charge (ICT).
De plus, les valeurs de τ obtenus, entre 0,71 et 2,45 ns sont en accord avec une décroissance radiative d'un état singulet excité vers l'état fondamental, donc d'un phénomène de fluorescence[86].

<u>Chapitre 3</u>

Les analyses ont pu être effectuées pour les composés **P5**, **P6** et **P7**. La **Figure 213** présente les premiers spectres d'absorption, d'excitation et d'émission réalisés pour **P5** et **P7** et mesuré sur film mince. Pour **P6**, uniquement les spectres d'absorption et d'excitation ont pu être mesurés, le signal d'émission n'a pas pu être détecté à la longueur d'onde d'excitation utilisée.

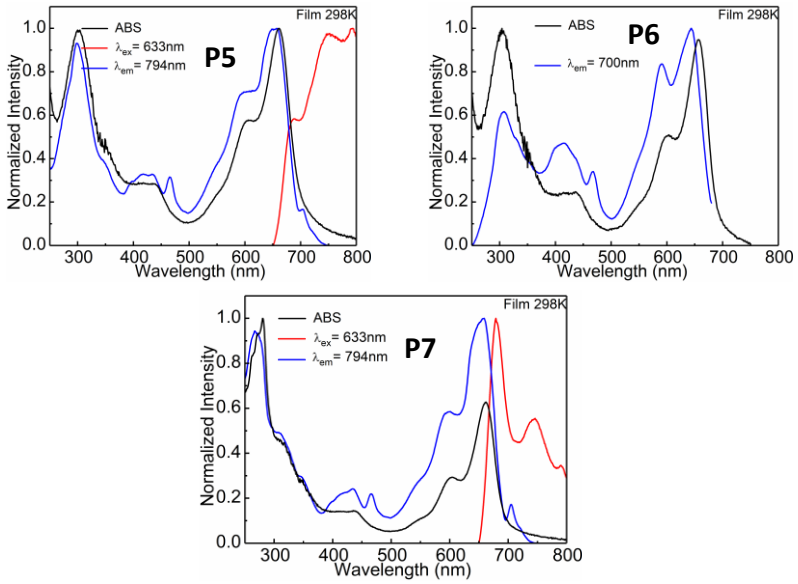


Figure 213 : Spectres d'absorption (en noir), d'émission (en rouge) et d'excitation (en bleu) de P5, P6 et P7 sur film.

Le **Tableau 31** résume les différentes longueurs d'onde maximales obtenues d'absorption (λ_{absmax}) d'émission (λ_{emmax}) et d'excitation (λ_{exmax}). Pour le spectre d'émission, un fort déplacement vers les infra-rouges est obtenu pour **P5** et **P7**. La modification la plus importante et pour **P5**, dont la λ_{emmax} est de 795 nm, correspondant à un déplacement de Stokes élevé de 145 nm. Plus cet écart est important, plus il est facile de détecter une espèce par fluorescence. Celle-ci sera alors moins sensible au phénomène de self-quenching. Par la suite, les mesures à des longueurs d'onde d'excitation plus importantes, afin d'observer la courbe d'émission entière seront effectuées.

composé	λ_{absmax} (nm)	λ_{emmax} (nm)	λ_{exmax} (nm)	Déplacement de Stokes (nm)
P5	**644**	**795**	**650**	**145**
P6	**647**	**/**	**630**	**/**
P7	**650**	**680**	**655**	**25**

Tableau 31 : données d'absorption, d'émission et d'excitation des composés P5, P6 et P7.

Pour conclure la partie spectroscopie d'émission, les composés obtenus sont peu émissifs, cependant ces mesures restent intéressantes afin de comprendre les transitions électroniques mises en jeu. Actuellement, des mesures sont en cours afin de comprendre les transitions d'énergies qui ont lieu entre nos composés et le PCBM.

Synthèse organique et auto-assemblage de métallo-polymères conjugués à faible gap pour la préparation de nouveaux matériaux organiques

Résumé

Les travaux présentés sont centrés sur le développement de nouveaux métallo-polymères originaux à faible gap électronique, afin d'obtenir des candidats potentiels pour des dispositifs de type cellules solaires. La première partie de ce travail vise à installer un à deux complexes à transfert de charge (CTC) au sein de la structure du ligand, par l'utilisation du diketopyrrolopyrrole comme accepteur (DPP) et du thiophène comme donneur dans le but de diminuer la valeur du gap. La deuxième partie vise à améliorer la mobilité des charges. Le développement de stratégies pour favoriser l'auto-organisation des chaînes dans le matériau, avec l'installation d'un groupe organisant sur le ligand va permettre de générer un réseau d'interactions faibles de type π ou liaisons hydrogènes. Les métallo-polymères synthétisés sont obtenus par réaction de déhydrohalogénation entre un ligand diacétylénique et un complexe de platine (II). Les propriétés électroniques, optiques et physiques de ces composés originaux confirment le potentiel de ces structures pour une application potentielle en cellule solaire organique.

Abstract

This work is focused on the development of original low band gap metallo-polymers to generate potential candidates for solar cell devices. In order to decrease the band gap value of the metallo-polymers, the first part of this work explores the insertion of one or two charge transfer complexes (CTC) in the ligand structure, using diketopyrrolopyrrole (DPP) as acceptor and thiophene as donor in order to decrease the band gap. The second part of this work is interested in the improvement of charge carrier mobility. The development of strategies to promote chains self-organization in the material with the introduction of an organizing group on the ligand are studied in order to generate a π-type weak interactions network or hydrogen bonds. The targeted metallo-polymers are obtained using a dehydrohalogenation reaction between a dialkyne ligand and a platinium (II) complex. Electronic, optic and physic properties characterization of these original compounds confirm the interest for using them in organic solar cell devices.

Mots clés: photovoltaiques, auto-assemblage, synthèse organique, métallo-polymère.