



Incorporation des principes de la chimie verte dans la synthèse de semi-conducteurs organiques

Alexandre Faurie

► **To cite this version:**

Alexandre Faurie. Incorporation des principes de la chimie verte dans la synthèse de semi-conducteurs organiques. Chimie organique. Université d'Angers, 2015. Français. <NNT : 2015ANGE0020>. <tel-01306583>

HAL Id: tel-01306583

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01306583>

Submitted on 25 Apr 2016

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

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

Thèse de Doctorat

Alexandre FAURIE

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

École doctorale : 3MPL

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie Organique et Chimie des Matériaux

Unité de recherche : MOLTECH-Anjou

Soutenue le 06 Novembre 2015

Thèse N° : 78432

Incorporation des principes de la chimie verte dans la synthèse de semi-conducteurs organiques

JURY

Rapporteurs : **Jean Manuel RAIMUNDO**, Professeur, Université d'Aix-Marseille
Hugues BRISSET, Professeur, Université de Toulon

Examineurs : **Franck SUZENET**, Professeur, Université d'Orléans
Stéphanie LEGOUPY, Chargé de Recherche, Université d'Angers

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

Co-directeur de Thèse : **Erwan LE GROGNEC**, Chargé de Recherche, Université de Nantes

Table des matières

Table des matières	3
Liste des abréviations	7
Introduction générale	9
Chapitre I : Les systèmes conjugués linéaires face aux enjeux de la chimie verte	13
I. Semi-conducteurs organiques.....	15
1. Les semi-conducteurs : de l'inorganique à l'organique.....	15
2. Polymères conjugués et contrôle du gap	15
3. Systèmes moléculaires	17
4. Applications.....	18
a. Transistors organiques à effet de champ (OFET).....	18
b. Diodes organiques électroluminescentes (OLED)	19
c. Cellules solaires organiques (OSC).....	20
II. Cellules solaires organiques	21
1. Historique	21
2. Evolution vers l'organique	21
a. Cellules à colorants	21
b. Cellules solaires organiques	22
3. Fonctionnement et caractérisation d'une cellule solaire organique.....	23
III. Les matériaux organiques face aux enjeux environnementaux	26
1. Matériaux donneurs et accepteurs	26
2. Les 12 principes de la Chimie verte	26
3. Application à la production de matériaux organiques	28
a. Position du problème.....	28
b. Optimisation des synthèses existantes.....	29
c. L'importance de la dernière étape	31
d. Bases de Schiff et condensation de Knoevenagel	32
i. Base de Schiff.....	32
ii. Condensation de Knoevenagel	36
e. Processabilité des matériaux.....	37
4. Approche développée	38
Chapitre II : Nouveaux semi-conducteurs organiques	41
I. Introduction aux systèmes donneur-accepteur	43
1. Les petites molécules conjuguées de type D-A pour le photovoltaïque organique.....	43
2. La triphénylamine et les systèmes D-A.....	44
II. Approche verte	47
1. Un précédent au laboratoire.....	47

2.	Réflexions autour des petits systèmes D-A	47
III.	Petits systèmes D-A par des voies vertes	49
1.	Synthèse de trois exemples de push-pull	49
2.	Les limites de la SNAr dans l'eau	50
3.	Structure RX de DA-m.....	51
4.	Propriétés électroniques.....	52
5.	Calculs théoriques	53
6.	Tests photovoltaïques	54
7.	Conclusion.....	56
IV.	Des systèmes plus étendus.....	57
1.	Position du problème.....	57
2.	Couplage de Stille sur réactifs supportés.....	58
a.	Organostanniques supportés sur polymère insoluble	59
b.	Organostannique supporté sur liquide ionique	60
3.	Synthèse du réactif supporté.....	61
a.	Préparation de l'organostannique à supporter	62
b.	Préparation du support.....	62
c.	Greffe de l'étain et fonctionnalisation	64
4.	Couplage de Stille supporté.....	66
5.	Arylation directe.....	68
a.	Description	68
b.	Application	69
6.	Nouvelles molécules.....	70
a.	Synthèse par Condensation de Knoevenagel.....	70
b.	Caractéristiques optiques et électroniques.....	72
c.	Cellules solaires.....	75
d.	Efficacité quantique.....	77
7.	Conclusion.....	78
	Chapitre III : Furane, benzodifurane et fluorescence.....	79
I.	Fluorescence.....	81
1.	Généralités.....	81
2.	Phénomène physique.....	81
3.	Inhibition de la fluorescence	83
a.	Mécanismes intramoléculaires	83
b.	Mécanismes intermoléculaires	83
c.	Agrégation.....	84
II.	Effet AIE	85
1.	Une nouvelle observation	85
2.	Restriction du mouvement intramoléculaire (RIM)	85

3.	Autres systèmes.....	87
III.	Autour du furane et du benzodifurane.....	91
1.	Alternative au thiophène pour les semi-conducteurs.....	91
2.	Furane et émission.....	92
3.	Vers une production verte.....	93
4.	Approche envisagée.....	95
IV.	Dérivés du distyrylfurane émissifs à l'état solide.....	97
1.	Position du problème.....	97
2.	Synthèses.....	98
a.	Production de DFF.....	98
b.	Série phényle.....	99
c.	Composé dissymétrique.....	100
d.	Série thiophène.....	103
e.	Série benzodifurane.....	103
3.	Structures cristallines.....	104
a.	Série phényle.....	104
b.	Série thiophène.....	107
4.	Propriétés électrochimiques.....	109
5.	Propriétés optiques en solution.....	110
a.	Série phényle.....	110
b.	Série thiophène et benzofurane.....	112
6.	Propriétés optiques et agrégation.....	114
a.	Série phényle.....	114
b.	Série thiophène et benzofurane.....	116
V.	Coeur benzodifurane.....	119
1.	Synthèses.....	119
a.	Coeur.....	119
b.	Knoevenagel.....	120
2.	Calculs théoriques.....	120
3.	Propriétés électrochimiques.....	122
4.	Propriétés optiques en solution et en film.....	122
5.	Propriétés optiques et agrégation.....	123
6.	Propriétés photovoltaïques.....	125
VI.	Conclusion.....	128
	Conclusion générale.....	129
	Partie expérimentale.....	133
I.	Matériel utilisé.....	137
1.	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	137
2.	Spectroscopie de masse.....	137

3.	Spectroscopie d'absorption et d'émission	137
4.	Analyses cristallographiques	137
5.	Analyses thermiques	137
6.	Chromatographie	138
7.	Voltampérométrie cyclique	138
II.	Fabrication et tests des cellules solaires	138
1.	Gravure de l'ITO et nettoyage de la plaque	138
2.	Dépôt de couches par spin-coating	138
3.	Dépôt de couches par sublimation	139
4.	Analyse des cellules solaires	139
III.	Chapitre II	139
1.	Préparation de l'organostannique à supporter	139
2.	Préparation du support	141
3.	Grefte de l'étain et fonctionnalisation	141
4.	Préparations des substrats	145
5.	Préparation des organostannanes non supportés	146
6.	Couplage de Stille	148
7.	Substitution Nucléophile Aromatique	151
8.	Condensation de Knoevenagel	152
IV.	Chapitre III	157
1.	Préparation DFF	157
2.	Styrylfuranes	158
3.	Distyrylfuranes	160
4.	Ylures de phosphonium	164
5.	Coeur benzodifurane	165
V.	Données cristallographiques	167
1.	DA-m	167
2.	F-1	168
3.	F-4	170
4.	143	173
5.	F-6	175
6.	T4	177

Liste des abréviations

<i>Espèces chimiques</i>		<i>Général</i>	
Ac ₂ O	Anhydre acétique	A	Accepteur
AcOH	Acide acétique	ACQ	Quenching causé par agrégation
AcONa	Acétate de sodium	AIE	Emission induite par agrégation
BCP	2,9-diméthyl-4,7-diphénylphénanthroline	D	Donneur
Bu ₃ SnCl	Chlorure de tributylétain	RIM	Restriction du mouvement intramoléculaire
BuLi	Butyllithium	SCL	Système conjugué linéaire
Cy	Cyclohexane	SCO	Semi-conducteur organique
DCM	Dichlorométhane		
DFF	2,5-diformylfurane		
DMAC	<i>N,N</i> -diméthylacétamide		
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide		
EDOT	Ethylènedioxythiophène		
EP	Ether de pétrole		
Et ₂ O	Ether diéthylique		
Et ₃ N	triéthylamine		
EtBr	Bromure d'éthyle		
EtOAc	Acétate d'éthyle		
EtOH	Ethanol		
EtONa	Ethanolate de sodium		
HMF	5-hydroxyméthylfurfural		
ITO	Oxyde d'étain et d'indium		
LDA	Diisopropylamidure de sodium		
MeOH	Méthanol		
PC ₇₁ BM	6,6-phényl-C ₇₁ -butyrate de méthyle	PCE ou η	Rendement de photoconversion
PEDOT : PSS	Poly(éthylènedioxythiophène) : poly(styrènesulfonique)	V _{OC}	Tension de circuit ouvert
PivOH	Acide pivaloïque	HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée
PPA	Acide polyphosphorique	LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
^t BuOK	Tertiobutylate de sodium		
^t BuONa	Tertiobutylate de potassium		
TFA	Acide trifluoroacétique		
THF	Tétrahydrofurane		
TMEDA	Tétraméthyléthylènediamine		
Tol	Toluène		
TPA	Triphénylamine		
		<i>Composants</i>	
		DSSC	Cellules à colorant
		OFET	Transistor organique à effet de champ
		OLED	Diode organique électroluminescente
		<i>Caractérisation</i>	
		Å	Ångström (10 ⁻¹⁰ m)
		ϵ	Coefficient d'extinction molaire
		λ	Longueur d'onde
		Φ_F	Rendement quantique de fluorescence
		Φ_P	Rendement quantique de phosphorescence
		E _{ox}	Potentiel d'oxydation
		E _{red}	Potentiel de réduction
		FF	Facteur de forme
		J _{SC}	Densité de courant de court-circuit
		<i>Techniques</i>	
		μW	Microondes
		RMN	Résonance magnétique nucléaire
		RX	Rayons-X
		SNAr	Substitution nucléophile aromatique

Introduction générale

Les semi-conducteurs organiques (SCO) sont à la base du développement de l'électronique plastique. Leurs nombreuses applications en font des matériaux de choix pour la conversion d'énergie ou l'éclairage, par exemple. Ils proposent des coûts de production moins élevés que leurs homologues inorganiques, tout en atteignant parfois leur efficacité.

Les systèmes conjugués linéaires (SCL), grâce à leur système d'électrons π délocalisés, sont au centre des attentions depuis une vingtaine d'années. La succession de simples et doubles liaisons crée un écart entre la bande de valence et la bande de conduction qui peut être modulée par ingénierie moléculaire. Néanmoins, dans l'optique d'obtenir les matériaux les plus performants possibles, les structures moléculaires se sont complexifiées ce qui entraîne un allongement des synthèses et une augmentation des coûts de production.

Cette situation, à contre-courant des promesses initiales des SCO, a provoqué l'apparition de nouvelles méthodologies ayant pour objectifs de réduire les coûts de production, tout en maintenant l'efficacité du matériau : des polymères aux « petites molécules », réduction de la taille des SCL. Dans ce contexte, l'intégration des principes de la chimie verte constitue une nouvelle voie à explorer. Durant les travaux réalisés au cours de cette thèse, nous avons exploité les propriétés de la condensation de Knoevenagel pour construire de nouveaux systèmes conjugués aux propriétés électroniques intéressantes.

La condensation de Knoevenagel permet la création d'une double liaison C=C en ne rejetant que de l'eau comme sous-produit. Cette propriété permet d'articuler la synthèse des SCL autour de cette réaction. De cette façon, des synthons peuvent être combinés et une grande variété de structures peut être obtenue. Il s'agit alors d'optimiser la synthèse des synthons pour répondre aux exigences de la chimie verte.

La synthèse des synthons est courte et fait appel à des procédés verts tels que la substitution nucléophile aromatique, qui peut s'effectuer dans l'eau, l'arylation directe ou l'utilisation de la biomasse. D'autre part, des modifications ont été apportées pour rendre le couplage de Stille éco-compatible grâce au greffage des dérivés stannylés sur liquide ionique ou billes de polymères.

Le premier chapitre du manuscrit discute des semi-conducteurs organiques et des efforts entrepris par la communauté scientifique dans l'optique de réduire l'impact environnemental pour la production des matériaux.

Le second chapitre s'intéresse aux propriétés photovoltaïques de petites molécules préparées en deux ou trois étapes par combinaison des réactions vertes mentionnées précédemment.

Le troisième chapitre se focalise sur les propriétés optiques de systèmes conjugués à base de furane et de benzodifurane, qui peuvent être obtenus à partir de la biomasse ou par des réactions sous microondes.

Chapitre I : Les systèmes conjugués linéaire face aux enjeux de la chimie verte

I. Semi-conducteurs organiques

1. Les semi-conducteurs : de l'inorganique à l'organique

Comme leur nom l'indique, les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre celles d'un conducteur et d'un isolant : sous certaines conditions, ils conduisent le courant électrique. Les semi-conducteurs, à l'instar des isolants, possèdent une bande interdite (ou gap) entre leur bande de valence (ou HOMO pour les systèmes moléculaires) et de conduction (ou LUMO). La différence d'énergie entre ces niveaux est suffisamment faible, chez les semi-conducteurs, pour que dans certaines conditions (de température, ...) cela autorise la conduction d'électricité.

Les semi-conducteurs inorganiques, à base de silicium notamment, sont amplement exploités dans le domaine de l'électronique. Transistors, diodes, condensateurs, batteries et cellules solaires sont quelques-unes de leurs nombreuses applications.

En 1973, l'équipe d'A. J. Heeger a répertorié le premier conducteur organique qui est un complexe à transfert de charge à base de tétrathiafulvalène (**TTF**) et de tétracyanoquinodiméthane (**TCNQ**) (**Figure 1**).¹ Puis en 1977, la découverte des propriétés conductrices du polyacétylène (**PA**)² a permis le développement dans un premier temps des conducteurs organiques, appelés polymères conducteurs, puis des semi-conducteurs organiques à la base de l'électronique plastique. Ce domaine d'étude a gagné de l'importance au fil des années si bien que ses pionniers, A. J. Heeger,³ A. G. MacDiarmid,⁴ et H. Shirakawa,⁵ ont remporté le Prix Nobel de Chimie en 2000.

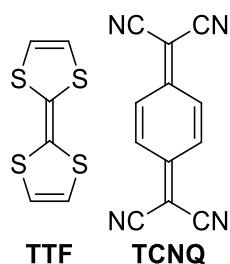


Figure 1 : Complexe de **TTF-TCNQ**.

2. Polymères conjugués et contrôle du gap

Le polyacétylène, avec son alternance parfaite entre simples et doubles liaisons, est l'archétype des systèmes conjugués linéaires. Leurs propriétés électroniques découlent de la délocalisation des électrons le long du système π de la molécule. Néanmoins, l'instabilité du **PA** a entraîné le développement d'autres polymères conjugués à base de noyaux aromatiques : polyparaphénylènevinylène (**PPV**), polythiophène (**PT**) et polypyrrole (**PPy**), par exemple (**Figure 2**).⁶

¹ L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, *12*, 1125-1132.

² C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, *39*, 1098-1101.

³ A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2591-2611.

⁴ A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2581-2590.

⁵ H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2575-2580.

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

Les systèmes tels que **PT** peuvent s'oxyder facilement, car d'une part ils sont riches en électrons et d'autre part, la charge positive créée (trou) est délocalisée sur tout le système conjugué. L'obtention de systèmes dopés *p* permet l'apparition des propriétés de conduction de l'électricité du matériau par la mobilité des trous le long du système conjugué et par saut entre chaîne conjuguée. Dans les années 1990, la majorité des recherches sur les systèmes conjugués, essentiellement sur les **PT** et les **PPy**, visait l'amélioration des propriétés conductrices des polymères.⁷ Par exemple, la société Bayer a développé un dérivé du **PT**, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (**PEDOT**), dopé *p*, qui en association avec du poly(styrène-acide sulfonique) (**PSS**) forme un matériau conducteur avec des mobilités pouvant atteindre les 10 S.cm⁻¹.⁸ Les films de **PEDOT/PSS** présentent une bonne conductivité et transmissivité de la lumière, et possèdent dès lors de nombreuses applications telles que la préparation de films antistatiques ou encore comme injecteur de trous dans les cellules solaires.⁹

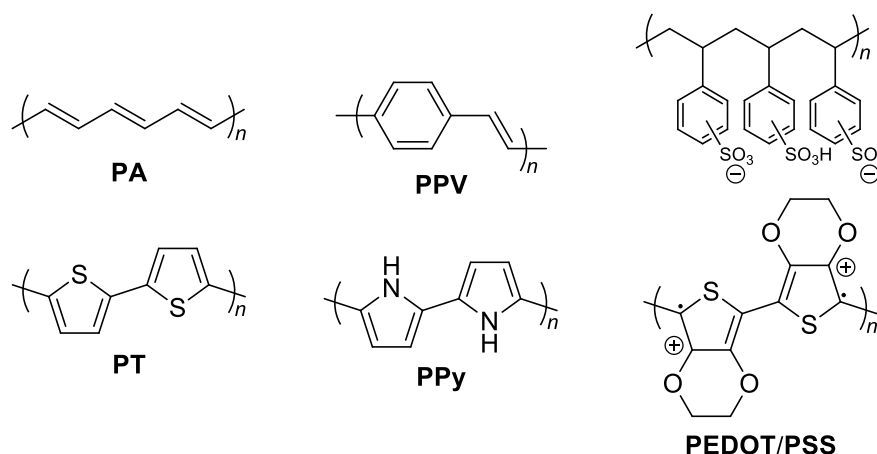


Figure 2 : Polymères conjugués.

Avec la découverte des propriétés électroluminescentes du **PPV** par l'équipe de R. H. Friend en 1990,¹⁰ les recherches se sont orientées depuis une vingtaine d'années vers l'exploitation des propriétés semi-conductrices des systèmes conjugués à l'état neutre.¹¹

La bande interdite, ou gap, E_g , se réduit lorsque le système conjugué s'allonge.¹² Néanmoins, pour un système infini, E_g n'est pas nul. Ceci s'explique par les travaux de R. E. Peierls qui mettent en évidence le couplage entre l'onde électronique et les vibrations du squelette carboné qui conduit à une localisation des électrons, et par conséquent à l'apparition d'une bande interdite.¹³ A l'état neutre, les polymères conjugués vont présenter des gaps souvent supérieurs à 1,5 eV caractéristiques des semi-conducteurs.¹⁴ Cette différence d'énergie peut être déterminée expérimentalement par spectroscopie UV-visible, grâce au seuil d'absorption à faible énergie, ou par voltampérométrie cyclique, avec la différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction. E_g est compris entre 2,0 eV et 2,2 eV pour **PT**, et entre 1,6 et 1,7 eV pour **PEDOT**, à titre d'exemple.

⁷ J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 711-738.

⁸ (a) L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 481-494, (b) L. Groenendaal, G. Zotti, P.-H. Aubert, S. M. Waybright, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 855-879.

⁹ S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2077-2088.

¹⁰ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539-541.

¹¹ A. Pron, P. Gawrys, M. Zagorska, D. Djurado, R. Demadrille, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 2577-2632.

¹² U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier, *Synth. Met.*, **1998**, 96, 177-189.

¹³ R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, **1955**.

¹⁴ A. Berlin, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, B. Vercelli, A. Znelli, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3667-3676.

Le contrôle du gap devient essentiel pour le développement des semi-conducteurs organiques. Les travaux de J. Roncali ont montré qu' E_g peut être décomposé en cinq facteurs structuraux (**Figure 3**).¹⁵ Le gap est conditionné par la conjugaison au sein de la molécule déterminé par le degré d'alternance entre simples et doubles liaisons ($E^{\delta r}$), par l'énergie de résonance des cycles aromatiques présents (E^{res}), par la planéité du système conjugué (E^{θ}), par l'influence des effets électroniques des substituants (E^{sub}) et aussi par les interactions supramoléculaires qui sont développées au sein du matériau (E^{int}).

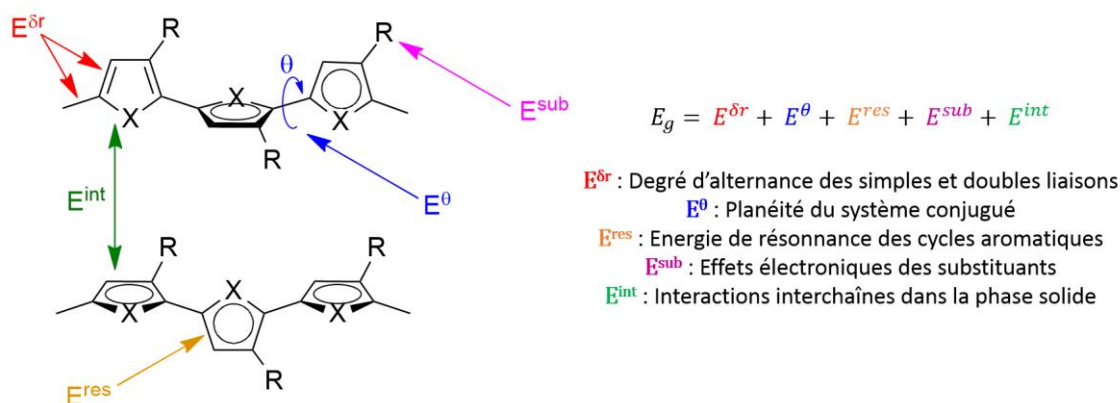


Figure 3 : Relation entre E_g et la structure moléculaire d'un système polyaromatique.¹⁵

Ces paramètres sont dépendants les uns des autres. Par exemple, le changement d'un substituant peut, en plus d'une modification des effets électroniques, induire une gêne stérique qui va modifier la planéité de la molécule, ainsi les deux paramètres E^{sub} et E^{θ} sont modifiés. Malgré la difficulté de maîtriser chaque paramètre individuellement, l'équation liant E_g aux paramètres de structure nous permet de mieux appréhender l'influence de chaque paramètre, ainsi le design de nouveaux systèmes conjugués peut être rationalisé. L'objectif annoncé est de contrôler le gap qui détermine les propriétés électroniques des matériaux comme la couleur d'émission et le nombre de porteurs de charges des matériaux. Plusieurs stratégies ont été mises en œuvre pour réduire le gap chez les polymères conducteurs : la rigidification du système conjugué¹⁶ ou l'introduction de groupements donneurs et/ou accepteurs¹⁷ entre autres. La rigidification du système conjugué agit sur sa planéité et donc sur la composante E^{θ} du gap, mais aussi sur la différence de longueurs entre simples et doubles liaisons qui détermine $E^{\delta r}$. L'introduction de groupements électrodonneurs ou électroattracteurs influe directement sur les niveaux électroniques des orbitales frontières, HOMO et LUMO respectivement.¹⁸

3. Systèmes moléculaires

Les polymères conjugués sont, à l'heure actuelle, la force motrice du développement des semi-conducteurs organiques. Leur synthèse ne permet pas d'avoir un contrôle absolu de la longueur des chaînes qui suit une distribution gaussienne. Dès lors, pour obtenir un échantillon dont les chaînes possèdent la même longueur, de longues et coûteuses méthodes de purifications sont nécessaires. Deux polymérisations effectuées dans les mêmes conditions aboutissent à deux échantillons différents à cause de la polydispersité, et cela complique l'établissement des relations structure-propriété.¹⁹

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

¹⁶ P. Blanchard, H. Brisset, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 2401-2408.

¹⁷ (a) H. Meng, F. Wudl, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1810-1816, (b) N. Hergué, C. Mallet, P. Frère, M. Allain, J. Roncali, *Macromolecules*, **2009**, 42, 5593-5599.

¹⁸ C. L. Chochos, S. A. Choulis, *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 1326-1414.

¹⁹ A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 1141-1276.

Dans le but de simplifier les purifications ainsi que les relations structure-propriété, des systèmes moléculaires « finis » ont été développés. Les oligomères ou « petites » molécules possèdent des synthèses maîtrisées et leur purification est souvent plus aisée. La monodispersité de ces systèmes permet de mieux les caractériser et d'en déduire des relations structure-propriété fiables. Ainsi ces molécules peuvent servir de modèle avant de transposer ces résultats aux polymères qui sont dans l'ensemble plus performants.

4. Applications

De par leur diversité structurale, les semi-conducteurs organiques peuvent être utilisés pour de nombreuses applications électroniques. Parmi les champs d'applications où l'électronique organique s'illustre, elle constitue une alternative aux technologies déjà existantes¹¹ : transistors, diodes électroluminescentes, et ce qui nous intéressera plus particulièrement, le photovoltaïque.

a. Transistors organiques à effet de champ (OFET)

Un transistor permet de moduler le courant entre deux bornes grâce à un champ externe appliqué. Ces composants sont utilisés pour la réalisation de circuits intégrés ou encore pour l'affichage. Les semi-conducteurs organiques peuvent être déposés sur des supports flexibles par sublimation ou impression,²⁰ ce qui peut étendre le champ d'application des OFETs.

Les transistors sont constitués de trois électrodes : la source, le drain et la grille (**Figure 4**). Entre ces électrodes, deux couches, une isolante l'autre constituée du semi-conducteur, sont déposées selon deux architectures différentes : « top-contact » ou « bottom-contact ». Dans le premier cas, la couche semi-conductrice est déposée avant les électrodes de source et de drain, c'est l'inverse dans le deuxième cas.²¹

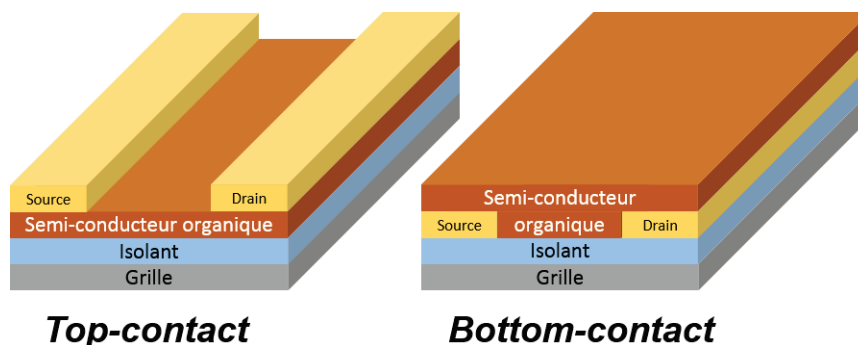


Figure 4 : Principales architectures de transistors.

Le fonctionnement des OFETs tire profit de l'effet champ. Une tension de grille, V_g , est appliquée entre la source et la grille et elle entraîne une accumulation de charges à l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur (**Figure 5**). Une couche dopée, nommée canal conducteur, est formée et elle permet le passage d'un courant lors de l'application d'une tension, V_d , entre la source et le drain. La caractérisation des transistors à effet de champ permet d'avoir accès à la mobilité des porteurs de charges au sein du matériau semi-conducteur.

²⁰ (a) A. C. Arias, J. D. MacKenzie, I. McCulloch, J. Rivnay, A. Salleo, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 3-24, (b) L. Zhang, C.-A. Di, G. Yu, Y. Lu, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 7059-7073.

²¹ (a) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 827-838, (b) M. Mas-Torrent, C. Rovira, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 4833-4856.

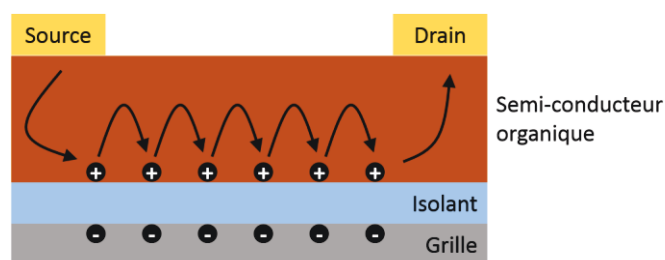


Figure 5 : Principe de fonctionnement d'un OFET.

Concernant le type de matériau organique utilisé dans les OFETs, à la fois les polymères conjugués ainsi que les « petites » molécules sont développés dans l'optique de profiter de la flexibilité du matériau combinée à des performances toujours plus importantes.²²

b. Diodes organiques électroluminescentes (OLED)

L'application des semi-conducteurs organiques qui attire le plus d'attention ces dernières années est celle des diodes électroluminescentes. Cette technologie permet de créer des systèmes d'affichage ou d'éclairage à la fois flexibles, peu encombrants et économes en énergie.²³ Les OLEDs sont désormais présentes dans des systèmes d'affichages tels que les télévisions ou les consoles de jeux qui sont actuellement commercialisées (**Figure 6**).



Figure 6 : Exemples de produits utilisant les OLED. A gauche, un téléviseur incurvé Samsung OLEDTV ; à droite, une console de jeu portable Sony PlayStation Vita.

Une OLED permet d'émettre de la lumière par l'application d'un courant électrique. Pour se faire, le semi-conducteur organique, qui doit être un fluorophore, est déposé entre deux électrodes dont au moins une transparente. Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes des électrodes, les charges migrent au sein du matériau organique et se recombinent entraînant l'émission de lumière (**Figure 7**).

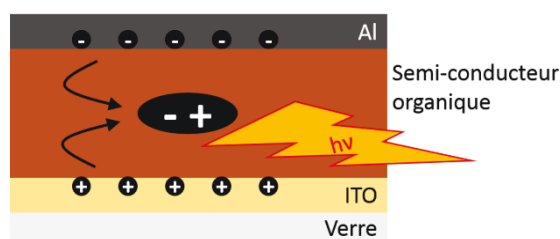


Figure 7 : Structure et fonctionnement d'une OLED

²² (a) W. Wu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1489-1502, (b) H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 2643-2666, (c) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 2208-2267.

²³ (a) A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 897-1091, (b) X.-H. Zhu, J. Peng, Y. Cao, J. Roncali, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3509-3524.

c. Cellules solaires organiques (OSC)

A l'instar des deux composants présentés précédemment, le développement des OSCs cherche à profiter des avantages que procurent les semi-conducteurs organiques par rapport à leurs homologues inorganiques. Le laboratoire MOLTECH-Anjou s'est spécialisé dans l'élaboration de nouveaux matériaux organiques semi-conducteurs pour être appliqués dans des cellules solaires. Le fonctionnement ainsi que la fabrication des OSCs seront discutés dans la prochaine partie.

II. Cellules solaires organiques

1. Historique

L'effet photovoltaïque, qui a été découvert par A. E. Becquerel en 1839, consiste en la création d'un courant électrique par absorption de lumière. Puis, le développement des cellules solaires a réellement débuté dans la deuxième moitié des années 1970s avec les premières cellules solaires efficaces.²⁴ Ces premières cellules solaires utilisent des matériaux inorganiques tels que le silicium. Les technologies ont évolué, si bien que les cellules inorganiques peuvent atteindre des rendements de photoconversion de 46 % (Figure 8).²⁵

Aujourd'hui, 90 % du marché des cellules solaires utilisent du silicium comme matériau semi-conducteur. Ces cellules sont plutôt efficaces, puisqu'elles convertissent aux alentours de 20 % de l'énergie solaire reçue en énergie électrique (rendement de photoconversion). Néanmoins pour atteindre de telles efficacités, le semi-conducteur inorganique doit présenter une très grande pureté. La purification du silicium nécessite de se placer à très hautes températures (au-delà de 1400 °C), ce qui entraîne de hauts coûts de production, à la fois économiques et environnementaux,²⁶ qui se répercutent sur le prix de l'électricité produite, qui est plus chère que lorsqu'elle est produite autrement.²⁷

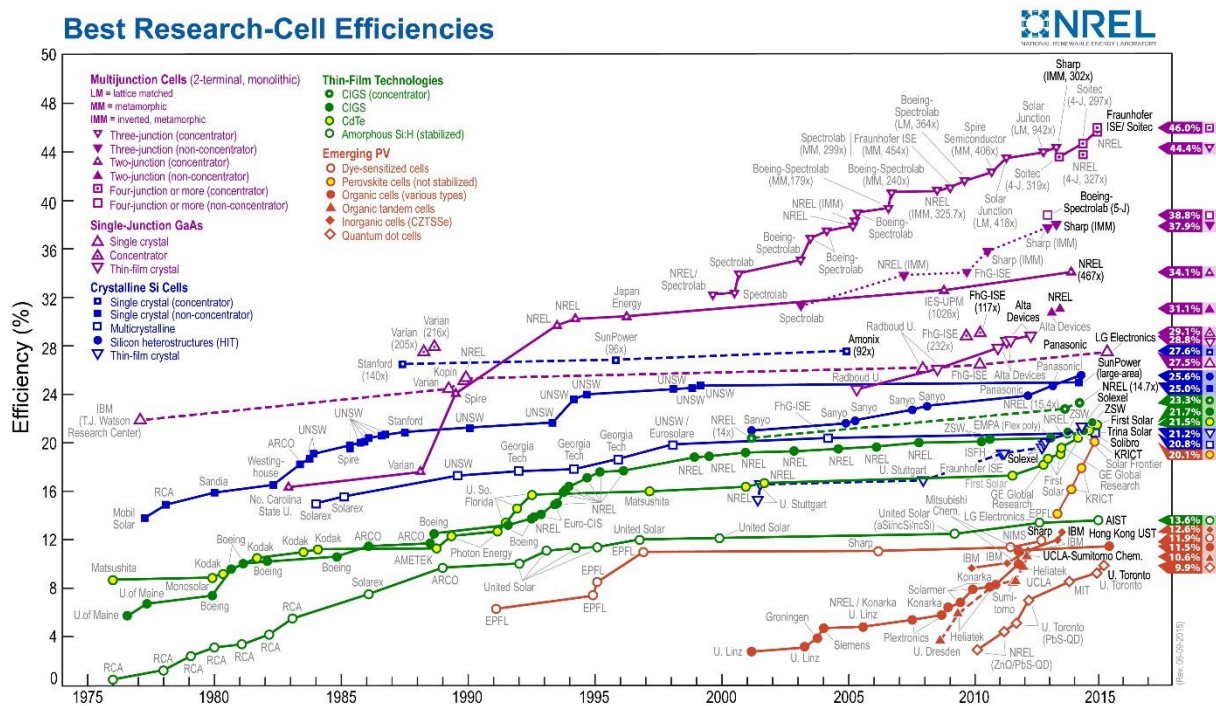


Figure 8 : Evolution des rendements maximum pour diverses technologies photovoltaïques.²⁴

2. Evolution vers l'organique

a. Cellules à colorants

Une première alternative aux cellules solaires à base de silicium est de type mixte, puisqu'elle utilise à la fois des matériaux inorganiques et organiques. Les cellules solaires à colorants (DSSC, Dye-

²⁴ <http://www.nrel.gov/>

²⁵ M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2015**, *23*, 805-812.

²⁶ A. Goodrich, P. Hacke, Q. Wang, B. Sopori, R. Margolis, T. L. James, M. Woodhouse, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2013**, *114*, 110-135.

²⁷ S. Reichelstein, M. Yorston, *Energy Policy*, **2013**, *55*, 117-127.

Sensitized Solar Cell) voient le jour en 1991, développées par l'équipe de M. Grätzel (**Figure 9**).²⁸ Sur une des électrodes, des nanoparticules de TiO₂ sont déposées. Elles sont recouvertes par un colorant organique qui va pouvoir s'oxyder sous l'effet de la lumière et ainsi injecter des électrons dans le circuit électrique. Un électrolyte qui aura pour but de régénérer le colorant est ajouté, puis le composant est fermé par une seconde électrode.

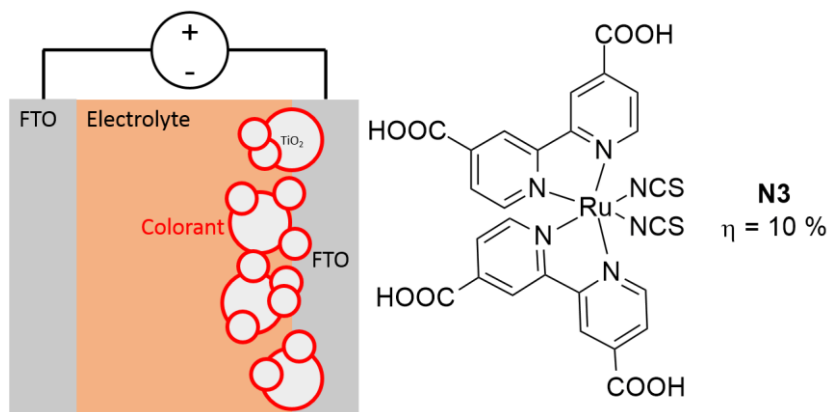


Figure 9 : A gauche, structure d'une cellule de type DSSC. A droite, le colorant N3,²⁹ avec son rendement de photoconversion.

Le premier exemple de DSSC offrait déjà un rendement de photoconversion de plus de 7 % qui, couplé avec une grande stabilité, a permis le développement de cette nouvelle technologie. Les colorants ont évolué et les rendements ont été améliorés au fil des années, à l'instar de N3. Ce type de cellules est commercialisé et utilisé à grande échelle, comme par exemple au SwissTech Convention Center, à Lausanne, Suisse. La façade ouest de ce bâtiment est constituée de panneaux photovoltaïques de type DSSC, colorés et transparents (**Figure 10**).³⁰



Figure 10 : Façade ouest du SwissTech Convention Center, Lausanne, Suisse.

b. Cellules solaires organiques

Plus récemment, au début des années 2000, des cellules solaires dont la couche active est entièrement constituée de matériaux organiques ont commencé à apparaître. Les cellules solaires organiques sont constituées d'une couche active entourée par deux électrodes. Cette couche active est elle-même constituée de deux matériaux : un donneur d'électrons, et un accepteur d'électrons. L'architecture des

²⁸ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737-740.

²⁹ M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6382-6390.

³⁰ <http://actu.epfl.ch/news/epfl-s-campus-has-the-world-s-first-solar-window/>

OSC dépend de la distribution des matériaux donneurs et accepteurs au sein de la couche active (**Figure 11**).³¹ Lorsque ceux-ci sont déposés successivement, formant ainsi deux couches, la cellule est dite bi-couche. Lorsque la distribution des deux matériaux est volumique, en réseaux interpénétrés, la cellule solaire est de type bulk-hétérojonction (ou bulk).

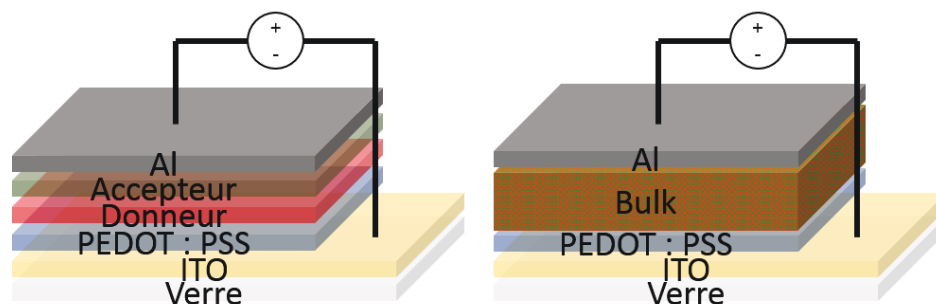


Figure 11 : Principales architectures de cellules solaires organiques : à gauche, de type bi-couche ; à droite, de type bulk.

L'architecture de cellule la plus efficace est la bulk puisqu'elle maximise la surface de contact entre les matériaux donneurs et accepteurs. Les cellules bi-couches, plus rudimentaires, sont plus faciles à mettre en œuvre et permettent de tester rapidement les matériaux produits au laboratoire. Les travaux réalisés au cours de ce doctorat se focalisent sur les matériaux donneurs.

Les cellules bi-couches réalisées au laboratoire utilisent une plaque de verre sur laquelle est déposée une couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) en tant qu'électrode transparente. La couche d'ITO est découpée sur une petite surface pour y placer la deuxième électrode. Ensuite une couche de PEDOT-PSS, puis une couche de notre matériau donneur, sont déposées successivement sur l'ensemble de la plaque. Le matériau accepteur (fullerène C₆₀) et la seconde électrode en aluminium sont déposés par sublimation sous vide. La forme des cellules est déterminée par l'utilisation d'un masque lors de la sublimation. Cette méthode de production permet de réaliser six cellules par plaque d'ITO qui ont chacune une surface de 27 mm².

3. Fonctionnement et caractérisation d'une cellule solaire organique

Le fonctionnement d'une cellule solaire organique se déroule en quatre étapes (**Figure 12**) :

- (1) L'absorption de lumière entraîne la création d'un exciton, une paire électron-trou, au niveau du chromophore.
- (2) Cet exciton diffuse vers l'interface entre les deux matériaux.
- (3) Il se dissocie à l'interface : l'électron passe dans le matériau accepteur, tandis que le trou va dans le matériau donneur.
- (4) Les charges séparées migrent chacune vers les électrodes où elles sont collectées pour générer un courant électrique.

³¹ W. Cao, J. Xue, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 2123-2144.

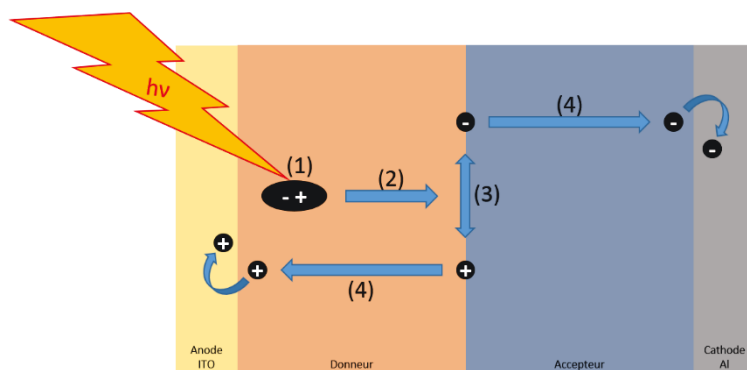


Figure 12 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique.

Le mouvement des charges au sein de la cellule peut aussi être décrit par un diagramme énergétique représentant les orbitales frontières des principaux acteurs (**Figure 13**). L'absorption d'un photon par le donneur entraîne l'excitation d'un de ses électrons vers sa LUMO. Cet électron va se déplacer de couche électronique en couche électronique, jusqu'à atteindre la cathode en aluminium. Parallèlement, le trou se déplace de la même façon jusqu'à l'anode d'ITO. Un courant peut alors se former dans le circuit électrique.

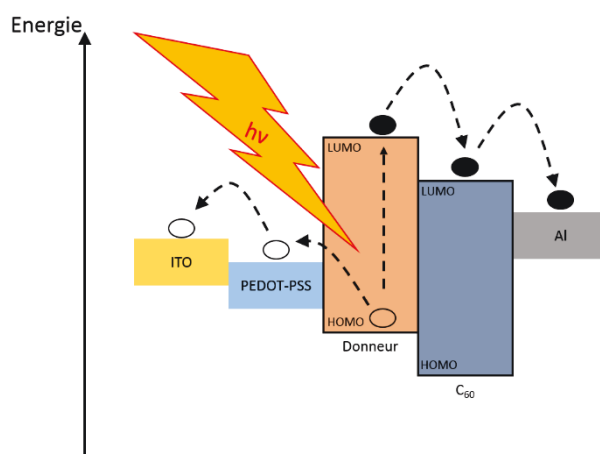


Figure 13 : Diagramme énergétique d'une cellule solaire organique.

Lorsqu'elle n'est pas illuminée, une cellule solaire se comporte comme une diode : le courant ne circule qu'à partir d'une tension seuil. Sous illumination, les photons absorbés par la cellule donnent lieu à l'effet photovoltaïque et à la production d'électricité. On recueille ces informations dans un graphe I-V sur lequel on trace l'intensité du courant fourni par la cellule sous illumination en fonction de la tension aux bornes de la cellule (**Figure 14**). Plusieurs paramètres sont à prendre en compte :

- V_{OC} : Tension de circuit ouvert. Tension mesurée lorsque le courant est nul.
- J_{SC} : Intensité de courant de court-circuit. Intensité mesurée lorsque la tension est nulle.
- P_{id} : Puissance idéale que la cellule serait susceptible de développer. $P_{id} = V_{OC} \cdot J_{SC}$
- P_{max} : Puissance maximale développée par la cellule.
- P_{inc} : Puissance lumineuse incidente.
- FF : Facteur de forme. $FF = \frac{P_{max}}{P_{id}}$
- η ou PCE : Rendement de photoconversion de la cellule. Part de l'énergie lumineuse transformée en énergie électrique.

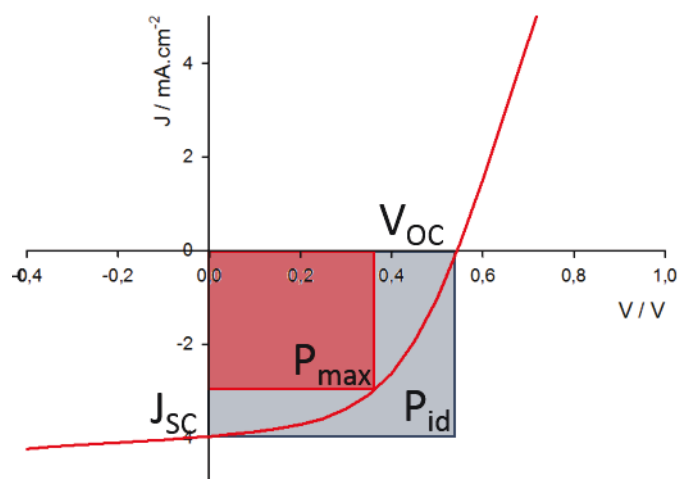


Figure 14 : Courbe I-V et paramètres photovoltaïques d'une cellule solaire organique sous illumination.

Le rendement de photoconversion peut être calculé par la relation suivante :

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

De plus, chaque paramètre utile au calcul du rendement peut être corrélé aux matériaux formant la cellule solaire³² :

- V_{oc} : La tension de court-circuit peut être liée aux niveaux énergétiques des orbitales frontières des matériaux donneurs et accepteurs, plus particulièrement à la HOMO du donneur et à la LUMO de l'accepteur.
- J_{sc} : L'intensité du courant va être d'autant plus importante que les matériaux utilisés sont de bons transporteurs de charges.
- FF : Le facteur de forme caractérise la courbe I-V obtenue et sa propension à tendre vers l'idéalité. Il peut être mis en relation avec l'organisation des molécules au sein des divers matériaux.

³² (a) J. Roncali, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*, 1719-1730, (b) Y. Liang, L. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 1227-1236.

III. Les matériaux organiques face aux enjeux environnementaux

1. Matériaux donneurs et accepteurs

Les matériaux utilisés en tant que donneurs ou accepteurs d'électrons dans les cellules solaires organiques sont des systèmes conjugués. Constitués d'une alternance de simples et de doubles liaisons, ils peuvent être en trois dimensions ou planaires, polymériques ou non. Les matériaux accepteurs présentent une grande diversité. Bien que les dérivés du fullerène soient les plus communément utilisés,³³ de nouvelles structures planaires développées autour de noyaux électroattracteurs³⁴ font leur apparition (**Figure 15**). Ces matériaux connaissent un fort développement depuis quelques années, néanmoins ce sont les matériaux donneurs qui sont au centre des attentions.

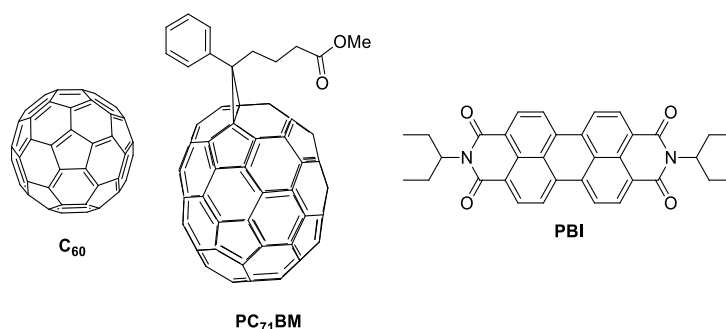


Figure 15 : Exemples de matériaux accepteurs.

Les matériaux donneurs, polymères³⁵ ou petites molécules,³⁶ présentent eux aussi une grande variété de structures.³⁷ Ces dernières années, l'approche D-A qui associe des groupements donneurs tels que la triphénylamine (TPA) ou le benzodithiophène (BDT) à des unités acceptrices comme le benzothiadiazole (BTD) ou le dikétopyrrolopyrrole (DPP), pour permettre une diminution du gap électronique, constitue le moteur du développement des matériaux donneurs (**Figure 16**).

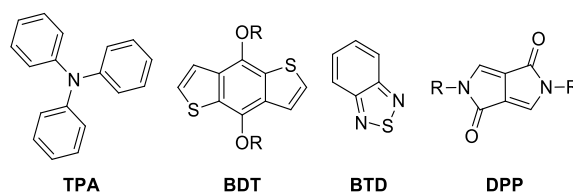


Figure 16 : Exemples de motifs récurrents chez les matériaux donneurs : triphénylamine (TPA), benzodithiophène (BDT), benzothiadiazole (BTD), dikétopyrrolopyrrole (DPP).

2. Les 12 principes de la Chimie verte

A partir des années 1990, des initiatives apparaissent pour réduire la production de déchets ainsi que la pollution, à l'instar du Pollution Prevention Act adopté aux Etats-Unis en 1990.³⁸ En 1998, P. T.

³³ (a) P. Hudhomme, *EPJ Photovoltaics*, **2013**, 4, 40401, (b) Y. Li, *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 2316-2328.

³⁴ A. F. Eftaiha, J.-P. Sun, I. G. Hill, G. C. Welch, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 1201-1213.

³⁵ Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5868-5923.

³⁶ (a) Y. Li, Q. Guo, Z. Li, J. Pei, W. Tian, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, 3, 1427-1436, (b) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 2020-2067, (c) J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 3821-3838.

³⁷ (a) S. Qu, H. Tian, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3039-3051, (b) V. Malyskiy, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 354-397.

³⁸ Pollution Prevention Act of 1990, 42 U.S.C., Sections 13101-13109. <http://www.epw.senate.gov/PPA90.pdf>

Anastas et J. C. Warner définissent les douze principes de la Chimie Verte³⁹ qui doivent servir de base pour la diminution de l'impact environnemental de la production chimique.⁴⁰ Ces principes, repris par le CNRS,⁴¹ sont :

- (1) Prévenir la pollution à la source en évitant la production de résidus.
- (2) Etudier les synthèses pour maximiser l'incorporation de tous les composés utilisés.
- (3) Les méthodologies de synthèses doivent, dès que possible, utiliser et/ou générer des substances le moins toxique possible pour l'homme et/ou l'environnement.
- (4) Les nouveaux produits chimiques conçus doivent être plus efficaces tout en ayant une toxicité réduite.
- (5) Rendre inutiles, ou inoffensifs, les auxiliaires de synthèses (solvants, agents de séparation, ...).
- (6) Limiter les dépenses énergétiques. Les synthèses à température et pressions ambiantes doivent être favorisées.
- (7) Utiliser des ressources renouvelables à la place des produits fossiles.
- (8) Réduire le nombre de dérivés en minimisant l'utilisation de groupes protecteurs ou auxiliaires.
- (9) Utiliser des procédés catalytiques de préférences aux procédés stœchiométriques.
- (10) Concevoir les produits en vue de leur dégradation finale dans des conditions naturelles de manière à minimiser l'impact sur l'environnement.
- (11) Développer des méthodes d'analyses en temps réel pour un contrôle in-situ de la formation de composés dangereux.
- (12) Utiliser des substances chimiques qui minimisent le risque d'accidents.

Dès lors, de nombreuses équipes de recherche se sont lancées dans l'optimisation des procédés existants pour les rendre compatibles avec les considérations écologiques.⁴² Le sujet a pris une telle importance que des journaux spécialisés ont vu le jour, tels que Green Chemistry ou ChemSusChem pour les deux plus cités.

Les principes de la Chimie Verte mettent l'accent sur l'efficacité des méthodes à employer pour permettre de réduire l'impact environnemental. Par exemple les étapes de protection / déprotection sont à éviter car elles allongent les voies de synthèse d'au moins deux étapes ce qui a pour effet une augmentation des ressources à utiliser, notamment en solvant pour la purification, et une diminution du rendement global, donc une perte en efficacité.

Enfin ces principes prennent aussi en compte les chimistes et toutes personnes en interaction avec des procédés chimiques. Ainsi la réduction de la toxicité des composés utilisés est centrale, grâce aux principes 3, 10 et 12 notamment. Cette feuille de route devrait permettre, à terme, de diminuer le coût environnemental de la chimie, grâce à la limitation des déchets, mais aussi le coût économique, puisque s'il y a moins de déchets et qu'ils sont moins toxiques, leur traitement sera réduit.

³⁹ P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.

⁴⁰ (a) I. Horvath, P. T. Anastas, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2169-2173, (b) P. T. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 301-312.

⁴¹ <http://www.cnrs.fr/inc/recherche/programmes/docs/chimieverte.pdf>

⁴² P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 686-694.

3. Application à la production de matériaux organiques

a. Position du problème

La recherche sur les semi-conducteurs organiques est en plein essor, ils sont actuellement soumis à une course au rendement qui privilégie la performance des composants au détriment de l'optimisation des synthèses. La quête de performance induit une augmentation de la complexité des systèmes conjugués, polymères ou petites molécules, et par conséquent les synthèses nécessaires pour les produire deviennent plus longues et plus complexes.

L'exemple de **3** est emblématique de ce phénomène (**Schéma 1**). La molécule produite par l'équipe d'Y. Chen affiche un rendement de photoconversion de 7,38 % pour des cellules de type bulk.⁴³ Cette molécule est constituée d'un cœur benzodithiophène sur lequel sont attachés des bras terthiophènes avec des groupements accepteurs aux extrémités. Il ne faut pas moins de six étapes pour obtenir le cœur central **2**⁴⁴ et quatre pour former les terthiophènes latéraux **1**⁴⁵ auxquelles il faut ajouter deux étapes supplémentaires pour obtenir la molécule voulue avec un rendement global inférieur à 1 %. La longueur et la complexité de la synthèse du matériau ne sont pas compensées par les performances des cellules solaires, d'où la nécessité d'optimiser les synthèses dès la conception de la molécule.

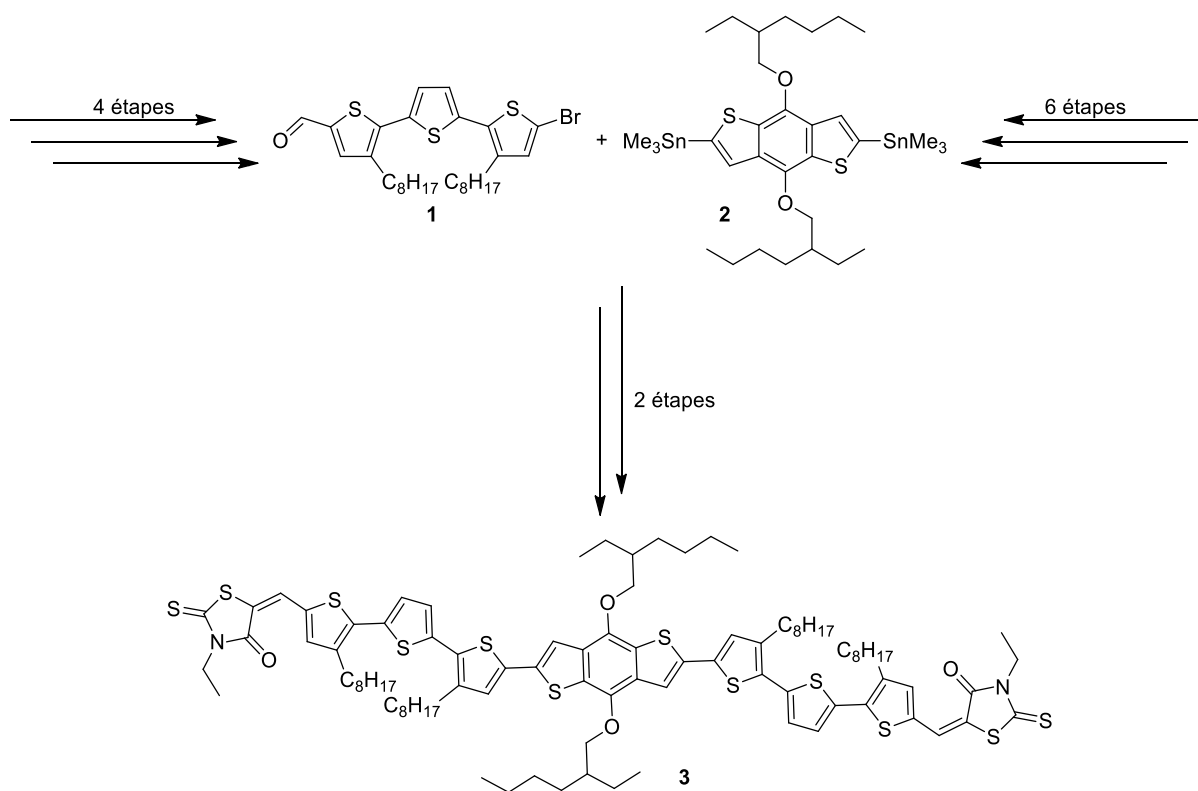


Schéma 1 : Synthèse de **3**.

En 2013, les équipes de D. J. Lipomi⁴⁶ et de V. Bulović⁴⁷ soulignent l'importance d'intégrer les principes de la Chimie Verte à la production de matériaux pour cellules solaires organiques avec la

⁴³ J. Zhou, X. Wan, Y. Liu, Y. Zuo, Z. Li, G. He, G. Long, W. Ni, C. Li, X. Su, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 16345-16351.

⁴⁴ J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6012-6018.

⁴⁵ P. T. Henderson, D. M. Collard, *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1879-1889.

⁴⁶ D. J. Burke, D. J. Lipomi, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 2053-2066.

⁴⁷ T. P. Osedach, T. L. Andrew, V. Bulović, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 711-718.

volonté de réduire les coûts, à la fois économiques et environnementaux. Des synthèses longues entraînent une augmentation du nombre de purifications nécessaires qui sont consommatrices de ressources et génèrent beaucoup de déchets. En parallèle à la limitation de la longueur des synthèses, des efforts doivent être fournis pour optimiser les étapes et les rendre le plus compatible possible avec les principes de la Chimie Verte.

Nous allons développer quelques exemples qui illustrent la prise de conscience de la communauté scientifique pour la production de semi-conducteurs organiques en tenant compte des enjeux environnementaux et économiques.

b. Optimisation des synthèses existantes

Récemment, l'équipe de G. C. Welch a développé un matériau accepteur à base d'isoindigo **10**, tout en cherchant à optimiser les étapes de synthèses (**Schéma 2**).⁴⁸ La synthèse de cette molécule comporte quatre étapes et toutes peuvent être améliorées pour réduire leur impact environnemental. Ainsi le chauffage traditionnel a été remplacé par l'utilisation de microondes qui permettent de réduire significativement les temps de réaction. D'autres modifications consistent en l'utilisation de réactifs moins dangereux (NaH est remplacé par K₂CO₃) et de catalyseurs supportés qui peuvent être réutilisés. Aussi, un couplage de Stille a été remplacé par un couplage de Suzuki qui permet de ne pas utiliser de dérivés stanniques.

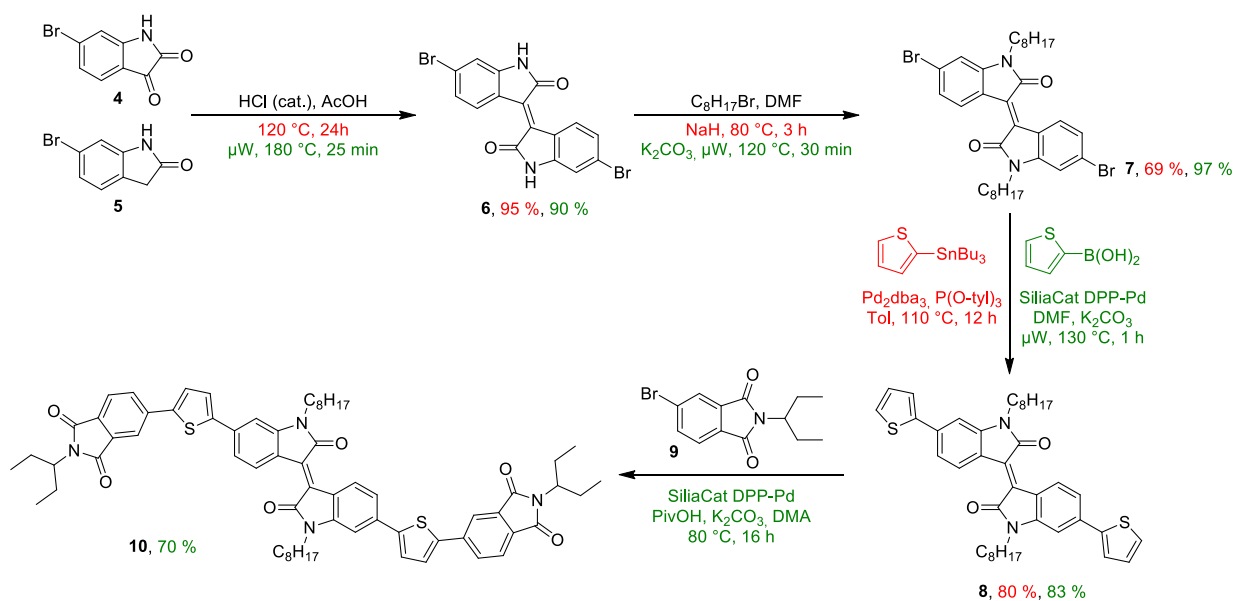


Schéma 2 : Synthèse de **10** par une voie de synthèse conventionnelle (en rouge) et par une voie optimisée plus verte (en vert).⁴⁸

Après modifications, les rendements des réactions sont pour la plupart augmentés ce qui porte à 51 % le rendement total de la synthèse verte contre 37 % pour une approche plus conventionnelle. Dans ce cas, la prise en compte des principes de la Chimie Verte, entraîne une réduction du temps de synthèse combinée à une augmentation du rendement global. Cette approche permet donc de réduire les coûts de synthèse.

⁴⁸ S. M. McAfee, J. M. Topple, A.-J. Payne, J.-P. Sun, I. G. Hill, G. C. Welch, *ChemPhysChem*, **2015**, *16*, 1190-1202.

Une approche légèrement différente a été employée par l'équipe de G. P. Suranna pour la synthèse d'un colorant **18**, pour des cellules solaires de type DSSC qui performant à 8,6 % de rendement de photoconversion.⁴⁹ Il s'agit de repenser la synthèse pour la rendre plus efficace en utilisant les propriétés d'une nouvelle réaction : ici, l'arylation directe. Cette réaction permet de coupler un halogénure à un aromatique nu, en s'affranchissant de dérivés organométalliques. Dans ce cas, cette stratégie permet de réduire le nombre d'étapes de synthèse de six à quatre, et par conséquent d'élever le rendement global de 9 % à 34 % (**Schéma 3**).

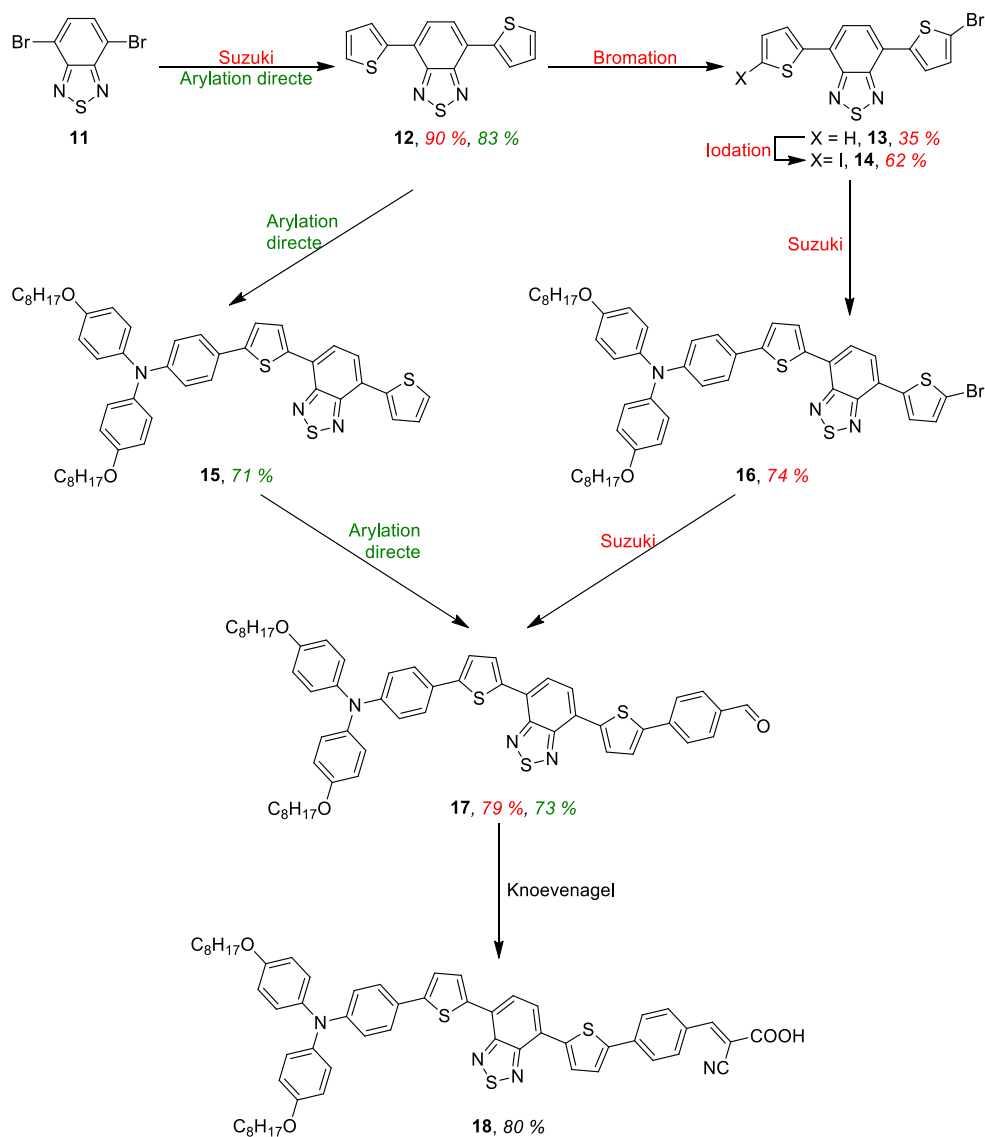


Schéma 3 : Synthèse de **18** par voies traditionnelle (en rouge) et verte (en vert).⁴⁹

Dans cette nouvelle approche, tous les couplages de Suzuki utilisés ont été remplacés par des arylation directe. On s'épargne ainsi la manipulation et le traitement des dérivés boroniques. De plus, cette stratégie de synthèse permet d'éliminer les étapes de préparation des réactifs pour les couplages. Ainsi les deux étapes d'halogénéation, qui servent à dissymétriser la molécule et qui possèdent les plus faibles rendements de la synthèse, sont rendues inutiles puisque l'arylation directe

⁴⁹ R. Grisorio, L. De Marco, C. Baldisseri, F. Martina, M. Serantoni, G. Gigli, G. P. Suranna, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, *3*, 770-777.

peut se faire sur le réactif nu. Seule la dernière étape, une condensation de Knoevenagel, reste inchangée quel que soit l'approche envisagée.

c. L'importance de la dernière étape

La dernière étape de la synthèse d'un matériau est cruciale pour la pureté de celui-ci. Les réactifs utilisés peuvent contaminer le produit final ce qui peut entraîner une baisse des performances.⁵⁰ Cette contamination est d'autant plus grave si la dernière étape est un couplage organométallique, où les impuretés sont des dérivés métalliques (issus du catalyseurs ou non).

L'équipe de J. R. Reynolds s'est intéressée à comparer la contamination engendrée par diverses voies de synthèse du poly(3,4-propylènedioxythiophène) **22** dans le matériau final (**Schéma 4**).⁵¹ Dans cette étude plusieurs types de polymérisation sont envisagés : par polymérisation oxydante (OxP), par métathèse Grignard (GRIM) ou par arylation directe (DiAr). Par cette dernière méthode, la contamination du polymère final est limitée, contrairement aux autres techniques qui libèrent du fer, pour la première, et du nickel et du magnésium pour la seconde. On retrouve ces impuretés à des concentrations élevées (autour de 1000 ppm) dans le polymère final.

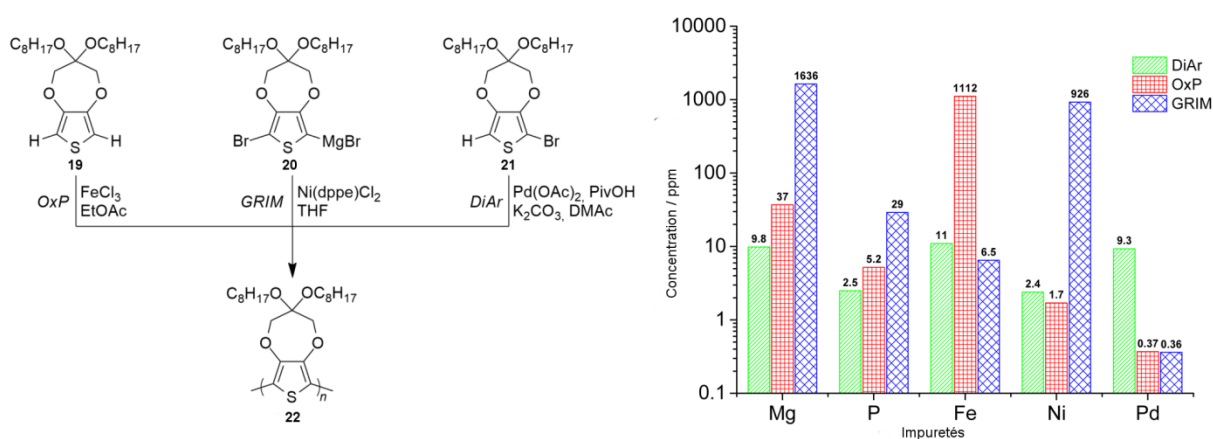


Schéma 4 : Synthèses de **22**, et détermination des impuretés selon la voie de synthèse.⁵¹

L'équipe de M. Leclerc s'est spécialisée dans la réalisation de polymères par arylation directe. En 2012, ils comparent cette méthode à une polymérisation par couplage de Stille, plus classiquement utilisée pour aboutir au polymère **27** (**Schéma 5**).⁵² Le polymère obtenu par arylation directe est similaire à celui obtenu par couplage de Stille : les spectres RMN ¹H sont identiques, mais le spectre UV-visible subit un léger décalage bathochrome.

L'arylation directe peut se substituer au couplage de Stille comme méthode efficace de polymérisation. Néanmoins les produits obtenus ne sont pas strictement identiques, notamment au niveau de la longueur des chaînes, ce qui peut influencer sur les performances des matériaux.

L'arylation directe permet d'obtenir des polymères conjugués tout en limitant la contamination.⁵³ De plus cette technique est compatible avec un large choix de monomères à combiner pour faire varier les

⁵⁰ L. Kaake, X.-D. Dang, W. L. Leong, Y. Zhang, A. Heeger, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1706-1712.

⁵¹ L. A. Estrada, J. J. Deiningner, G. D. Kamenov, J. R. Reynolds, *ACS Macro Lett.*, **2013**, *2*, 869-873.

⁵² P. Berrouard, A. Najari, A. Pron, D. Gendron, P.-O. Morin, J.-R. Pouliot, J. Veilleux, M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 2068-2071.

⁵³ L. G. Mercier, M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 1597-1605.

structures.⁵⁴ Le bémol de cette approche concerne la production des monomères, qui n'est pas décrite, mais qui fait souvent appel à des couplages organométalliques plus classiques. Des efforts sont encore nécessaires pour combiner les deux techniques.

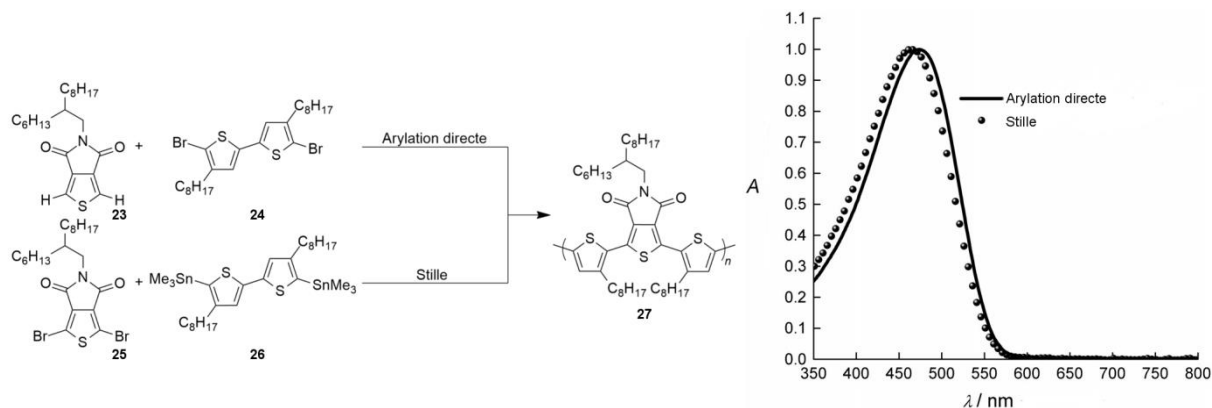


Schéma 5 : Synthèse et spectre UV-visible de 27.⁵²

d. Bases de Schiff et condensation de Knoevenagel

Une autre méthode pour le développement des matériaux donneurs pour le photovoltaïque via des réactions vertes consiste à mettre en place des réactions de condensation de type Knoevenagel pour former des liaisons éthyléniques ou des bases de Schiff avec des liaisons imines (**Schéma 6**). Ces deux types de réaction ont en commun une facilité de mise en œuvre sans catalyseur de type organométallique et la formation seulement d'eau comme sous-produit.

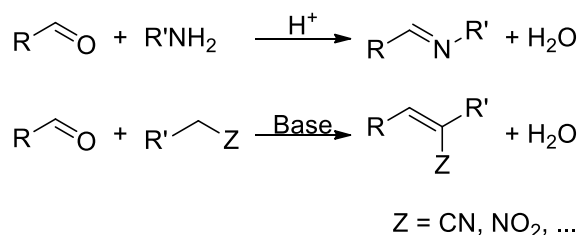


Schéma 6 : Formation d'une base de Schiff et condensation de Knoevenagel.

i. Base de Schiff

L'utilisation de liaisons imines ou azométhines (-CH=N-) pour la formation de systèmes conjugués est une bonne alternative aux liaisons éthyléniques. Du point de vue électronique, l'équipe de S. A. Jenekhe a montré que les propriétés électroniques de **PPV**, de polythiénylènevinylène et de polyazométhines analogues étaient très proches.⁵⁵ Récemment, le groupe de W. G. Skene, en comparant les propriétés électroniques d'oligothiénylènevinylènes et de leurs analogues en série azométhine, précisait également que la présence d'atomes d'azote induisait une stabilisation des niveaux HOMO et LUMO ce qui augmente légèrement le caractère accepteur des composés mais sans modifier le gap.⁵⁶

⁵⁴ (a) P.-O. Morin, T. Bura, B. Sun, S. I. Gorelsky, Y. Li, M. Leclerc, *ACS Macro Lett.*, **2015**, 4, 21-24, (b) T. Bura, P.-O. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules*, **2015**, 48, 5614-5620.

⁵⁵ (a) C.-J. Yang, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 878-887, (b) F.-C. Tsai, C.-C. Chang, C.-L. Liu, W.-C. Chen, S. A. Jenekhe, *Macromolecules*, **2005**, 38, 1958-1966.

⁵⁶ A. Bolduc, A. Al Ouahabi, C. Mallet, W. G. Skene, *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 9258-9269.

Malgré la simplicité de la synthèse et la facilité de purification des matériaux conjugués à base de liaisons imines, ce n'est que récemment seulement qu'ils ont été développés pour être utilisés comme matériaux donneurs dans les cellules photovoltaïques. L'équipe d'A. Iwan développe depuis 2008 toute une série de polyazométhines associant des unités triphénylamine, fluorène et thiophène, **28**, **29** et **30** ou des blocs phénylènevinylène avec des unités terphényle **31** reliés par des liaisons azométhines (**Figure 17**).⁵⁷ Certains ont été utilisés comme matériaux donneurs dans des cellules solaires mais les rendements de photoconversion obtenus restent assez faibles ne dépassant pas 0,56 %.⁵⁸

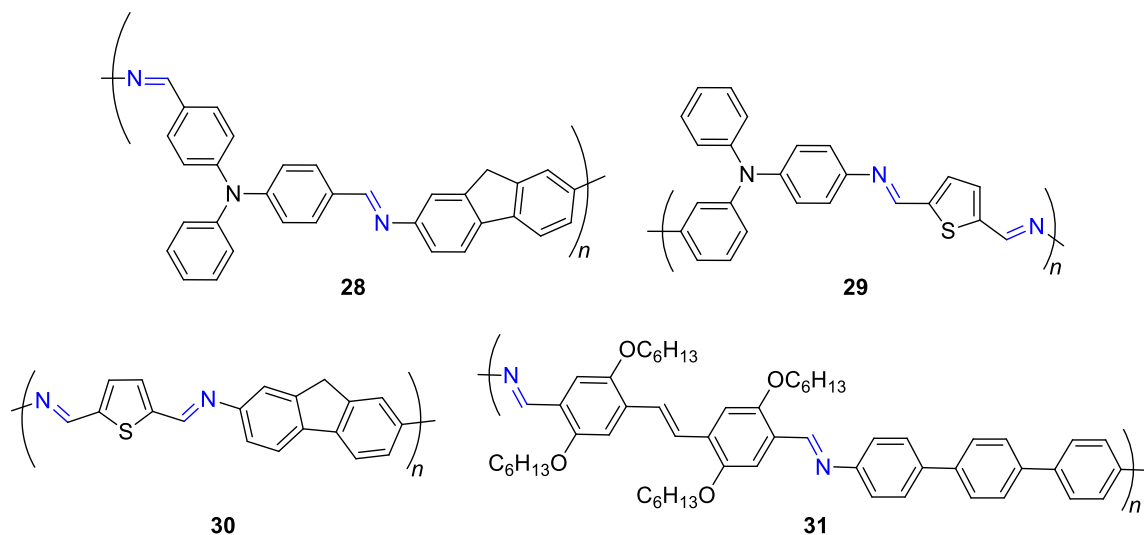


Figure 17 : Exemples de polymères conjugués incorporant des liaisons imines.⁵⁷

Le groupe de W. G. Skene, qui a surtout étudié les propriétés électrochromes et les propriétés de fluorescence de nombreux polymères ou oligomères associant des unités thiophènes et fluorènes par des liaisons azométhines,⁵⁹ a aussi utilisé un polythiopheneazométhine **34** (**Schéma 7**) comme matériaux donneurs dans des cellules solaires avec un rendement de conversion maximal de 0,22 %.⁶⁰

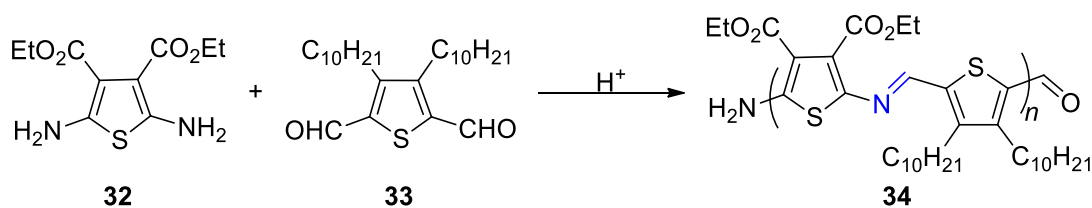


Schéma 7 : Synthèse de **34**.

⁵⁷ (a) D. Sek, A. Iwan, B. Jarzabek, B. Kaczmarczyk, J. Kasperezyk, Z. Mazurak, M. Domanski, K. Karon, M. Lapkowski, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6653-6663, (b) A. Iwan, D. Sek, *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, *36*, 1277-1325, (c) A. Iwan, M. Palewicz, A. Chuchmała, L. Gorecki, A. Sikora, B. Mazurek, G. Pasciak, *Synth. Met.*, **2012**, *162*, 143-153, (d) A. Iwan, E. Schab-Balcerzak, K. P. Korona, S. Grankowska, M. Kamińska, *Synth. Met.*, **2013**, *185-186*, 17-24.

⁵⁸ A. Iwan, B. Boharewicz, I. Tazbir, M. Malinowski, M. Filapek, T. Kłab, B. Luszczynska, I. Glowacki, K. P. Korona, M. Kaminska, J. Wojtkiewicz, M. Lewandowska, A. Hreniak, *Solar Energy*, **2015**, *117*, 246-259.

⁵⁹ (a) S. Barik, T. Bletzacker, W. G. Skene, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 1165-1173, (b) A. Bolduc, C. Mallet, W. G. Skene, *Sci. China Chem.*, **2013**, *56*, 3-23, (c) C. Mallet, M. Le Borgne, M. Starck, W. G. Skene, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 250-254, (d) M. E. Mulholland, D. Navarathne, S. Khedri, W. G. Skene, *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 1668-1674.

⁶⁰ A. Bolduc, S. Barik, M. Lenze, K. Meerholz, W. G. Skene, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 15620-15626.

L'équipe de T. J. Dingemans a récemment développé toute une série de polymères associant des unités triphénylamine et EDOT par des liaisons imines **35** (Figure 18). Les rendements de conversion pour les cellules solaires obtenues avec ces matériaux ne dépassent pas les 0,04 %.⁶¹ Des petites molécules **36** et **37** ont également été synthétisées très récemment et elles ont permis d'obtenir des rendements de conversion de 1,21 %⁶² et 1,99 %⁶³ respectivement.

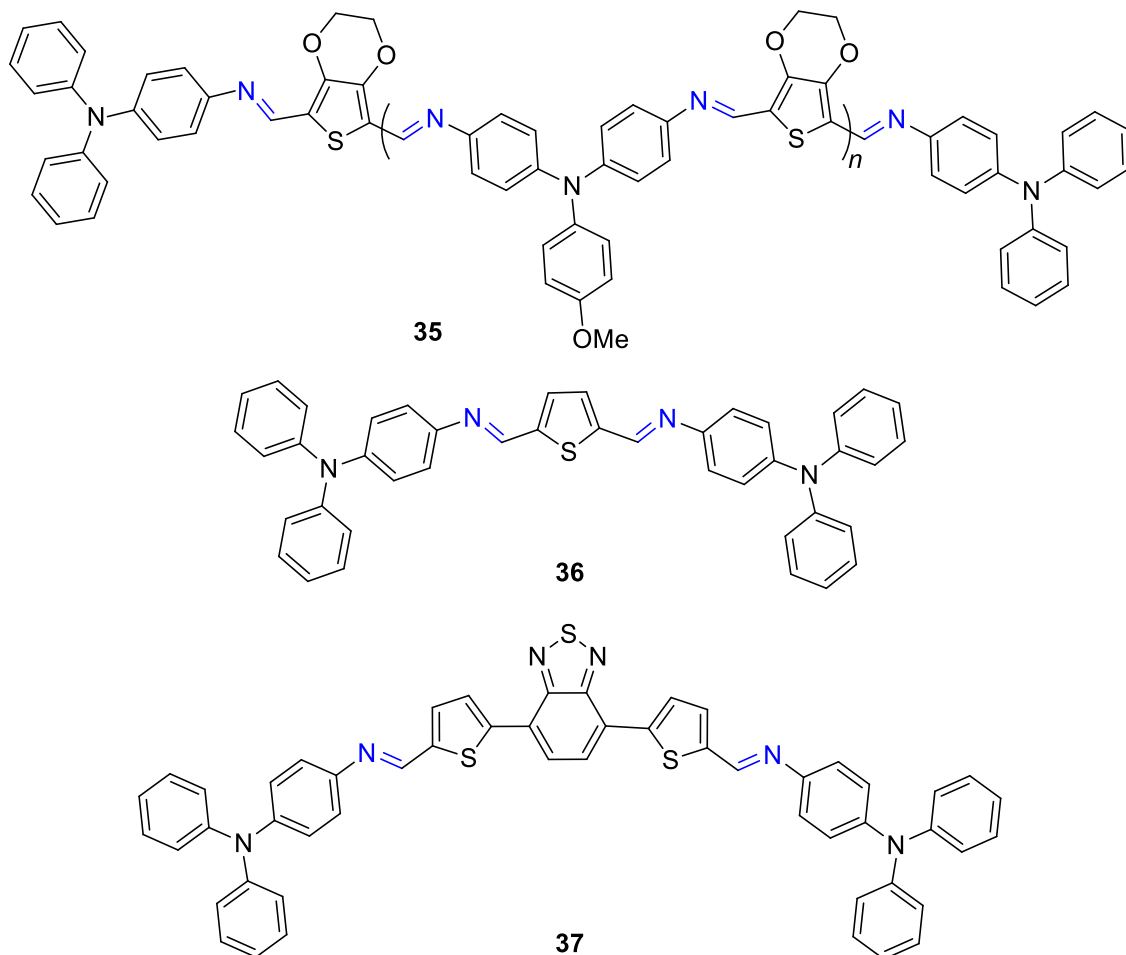


Figure 18 : Matériaux donneurs incorporants des liaisons imines.

Au laboratoire MOLTECH-Anjou, Chady Moussallem a développé des molécules associant des unités benzodifurane à des motifs furane ou thiophène par des liaisons azométhines obtenus par condensation dans le lactate d'éthyle (Schéma 8).⁶⁴ Le composé **40** avec des unités bithiophènes greffées de chaque côté du benzodifurane central a permis d'obtenir une cellule bi-couche (avec du C₆₀ comme matériau accepteur) ayant un rendement de 1,18 %.⁶⁵

⁶¹ M. L. Petrus, R. K. M. Bouwer, U. Lafont, D. H. K. Murthy, R. J. P. Kist, M. L. B'hm, Y. Olivier, T. J. Savenije, L. D. A. Siebbeles, N. C. Greenham, T. J. Dingemans, *Polym. Chem.*, **2013**, *4*, 4182-4191.

⁶² M. L. Petrus, R. K. M. Bouwer, U. Lafont, S. Athanasopoulos, N. C. Greenham, T. J. Dingemans, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 9474-9477.

⁶³ M. L. Petrus, F. S. F. Morgenstern, A. Sadhanala, R. H. Friend, N. C. Greenham, T. J. Dingemans, *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 2990-2997.

⁶⁴ (a) C. Moussallem, F. Gohier, C. Mallet, M. Allain, P. Frère, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 8617-8621, (b) C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 5116-5119.

⁶⁵ C. Moussallem, O. Ségut, F. Gohier, M. Allain, P. Frère, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, *2*, 1043-1048.

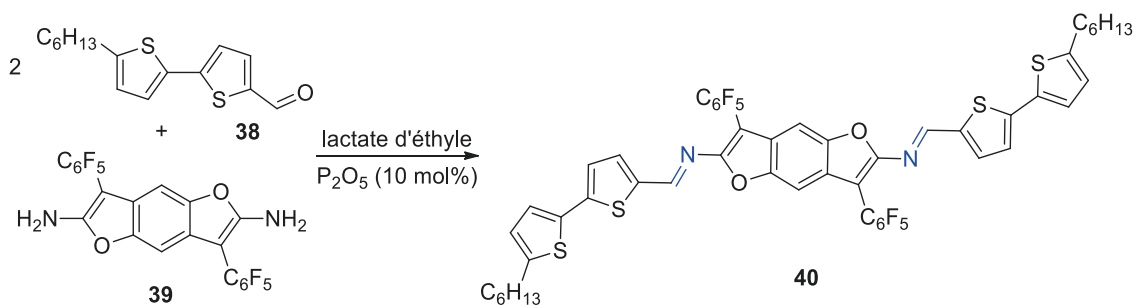
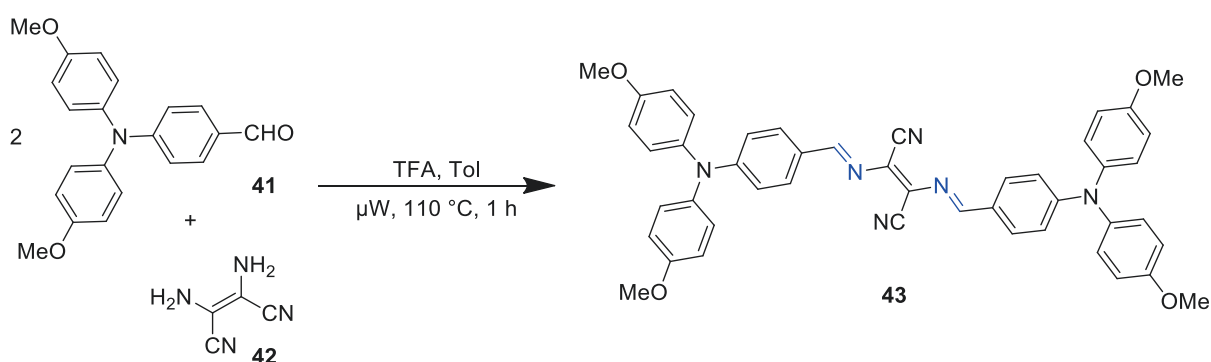
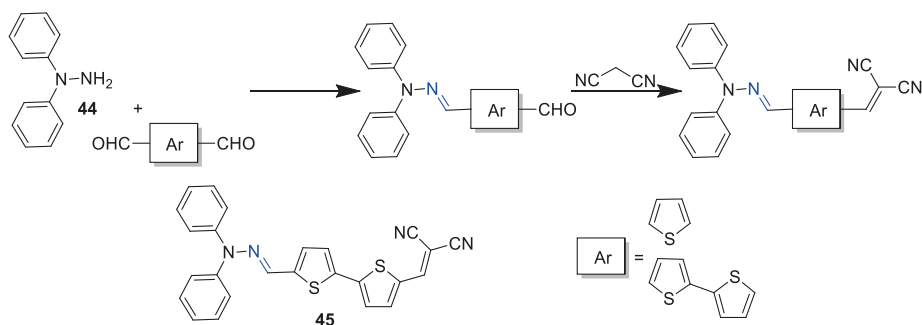


Schéma 8 : Synthèse de 40.

L'équipe de P. Leriche a synthétisé en une étape un composé de type D-A-D par condensation de **41** avec **42** sous activation microondes (**Schéma 9**). Des cellules bi-couches avec le matériau **43** et du C₆₀ ont donné des rendements de conversion entre 0,9 % et 1,18 %.⁶⁶


 Schéma 9 : Synthèse de 43.⁶⁶

Très récemment, l'équipe de J. Roncali a également montré que des systèmes push-pull de type D- π -A pouvaient être obtenus à partir de **44** et des dérivés dialdéhyde du thiophène. Dans un premier temps il est nécessaire d'obtenir une liaison hydrazone seulement sur un aldéhyde (**Schéma 10**). Le deuxième aldéhyde réagissant ensuite sur le malononitrile par une réaction de Knoevenagel. Des cellules bi-couches avec du C₆₀ pouvant atteindre des rendements de conversion de 3,22 % ont été obtenues avec le composé **45**.⁶⁷


 Schéma 10 : Synthèse de 45.⁶⁷

⁶⁶ V. Jeux, O. Ségut, D. Demeter, T. Rousseau, M. Allain, C. Dalinot, L. Sanguinet, P. Leriche, J. Roncali, *Dyes and Pigments*, **2015**, 113, 402-408.

⁶⁷ (a) D. Demeter, S. Mohamed, A. Diac, I. Grosu, J. Roncali, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 1046-1050, (b) A. Diac, D. Demeter, M. Allain, I. Grosu, J. Roncali, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 1598-1608.

ii. Condensation de Knoevenagel

La réaction de Knoevenagel entre un aldéhyde ou une cétone et un méthylène activé par au moins un groupement accepteur est souvent aisément effectuée sous catalyse basique ou acide. Comme la condensation est souvent effectuée à température ambiante dans des solvants comme l'éthanol voire directement dans l'eau, la réaction de Knoevenagel est un exemple classique de réaction verte.⁶⁸

Les liaisons éthyléniques formées portent des groupements accepteurs, ainsi cette réaction est tout à fait adaptée pour la synthèse de matériaux conjugués de type donneur – accepteur. Des polymères analogues à **PPV** ont été préparés par polycondensation de Knoevenagel (**Figure 19**). Comparée au **PPV**, l'insertion de groupe cyano conduit à une augmentation de l'affinité électronique. Le polymère **46** a été utilisé comme matériau accepteur dans des cellules solaires de type bulk en présence de **47** comme matériaux donneurs.⁶⁹ Les polymères **48** et **49** avec des unités propylènedioxythiophène⁷⁰ ou EDOT⁷¹ qui augmentent le caractère donneur ont été employés comme matériaux donneurs dans des cellules photovoltaïques, leurs faibles gaps de l'ordre de 1,7 eV permet une bonne couverture du spectre solaire. Les rendements de conversion photovoltaïques étaient cependant faibles avec un maximum obtenu de 0,2 %. Des polymères associant des unités **46** et des unités oligothiophènes, **50** et **51**, ont également été synthétisés et intégrés dans des cellules solaires pour atteindre des rendements de photoconversion de l'ordre de 1,6 – 2 %.⁷²

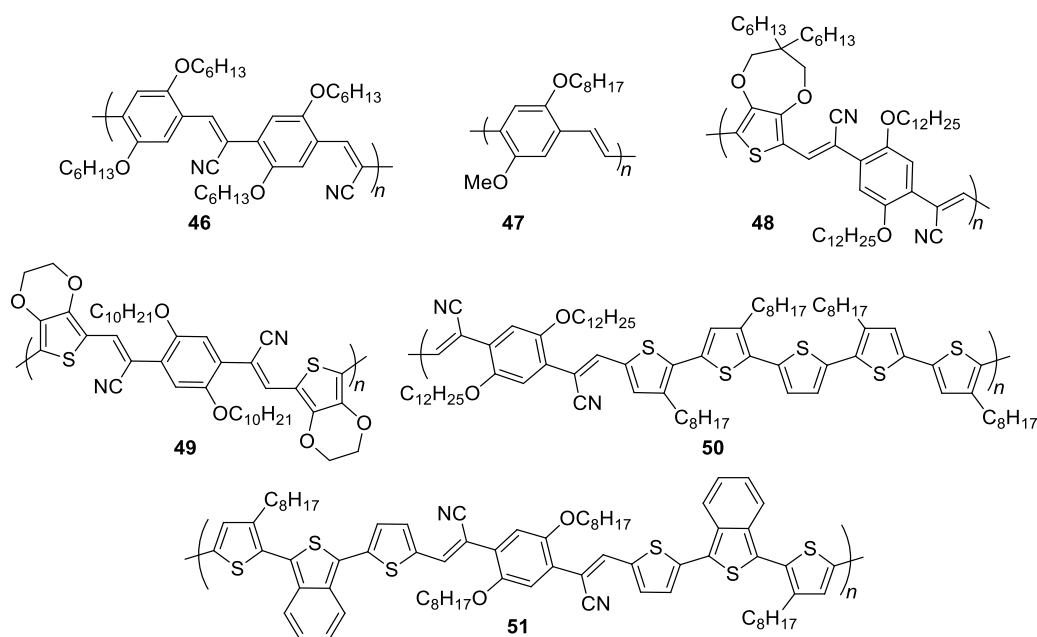


Figure 19 : Polymères conjugués synthétisés par condensation de Knoevenagel.

La réaction de Knoevenagel est aussi très souvent utilisée pour obtenir des petites molécules de type A-D-A ou D-A en intégrant les motifs accepteurs lors de la dernière étape. Dans une revue récente,

⁶⁸ D. Amantini, F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vaccaro, *Green Chem.*, **2001**, 3, 229-232.

⁶⁹ E. Cevik, D. Ilicali, D. A. M. Egbe, S. Günes, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2012**, 98, 94-102.

⁷⁰ B. C. Thompson, Y.-G. Kim, T. D. McCarley, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 12714-12725.

⁷¹ K. Colladet, S. Fourier, T. J. Cleij, L. Lusten, J. Gelan, D. Vanderzande, L. H. Nguyen, H. Neugebauer, S. Saricifti, A. Aguirre, G. Janssen, E. Goovaerts, *Macromolecules*, **2007**, 40, 65-72.

⁷² (a) Q. Bricaud, A. Cravino, P. Leriche, J. Roncali, *Synth. Met.*, **2009**, 159, 2534-2538, (b) F. Wang, Y. Liu, X. Wan, J. Zhou, G. Long, Y. Chen, *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, 211, 2503-2509, (c) M. R. Raj, S. Anandan, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 14595-14608.

l'équipe de J. M. Raimundo a répertorié de nombreux exemples de composés synthétisés en utilisant cette technique.^{37b}

Les équipes de P. Bäurele et Y. Chen ont développé, respectivement, les molécules **52**⁷³ et **53**⁷⁴ sur le modèle d'un cœur oligothiophène avec deux unités acceptrices aux extrémités, dicyanovinylène pour la première et indanedione pour la seconde (**Figure 20**). Bien que les terminaisons latérales soient fixées par condensation de Knoevenagel, ces molécules nécessitent de nombreuses étapes de synthèse, notamment des couplages organométalliques, ce qui ternit leur performances photovoltaïques (5,20 % et 6,75 % de rendement de photoconversion, respectivement).

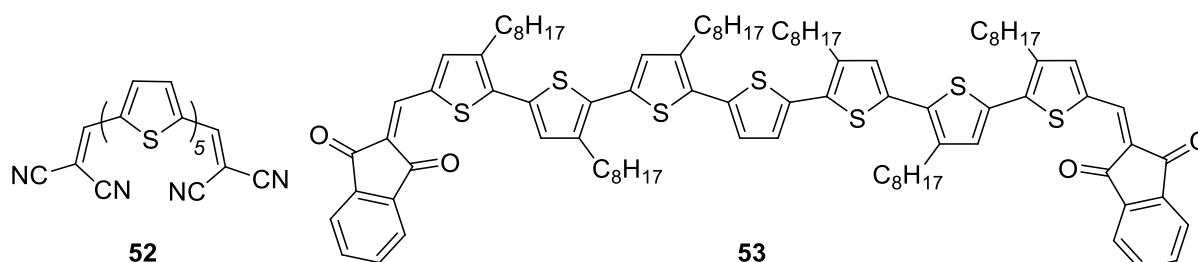


Figure 20 : Molécules **52** et **53**.

Pour les molécules de type push-pull, les groupes de J. Roncali^{36c} et F. Würthner⁷⁵ ont montré que la synthèse de très petites molécules conduisait également à des matériaux actifs après un nombre très limité de synthèse.

e. Processabilité des matériaux

Un autre levier d'action pour intégrer les considérations environnementales à la production de cellules solaires concerne la processabilité des matériaux. Les méthodes de déposition des matériaux peuvent varier : sublimation sous vide ou en solution par spin-coating pour des surfaces réduites ou par impression. Ces deux dernières méthodes sont plus économes en énergie puisqu'elles s'effectuent à température et pression ambiante. Elles nécessitent la solubilité des molécules, polymères ou non, dans un solvant organique.

Pour s'affranchir des solvants chlorés, l'équipe de G. C. Bazan a développé une molécule **54** soluble dans l'acétate d'éthyle (**Figure 21**).⁷⁶ Ce solvant devient alors une alternative au chlorobenzène, plus toxique et dont le traitement est plus énergivore. L'utilisation de l'acétate d'éthyle n'altère pas les propriétés semi-conductrices du matériau.

⁷³ R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiß, C. Urich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 897-910.

⁷⁴ G. He, Z. Li, X. Wan, J. Zhou, G. Long, S. Zhang, M. Zhang, Y. Chen, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 1801-1809.

⁷⁵ (a) H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, M. Deppisch, M. R. Lenze, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 11628-11632, (b) A. Zitzler-Kunkel, M. R. Lenze, K. Meerholz, F. Würthner, *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 2071-2075.

⁷⁶ Z. B. Henson, P. Zalar, X. Chen, G. C. Welch, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 11117-11120.

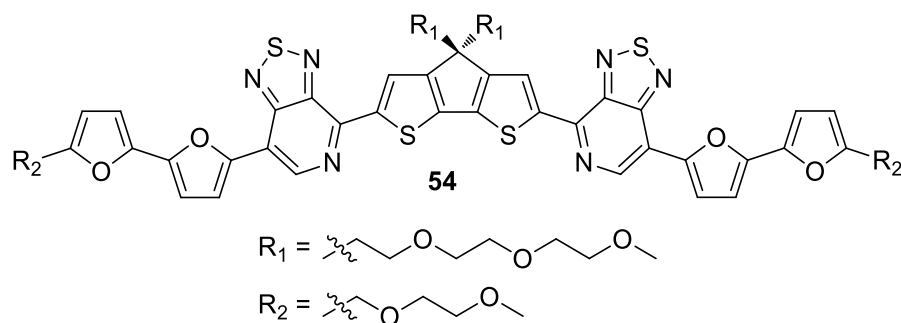


Figure 21 : Semi-conducteur organique soluble dans l'acétate d'éthyle.

Ces quelques exemples montrent les efforts entrepris pour réduire l'impact environnemental des synthèses sans perdre en efficacité. L'optimisation de la synthèse entraîne une augmentation du rendement global ce qui permet de réduire aussi les coûts de production. Avec des efforts supplémentaires dans ce sens, les semi-conducteurs organiques pourront être à la hauteur de leurs promesses en termes de bas coûts et d'efficacité.⁷⁷

4. Approche développée

Le Chapitre II développe plusieurs stratégies de synthèse de systèmes conjugués linéaires, selon la taille de la molécule.

Pour les systèmes moléculaires de taille très réduite, les efforts se concentrent sur des réactions qui peuvent s'effectuer dans des solvants verts, tels que l'eau et l'éthanol. Ainsi une voie de synthèse en deux étapes, combinant une substitution nucléophile aromatique (S_NAr) et un couplage de Knoevenagel dans l'éthanol, a été mise en œuvre pour produire de nouveaux semi-conducteurs comme **DA-a** (Schéma 11). Ces deux réactions présentent aussi l'avantage d'offrir une forte économie d'atomes et ne libèrent que des sous-produits facilement traitables. Ces deux réactions sont donc en accord avec les principes de la Chimie Verte.

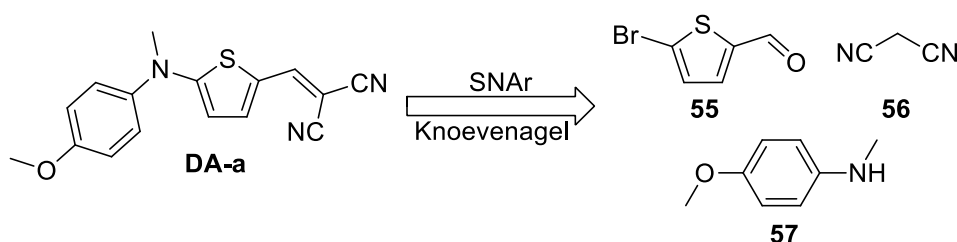


Schéma 11 : Rétrosynthèse de **DA-a** qui n'intègre que des réactions vertes.

Pour des systèmes plus étendus, les propriétés de la condensation de Knoevenagel sont exploitées. Cette réaction permet de créer une double liaison C=C qui préserve la conjugaison de la molécule tout en ne rejetant que de l'eau comme sous-produit et elle peut se faire dans l'éthanol à température ambiante. Cette réaction, qui respecte à elle seule huit des douze principes de la Chimie Verte, nécessite alors la production de synthons de type aldéhyde et acétonitrile. La production des synthons se fait en une seule étape de couplage organométallique, qui sera optimisé pour mieux répondre aux considérations écologiques. Ces derniers systèmes seront donc obtenus par une voie de synthèse convergente qui autorise de nombreuses modifications structurales tout en respectant au maximum les principes de la Chimie Verte. Nous avons cherché à utiliser des couplages de Stille avec des

⁷⁷ R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera, A. Pellegrino, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 453-461.

organostanniques greffés sur liquide ionique ou polymère insoluble qui ne relarguent pas l'étain ainsi que des arylations directes pour obtenir les synthons (**Schéma 12**).

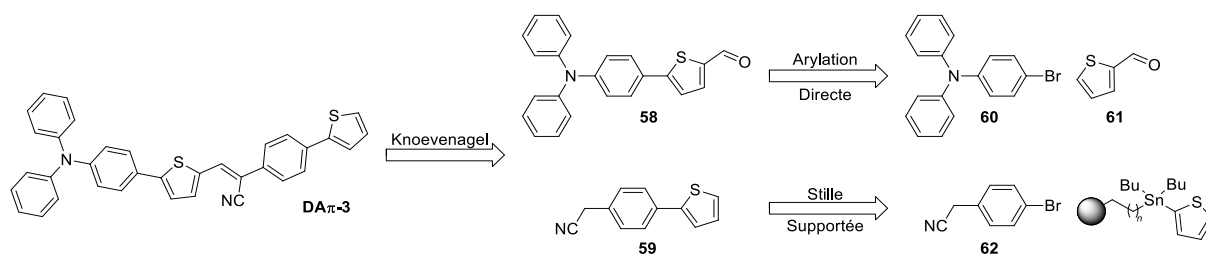


Schéma 12 : Rétrosynthèse de $DA\pi-3$.

Au Chapitre III, nous avons également exploité des réactions de Knoevenagel pour développer des systèmes conjugués à base de furane ou de benzodifurane. Dans le cas des systèmes avec du furane, nous avons exploré la possibilité d'utiliser le 2,5-diformylfurane (**DF**) issu de la biomasse (principe n°7). Pour les systèmes à base de benzodifurane, une voie de synthèse utilisant l'activation par microondes a été exploitée.

Chapitre II : Nouveaux semi-conducteurs organiques

I. Introduction aux systèmes donneur-accepteur

1. Les petites molécules conjuguées de type D-A pour le photovoltaïque organique

Les premiers matériaux organiques utilisés comme semi-conducteurs pour le photovoltaïque organique furent des polymères⁷⁸ comme le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier⁷⁹ qui sert encore souvent de référence pour comparer les performances des différents types de cellules. Aujourd'hui selon le National Renewable Energy Laboratory (NREL) les meilleurs matériaux qui atteignent des rendements de photoconversion de plus de 10 % sont des co-polymères de types D-A construits avec une alternance d'unités donneuses et acceptrices.⁸⁰ L'inconvénient majeur des polymères réside dans leurs modes de production. D'une part le contrôle de la longueur des chaînes polymériques est crucial pour la reproductibilité des mesures et nécessite des extractions solides – liquides laborieuses et coûteuses en solvant. D'autre part les meilleurs co-polymères de type D-A ont des structures très élaborées qui nécessitent de nombreuses étapes de synthèse pour l'élaboration des blocks monomères. Par exemple, l'équipe d'Y. Cao décrit le polymère **63** (Figure 22), qui nécessite six étapes de synthèse, dont la dernière est la polymérisation.⁸¹ De plus certains réactifs utilisés lors de la synthèse nécessitent eux-mêmes quelques étapes de synthèse,⁸² ce qui a pour effet de diminuer les rendements globaux et d'augmenter le coût du matériau. Les cellules solaires fabriquées avec ce matériau, bien qu'efficaces avec des rendements de photoconversion de 7,64 %, ne sont pas rentables en termes de coût par rapport à l'efficacité de la cellule solaire.

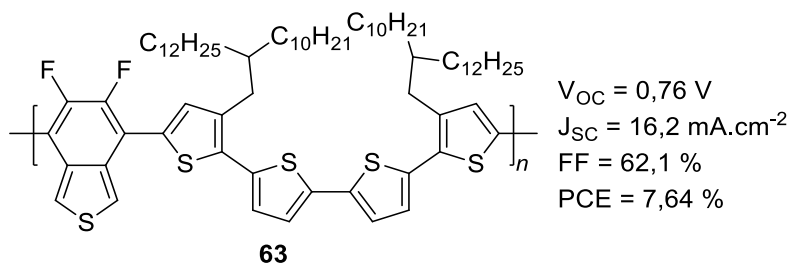


Figure 22 : Exemple de polymère développé pour l'électronique organique et ses caractéristiques de cellule solaire. Configuration de la cellule : ITO/PFN (5 nm)/63 : PC71BM = 1 : 2 (230 nm)/MoO₃ (10 nm)/Al (100 nm).⁸¹

Pour éviter les inconvénients inhérents à la synthèse des polymères, l'utilisation de molécules de taille plus réduites, appelées petites molécules (small molecules) par rapport aux polymères, s'est développée du fait des avantages qu'elle apporte : rendements globaux plus élevés, impact environnemental réduit, simplicité et versatilité des structures.⁸³

L'évolution des travaux de recherche au sein de l'équipe SCL du laboratoire MOLTECH-Anjou reflète bien cette tendance à la miniaturisation des molécules pour dégager de meilleures relations

⁷⁸ (a) Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5868-5923, (b) L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R. A. Street, Y. Yang, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 6642-6671.

⁷⁹ A. Marrocchi, D. Lanari, A. Facchetti, L. Vaccaro, *Energy Environ. Sci.*, **2012**, *5*, 8457-8474.

⁸⁰ http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg

⁸¹ Z. Chen, P. Cai, J. Chen, X. Liu, L. Zhang, L. Lan, J. Peng, Y. Ma, Y. Cao, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 2586-2591.

⁸² J. Li, X. Qiao, Y. Xiong, H. Li, D. Zhu, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 5782-5788.

⁸³ (a) B. Walker, C. Kim, T.-Q. Nguyen, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 470-482, (b) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Chem. Ed.*, **2012**, *51*, 2020-2067, (c) J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mater.*, **2014**, *26*, 3821-3838, (d) J. E. Coughlin, Z. B. Henson, G. C. Welch, G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 257-270.

entre structures et propriétés optiques et électroniques, mais aussi entre facilité d'obtention et efficacité des cellules.

En 2006, l'équipe dirigée par J. Roncali a développé plusieurs molécules dites en étoile.⁸⁴ Parmi les molécules décrites **64** et **65** permettent d'atteindre des rendements de photoconversion de plus de 1% (**Figure 23**). Ces molécules sont construites à partir d'un cœur triphénylamine sur lequel on vient fixer des chaînes latérales à base de thiophène. La création de ces molécules qui contiennent une symétrie permet de limiter le nombre de réactions à effectuer pour obtenir le matériau final. On passe ainsi à quatre étapes de synthèse pour **64** et trois pour **65**, ce qui constitue à la fois un gain de temps (la molécule est produite plus rapidement) et d'argent (moins de réactifs et de solvants sont nécessaires).

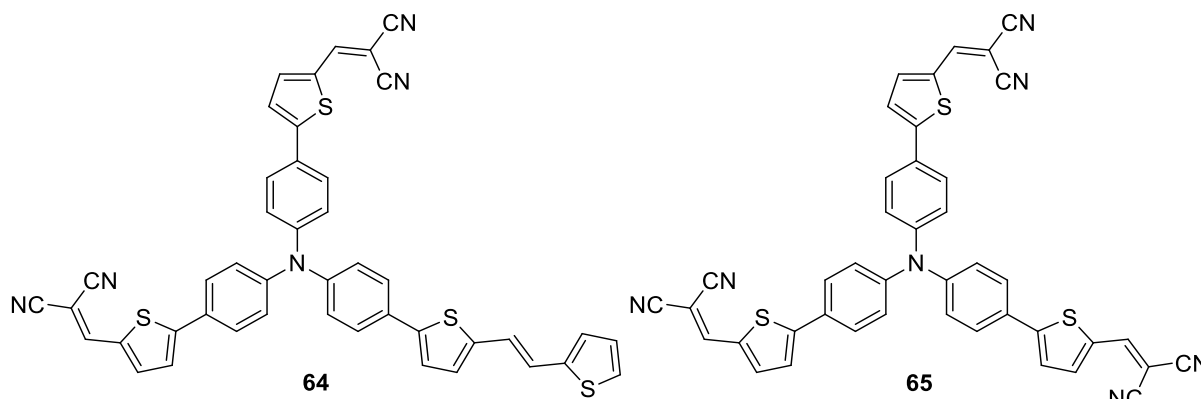


Figure 23 : Molécules, dites « en étoiles », développées par l'équipe de J. Roncali.

2. La triphénylamine et les systèmes D-A

Ces premiers exemples ont encouragé une simplification encore plus poussée des matériaux actifs. Des travaux ultérieurs ont montré qu'on peut conserver l'efficacité du matériau en ne gardant qu'une seule chaîne latérale avec **66** (**Figure 24**).⁸⁵ D'une molécule centrosymétrique telle que **65**, on passe à une molécule linéaire de type donneur-accepteur, D-A ou « push-pull », avec un bloc donneur, la triphénylamine, et un bloc accepteur, le dicyanovinylène, séparés par un espaceur. Cette organisation engendre la création d'un moment dipolaire au sein de la molécule et d'une bande de transfert de charge.

En réduisant ainsi la taille de la molécule, on améliore les qualités du matériau. L'effet le plus important de ce changement est visible sur la J_{SC} qui passe de $3,65 \text{ mA.cm}^{-2}$ pour les molécules en étoile à $5,77 \text{ mA.cm}^{-2}$ (**Tableau 1**). En ajoutant à cela une amélioration du facteur de forme, le rendement de photoconversion en est presque doublé.

Tableau 1 : Caractéristiques des cellules solaires de type bi-couche avec les molécules **64**, **65** et **66** comme matériau donneur. Configuration des cellules : ITO/PEDOT : PSS (40 nm)/Donneur/C₆₀ (30 nm)/Al (100 nm).^{84,85}

Molécule	V_{oc} / V	$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	FF / %	PCE / %
64	0,89	3,65	36	1,17
65	0,96	3,65	29	1,02
66	0,92	5,77	42	2,53

⁸⁴ S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alévêque, P. Frère, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3459-3466.

⁸⁵ A. Leliège, C.-H. Le Régent, M. Allain, P. Blanchard, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8907-8909.

De plus, cette molécule peut être modifiée assez facilement sur de nombreuses positions (**Figure 24**). De nombreuses variations ont été effectuées en modifiant la structure de la triphénylamine, de l'espaceur ou du groupement accepteur.^{83c, 86} Par exemple en rigidifiant le bloc accepteur, on obtient **67** qui permet d'atteindre 2,97 % de rendement de photoconversion pour des cellules bi-couches (**Tableau 2**).⁸⁷ Cette rigidification a pour effet majeur d'augmenter le facteur de forme de 10 points par rapport à **66**. On peut aussi agir sur le bloc donneur en remplaçant, par exemple, un phényle par un naphthyle **68**,⁸⁸ ou sur l'espaceur en échangeant le thiophène par un benzochalcogénodiazole **69-X**.⁸⁹ Ces modifications influent sur les propriétés optiques et électroniques des matériaux donneurs et permettent ainsi une meilleure compréhension de l'influence de la structure moléculaire sur l'efficacité de matériau.

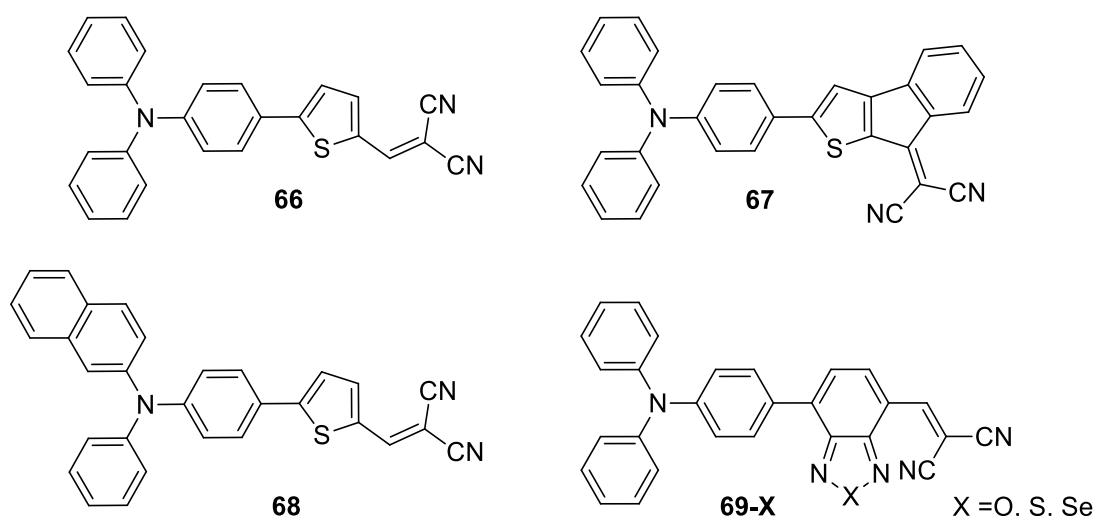


Figure 24 : Exemples de petites molécules de type push-pull dérivées de la triphénylamine.

Les avantages de ce type de molécules sont des synthèses relativement courtes, de bonnes absorptions de la lumière associées aux systèmes push-pull et enfin des rendements de photoconversion comme matériau donneur dans des cellules solaires supérieurs à 1 %.

Tableau 2 : Caractéristiques de cellules solaires utilisant **66**, **67**, **68** et **69-O** comme matériau donneur. L'architecture des cellules utilisant **66**, **67** et **68** est de type bi-couche : ITO/PEDOT : PSS (40 nm)/Donneur/C₆₀ (30 nm)/Al (100 nm),^{85,88} pour **69-O** de type bulk : ITO/MoO₃ (5 nm)/**69-O** (7 nm)/**69-O** : C₇₀ 1 : 1 (40 nm)/C₇₀ (7 nm)/BCP (10 nm)/Ag (150 nm).⁸⁹

Molécule	V_{oc} / V	$J_{sc} / mA.cm^{-2}$	FF / %	PCE / %
66	0,92	5,77	42	2,53
67	0,97	5,32	52	2,97
68	0,83	7,80	47	3,38
69-O	1,00	11,45	49	5,5

⁸⁶ V. Malytskyi, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 354-397.

⁸⁷ (a) A. Leliège, J. Grolleau, M. Allain, P. Blanchard, D. Demeter, T. Rousseau, J. Roncali, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 9948-9960, (b) D. Demeter, V. Jeux, P. Leriche, P. Blanchard, Y. Olivier, J. Cornil, R. Po, J. Roncali, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 4854-4861.

⁸⁸ S. Mohamed, D. Demeter, J.-A. Laffitte, P. Blanchard, J. Roncali, *Scientific Reports*, **2015**, 5, 9031.

⁸⁹ (a) Y.-H. Chen, L.-Y. Lin, C.-W. Lu, F. Lin, Z.-Y. Huang, H.-W. Lin, P.-H. Wang, Y.-H. Liu, K.-T. Wong, J. Wen, D. J. Miller, S. B. Darling, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 13616-13623, (b) H.-C. Ting, Y.-H. Chen, L.-Y. Lin, S.-H. Chou, Y.-H. Liu, H.-W. Lin, K.-T. Wong, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 457-465.

En réduisant la taille de l'espaceur entre les blocs donneur et accepteur de la molécule pour atteindre des molécules dites pygmées, on parvient à réduire la synthèse jusqu'à deux étapes dans le cas de **DA-d**, qui nous servira de référence pour la suite de l'étude (**Figure 25**),⁹⁰ ce qui entraîne une réduction de l'impact environnemental lors de la production des matériaux actifs.

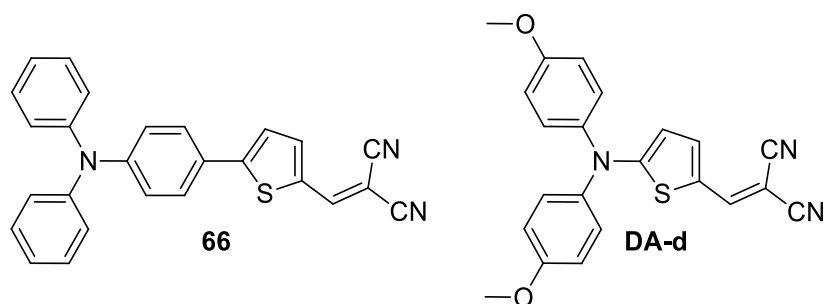


Figure 25 : Petites molécules utilisées comme matériau donneur dans des cellules solaires.

⁹⁰ V. Jeux, D. Demeter, P. Leriche, J. Roncali, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 5811-5814.

II. Approche verte

1. Un précédent au laboratoire

Dans le but de réduire l’empreinte écologique des nouveaux matériaux, diverses voies d’action sont envisagées, dont l’application des principes de la Chimie Verte lors des étapes de synthèse. On voit ainsi l’apparition de nouveaux matériaux qui intègrent des étapes vertes dans leur voie de synthèse comme indiqué au chapitre I.

Pour la synthèse de molécules de type D-A, on peut citer la molécule **45** qui est synthétisée en deux étapes sans utilisation ni de dérivés organométalliques ni de catalyseurs (**Schéma 13**).⁹¹ La première étape consiste en la formation d’une hydrazone **71**, et la seconde étape est une condensation de Knoevenagel, deux réactions qui ne rejettent que de l’eau en sous-produit. Cependant les solvants employés pour ces deux étapes, le tétrahydrofurane et le chloroforme, ne sont pas considérés comme des solvants verts.

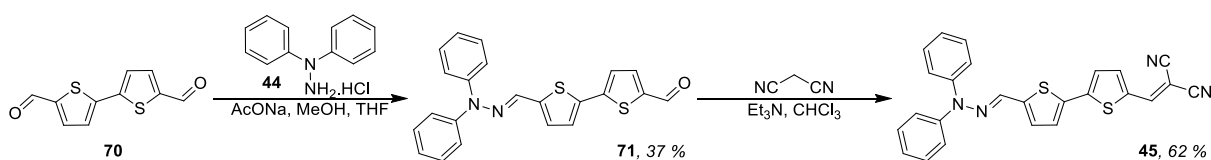


Schéma 13 : Voie synthétique de la molécule **45**.⁹¹

Selon la méthode de dépôt considérée, les cellules solaires peuvent atteindre un rendement de photoconversion de 3,22 % dans le cas où **45** est déposée par évaporation (**Tableau 3**). Une autre méthode moins énergivore consiste à mettre en solution la molécule dans un solvant organique et à la déposer sur le substrat par spin-coating. Via cette méthode le rendement de photoconversion chute à 2,55 %, notamment à cause de la baisse de la V_{oc} et de la J_{sc} , mais cela reste un très bon résultat pour des cellules de type bi-couche.

Tableau 3 : Caractéristiques de cellules solaires de type bi-couche contenant **AD** comme matériau donneur selon son mode de dépôt. Architecture des cellules : ITO/PEDOT : PSS (40 nm)/**AD**/C₆₀ (30 nm)/Al (100 nm).

Molécule	Déposition	V_{oc}/V	$J_{sc}/mA.cm^{-2}$	FF / %	PCE / %
45	Evaporation	0,80	8,42	43	3,22
45	Spin-coating	0,76	7,14	42	2,55

Il est donc possible de combiner les considérations écologiques et l’efficacité du matériau. Par l’introduction de nouvelles voies de synthèse de nouvelles molécules aux structures originales ont pu être produites.

2. Réflexions autour des petits systèmes D-A

La synthèse des petits systèmes D-A, bien que courte, implique au moins une étape de couplage organométallique (**Schéma 14**). Dans le cas où l’on veut fixer directement le groupement donneur sur le système aromatique central, comme c’est le cas pour **DA-d**,⁹⁰ il s’agit d’un couplage de Buchwald-Hartwig dans lequel une amine secondaire réagit sur un halogénure aromatique en présence d’un

⁹¹ (a) D. Demeter, S. Mohamed, A. Diac, I. Grosu, J. Roncali, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 1046-1048, (b) A. Diac, D. Demeter, M. Allain, I. Grosu, J. Roncali, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 1598-1608.

catalyseur au palladium et d'une base. Dans le cas qui nous intéresse, le rendement de ce couplage est de 60 %. Il s'en suit une condensation de Knoevenagel effectuée dans du chloroforme en présence de malononitrile et d'une quantité catalytique de triéthylamine. La molécule finale est obtenue avec un rendement de 74 %.

Ces deux étapes s'accordent bien avec les principes de la Chimie Verte : la première est une réaction catalysée (principe n°9), la seconde ne rejette comme sous-produit que de l'eau, un déchet non toxique (principes n°1 et n°3). Par contre les solvants utilisés, en particulier le chloroforme, sont loin d'être considérés comme des solvants verts. On souhaite désormais franchir une étape supplémentaire en optimisant davantage la synthèse.

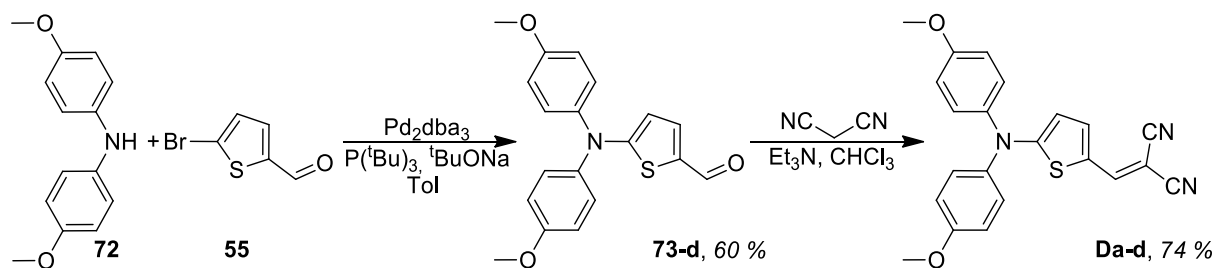


Schéma 14 : Voie de synthèse de **DA-d**.⁹⁰

Dans une approche plus verte, on souhaite remplacer le couplage organométallique par une réaction de type Substitution Nucléophile Aromatique (S_NAr). La S_NAr se caractérise par la réaction d'un nucléophile, dans notre cas une amine, et d'un cycle aromatique portant un groupement partant, un halogène, et un groupement attracteur. Au cours de la réaction, le nucléophile attaque le cycle aromatique sur la position de l'halogène. L'intermédiaire formé est stabilisé par le groupement attracteur présent. Enfin, une base vient arracher le proton acide de l'amine pour aboutir à la molécule finale.

Les équipes de F. Würthner et K. Meerholz ont reporté des petites molécules de type D-A, comme **74**, où le groupement donneur, une amine secondaire aliphatique, est fixé par S_NAr (**Figure 26**).⁹² On peut retenir plusieurs points de leur étude : d'abord, il est possible de créer des matériaux donneurs efficaces par une voie de synthèse éco-compatible ; ensuite, l'amine, qui sert de groupement donneur, peut être aliphatique, et non plus exclusivement aromatique, et être toujours efficace (les rendements de photoconversion montent jusqu'à 3,0 %, pour des cellules de type bulk).

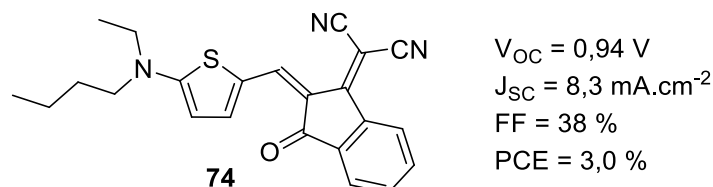


Figure 26 : Molécule **74** et ses caractéristiques de cellules solaires de type bulk. Configuration de la cellule solaire : ITO/PEDOT : PSS (40 nm)/**74** : PC₆₁BM/Al (120 nm).

⁹² H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova, M. Deppisch, M. R. Lenze, N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 11628-11632.

III. Petits systèmes D-A par des voies vertes

1. Synthèse de trois exemples de push-pull

Nous avons cherché à synthétiser les molécules **DA-a**, **DA-p** et **DA-m** en deux étapes à partir de **55** en effectuant la première via une S_NAr dans l'eau comme décrit par l'équipe de D. Prim.⁹³

On s'est intéressé d'abord à trois amines : la pipéridine, la morpholine et la *N*-méthylanisidine (**Schéma 15**), l'amine et **55** sont mis en suspension dans l'eau et le mélange est chauffé à reflux pendant plusieurs heures. Le produit est récupéré par filtration puis purifié sur colonne. Dans le cas où l'amine est la pipéridine ou la morpholine, on se place en excès de ces réactifs : l'amine servira à la fois de réactif et de base pour permettre la réaction et obtenir de bons rendements (quantitatif pour **73-p** et 62% pour **73-m**) au bout de cinq heures.

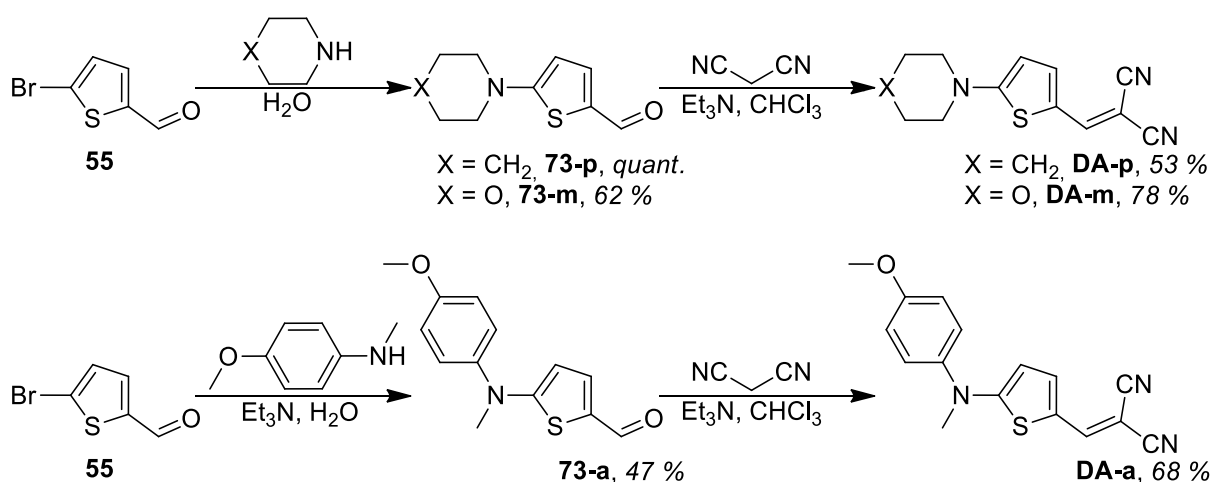


Schéma 15 : Voie de synthèse des molécules **DA-a**, **DA-m** et **DA-p**.

La réaction est un peu plus délicate à mettre en œuvre si l'amine utilisée est la *N*-méthylanisidine. Le fait d'avoir un cycle aromatique sur l'amine réduit sa nucléophilie, on doit alors ajouter de la triéthylamine comme base pour faire la réaction. De plus, le temps de réaction est allongé passant de quelques heures à plusieurs jours. La purification est aussi plus difficile à cause de la proximité des rapports frontaux de l'amine et du produit final quel que soit l'éluant considéré. L'aldéhyde **73-a** est obtenu avec un rendement de 47 %.

Dans les trois cas, les 5-aminothiophène-2-carboxaldéhydes **73** ont pu être isolés et engagés dans l'étape suivante qui est une condensation de Knoevenagel. Selon une méthode utilisée au sein du laboratoire,^{91a} les aldéhydes sont mis à réagir en présence de malononitrile dans du chloroforme. Après l'ajout d'une quantité catalytique de triéthylamine, le mélange est porté au reflux pendant une journée. On obtient nos petites molécules D-A par simple recristallisation dans l'éthanol froid. Les rendements affichés (entre 53 % et 78 %) correspondent aux rendements après filtration. Cependant si l'on récupère le filtrat et on le purifie par chromatographie, on atteint aisément des rendements dépassant 90 % voire quantitatifs.

Une autre méthode plus verte évitant d'utiliser le chloroforme pour l'étape finale a été testée sur **DA-p**. L'aldéhyde est mis à réagir avec du malononitrile et une quantité catalytique de tertio-butylate

⁹³ D. Prim, G. Kirsch, J.-F. Nicoud, *Synlett*, **1998**, 383-384.

de sodium dans l'éthanol, à température ambiante, pendant une nuit (**Schéma 16**). Le produit final qui précipite dans le milieu est récupéré pur par filtration. Cette méthode, en plus d'offrir un meilleur rendement que la méthode précédente (91 % par rapport à 53 %) et d'utiliser un solvant vert, a l'avantage de se faire à température ambiante, et donc d'avoir un impact environnemental encore diminué.

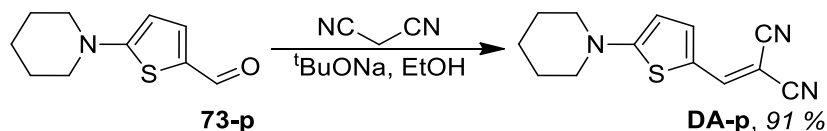


Schéma 16 : Synthèse de **DA-p** par condensation de Knoevenagel dans l'éthanol.

Quel que soit la méthode, les produits récupérés par filtration ne nécessitent pas de purification supplémentaire.

Ces trois molécules synthétisées et purifiées ont été testées comme matériau donneur dans des cellules solaires organiques de type bi-couche.

2. Les limites de la S_NAr dans l'eau

Dans l'optique de synthétiser **DA-d** par cette nouvelle méthodologie, on a fait réagir **55** avec **72** en présence d'une base (**Schéma 17**). Dans ces conditions la réaction n'a pas lieu, que ce soit en utilisant de la triéthylamine ou du KOH comme base. On explique cette absence de réaction par la faible nucléophilie de l'amine : le doublet non-liant de l'azote doit être engagé dans le système- π des cycles aromatiques ce qui le rend moins disponible pour réagir.

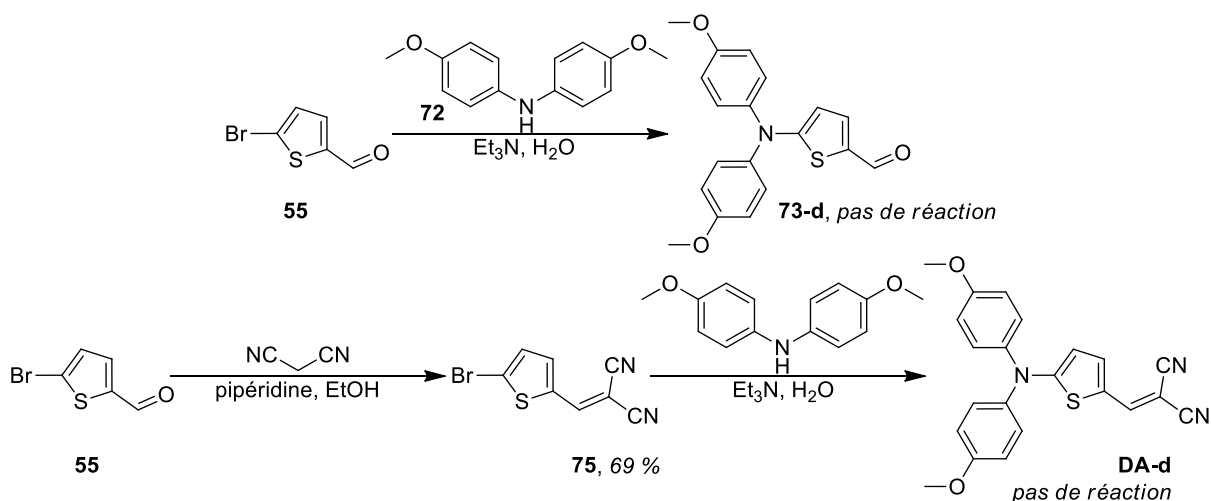


Schéma 17 : Essais pour adapter la nouvelle méthodologie à la synthèse de **DA-d**.

Un autre paramètre sur lequel on peut jouer pour effectuer la réaction est la force du groupement attracteur qui va venir stabiliser l'intermédiaire réactionnel et ainsi faciliter la réaction. On souhaite remplacer l'aldéhyde par un groupement dicyanovinylène, pour cela on réalise la condensation de Knoevenagel en premier puis la S_NAr .

Malgré le changement de groupement attracteur, la S_NAr ne fonctionne pas. La nucléophilie de l'amine est le facteur limitant pour pouvoir effectuer cette réaction dans l'eau. De plus la plupart des réactifs utilisés, l'amine notamment, sont insolubles dans l'eau ce qui affecte aussi leur réactivité.

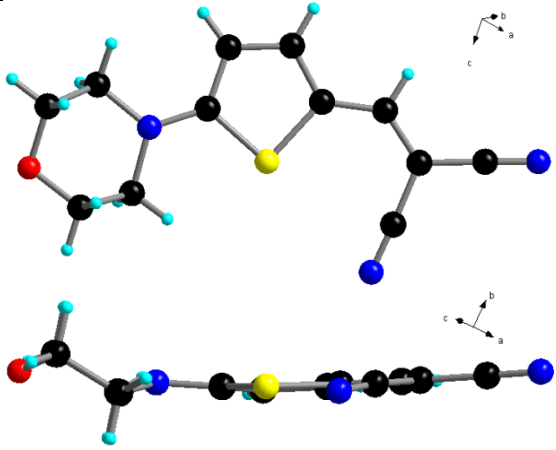
3. Structure RX de DA-m

Des monocristaux de **DA-m** ont pu être obtenus par évaporation dans un mélange DCM / MeOH 5 / 1. Ils ont été analysés par diffraction des rayons-X qui montre que **DA-m** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $Pna2_1$ du système orthorhombique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique (**Tableau 4**).

La molécule est principalement plane, seul le groupement morpholine, dans sa conformation chaise, sort du plan défini par le système conjugué.

Tableau 4 : Structure cristalline de **DA-m** et paramètres cristallins principaux.

DA-m	
<i>Orthorhombique</i>	$Pna2_1$
$a = 23,121(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 4,1142(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
$c = 12,738(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 1211,7(4) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$
Prisme orange	$R = 6,7 \%$



Les molécules s'empilent avec un léger décalage selon l'axe b (**Figure 27**). Cet empilement résulte des interactions entre les systèmes π des molécules, comme en témoigne la distance entre les atomes de soufre de deux molécules qui est de $4,11 \text{ \AA}$. Cette distance est légèrement supérieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes de soufre, ce qui indique une légère interaction entre les atomes de soufre.

Dans le plan ac il existe des liaisons hydrogène entre l'azote d'un groupement cyano et les hydrogènes d'un thiophène et du groupement éthylénique. Les distances entre les atomes d'azote et d'hydrogène sont de $2,77 \text{ \AA}$ et de $2,82 \text{ \AA}$. Ces liaisons hydrogène facilitent l'organisation des molécules au sein du matériau.

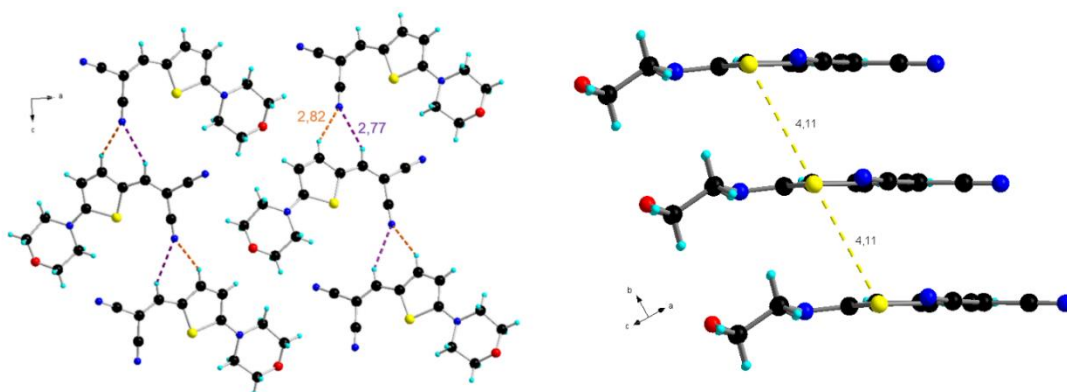


Figure 27 : Agencement des molécules **DA-m**. À gauche, projection dans le plan ac ; à droite, mise en évidence de l'empilement selon l'axe b .

4. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques, optiques et électrochimiques des trois molécules **DA-a**, **DA-m** et **DA-p** ont été analysées par spectrométrie d'absorption UV-Vis et par voltampérométrie cyclique et comparées à celles de **DA-d** (**Figure 28**, **Tableau 5**).

Tableau 5 : Caractéristiques optiques et électrochimiques des molécules *VJ*, *2a*, *2m*, et *DA-p*.

Molécule	λ_{max} / nm	$\epsilon_{max} / L.mol^{-1}.cm^{-1}$	$E_{ox} / V/SCE$	$E_{red} / V/SCE$	$\Delta E_{opt} / eV$
DA-d ⁹⁰	475	39800	0,95	-1,30	-
DA-a	462	56600	1,14	-1,55	2,17
DA-m	449	58100	1,17	-1,48	2,37
DA-p	462	30300	1,08	-1,55	2,37

Les trois composés présentent une vague d'oxydation réversible située vers 1,1 V correspondant à un processus mono-électronique conduisant à la formation d'un radical cation. Le composé **DA-a** présente également une deuxième vague d'oxydation irréversible à 1,6 V qui doit correspondre à la formation d'un dication facilitée par le groupement aromatique 4-méthoxyphényle greffé sur l'azote de l'amine. Les composés montrent une vague de réduction irréversible vers -1,5 V (**Figure 28**) probablement associée à la formation d'un radical anion. Si on compare ces caractéristiques à la molécule référence, on constate une augmentation du potentiel d'oxydation ainsi qu'une diminution du potentiel de réduction indiquant que nos composés ont un caractère donneur d'électrons moins prononcé que la molécule **DA-d**.

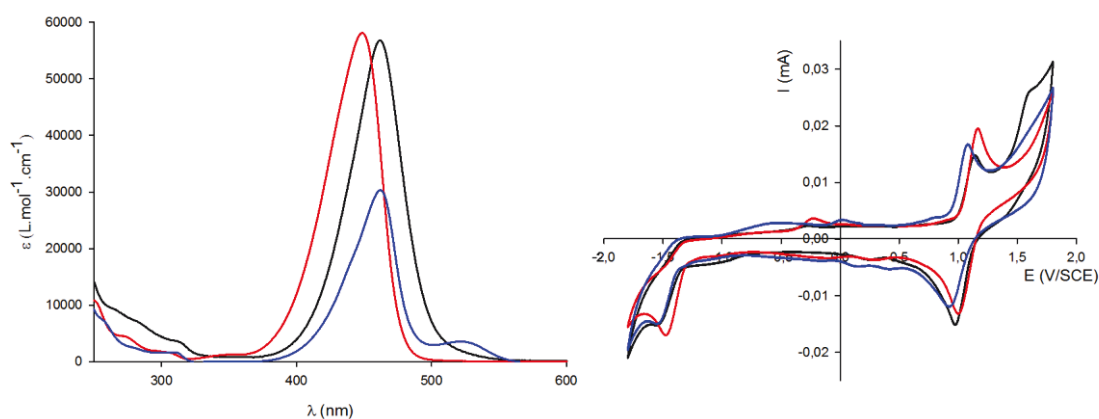


Figure 28 : A gauche, spectres d'absorption, solutions à $10^{-5} M$ dans DCM ; à droite, voltampérométries, solutions à $10^{-3} M$ dans DCM, Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100 mV.s^{-1}$. En noir, **DA-a** ; en rouge, **DA-m** ; en bleu, **DA-p**.

Les spectres d'absorption (**Figure 28**) sont caractérisés par une bande d'absorption vers 450 nm attribuée à un transfert de charges entre les blocs donneur et accepteur. Par rapport à **DA-d** le composé **DA-a** pour lequel un cycle aromatique est remplacé par un méthyle sur l'amine, on observe deux phénomènes : un léger décalage hypsochrome du maximum d'absorption et une augmentation du coefficient d'extinction molaire. Ces effets sont attribués au caractère plus donneur du groupement méthyle par rapport à celui du groupement 4-méthoxyphényle. Avec le groupement morpholine, il y a un léger décalage vers le bleu tandis que le coefficient d'absorption molaire reste dans le même ordre de grandeur. Par contre avec le groupement pipéridine, le coefficient d'extinction molaire chute de près de moitié. Nous n'avons pas d'explication à ce phénomène.

Les spectres d'absorption UV-Vis ont également été enregistrés pour des films obtenus par spin-coating (**Figure 29**). Les films présentent une bande d'absorption élargie avec formation d'un épaulement. Ces différences entre l'absorption en solution et celle pour les films s'expliquent par l'organisation des molécules au sein du matériau qui dans ce cas peut correspondre à une organisation parallèle des molécules sur le substrat. Les gaps des matériaux calculés à partir du pied du spectre d'absorption des films sont respectivement de 2,17 eV, 2,37 eV et 2,37 eV pour **DA-a**, **DA-m** et **DA-p**.

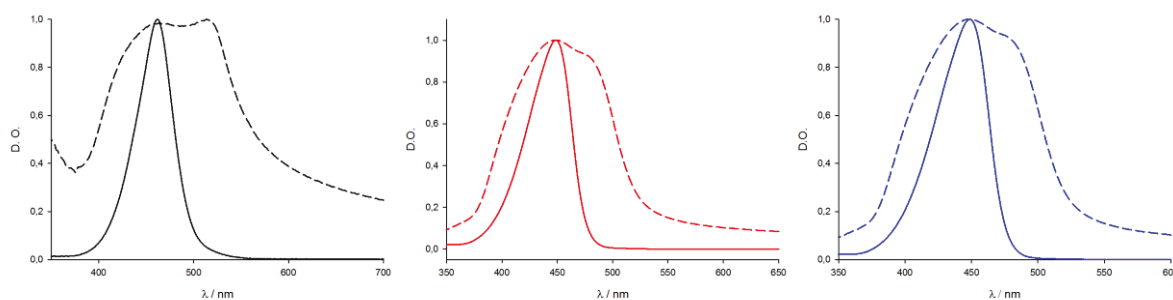


Figure 29: Spectres d'absorption normalisés de **DA-a** (noir), **DA-m** (rouge) et **DA-p** (bleu) en solution (trait plein) et en film (trait pointillé).

5. Calculs théoriques

Les données expérimentales, de spectroscopie UV et de voltampérométrie, permettent d'évaluer les niveaux énergétiques expérimentaux des orbitales frontières de nos molécules. Des calculs théoriques ont été réalisés pour affiner ces résultats (**Tableau 6**). Les calculs théoriques d'optimisation géométrique et le calcul des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires sont basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (B3LYP) en utilisant la base 6-31G(d,p).

Tableau 6 : Energie des orbitales frontières déterminées expérimentalement et par calculs DFT.

Molécule	Expérimental ^a			DFT ^b		
	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV	ΔE_{Exp} / eV	E_{HOMO} / eV	E_{LUMO} / eV	ΔE_{Th} / eV
DA-d	-	-	-	-5,52	-2,54	2.98
DA-a	-5,89	-3,20	2.69	-5,46	-2,20	3.26
DA-m	-5,92	-3,27	2.65	-5,72	-2,40	3.32
DA-p	-5,83	-3,20	2.63	-5,56	-2,27	3.29

^a Déterminés par électrochimie $E_{HOMO} = -(E^1_{ox} + 4,75)$, $E_{LUMO} = -(E^1_{red} + 4,75)$

^b B3LYP, 6-31G(d,p)

Les trois molécules possèdent des systèmes conjugués très restreints, et il y a très peu de différences dans la délocalisation des électrons entre la HOMO et la LUMO, comme on pourrait l'observer pour des systèmes plus étendus. La HOMO semble se concentrer légèrement vers l'amine, et la LUMO plutôt vers le dicyanovinylène. Dans le cas de **DA-a**, on remarque que le 4-méthoxyphényle ne se situe pas dans le plan du reste de la molécule et participe donc très peu aux orbitales frontières. Néanmoins, le caractère inductif donneur du méthyle se remarque par son importante contribution.

Les observations expérimentales coïncident globalement avec les calculs théoriques (**Tableau 6**). Les écarts entre les valeurs proviennent du fait que les observations expérimentales correspondent à une

molécule en solution, soumise à des interactions externes, alors que les calculs théoriques reflètent le comportement d'une molécule isolée.

Les trois nouvelles molécules synthétisées possèdent un gap électronique similaire aux alentours de 3,3 eV (3,26 eV pour **DA-a**, 3,32 eV pour **DA-m** et 3,30 eV pour **DA-p**) qui est légèrement supérieur à celui de **DA-d** qui est de 2,98 eV. L'introduction de groupements aliphatiques au niveau de l'amine induit une déstabilisation de la HOMO et de la LUMO. Ainsi, l'énergie de la HOMO gagne 0,06 eV et celle de la LUMO 0,34 eV en passant de **DA-d** à **DA-a**. Cette déstabilisation s'explique par la perte de conjugaison de la molécule avec le remplacement d'un groupement aromatique par un aliphatique.

En comparant les niveaux énergétiques de **DA-m** et **DA-p**, l'influence de l'atome d'oxygène est perceptible. La présence de cet atome entraîne une plus forte participation de l'amine aux orbitales et une stabilisation des orbitales frontières sans pour autant modifier significativement le gap (**Figure 30**).

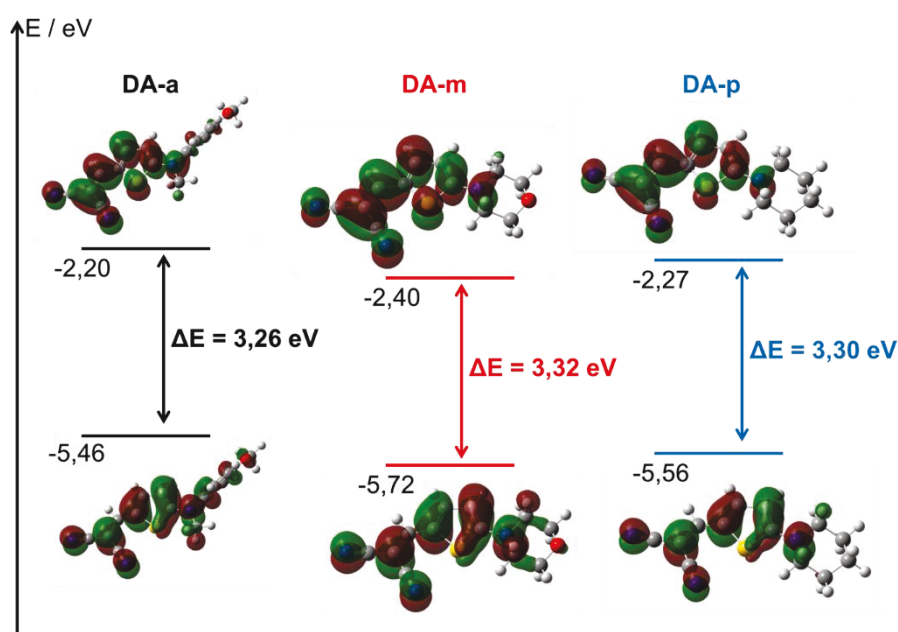


Figure 30 : Niveaux énergétiques et représentation des orbitales frontières de **DA-a**, **DA-m** et **DA-p**.

Ces trois nouvelles molécules seront utilisées en tant que matériaux donneurs dans des cellules solaires organiques.

6. Tests photovoltaïques

Les cellules solaires de type bi-couches ont été réalisées selon l'architecture suivante : ITO/PEDOT-PSS/Matériau donneur/C₆₀ (20 nm)/Al (120 nm) selon une procédure standard.

Des trois molécules, **DA-a** est celle qui présente les meilleurs résultats (**Tableau 7**, **Figure 31**). Avant traitement thermique, les cellules utilisant nos matériaux donneurs possèdent des rendements de photoconversion semblables aux cellules utilisant **DA-d**. La substitution d'un groupement aromatique par un groupement méthyle ne semble pas affecter la circulation des charges : les densités de courant de court-circuit sont équivalentes (autour de 2 mA.cm⁻²). Néanmoins ce changement influence la tension de circuit ouvert qui diminue (passant de 0,62 à 0,54 V) et le facteur de forme qui perd dix points.

Tableau 7 : Caractéristiques des cellules solaires de type bi-couche avant et après traitement thermique de VJ^{94} , **2a**, **2m** et **DA-p**. Configuration de cellule : ITO/PEDOT : PSS (40 nm)/Donneur/ C_{60} (20 nm)/Al (120 nm).

Molécule	$T_{recuit} / ^\circ C$	V_{oc} / V	$J_{sc} / mA.cm^{-2}$	FF / %	PCE / %
DA-d ⁹⁴	-	0.62	1.98	43	0.57
	110	0.68	5.27	36	1.40
DA-a	-	0.54	2.14	35	0.51
	110	0.49	3.38	34	0.72
DA-m	-	0.60	0.58	28	0.12
	110	0.54	0.58	27	0.09
DA-p	-	0.05	0.69	25	0.01

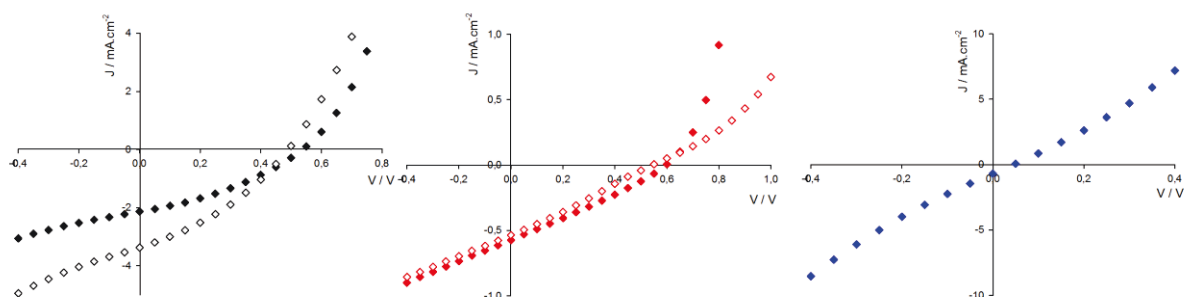


Figure 31 : Spectres I-V des cellules solaires contenant **DA-a** (noir), **DA-m** (rouge), **DA-p** (bleu) avant traitement thermique (losanges pleins) et après (losanges vides).

Lorsque l'amine devient entièrement aliphatique, on observe une chute importante de la densité de courant de court-circuit qui est divisée par trois, passant de 2,14 mA.cm⁻² pour **DA-a** à 0,69 mA.cm⁻² pour **DA-p**. En privant la molécule des deux cycles aromatiques, elle perd deux unités connues pour être de bons transporteurs de charges ce qui en fait un matériau plus isolant et par conséquent la cellule perd en efficacité. De plus, cette perte induit aussi une diminution des interactions intermoléculaires : on passe d'un point de fusion de 204 °C pour **DA-d** à 175 °C pour **DA-a** puis à 140 °C pour **DA-p**. Ce manque d'interaction nuit à l'organisation des molécules au sein du matériau et affecte, par conséquent, ses propriétés.

Le traitement thermique auquel on soumet les cellules consiste à les chauffer pendant 5 minutes à une certaine température, par paliers de 10 °C à partir de 80 °C, puis de les tester. Ce traitement a pour effet de réorganiser les molécules au sein de la couche du matériau donneur. A cause de leurs faibles performances, les cellules basées sur **DA-p** n'ont pas subi de traitement thermique.

Dans le cas de **DA-m**, le traitement thermique est néfaste aux performances des cellules : la V_{oc} et le facteur de forme diminuent, de 60 mV et de 1,7 points respectivement, tandis que la J_{sc} se maintient à 0,58 mA.cm⁻². Cela entraîne une chute du rendement de photoconversion qui passe de 0,12 à 0,09 %.

Les cellules utilisant **DA-a** ont une efficacité maximale après un recuit à 110 °C, le rendement de photoconversion augmente de 0,51 % à 0,72 %. Ce résultat reste néanmoins inférieur de moitié à celui des cellules utilisant **DA-d** qui atteignent 1,4 % de rendement de photoconversion. Cette différence s'explique principalement par l'évolution des densités de courant de court-circuit. Alors qu'avant traitement thermique elles étaient équivalentes, les J_{sc} montent à 5,27 mA.cm⁻² pour **DA-d** contre 3,38 mA.cm⁻² pour **DA-a**. Les recuits permettent une réorganisation à l'échelle moléculaire du

⁹⁴ Thèse de Victorien Jeux, Université d'Angers, 2013.

matériau. **DA-d** tire profit de son plus grand nombre de cycles aromatiques pour favoriser des interactions de type π - π qui facilitent le déplacement des charges au sein du matériau.

7. Conclusion

Trois nouvelles molécules ont été synthétisées en deux étapes vertes, SNAr puis Knoevenagel. Elles possèdent de bonnes propriétés optiques (coefficients d'extinction molaires élevés) et électroniques (une vague d'oxydation réversible), ce qui a permis de les tester en tant que matériau donneur dans des cellules solaires basiques.

La miniaturisation des molécules servant de matériau donneur atteint ici un point critique, en cause leur taille et plus particulièrement le manque de groupements aromatiques, qui servent de plateforme au déplacement des charges dans le matériau. Si on compare **DA-p** et **74**, qui possèdent des groupements donneurs similaires, la différence entre les groupements accepteurs (dicyanovinylène pour **DA-p** et dicyanovinylindanone pour **74**) semble influencer les propriétés opto-électroniques du matériau. **74** tire profit de plus fortes interactions π - π pour s'organiser et faciliter le déplacement des charges, d'où une meilleure efficacité.

Par contre, le remplacement d'un seul groupement aromatique par un méthyle, passage de **DA-d** à **DA-a**, a des conséquences positives avec notamment une forte augmentation de l'absorption. Aussi, la méthodologie mise en œuvre pourrait encore être améliorée : quelques observations montrent qu'il serait possible d'optimiser la synthèse de ces molécules en réalisant simultanément les deux étapes.

IV. Des systèmes plus étendus

1. Position du problème

La petite taille des systèmes conjugués linéaires précédents offre comme avantage des voies de synthèse courtes et propres. Néanmoins, ces petites molécules ne sont pas d'aussi bons matériaux donneurs que l'on pourrait le souhaiter, en partie à cause de leur taille restreinte.

Nous nous sommes également orientés vers des systèmes conjugués plus étendus de type D- π -A- π (**Schéma 18**), tout en respectant le cahier des charges que l'on s'est imposé : produire des semi-conducteurs par des étapes respectueuses des principes de la Chimie verte. Pour cela, nous avons développé la formation des nouvelles molécules par une synthèse convergente avec la création rapide de synthons conjugués porteurs de fonctions aldéhyde et acétonitrile que l'on combinera par condensation de Knoevenagel dans l'éthanol. L'obtention des synthons requiert la formation de liaison C-C entre cycles aromatiques qui peut se faire par des réactions de couplage organométallique (Stille, Suzuki, Heck,...) qui donnent de bons rendements. En particulier le couplage de Stille avec des organostanniques est largement utilisé en synthèse de systèmes conjugués du fait de sa compatibilité avec de nombreux groupes fonctionnels comme les aldéhydes et les nitriles.⁹⁵ L'inconvénient des couplages organométalliques réside dans les sous-produits de la réaction qui peuvent être toxiques, difficiles à éliminer et qui risquent de contaminer les produits synthétisés.

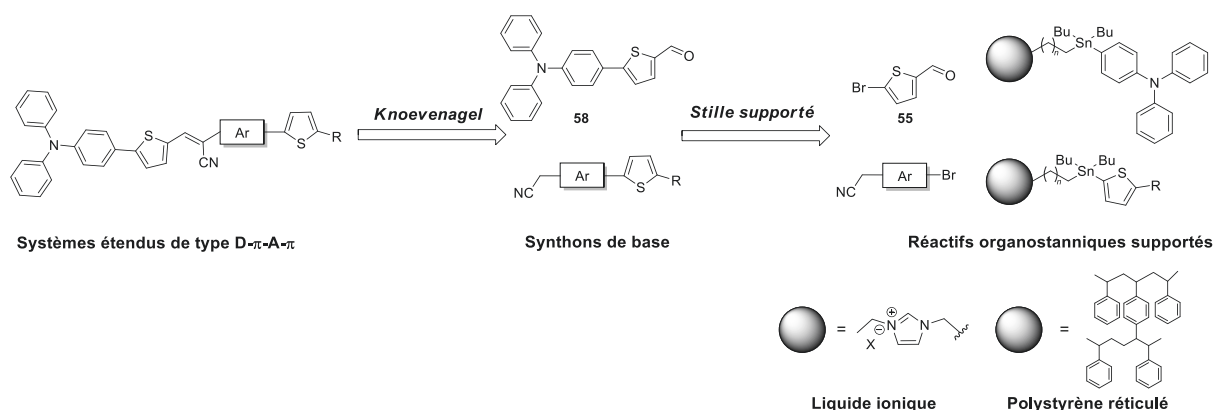


Schéma 18 : Rétrosynthèse envisagée pour de nouvelles molécules de type D- π -A- π .

Différentes méthodes ont été développées afin de faciliter les purifications des produits issus de telles réactions et de limiter au maximum la présence de résidus stanniques dans les produits de réaction.⁹⁶ Parmi celles-ci, le principe visant à greffer le dérivé stannique sur un support (soluble ou insoluble) a été particulièrement étudié et a montré de bons résultats.⁹⁷ Cette stratégie a été développée indépendamment par les équipes de J. P. Quintard et E. Le Grogneq, à Nantes, et de S. Legoupy, au Mans puis à Angers, qui ont greffé des réactifs organostanniques sur un polystyrène insoluble et sur un liquide ionique soluble, respectivement, afin de disposer de purifications aisées, de limiter la contamination après réaction, mais aussi de pouvoir recycler ces réactifs.⁹⁸

⁹⁵ B. Carsten, F. He, H. J. Son, T. Xu, L. Yu, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1493-1528.

⁹⁶ E. Le Grogneq, J.-M. Chrétien, F. Zammattio, J.-P. Quintard, *Chem. Rev.*, **2015**, DOI : 10.1021/acs.chemrev.5b00196.

⁹⁷ A. C. Albéniz, N. Carrera, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2347-2360.

⁹⁸ E. Le Grogneq : ANR Jeune Chercheur ANR-10-JCJC-0712, Utilisation de réactifs organostanniques immobilisés sur polystyrène insoluble en chimie radicalaire. S. Legoupy, ANR Jeune chercheur RECYTIN

Des groupements intéressants à insérer par cette technique, puisque récurrents dans les semi-conducteurs organiques, sont le thiophène, le 2-hexylthiophène et la triphénylamine. Nous avons donc cherché à développer des organostanniques greffés sur polymère insoluble ou liquide ionique véhiculant ces groupements.

2. Couplage de Stille sur réactifs supportés

Découvert par hasard par les équipes de C. Earborn⁹⁹ et celle de M. Kosugi¹⁰⁰ en 1976-1977, puis décrit et théorisé en 1986 par J. K. Stille¹⁰¹, le couplage pallado-catalysé qui porte son nom est grandement utilisé pour la synthèse de produits organiques car il permet la création efficace de liaison C_{sp2}-C_{sp2}.¹⁰²

Ce couplage fait réagir par l'intermédiaire d'un catalyseur au palladium un composé stannylé avec un dérivé halogéné. Le mécanisme communément admis¹⁰³ de cette réaction a pour espèce active un complexe de palladium au degré d'oxydation 0 (**Schéma 19**). Tout d'abord, l'étape d'addition oxydante permet l'attaque du dérivé halogéné sur le complexe. Ensuite, le composé stannylé entre en jeu lors de l'étape de transmétallation qui voit la libération d'un halogénure d'étain. Enfin la dernière étape est une élimination réductrice permet d'obtenir le produit final et de régénérer l'espèce active.

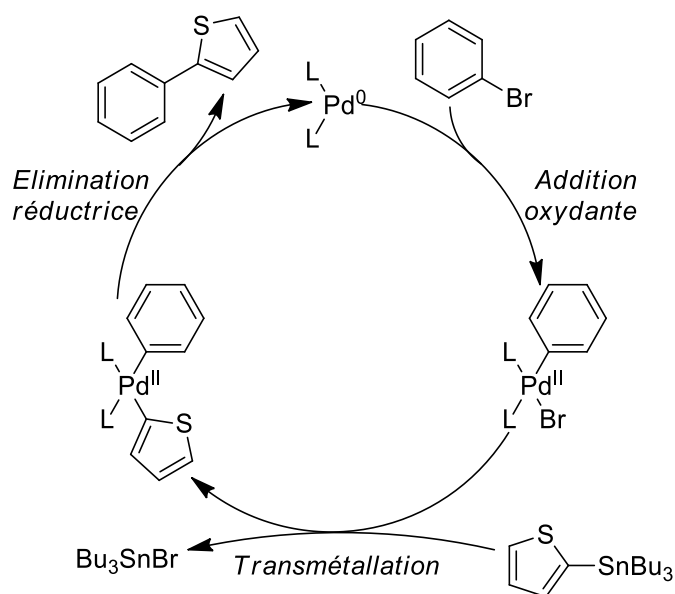


Schéma 19 : Mécanisme du couplage organométallique de Stille.

Les principaux avantages qui font de cette réaction l'une des plus utilisées pour la formation de systèmes conjugués linéaires sont sa compatibilité avec une grande majorité de groupements fonctionnels, sa mise en œuvre facile, son efficacité ainsi que la stabilité des réactifs organostanniques. Le principal inconvénient de cette réaction réside dans ses sous-produits : l'halogénure d'étain libéré au cours du cycle catalytique est toxique. Pour empêcher la contamination des produits, on peut

ANR-07-JCJC-0026, Synthèse, caractérisation et utilisation de nouveaux réactifs stanniques supportés sur liquides ioniques recyclables.

⁹⁹ D. Azarian, S. S. Dua, C. Earborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 117, C55-C75.

¹⁰⁰ a) M. Kosugi, K. Sasazawa, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.*, **1977**, 301-302; b) M. Kosugi, Y. Shimizu, T. Migita, *Chem. Lett.*, **1977**, 1423-1424.

¹⁰¹ J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 508-524.

¹⁰² C. Cordovilla, C. Bartolomé, J. M^a Martínez-Ilarduya, P. Espinet, *ACS Catal.*, **2015**, 5, 3040-3053.

¹⁰³ P. Espinet, A. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4704-4734.

envisager de fixer l'étain sur un support ce qui permettra de le séparer et de le récupérer facilement à la fin de la réaction. (**Figure 32**).

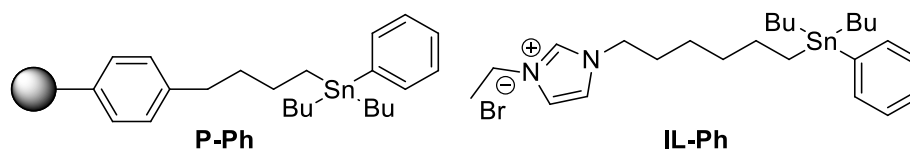


Figure 32 : Exemples d'organostannanes supportés sur bille de polystyrène (**P-Ph**), et sur liquide ionique (**IL-Ph**).

D'une manière générale, la synthèse supportée est utilisée pour pouvoir récupérer le produit final facilement avec une grande pureté. Cette technique s'adapte à un grand nombre de réaction chimiques.¹⁰⁴ De plus cette méthode est utile pour créer rapidement et facilement des bibliothèques de molécules, notamment dans le domaine pharmaceutique où elle permet de faire du screening de principes actifs à haut débit. Du fait des purifications aisées, de nouvelles voies de synthèse totale de molécules naturelles ont été développées autour d'étapes utilisant des réactifs supportés.¹⁰⁵

Cette technique permet de retenir et de recycler un réactif. On peut ainsi s'intéresser à des espèces chimiques dont les sous-produits sont toxiques ou peuvent contaminer le produit final. Il peut être ainsi judicieux de fixer les dérivés organiques de l'étain pour éviter que ses sous-produits toxiques ne contaminent les produits obtenus.

a. Organostanniques supportés sur polymère insoluble

Dès 2005, l'équipe de J. P. Quintard et d'E. Le Grogneec a développé des halogénures de trialkylétain supportés sur polymère qui permettent une halogénéation régiosélective d'anilines.¹⁰⁶ Le fait de fixer l'étain sur une résine possède, dans ce cas, des avantages majeurs : tout d'abord la sélectivité est plus importante lorsque l'étain est supporté (on réduit la part de produits polyhalogénés) et ensuite les produits ne sont pas contaminés par des résidus d'étain (ce qui permet de calculer le rendement correctement).

Le groupement organostannique fixé sur la résine peut être fonctionnalisé par des groupements allyles,¹⁰⁷ vinyles¹⁰⁸ ou aryles.¹⁰⁹ On peut alors le mettre en jeu dans d'autres types de réaction comme l'allylation d'aldéhydes¹⁰⁷ ou encore le couplage de Stille.¹¹⁰ Dans ce dernier cas, l'ajout du support n'influe pas sur la réactivité de l'étain, les rendements sont équivalents ainsi que les proportions d'homocouplage. Les différences majeures avec un couplage classique sont la contamination des produits finaux et la recyclabilité de l'étain supporté.

Lorsque l'étain est fixé au support solide, il est plus facilement récupérable et donc ne contamine plus les produits finaux. Après filtration pour séparer le support du brut réactionnel, ce dernier est analysé

¹⁰⁴ S. V. Ley, I. R. Baxendale, R. N. Bream, P. S. Jackson, A. G. Leach, D. A. Longbottom, M. Nesi, J. S. Scott, R. I. Storer, S. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2000**, 23, 3815-4195.

¹⁰⁵ S. Basu, H. Waldmann, *Bioorg. Med. Chem.*, **2014**, 22, 4430-4444.

¹⁰⁶ J.-M. Chrétien, F. Zammattio, E. Le Grogneec, M. Paris, B. Cahingt, G. Montavon, J.-P. Quintard, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 2870-2873.

¹⁰⁷ J.-M. Chrétien, F. Zammattio, D. Gauthier, E. Le Grogneec, M. Paris, J.-P. Quintard, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 6816-6828.

¹⁰⁸ G. Kerric, E. Le Grogneec, V. Fargeas, F. Zammattio, J.-P. Quintard, M. Biesemans, R. Willem, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 1414-1424.

¹⁰⁹ G. Kerric, E. Le Grogneec, F. Zammattio, M. Paris, J.-P. Quintard, *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 695, 103-110.

¹¹⁰ J.-M. Chrétien, A. Mallinger, F. Zammattio, E. Le Grogneec, M. Paris, G. Montavon, J.-P. Quintard, *Tet. Lett.*, **2007**, 48, 1781-1785.

par ICP-MS pour déterminer le taux d'étain. Ce taux reste inférieur à 15 ppm dans la grande majorité des cas. En supportant le réactif qui engendre des sous-produits toxiques, on peut éviter la contamination des produits finaux avant même les étapes de purification.

Cette méthode nécessite des temps de réaction plus importants que lorsqu'on n'utilise pas de support (Schéma 20). En rallongeant le temps de réaction à 40 heures au lieu des 18 heures habituelles, on s'assure que la réaction ait bien lieu, avec des taux de conversion approchant les 100 %.

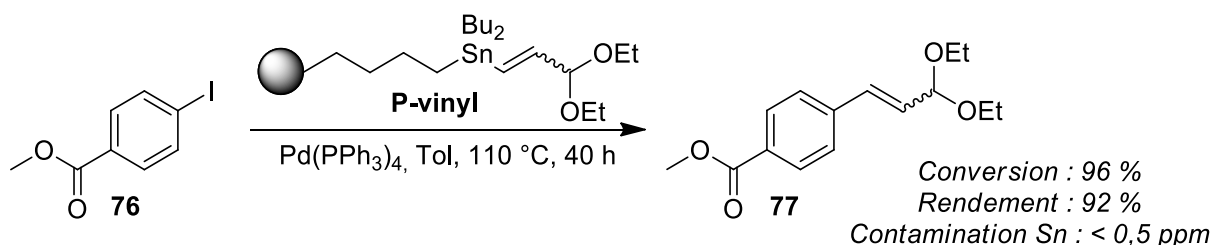


Schéma 20 : Exemple d'un couplage de Stille utilisant un réactif supporté sur billes de polymères.

L'autre point fort de cette méthode est la recyclabilité de l'étain. Grâce au support, on peut récupérer l'étain après couplage sous forme d'halogénure. Après lavage, on peut régénérer facilement le réactif qui sera ensuite engagé dans un nouveau couplage. La résine peut être utilisée trois fois de suite en conservant de bons rendements (> 60 %), néanmoins les pores de la résine emprisonnent aussi le catalyseur ce qui la noircit mais surtout fait chuter les rendements après régénération. Une méthode pour éliminer le palladium de la résine est d'utiliser un ligand lors de la phase de lavage. On augmente ainsi la durée de vie du réactif supporté.

Grâce au support solide, l'étain utilisé lors du couplage de Stille peut être efficacement récupéré pour être recyclé. Il s'agit donc d'une méthode de choix pour la synthèse de molécules actives que ce soit pour des matériaux ou pour des applications biologiques.

b. Organostannique supporté sur liquide ionique

Parallèlement, l'équipe de S. Legoupy, a développé un support soluble pour l'étain à base de liquide ionique.¹¹¹ La structure du liquide ionique est basée sur l'utilisation du motif imidazolium quaternisé avec un groupement éthyle et la chaîne alkyle à 6 atomes de carbone sur laquelle est greffée l'étain. Sous forme de chlorure d'étain, ce réactif peut être utilisé comme catalyseur dans des réactions de déhalogénéation,¹¹² d'amination réductrice.¹¹³ La principale utilisation de ce composé reste le couplage de Stille.¹¹⁴

L'étain supporté sur liquide ionique peut aussi être fonctionnalisé par des groupements aromatiques, vinyloxy ou allyloxy,¹¹⁵ qui à leur tour peuvent porter des fonctions chimiques (alcools par exemple).¹¹⁶ L'ajout du support n'empêche pas d'avoir accès à un grand nombre de dérivés stannylés qui peuvent réagir par couplage de Stille.

¹¹¹ J. Vitz, D. H. Mac, S. Legoupy, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 431-433.

¹¹² P. D. Pham, S. Legoupy, *Tetrahedron. Lett.*, **2009**, *50*, 3780-3782.

¹¹³ P. D. Pham, P. Bertus, S. Legoupy, *Chem. Commun.*, **2009**, *41*, 6207-6209.

¹¹⁴ P. D. Pham, J. Vitz, C. Chamignon, A. Martel, S. Legoupy, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 3249-3257.

¹¹⁵ N. Louaisil, P. D. Pham, F. Boeda, D. Faye, A.-S. Castanet, S. Legoupy, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 143-149.

¹¹⁶ D. Faye, M. Vybornyi, F. Boeda, S. Legoupy, *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 5421-5425.

Le principal intérêt du support liquide ionique est qu'il soit liquide et qu'il puisse servir à la fois de réactif et de solvant. Cette propriété permet de s'affranchir d'un solvant et par conséquent de rendre le couplage de Stille un peu plus éco-compatible. L'absence de solvant ne semble pas influencer sur la réactivité, puisque les rendements sont bons quel que soit le groupement attaché à l'étain.

Pour récupérer le produit final, on agit sur une autre propriété du liquide ionique : son affinité pour les solvants organiques. Il est miscible avec le dichlorométhane mais pas avec le diéthyléther. On peut ainsi extraire les produits facilement du milieu réactionnel, d'autant plus que le catalyseur reste piégé avec le liquide ionique ce qui limite la contamination.

A l'instar de son homologue insoluble, le support soluble permet lui aussi de régénérer et de recycler l'étain. Le réactif supporté peut être utilisé jusqu'à cinq fois de suite sans diminution significative de rendement (**Schéma 21**).

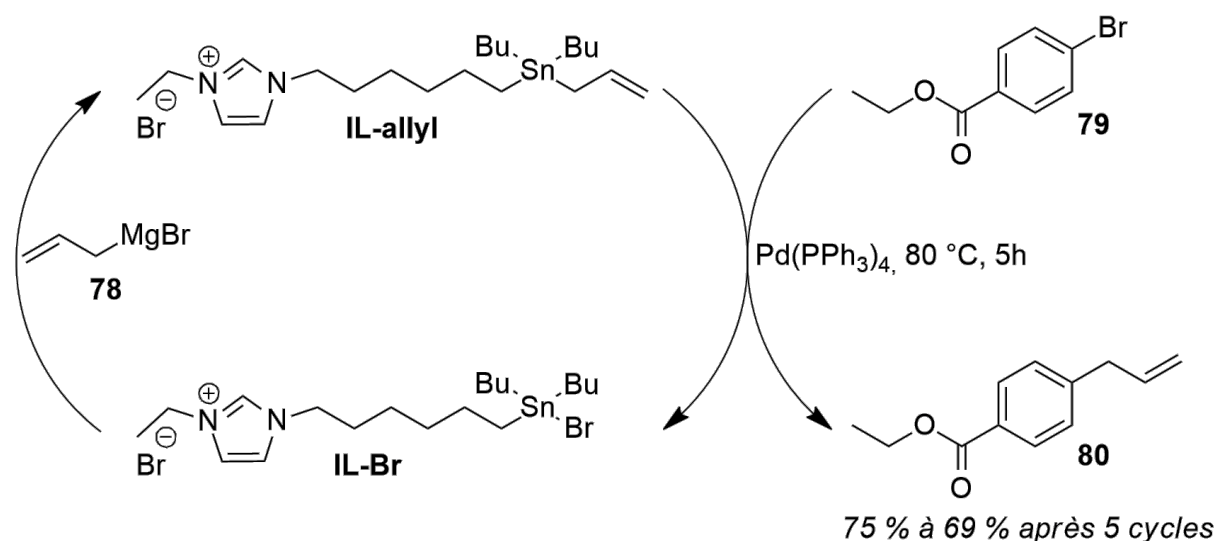


Schéma 21 : Réactivité et recyclabilité du réactif stannylé supporté sur liquide ionique *IL-allyl*.

Au sein de la région Pays-de-la-Loire, deux équipes ont travaillé en parallèle sur des thématiques similaires. Ce projet est né de la volonté de combiner ces deux savoir-faire et de les appliquer à la synthèse de matériaux actifs, ce qui n'avait jamais été fait auparavant.

La contamination par des impuretés peut altérer les performances d'un matériau.¹¹⁷ Ces méthodes mettent l'accent sur la récupération et le recyclage de sous-produits qui peuvent être toxiques. De plus, ces approches permettent d'optimiser un couplage organométallique et de produire ainsi des matériaux plus respectueux de l'environnement.

3. Synthèse du réactif supporté

Les voies de synthèse pour obtenir les deux supports stannylés (angevine pour le support soluble, et nantaise pour l'insoluble) sont pratiquement identiques et font appel aux mêmes réactions.¹¹⁸ La synthèse se déroule en plusieurs temps : la préparation de l'étain et celle du support se font en parallèle, et enfin la fixation de l'étain sur le support et sa fonctionnalisation.

¹¹⁷ L. Kaake, X.-D. Dang, W. L. Leong, Y. Zhang, A. Heeger, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 1706-1712.

¹¹⁸ (a) Thèse de Phuoc Dien Pham, *Université du Maine*, **2009**, (b) Thèse de Jean-Mathieu Chrétien, *Université de Nantes*, **2005**.

a. Préparation de l'organostannique à supporter

La préparation de l'organostannique se fait en trois étapes (**Schéma 22**). La première voit réagir **81** avec un excès de bromure de phénylmagnésium au reflux dans le THF pendant deux heures. Après une extraction, pour éliminer les sels de magnésien, **82** est purifié par chromatographie.

La seconde étape de la préparation de l'étain consiste à remplacer un phényle par un halogène, chlore pour la voie de synthèse angevine, ou iode pour la nantaise. Pour produire **83-Cl**, on fait réagir **82** en présence d'une solution de HCl dans Et₂O. Pour fixer l'iodure, la procédure est similaire. On mélange **82**, et le diiode à l'abri de la lumière pendant une nuit. On extrait **83-I** que l'on peut ensuite distiller pour le purifier.

La clé de cette étape réside dans sa stœchiométrie : pour réaliser seulement la mono-substitution, il ne faut introduire qu'un seul équivalent du réactif halogéné. Au-delà, on peut réaliser la double substitution, ce qui nous ramèrait au point de départ.

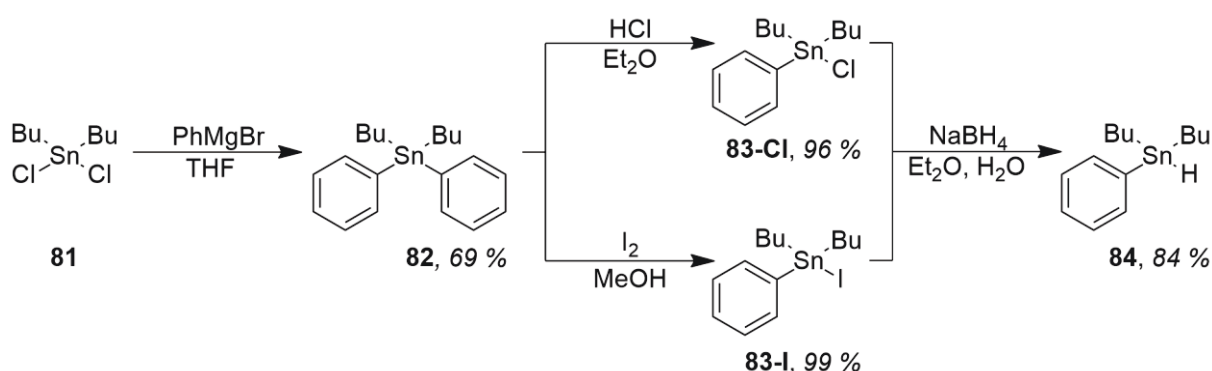


Schéma 22 : Voie de synthèse pour la préparation de l'étain.

La dernière étape de la préparation de l'étain est la transformation de l'halogénure en hydruure. La méthode reste la même quel que soit l'halogénure considéré. Ce dernier est mis à réagir en présence d'un excès de borohydrure de sodium pendant deux heures à l'abri de la lumière. Après extraction, **84** est récupéré. Néanmoins ce produit n'est pas très stable et ne peut être conservé très longtemps, c'est pourquoi on l'engage directement dans la réaction suivante qui vise à fixer l'étain sur le support.

b. Préparation du support

En parallèle de la préparation de l'étain, on réalise celle du support (**Schéma 23**). Alors que les supports envisagés sont différents, leurs préparations ont quelques points communs : toutes les deux consistent à fixer un bras chloré sur un support, la réaction impliquée est de type Substitution Nucléophile. Par contre, la mise en œuvre des réactions est dépendante du support choisi : pour le support soluble, on applique les méthodes de synthèse classique utilisées en laboratoire ; le support insoluble exige, quant à lui, une verrerie et un matériel adapté.

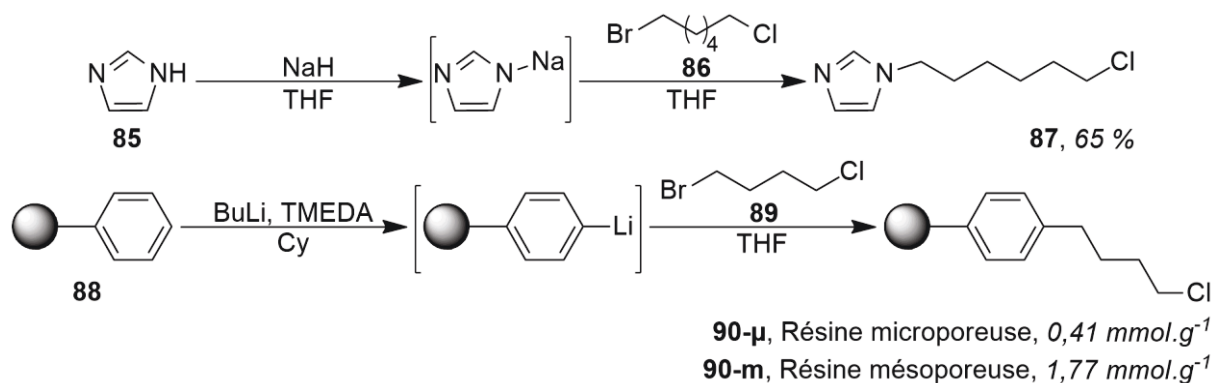


Schéma 23 : Préparation du support.

La méthode angevine fixe le bras chloré sur un imidazole, qui sera quaternisé ultérieurement pour aboutir au liquide ionique souhaité. Tout d'abord, l'imidazole **85** est déprotoné par de l'hydruide de sodium, puis **86** est ajouté et la réaction se poursuit pendant quatre jours à température ambiante. Après filtration pour enlever les sels inorganiques, **87** est récupéré après purification par chromatographie avec un rendement de 65 %. Le produit est aisément caractérisé par RMN ¹H.

La méthode nantaise fixe le bras chloré sur une bille de polystyrène. Cette méthode réclame l'utilisation d'un agitateur mécanique et de la verrerie adaptée à ce type d'agitation ainsi qu'au travail sous atmosphère inerte. L'agitateur mécanique permet de mélanger le milieu réactionnel sans entrainer l'abrasion des billes de polystyrène.

Avant de l'engager dans la réaction, on prépare la résine commerciale **88** en effectuant des lavages en utilisant des solutions aqueuses d'acide et de base et des solvants organiques. Ces lavages ont pour but d'éliminer les éventuelles impuretés de la résine commerciale. Ensuite, la résine est traitée au butyllithium en présence de TMEDA dans du cyclohexane à chaud pendant quatre heures. Cette opération est ensuite répétée une seconde fois. A ce stade, la résine a changé de couleur passant de blanc à rose, ce qui est un signe que la déprotonation a eu lieu. La répétition de cette étape vise à maximiser le nombre de sites déprotonés qui pourront réagir ensuite pour fixer le bras chloré. Ce bras est ajouté via la réaction de **89** sur les billes de polymère. Une fois la réaction terminée, la résine est filtrée puis lavée par divers solvants pour éliminer toutes les impuretés.

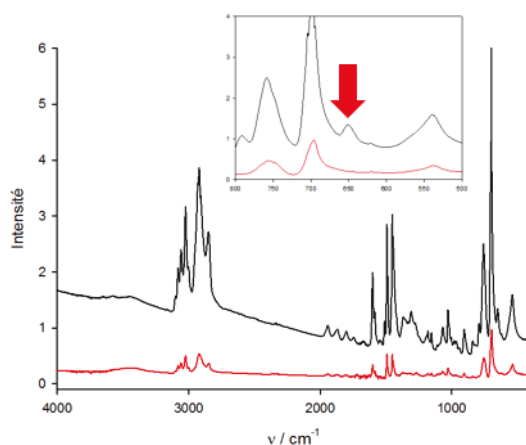


Figure 33 : Spectres infrarouges réalisés sur pastille de KBr du support polymérique avant (en rouge) et après (en noir) addition du bras chloré. Dans l'encart, zoom sur la zone comprise entre 500 cm^{-1} et 800 cm^{-1} .

Deux types de résines polystyrènes ont été utilisées : une mésoporeuse et une microporeuse. Ces différences structurelles influent sur le comportement des billes lorsqu'elles sont mises en présence de solvant. La résine microporeuse va gonfler au fur et à mesure que le solvant va venir s'insérer dans ses pores, d'où la nécessité d'une plus grande quantité de solvant. Ce phénomène est nettement moins important avec une résine mésoporeuse.

Pour savoir si le bras chloré a été fixé, on utilise comme méthode l'infrarouge et l'analyse élémentaire. L'infrarouge nous fournit une information qualitative, si le bras a été fixé ou non, et pour cela, on réalise une pastille de KBr avec la résine (d'autres méthodes testées ne marchent pas). On note l'apparition d'une bande à 650 cm^{-1} (**Figure 33**). Cette raie est attribuée à la liaison C-Cl, ce qui nous indique que la réaction a fonctionné, mais pour connaître le taux de greffage il faut utiliser l'analyse élémentaire de l'élément chlore. Le taux de greffage est exprimé en millimoles de Cl par grammes de résine. On a ainsi, un taux de greffage de $1,77\text{ mmol.g}^{-1}$ pour **90-m** et de $0,41\text{ mmol.g}^{-1}$ pour **90-μ**. Cette différence s'explique par la différence en morphologie des billes de polymères : de plus grands pores permettent à plus de bras chlorés d'être fixés.

c. Greffe de l'étain et fonctionnalisation

Les supports étant prêts, ils peuvent être utilisés pour fixer l'étain. Les protocoles sont identiques quel que soit le support considéré (**Schéma 24**). Tout d'abord, **84** est transformé en lithien par réaction avec du LDA. Ensuite, ce mélange réactionnel est canulé à basse température pour réagir avec le support. Cette étape est délicate et il nous a fallu plusieurs essais pour réussir à greffer l'étain sur le liquide ionique. Le produit obtenu **91** est purifié par chromatographie et il est analysé rapidement par RMN ^1H . Les rendements obtenus étaient très variables allant de 45 à 83 %. Par contre avec le support polymère nous n'avons pas réussi à obtenir le greffage de l'étain. Toutes les étapes suivantes ont donc seulement été effectuées avec l'étain greffé sur liquide ionique.

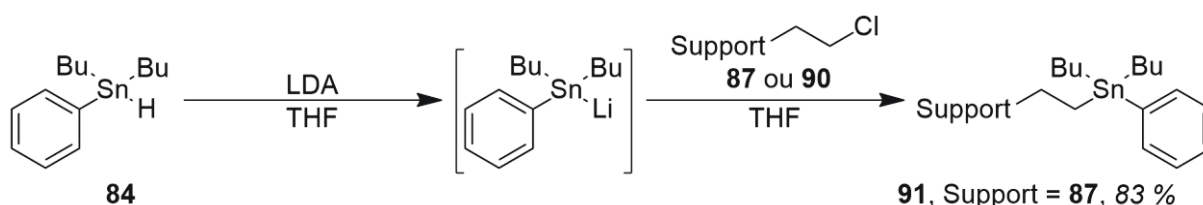


Schéma 24 : Greffage de l'étain sur le support.

Une fois l'étain fixé sur l'imidazole, le liquide ionique est obtenu en effectuant la quaternisation de l'imidazole par réaction avec du bromure d'éthyle (**Schéma 25**). Ensuite le liquide ionique est mis à réagir avec du HCl pour faire l'échange entre le phényle et un chlore sur l'étain. Le composé **IL-Cl** sert ensuite de base pour fonctionnaliser le groupement stannique avec d'autres cycles aromatiques par réaction avec un organolithien ou un organomagnésien.

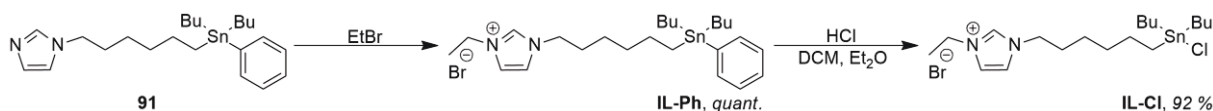


Schéma 25 : Préparation du liquide ionique avant la fonctionnalisation de l'étain.

Pour cette étude, nous avons cherché à greffer du thiophène, du 2-hexylthiophène et la triphénylamine (Schéma 26).

IL-T est obtenu via l'organomagnésien du thiophène comme décrit précédemment par S. Legoupy.¹¹⁵ **IL-THex** peut être obtenu via les deux méthodes avec néanmoins de faibles rendements. Avec le lithien de l'hexylthiophène préparé par action directe du butyllithium sur le 2-hexylthiophène à -78°C , le composé **IL-THex** a été obtenu avec un rendement très faible de 18 %. Il a été observé que si le composé **IL-Cl** est mis à réagir avec le lithien trop rapidement à basse température, un échange entre le BuLi et **IL-Cl** est possible. En préparant l'organomagnésien du 5-bromo-2-hexylthiophène dans le THF qui est ajouté à température ambiante à **IL-Cl**, le composé cible est obtenu avec un rendement de 30 %.

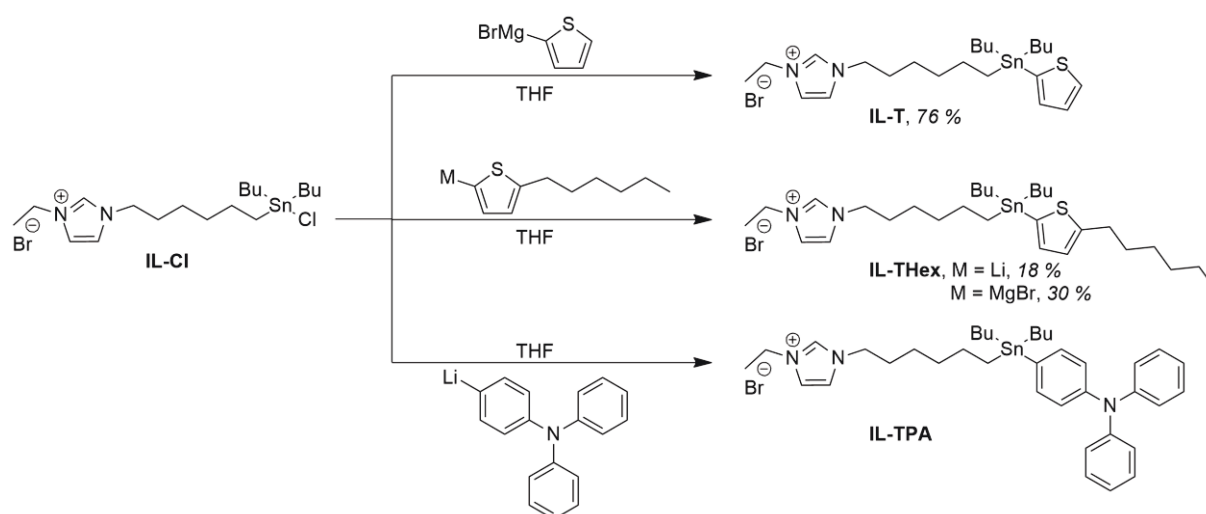


Schéma 26 : Fonctionnalisation de l'étain par un groupement aromatique.

L'obtention de **IL-TPA** s'effectue via l'organolithien formé à partir de la 4-bromotriphénylamine, un composé huileux est obtenu après chromatographie et a été caractérisé par RMN et par spectroscopie de masse. Cependant au vu de la RMN du proton, des doutes subsistent quant à l'obtention du produit désiré. De plus les essais de couplage de Stille avec ce composé n'ont pas fonctionné.

Le spectre RMN ^1H obtenu pour **IL-TPA** correspond à ce que l'on attend, à l'exception de l'apparition inexplicable d'un pic à 3,48 ppm (Figure 34). Parmi les indices permettant de déduire la présence du liquide ionique la position relative des massifs correspondants aux protons des CH_2 en α des azotes de l'imidazole, un quadruplet et un triplet. Ces deux massifs sont proches l'un de l'autre dû à leur environnement similaire, avec le CH_2 de l'éthyle (■) un peu plus déblindé par rapport au CH_2 de l'espaceur (●). L'espacement de ces deux massifs est modulé par la nature du substituant greffé sur l'étain : s'il s'agit d'un halogène (chlore, par exemple), cet espace n'existe plus ; alors qu'en présence d'un groupement aromatique, les massifs sont bien séparés. Dans le cas présent, le quadruplet et le triplet sont bien séparés, ce qui nous laisse penser que **IL-TPA** a bien été produit.

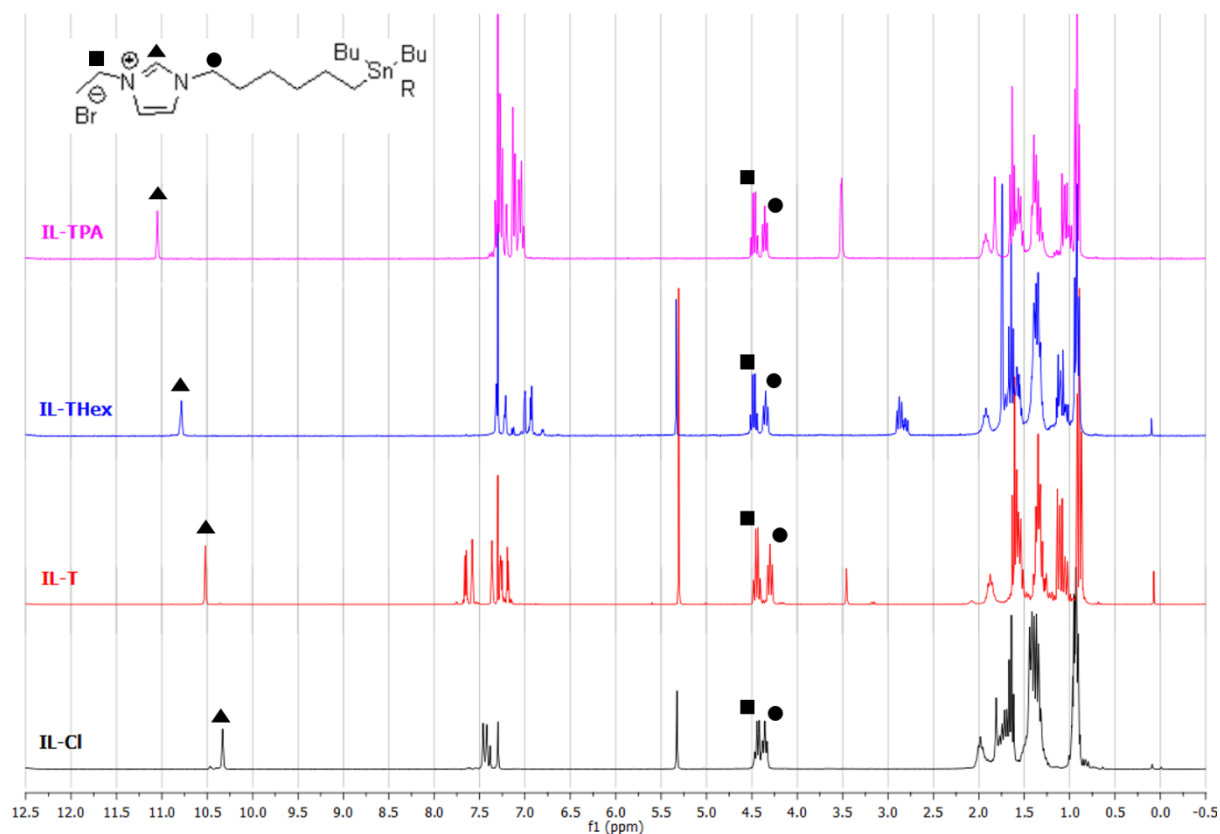


Figure 34 : Spectres RMN superposés de **IL-Cl**, **IL-T**, **IL-THex** et **IL-TPA**, avec la mise en évidence du déplacement chimique de certains protons.

En plus du pic à 3,48 ppm, un autre élément semble remettre en cause la formation de **IL-TPA** : le déplacement chimique du proton correspondant au CH solitaire de l'imidazole (\blacktriangle). Celui-ci est de 11,01 ppm, ce qui semble un peu élevé. Pour des systèmes analogues, ce singulet se situe autour de 10,5 ppm. Néanmoins le déplacement chimique de ce proton varie beaucoup en fonction du groupement présent sur l'étain : situé à 10,48 ppm lorsque le substituant est un thiophène, il passe à 10,75 ppm pour un 2-hexylthiophène.

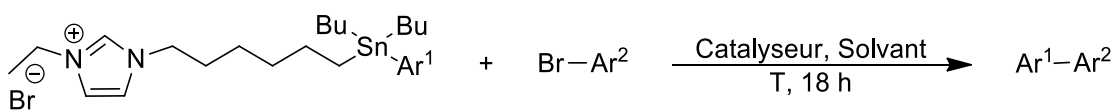
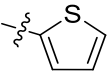
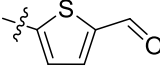
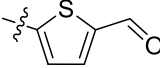
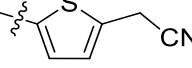
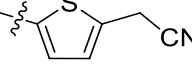
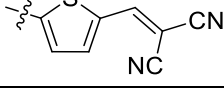
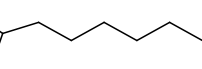
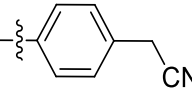
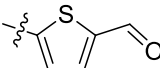
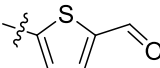
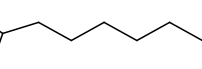
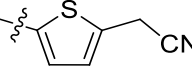
4. Couplage de Stille supporté

Dans le but d'obtenir des synthons que l'on combinera plus tard, on a fait réagir les liquides ioniques produits sur divers substrats via un couplage de Stille (**Tableau 8**). Ces liquides ioniques sont très visqueux, ce qui les rend difficile à manipuler, mais ils deviennent liquides autour de la température de réaction et peuvent servir de solvant. L'utilisation d'un co-solvant peut être utile pour améliorer le contact entre les composés bromés, notamment si certains sont des solides, et ainsi améliorer les rendements.

Dans l'ensemble, la réaction de Stille supportée sur liquide fonctionne convenablement, avec des rendements autour de 50 % dans la plupart des cas. Le très mauvais rendement affiché pour l'entrée (b) est attribué au conditionnement du substrat bromé : d'autres réactions utilisant ce lot n'ont pas fonctionné. L'entrée (e) montre que pour ce substrat, le rendement de la réaction supportée est équivalent à celui d'un couplage de Stille classique, 49 % contre 55 %.¹¹⁹

¹¹⁹ M. M. M. Raposo, A. C. Fonseca, G. Kirsch, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 4071-4078.

Tableau 8 : Couplage de Stille utilisant un organostannane supporté sur liquide ionique.

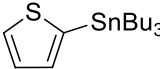
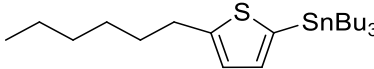
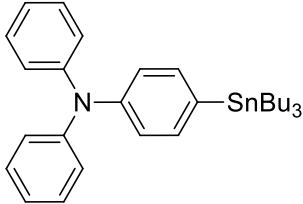
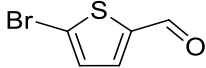
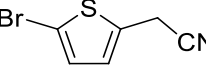
						
<i>Ar</i> ¹	<i>Ar</i> ²	Catalyseur	Solvant	<i>T</i> / °C	Rendement / %	Entrée
		Pd(OAc) ₂	-	80	60	(a)
		Pd(PPh ₃) ₄	Tol	110	5 – 7	(b)
		Pd(OAc) ₂	-	80	45	(c)
		Pd(PPh ₃) ₄	Tol	110	53	(d)
		Pd(OAc) ₂	Tol	80	49	(e)
		Pd(OAc) ₂	Tol	80	50	(f)
		Pd(PPh ₃) ₄	-	110	20	(g)
		Pd(PPh ₃) ₄	Tol	110	49	(h)
		Pd(PPh ₃) ₄	Tol	110	69	(i)

L'influence du co-solvant se fait notamment ressentir lorsque le liquide ionique est très visqueux, comme c'est le cas pour **IL-THex**. On passe d'un rendement de 20 % en l'absence de co-solvant, entrée (g), à 49 % lorsque le toluène est utilisé, entrée (h). Le co-solvant, en solubilisant tous les réactifs, va leur permettre de réagir plus facilement.

Les rendements des couplages utilisant le support soluble sont dans l'ensemble plus faibles que ceux des couplages classiques (**Tableau 9**). Dans le cas où l'on souhaite coupler le dérivé stannylé du 2-hexylthiophène sur le 5-bromothiophène-2-acétonitrile, le couplage utilisant le support liquide ionique offre un meilleur rendement : 69 % contre 60 %.

Les liquides ioniques présentent certains avantages. L'étain reste fixé au liquide ionique et peut être récupéré en fin de réaction soit en profitant de ses affinités avec certains solvants (insoluble dans l'éther) soit en profitant de sa polarité (il ne migre qu'à l'aide d'un éluant très polaire en chromatographie). La purification est ainsi simplifiée et plus efficace.

 Tableau 9 : Rendements des couplages de Stille entre un dérivé bromé et un organostannane. Conditions expérimentales : Pd(PPh₃)₄ (5 mol%), toluène, 110 °C, 18 h.

Réactifs			
	83 %	71 %	80 %
	87 %	60 %	55 %

IL-TPA a bien été testé pour réaliser un couplage de Stille, néanmoins la réaction n'a pas fonctionné puisque l'on n'observe pas le produit voulu. Dans l'optique de créer des synthons possédant le motif triphénylamine, on s'est orienté vers une réaction d'arylation directe qui permet de nous affranchir de l'utilisation de dérivés stannylés.

5. Arylation directe

a. Description

Les couplages permettant de créer des liaisons $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ entre deux systèmes aromatiques, à l'instar du couplage de Stille, requièrent un dérivé halogéné qui réagit avec un composé organométallique. Comme on l'a vu précédemment, le principal inconvénient de ce type de couplage réside dans les sous-produits organométalliques formés qui peuvent être toxiques ou même difficiles à éliminer. Dans l'optique de réduire les déchets de la réaction, une nouvelle approche a été développée : l'arylation directe d'une liaison C-H.¹²⁰

Ce type de réaction met en jeu un halogénure aromatique avec un aryle en présence d'un catalyseur et d'additifs. Bien que le mécanisme ne soit pas encore déterminé avec certitude, l'utilité de ces additifs semble cruciale pour le cycle catalytique.¹²¹ L'ajout d'un ligand vise à améliorer l'addition du dérivé halogéné sur le catalyseur, tandis que la présence d'une base semble être impliquée dans la formation du complexe diarylmétal et aussi dans la régénération de l'espèce active.

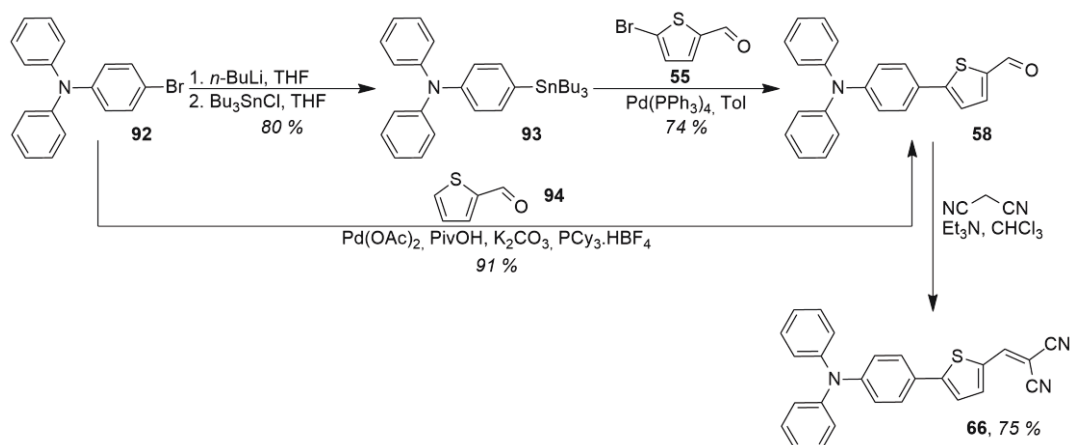
Parce qu'elle permet de s'affranchir de l'intermédiaire organométallique que d'autres couplages nécessitent, l'arylation directe est considérée comme une approche plus verte pour la création de bisaryles. Comme l'a montré l'équipe de K. Fagnou, cette méthode est applicable à la synthèse d'un grand nombre de molécules en remplacement d'autres couplages (Stille et Suzuki entre autres).¹²² Elle permet de réduire le nombre d'étapes de la synthèse et de limiter la production de sous-produits toxiques.

Par exemple, la molécule **66** est produite en trois étapes à partir de **92** (**Schéma 27**). La première étape consiste en la stannylation de la triphénylamine pour obtenir **93**, puis ce nouveau composé est engagé dans un couplage de Stille avec **55**. Après purification, l'aldéhyde **58** est engagé dans un couplage de Knoevenagel pour aboutir à **66**.

¹²⁰ D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 174-238.

¹²¹ D. Lapointe, K. Fagnou, *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 1118-1126.

¹²² B. Liégault, D. Lapointe, L. Caron, A. Vlassova, K. Fagnou, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 1826-1834.

Schéma 27 : Voies de synthèse de **66** utilisant soit un couplage de Stille, soit une arylation directe.

On peut encore réduire cette courte voie de synthèse en couplant directement **92** avec **94**.¹²³ On réduit la voie de synthèse à deux étapes, et surtout on s'affranchit des étapes de purification nécessaires après le couplage de Stille. De plus, dans ce cas précis, on remplace deux étapes avec des rendements de 80 % et 74 % par une seule étape avec un rendement de 91 %. On améliore ainsi le rendement global de la synthèse qui passe de 44 % à 68 %.

b. Application

En appliquant le protocole défini par l'équipe de K. Fagnou, on a fait réagir **92** sur des thiophènes fonctionnalisés en position 2, soit par un aldéhyde **94**, soit par un cyanométhyle **95**. Le catalyseur de la réaction est l'acétate de palladium, le ligand utilisé est la tricyclohexylephosphine et la base ajoutée est le carbonate de potassium combiné à de l'acide pivaloïque (**Schéma 28**). Dans les deux cas le milieu réactionnel change de couleur en accord avec le produit final souhaité (jaune pour l'aldéhyde, rouge pour le cyanométhyle).

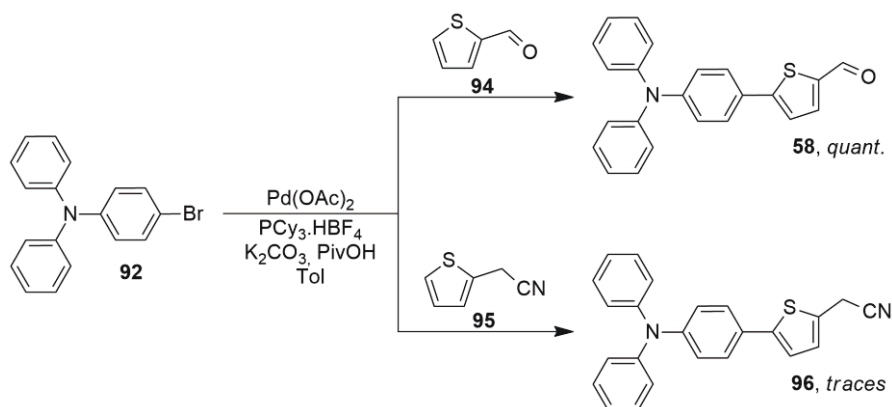


Schéma 28 : Arylation directe de dérivés du thiophène.

Dans le cas de **58**, la réaction est complète et le produit est récupéré avec un rendement quantitatif ; alors que dans le cas de **96**, le produit voulu n'est présent que sous forme de traces et **95** est majoritairement récupéré. La différence de réactivité peut s'expliquer par la nature des substituants sur le thiophène : l'aldéhyde, attracteur, va activer la liaison C-H que l'on veut aryle, alors que le cyanométhyle, groupement moins attracteur, semble avoir un effet atténué.¹²⁴ On peut aussi envisager

¹²³ D. J. Schipper, K. Fagnou, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 1594-1600.

¹²⁴ D. Lapointe, T. Markiewicz, C. J. Whipp, A. Toderian, K. Fagnou, *J. Org. Chem.*, **2011**, 76, 749-759.

la possibilité que le groupement cyanométhyle vienne complexer le catalyseur et l'inhibe ce qui empêcherait la réaction.

Ce dernier exemple montre que, si l'arylation directe permet dans certains cas de remplacer un couplage organométallique, la réaction n'est pas compatible avec certains groupements fonctionnels.

6. Nouvelles molécules

a. Synthèse par Condensation de Knoevenagel

Parmi les nouveaux synthons obtenus présentant des fonctions aldéhydes et acétonitrile (**Figure 35**) seul **96** a été synthétisé par un couplage de Stille classique. Tous les autres ont été obtenus par couplage de Stille via le liquide ionique ou par C-H activation pour le composé **58**. Les synthons produits ont été combinés par l'intermédiaire d'une condensation de Knoevenagel pour obtenir de nouveaux matériaux actifs.

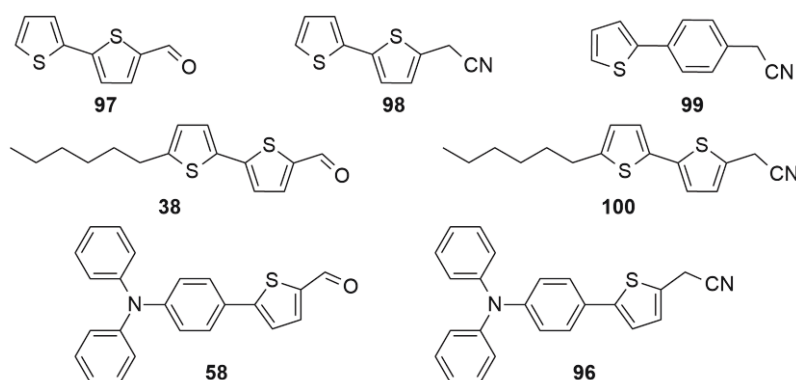
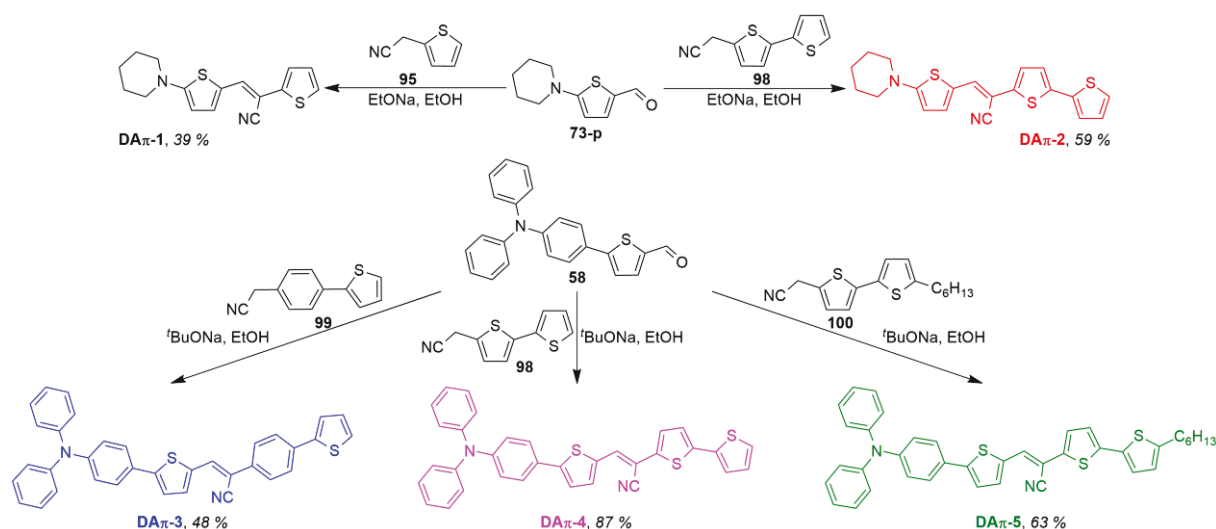


Figure 35 : Synthons obtenus.

La condensation de Knoevenagel permet la création d'une double liaison C=C à partir d'un carbonyle et d'un équivalent de carbanion en présence d'une base. Seule l'eau est obtenue comme sous-produit. Une base permettant la génération du carbanion peut être ajoutée en quantité catalytique. Cette réaction est facile à mettre en œuvre puisqu'il faut seulement mettre les deux réactifs en solution dans l'éthanol et y ajouter une base en quantité catalytique. Le produit final précipite presque instantanément après l'ajout de la base, et une simple filtration suffit pour l'obtenir.

En s'inspirant des travaux de D.-J. Yin,¹²⁵ de nouvelles molécules ont été conçues sur le modèle D- π -A- π (**Schéma 29**).

¹²⁵ S.-T. Huang, Y.-C. Hsu, Y.-S. Yen, H. H. Chou, J. T. Lin, C.-W. Chang, C.-P. Hsu, C. Tsai, D.-J. Yin, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 19739-19747.


 Schéma 29 : Synthèse des composés de type D- π -A- π .

Ces push-pulls sont formés d'un bloc donneur, d'une amine aromatique ou non, d'un espaceur et d'un bloc accepteur. Néanmoins le bloc accepteur n'est plus le simple dicyanovinylène, mais un des cyano a été remplacé par une chaîne latérale conjuguée. On obtient ainsi les molécules **DA π -1** et **DA π -2** d'un côté, et les molécules **DA π -3**, **DA π -4** et **DA π -5** de l'autre.

Les oligothiophènes prennent une part importante du développement des systèmes conjugués linéaires pour l'électronique organique. Par les méthodes décrites précédemment, nous avons développé deux analogues d'oligothiophène, **T4** et **T4H**, qui sont en fait deux bis-thiophènes reliés par une double liaison cyanovinylène (**Schéma 30**).

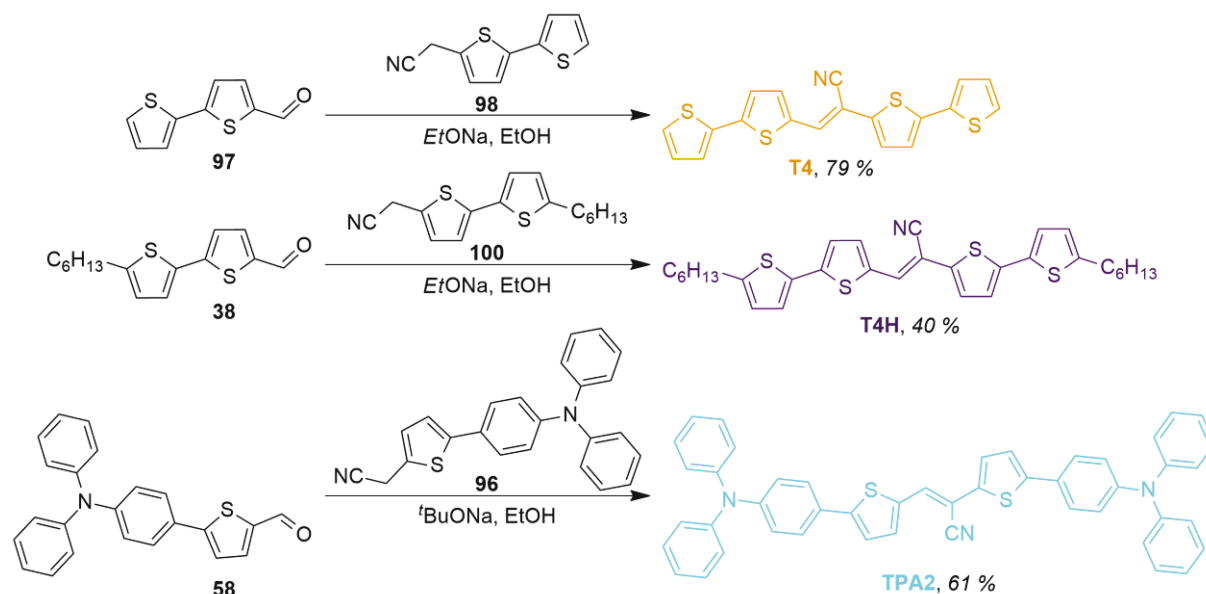


Schéma 30 : Synthèse des molécules presque symétriques.

Une dernière molécule a été produite par cette méthode : **TPA2**. Cette molécule est similaire aux systèmes étendus de type D-A-D déjà étudiés au sein de l'équipe.¹²⁶ Les groupements triphénylaminés

¹²⁶ V. Jeux, O. Segut, D. Demeter, T. Rousseau, M. Allain, C. Dalinot, L. Sanguinet, P. Leriche, J. Roncali, *Dyes and Pigments*, **2015**, *113*, 402-408.

sont les éléments donneurs situés de part et d'autre de la molécule, et le cyano central constitue l'élément attracteur.

Au total nous avons synthétisé huit nouvelles structures qui seront d'abord caractérisées optiquement et électriquement pour être ensuite testées en tant que matériaux donneurs dans des cellules solaires de type bi-couche.

b. Caractéristiques optiques et électroniques

Les propriétés électroniques de tous les composés ont été étudiées par spectroscopie UV-Vis d'absorption et par voltampérométrie cyclique. Les résultats des propriétés électroniques sont séparés en deux parties en fonction de la structure des composés.

On s'intéresse d'abord aux propriétés optiques et électroniques de la série constituée des molécules **DA-p**, **DA π -1** et **DA π -2** (Tableau 10). Les structures de ces molécules sont similaires, un groupement cyano de **DA-p** est remplacé par un thiophène ou un bithiophène, respectivement.

Tableau 10 : Caractéristiques optiques et électroniques des molécules **DA-p**, **DA π -1** et **DA π -2**.

Molécule	λ_{max} / nm	$\epsilon_{max} / L.mol^{-1}.cm^{-1}$	$E_{ox}^1 / V/SCE$	$E_{ox}^2 / V/SCE$	$E_{red} / V/SCE$
DA-p	462	30300	1,08	-	-1,30
DAπ-1	452	33400	0,59	-	-1,02
DAπ-2	481	49000	0,55	1,04	-1,05

Comme pour **DA-p**, les spectres d'absorption UV-visible de **DA π -1** et **DA π -2** montrent une bande large d'absorption (Figure 36). Par rapport à **DA-p**, le remplacement d'un groupement cyano au profit d'un thiophène entraîne un déplacement hypsochrome du maximum d'absorption de 462 à 452 nm. Le moindre caractère accepteur n'est pas compensé par une plus grande conjugaison du système. Néanmoins, lorsqu'on ajoute un deuxième thiophène à la chaîne latérale, on augmente la conjugaison du système et le maximum d'absorption se déplace vers les hautes longueurs d'ondes pour atteindre 482 nm. L'ajout de cycles aromatiques sous forme de chaîne latérale permet également d'augmenter le coefficient d'absorption molaire des molécules.

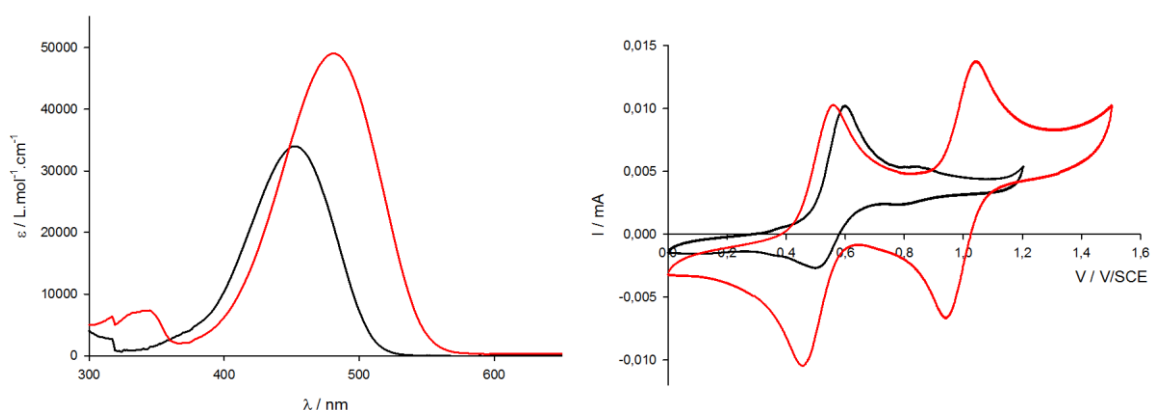


Figure 36 : A gauche, spectres d'absorption UV-Vis, solutions à 10^{-5} M dans DCM ; à droite, voltampérogrammes, solutions à 10^{-3} M dans DCM, Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV.s⁻¹, ref ECS. En noir, **DA π -1** ; en rouge, **DA π -2**.

En ce qui concerne les propriétés électrochimiques, alors que **DA-p** présentait une vague d'oxydation réversible liée à la formation d'un radical cation, **DA π -1** montre une vague d'oxydation irréversible probablement due au couplage du radical cation sur le thiophène terminal. L'allongement du système

conjugué avec le motif bithiophène permet de stabiliser le radical cation. Ainsi **DA π -2** présente une vague d'oxydation réversible monoélectronique pour la formation d'un radical-cation suivie par une deuxième vague correspondant à la formation d'un dication. Les potentiels d'oxydation de **DA π -1** et **DA π -2** sont beaucoup plus bas que pour **DA-p**.

Des calculs théoriques (B3LYP – 6,31G(d,p)) montrent bien que le remplacement d'un cyano par une chaîne aromatique entraîne une déstabilisation des niveaux énergétiques des orbitales frontières accompagnée d'une réduction du gap (**Figure 37**). L'énergie de la HOMO passe de -5,56 eV, pour **DA-p** à -5,01 eV et -4,90 eV pour **DA π -1** et **DA π -2** respectivement ; de même celle de la LUMO est de -2,27 eV pour **DA-p** et devient -2,03 eV et -2,19 eV pour **DA π -1** et **DA π -2** respectivement. Le gap résultant est de 2,98 eV pour **DA π -1** et 2,71 eV pour **DA π -2** contre 3,30 eV pour **DA-p**.

La réduction du gap s'explique par une augmentation de la conjugaison des molécules par l'introduction d'un ou de deux thiophènes supplémentaires. La déstabilisation des niveaux énergétiques par rapport à **DA-p** traduit la perte d'un groupement attracteur tel que le cyano. La diminution du gap suit les observations expérimentales entre **DA π -1** et **DA π -2** : le maximum d'absorption se voit décaler vers les hautes longueurs d'ondes avec l'ajout d'un thiophène sur la chaîne latérale.

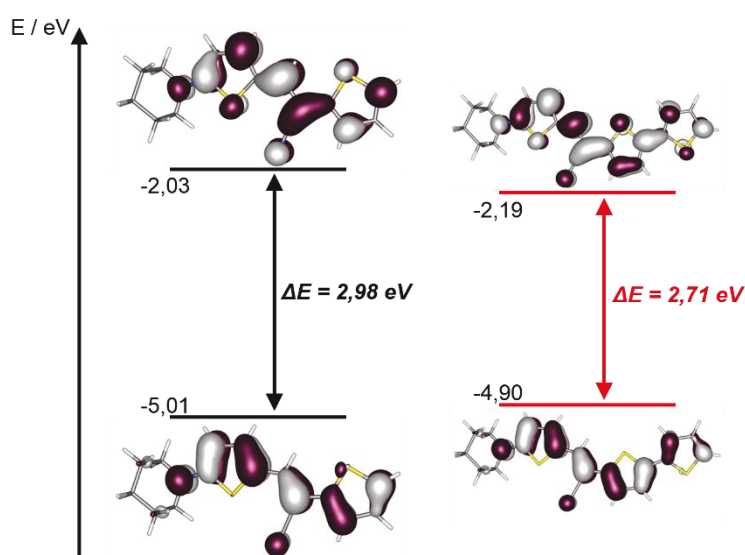


Figure 37 : Niveaux énergétiques et représentation des orbitales frontières de **DA π -1** (à gauche) et **DA π -2** (à droite).

Pour la deuxième série de molécules de type D- π -A- π , nous avons comparé les propriétés électroniques de **DA π -3**, **DA π -4** et **DA π -5**.

Les trois molécules possèdent deux maxima d'absorption (**Figure 38**), le premier vers 300 nm et le second autour de 430-450 nm (**Tableau 11**). Pour la première bande, il n'est pas observé de changement significatif pour la longueur d'onde en fonction de la chaîne latérale. Dans le cas de la deuxième bande d'absorption, qui doit correspondre à une bande classique de type π - π^* , il est observé un déplacement bathochrome du maximum de 20 nm entre **DA π -3** et **DA π -4**. Cet effet est dû à la meilleure conjugaison du thiophène interne par rapport au phényle moins aromatique qui permet une meilleure délocalisation des électrons π . Par contre la chaîne hexyle pour **DA π -5** a une très faible influence sur le spectre d'absorption.

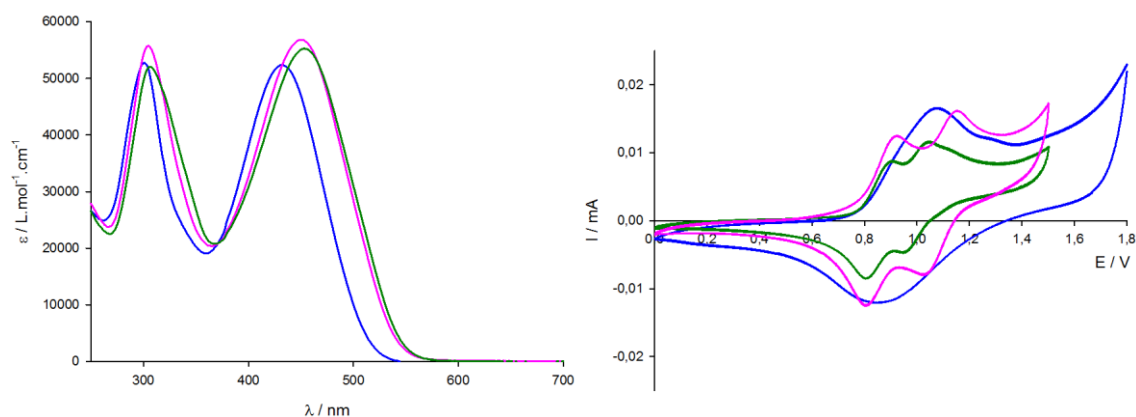


Figure 38 : A gauche, spectres d'absorption UV-Vis, solutions à 10^{-5} M dans DCM ; à droite, voltampérogrammes, solutions à 10^{-3} M dans DCM, Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV.s $^{-1}$, ref ECS. En bleu, **DAπ-3** ; en mauve, **DAπ-4** ; en vert, **DAπ-5**.

Tableau 11 : Caractéristiques optiques des molécules **DAπ-3**, **DAπ-4**, **DAπ-5**.

Molécule	λ_{max} / nm	$\epsilon_{max} / L.mol^{-1}.cm^{-1}$	λ_{max} / nm	$\epsilon_{max} / L.mol^{-1}.cm^{-1}$	$\Delta E_{opt} / eV$
DAπ-3	301	53000	431	52000	2,44
DAπ-4	304	56000	451	57000	2,32
DAπ-5	306	52000	453	55000	2,30

Les trois nouveaux composés possèdent deux vagues d'oxydation réversibles monoélectroniques correspondant à la formation d'un radical cation suivi d'un dication (**Figure 38**). Les valeurs des potentiels d'oxydation diminuent progressivement de **DAπ-3** à **DAπ-5**. Il est intéressant aussi de comparer la différence entre les deux potentiels d'oxydation $\Delta E = E^2_{ox} - E^1_{ox}$ qui montre la fenêtre de stabilité des radicaux cations. La baisse de la valeur d' E^1_{ox} de 150 mV entre **DAπ-3** et **DAπ-4** traduit une plus grande conjugaison du système par le remplacement du phényle central par un thiényne. Le groupement hexyle en position terminale pour **DAπ-5** à un effet électronique donneur qui stabilise légèrement le radical cation comme indiqué par la baisse de 20 mV pour E^1_{ox} et par une plus forte stabilisation du dication. La différence ΔE diminue de 90 mV par rapport au composé non substitué **DAπ-4**.

Tableau 12 : Caractéristiques électroniques des molécules, **DAπ-3**, **DAπ-4**, **DAπ-5**.

Molécule	$E^1_{ox} / V/SCE$	$E^2_{ox} / V/SCE$	$\Delta E = E^2_{ox} - E^1_{ox} / mV$	$E_{red} / V/SCE$
DAπ-3	1,06	-	-	-1,28
DAπ-4	0,91	1,15	240	-1,24
DAπ-5	0,89	1,04	150	-

Enfin la dernière série compare les propriétés électroniques de **T4**, **T4H** et **TPA2**.

Les spectres électroniques d'absorption présentent une large bande d'absorption centrée vers 400-450 nm (**Figure 39**). Les groupes hexyles sur les positions terminales de **T4H** procurent un décalage bathochrome de la bande d'absorption de 17 nm par rapport à **T4**. Pour **TPA2** qui possède un système conjugué assez étendu, le décalage vers le rouge est plus important (27 nm) par rapport à **T4H**.

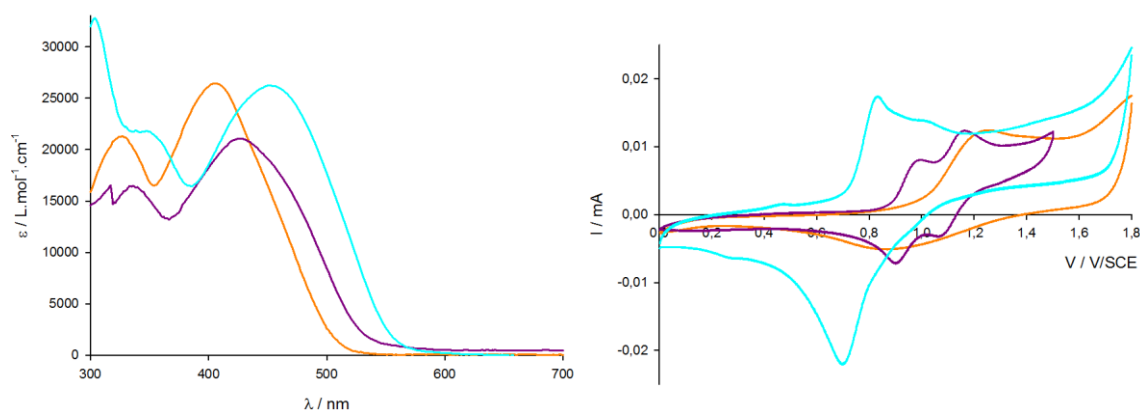


Figure 39 : A gauche, spectres d'absorption, solutions à 10^{-5} M dans DCM ; à droite, voltammogrammes, solutions à 10^{-3} M dans DCM, Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ mV.s $^{-1}$, Ref/ECS. En orange, **T4** ; en violet, **T4H** ; en cyan, **TPA2**.

Les propriétés électrochimiques des trois composés sont très différentes (**Tableau 13**). Le composé **T4** présente une vague d'oxydation irréversible. Des balayages successifs conduisent à la formation d'un film sur l'électrode. Ainsi l'oxydation de **T4** permet l'électropolymérisation du monomère suite aux couplages des radicaux cations formés à l'électrode.¹²⁷ Par contraste, **T4H** montre deux vagues bien réversibles correspondant à la formation d'un radical-cation puis d'un dication. En bloquant les positions terminales des thiophènes par des groupements hexyles, le couplage des radicaux-cations est inhibé et ces derniers présentent une bonne stabilité. En augmentant le potentiel d'oxydation le radical-cation formé à l'électrode subit une autre oxydation pour donner le dication. Ces résultats sont classiquement observés pour des systèmes proches de type thiénylène-vinylène ou thiénylène-cyanovinylène.¹²⁸ Enfin **TPA2** présente un pic d'oxydation réversible qui doit correspondre à la formation d'un radical cation. Les deux groupements triphénylamine de **TPA2** lui confèrent un bon caractère donneur, ce qui justifie son faible potentiel d'oxydation de 0,82 V.

Tableau 13 : Caractéristiques optiques et électroniques de molécules **T4**, **T4H** et **TPA2**.

Molécule	λ_{max} / nm	$\epsilon_{max} / L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\Delta E_{opt} / eV$	$E_{ox}^1 / V/SCE$	$E_{ox}^2 / V/SCE$
T4	405	25500	2,44	1,23	-
T4H	422	26400	2,32	0,98	1,16
TPA2	451	26200	2,23	0,83	-

c. Cellules solaires

Toutes les molécules ont pu être testées comme matériau donneur dans des cellules à l'architecture basique : ITO/PEDOT-PSS/Matériau donneur/ C_{60} (20 nm)/Al (120 nm). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 14**.

Pour les molécules **DA π -1** et **DA π -2** avec l'amine aliphatique comme groupement donneur, l'insertion d'une chaîne latérale conjuguée est plutôt bénéfique pour l'activité des cellules solaires. En remplaçant un cyano par un thiophène, le rendement de photoconversion passe de 0,01 % pour **DA-p** à 0,05 % puis à 0,13 % dans le cas d'un bi-thiophène. Pour **DA π -2**, on atteint même un rendement de 0,27 % après traitement thermique à 90 °C. L'ajout du système conjugué permet fortement d'augmenter la

¹²⁷ H. A. Ho, H. Brisset, P. Frère, J. Roncali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2309-2310.

¹²⁸ (a) H. A. Ho, H. Brisset, E. H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 990-994, (b) P. Frère, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Delaunay, P. Richomme, J.-L. Sauvajol, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 7254-7265.

V_{OC} de 0,05 V pour **DA-p** à environ 0,3 V pour **DA π -1** et **DA π -2**. Il est également attendu une meilleure organisation au sein du matériau grâce aux nouvelles interactions π - π possibles, permettant ainsi aux charges de mieux se déplacer. Ce phénomène est illustré par l'évolution de la densité de courant de court-circuit en fonction de la nature de la chaîne latérale : 0,49 mA.cm⁻² pour **DA π -1** à 0,92 mA.cm⁻² pour **DA π -2**, valeur que l'on double après traitement thermique pour atteindre 2,17 mA.cm⁻².

Lorsque le système de départ est plus important, l'impact de la chaîne latérale se fait moins ressentir. **DA π -3**, **DA π -4** et **DA π -5** ont toutes les trois de bonnes caractéristiques de cellules (**Figure 40**). Bien que **DA π -3** et **DA π -5** offrent de bons rendements, 1,11 % et 1,34 % respectivement avant traitement thermique, cela reste bien inférieur au 2,04 % obtenus par **66**.⁸⁵ Alors que les facteurs de forme sont légèrement meilleurs, 44 % et 46 % respectivement contre 43 % pour **66**, les J_{SC} de ces composés sont nettement inférieures à celle de **66** : 2,85 mA.cm⁻² et 3,16 mA.cm⁻² contre 5,03 mA.cm⁻², respectivement.

Tableau 14 : Caractéristiques de cellules solaires de type bi-couche avant et après traitement thermique des huit nouvelles molécules. Configuration de cellule : ITO/PEDOT : PSS (40 nm)/Donneur/C₆₀ (20 nm)/Al (120 nm).

Molécule	$T_{recuit}/^{\circ}C$	V_{OC}/V	$J_{SC}/mA.cm^{-2}$	FF / %	PCE / %
DA-p^a	-	0,05	0,69	25	0,01
DAπ-1	-	0,26	0,49	33	0,05
DAπ-2	-	0,38	0,92	32	0,13
	90	0,32	2,17	36	0,27
DAπ-3	-	0,72	2,85	44	1,11
	130	0,68	4,69	48	1,92
DAπ-4	-	0,58	3,17	30	0,46
DAπ-5	-	0,74	3,16	46	1,34
	120	0,68	4,44	55	2,05
T4	-	0,46	0,33	11	0,02
T4H	-	0,20	0,41	55	0,05
TPA2	-	0,70	2,27	34	0,66
	130	0,75	2,97	48	1,29

^a Valeur tirée du Tableau 7.

Ces deux molécules rattrapent leur retard après traitement thermique grâce notamment à une forte augmentation de la J_{SC} et aussi grâce à de meilleurs facteurs de forme. C'est à ce niveau que l'influence des chaînes latérales semble se faire sentir. Elles doivent permettre une meilleure réorganisation des molécules dans le matériau.

DA π -4 est décevante avec un rendement de 0,46 % avant recuit qui chute après le traitement. Malgré une J_{SC} plutôt bonne à 3,17 mA.cm⁻², la V_{OC} ainsi que le facteur de forme sont faibles, 0,58 V et 30 % respectivement, comparés à ceux des autres molécules de la série.

Les molécules **T4** et **T4H** ont de mauvais rendements (0,02 % et 0,05 % respectivement). Ces molécules ne remplissent pas leur rôle de semi-conducteurs et se comportent plus comme des isolants comme en témoignent les faibles J_{SC} , 0,33 mA.cm⁻² et 0,41 mA.cm⁻² respectivement. Ces résultats sont

surprenants compte tenu du fait que les oligomères de thiophène sont plutôt de bons semi-conducteurs.¹²⁹

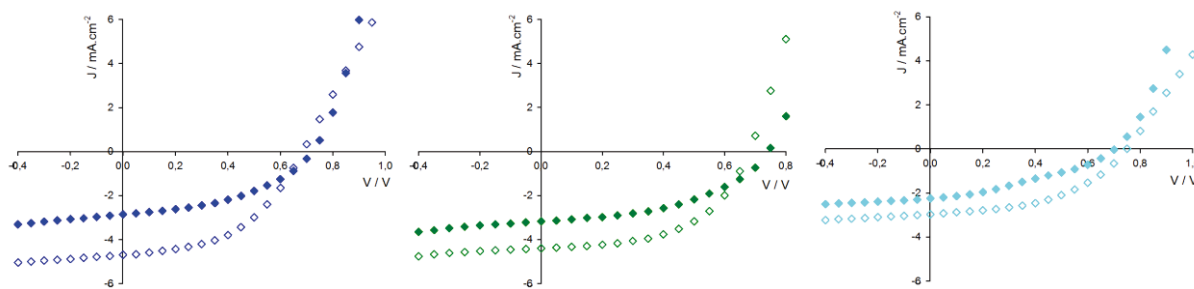


Figure 40 : Spectres I-V des cellules solaires contenant **DAπ-3** (bleu), **DAπ-5** (vert), **TPA2** (cyan) avant traitement thermique (losanges pleins) et après (losanges vides).

TPA2 montre une bonne activité et le traitement thermique permet de doubler le rendement de photoconversion passant de 0,66 % à 1,29 % à une température de recuit de 130 °C. Cette molécule présente une structure analogue à la bis-triphénylamine qui peut notamment être utilisée comme additif ou comme jonction dans des cellules solaires organiques.¹³⁰ Les cellules contenant **TPA2** sont les seules qui voient leur V_{OC} augmenter avec le traitement thermique, passant de 0,70 V à 0,75 V.

d. Efficacité quantique

On a pu mesurer l'efficacité quantique des cellules fabriquées, il s'agit du rapport entre le nombre de charges électroniques collectées et le nombre de photons incidents (**Figure 41**). Pour une longueur d'onde incidente donnée, on peut connaître la proportion d'énergie lumineuse transformée en énergie électrique par la cellule solaire.

Des quatre molécules testées, seule **DAπ-3** possède un maximum d'efficacité dans le domaine du visible, entre 400 nm et 800 nm. Aucune des cellules utilisant l'une de ces quatre molécules en tant que matériau donneur ne transforme d'énergie lumineuse en énergie électrique au-delà de 600 nm. Ces courbes suivent en partie les spectres d'absorption des molécules concernées, aucune d'entre elles n'absorbent à des longueurs d'ondes supérieures à 600 nm.

Dans le domaine où les cellules sont efficaces, plus de 20 % des photons incidents sont transformés en charges électriques sur une bande spectrale d'environ 110 nm pour **DAπ-4** et d'environ 200 nm pour les trois autres molécules. De plus **TPA2** transforme 64 % des photons ayant une longueur d'onde de 360 nm.

Le fait que ces molécules n'absorbent pas sur tout le spectre visible, et par conséquent, qu'elles ne transforment pas plus d'énergie lumineuse en électricité, pénalise les cellules qui les utilisent comme matériau donneur. Néanmoins, la méthode de production de ces molécules qui est efficace, rapide et respectueuse de l'environnement permet de procéder facilement à des modifications de structure pour moduler les propriétés du matériau.

¹²⁹ W. Ni, X. Wan, M. Li, Y. Wang, Y. Chen, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 4936-4950.

¹³⁰ (a) J. C. S. Costa, L. M. N. B. F. Santos, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 10919-10928, (b) Y. Xu, J. Shi, S. Lv, L. Zhu, J. Dong, H. Wu, Y. Xiao, Y. Luo, S. Wang, D. Li, X. Li, Q. Meng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 5651-5656.

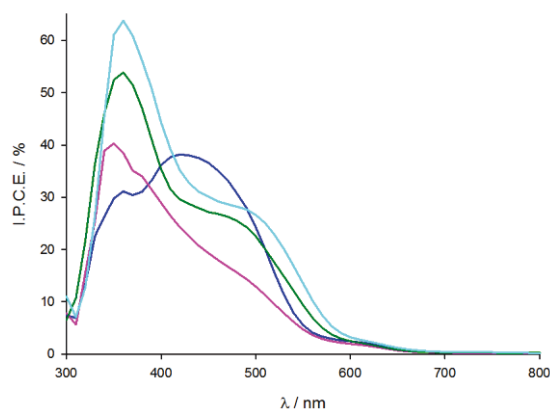


Figure 41 : Spectres d'efficacité quantique des cellules solaires utilisant **DAπ-3** (en bleu), **DAπ-4** (en mauve), **DAπ-5** (en vert) et **TPA2** (en cyan).

7. Conclusion

Huit nouvelles molécules ont pu être synthétisées en deux étapes qui ont été optimisées pour être le plus respectueuses de l'environnement possible. Une première étape de couplage organométallique, qui peut être soit un couplage de Stille où le réactif stannylé est supporté soit une arylation directe, est réalisée pour produire des synthons qui ont été combinés au cours de la deuxième étape, une condensation de Knoevenagel. Cette approche convergente autorise de nombreuses combinaisons et permet de faire varier les structures des molécules finales avec une grande facilité et efficacité.

Ces huit nouvelles molécules possèdent les caractéristiques nécessaires pour être utilisées en tant que matériau donneur dans des cellules solaires avec de bonnes activités optiques et électroniques. Les performances photovoltaïques de **T4**, **T4H** et **DAπ-4** sont décevantes. **DAπ-1** et **DAπ-2** renforcent le constat de l'importance des systèmes aromatiques pour un matériau organique semi-conducteur, notamment pour les plus petites molécules. Enfin, **TPA2**, **DAπ-3** et **DAπ-5** montrent de bons rendements de photoconversion avec des cellules solaires assez rudimentaires.

La force de cette approche consiste en la facilité et la rapidité d'obtention des molécules finales, à l'instar de la condensation de Knoevenagel qui termine la synthèse. Cette réaction qui peut se faire à température ambiante s'effectue dans l'éthanol et ne rejette comme sous-produit que de l'eau. Le produit final est récupéré par filtration et peut être utilisé tel quel. L'intégration des considérations écologiques dès les étapes de synthèse des matériaux s'avère possible et ouvre aussi de nouvelles perspectives.

Chapitre III : Furane, benzodifurane et fluorescence

I. Fluorescence

1. Généralités

La fluorescence et la phosphorescence sont deux formes de luminescence qui peuvent se manifester après l'absorption d'un photon par une molécule. Le photon incident excite la molécule et le retour à l'état fondamental engendre l'émission de lumière. La différence entre les deux phénomènes est liée au temps de vie de l'état excité : très court pour la fluorescence (entre 10^{-14} et 10^{-10} s), plus long pour la phosphorescence (de quelques microsecondes à plusieurs secondes).



Figure 42 : A gauche, (A) fluorite sous illumination naturelle, (B) fluorite sous irradiation UV. A droite, un scorpion sous irradiation UV.¹³¹

La fluorescence est observable dans la nature, que ce soit dans le monde minéral avec par exemple la fluorite qui donne son nom au phénomène, ou dans le monde animal comme chez certains scorpions (**Figure 42**). Il s'agit aussi d'une propriété qui peut être exploitée.¹³² L'éclairage, par exemple, avec les « néons » ou ampoules à basse consommation, qui sont constitués d'un tube dont les parois sont recouvertes de poudres fluorescentes et qui contiennent des gaz. Ces gaz, une fois ionisés, émettent un rayonnement ultraviolet qui est transformé en lumière blanche par fluorescence des poudres sur la paroi. On utilise aussi ce phénomène dans la caractérisation de matériaux, par spectrométrie de fluorescence X¹³³ ou encore dans l'imagerie biomédicale¹³⁴ avec l'utilisation de sondes fluorescentes.

2. Phénomène physique

Les phénomènes de photoluminescence sont illustrés par un diagramme de Perrin-Jablonski qui représente les divers états énergétiques de la molécule (**Figure 2**).¹³⁵ Les états énergétiques sont caractérisés par leur spin S et leur multiplicité M qui sont liés aux spins des électrons s_i présents sur les orbitales frontières de la molécule.

¹³¹ <https://fr.wikipedia.org/wiki/Fluorescence>

¹³² C. A. Parker, W. T. Rees, *Analyst*, **1962**, 87, 83-111.

¹³³ M. West, A. T. Ellis, P. J. Potts, C. Strelis, C. Vanhoof, P. Wobrauschek, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2015**, DOI : 10.1039/c5ja90033f.

¹³⁴ S. A. Hildebrand, R. Weissleder, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **2010**, 14, 71-79.

¹³⁵ B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*, Wiley, London, **2001**.

$$S = \sum s_i ; M = 2S + 1$$

Ainsi l'état fondamental d'une molécule organique est le plus souvent de spin $S = 0$ et de multiplicité $M = 1$ soit un état singulet (**Figure 43**). Les états excités peuvent être soit dans un état singulet, lorsque l'électron qui migre sur des orbitales plus hautes garde son spin, ou dans un état triplet ($S = 1$, $M = 3$), lorsque le spin électronique change.

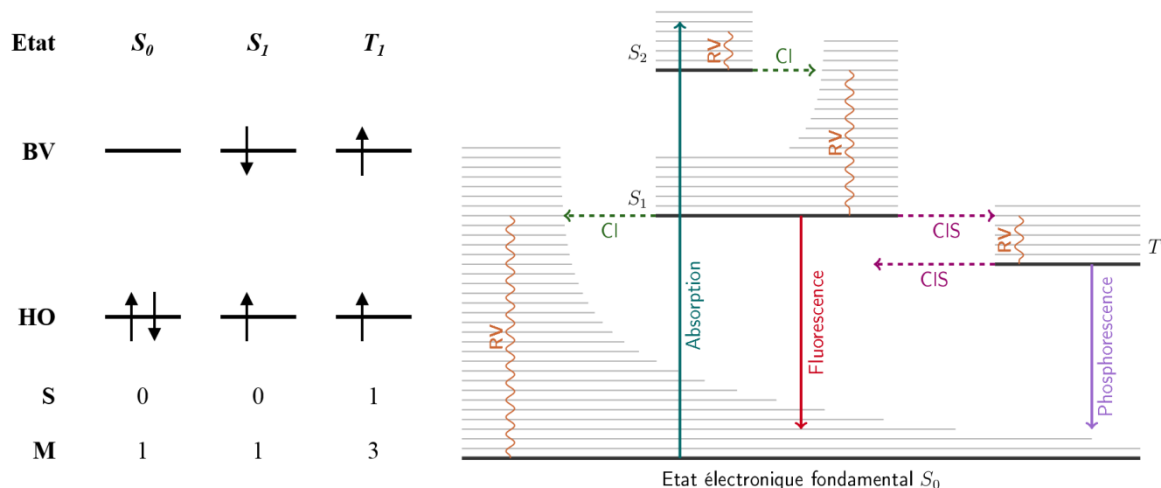


Figure 43 : A gauche, états électroniques et leur illustration. A droite, diagramme de Perrin-Jablonski.¹³⁶ CI : Conversion Interne, CIS : Conversion Inter-Système, RV : Relaxation Vibrationnelle.

Une molécule fluorescente va tout d'abord subir l'attaque d'un photon incident qui va la faire passer de son état fondamental S_0 à un état excité S_1 . C'est le retour à l'état fondamental par un processus radiatif qui entraîne l'émission de lumière. Cette transition $S_1 \rightarrow S_0$ est très rapide.

Pour une molécule phosphorescente, l'attaque du photon incident fait passer la molécule de l'état S_0 à l'état S_1 . Un couplage spin-orbite va permettre à la molécule de passer de l'état S_1 à l'état T_1 , transition interdite sinon. Enfin la transition $T_1 \rightarrow S_0$ entraîne l'émission d'un photon. Le temps de vie de l'état excité est plus long que lors du processus de fluorescence car l'état triplet est plus stable que son homologue singulet. Comme la phosphorescence correspond à une transition interdite, elle est en concurrence avec des phénomènes de relaxation non-radiatifs, comme la vibration. Néanmoins, à basses températures ou à l'état solide, ces phénomènes non radiatifs peuvent être bloqués et la phosphorescence peut être observée.

On caractérise la fluorescence, et par extension la phosphorescence, par deux caractéristiques : le temps de vie de l'état excité τ le rendement quantique de fluorescence Φ et le déplacement de Stokes $\Delta\lambda$.

Le rendement quantique de fluorescence correspond à la proportion de molécules excitées qui retournent à l'état fondamental par émission de lumière. Cela équivaut au rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés.

Le déplacement de Stokes correspond à la différence entre les longueurs d'ondes d'absorption maximale et d'émission maximale.

¹³⁶ <http://gvallver.perso.univ-pau.fr/?p=164>

3. Inhibition de la fluorescence

Des facteurs structuraux, inter ou intramoléculaires, peuvent entraîner une inhibition de la fluorescence. La molécule préférera alors une voie de désexcitation autre que l'émission d'un photon.¹³⁷

a. Mécanismes intramoléculaires

La présence d'atomes lourds, comme les halogènes, aura tendance à faciliter le couplage spin-orbite entre les états excités singulet et triplet. Le couplage spin-orbite est proportionnel à Z^4 , où Z correspond au nombre atomique, donc plus l'atome est lourd plus ce couplage est important. En conséquence, on favorise la population de l'état triplet de l'état excité au détriment de l'état singulet. La fluorescence est alors diminuée et la phosphorescence est favorisée (**Tableau 15**).¹³⁸

Tableau 15 : Comparaison des rendements quantiques de fluorescence et de phosphorescence de naphthalènes en fonction de l'halogène qu'ils portent.

<i>Molécule</i>	$\Phi_F / \%$	$\Phi_P / \%$
Naphtalène	55	5,1
1-Fluoronaphtalène	84	5,6
1-Chloronaphtalène	5,8	30
1-Bromonaphtalène	0,16	27
1-Iodonaphtalène	< 0,05	38

D'autres mécanismes intramoléculaires peuvent défavoriser la fluorescence : les transitions non-radiatives.¹³⁹ Elles sont associées aux vibrations et rotations internes de la molécule et provoquent la relaxation de l'état excité vers l'état fondamental sans émission de photon. Ces phénomènes résultent de la conversion interne qui se produit quand un état vibrationnel d'un état excité peut se coupler avec un état vibrationnel d'un état de spin identique mais de plus basse énergie. Cette transition entraîne un dépeuplement de l'état excité S_1 et donc une diminution de la fluorescence.

b. Mécanismes intermoléculaires

D'autres phénomènes extérieurs à la molécule fluorescente peuvent entraîner une baisse de la luminescence. Ce type de « quenching », est dû à l'interaction avec une molécule tierce.¹⁴⁰ En interagissant avec son environnement, la molécule excitée retourne à son état fondamental par divers mécanismes : par collision, par formation d'une nouvelle espèce ou par transfert d'énergie.

Par collision avec un autre composé, la molécule excitée va transmettre l'énergie qu'elle a accumulée au cours de l'irradiation à un nouveau système. Ce nouveau système pourra, dans le meilleur des cas, à son tour fluorescer, sinon il retourne à son état fondamental par des processus non radiatifs. Le dioxygène peut supprimer la fluorescence des molécules de cette façon.

La formation d'une nouvelle espèce peut se faire de deux façons : soit par réaction chimique, soit par interaction pour former un complexe, excimère ou exciplexe. Une réaction chimique, à l'instar d'une isomérisation de double liaison $C=C$, peut être activée par irradiation lumineuse. Elle entraîne la formation d'une nouvelle espèce chimique dont les propriétés physiques peuvent être différentes de la

¹³⁷ E.J. Bowen, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1947**, *1*, 1-15.

¹³⁸ G. G. Guilbault, *Practical Fluorescence*, Marcel Dekker, New York, **1990**.

¹³⁹ E. Lippert, W. Rettig, V. Bonacic-Koutecky, F. Heisel, J. A. Miehe, *Adv. Chem. Phys.*, **1987**, *68*, 1-173.

¹⁴⁰ B. L. van Duuren, *Chem. Rev.*, **1963**, *4*, 325-354.

molécule de départ, notamment la fluorescence. La formation d'excimère, et par extension d'exciplexe, survient lorsque la molécule excitée interagit avec une autre molécule pour former un complexe qui n'existe qu'à l'état excité.

Dans ces deux cas, la diminution de la population de la molécule à l'état excité entraîne la perte de la fluorescence.

c. Agrégation

De nombreux exemples montrent que la fluorescence est inhibée par l'augmentation de la concentration ainsi que par l'agrégation, ce qui est décrit par ACQ (Aggregation-Caused Quenching ou Quenching Causé par Agrégation).¹⁴¹ Ce phénomène résulte en partie des mécanismes intermoléculaires décrits précédemment. Un grand nombre de composés organiques fluorescents comporte des systèmes conjugués qui établissent des interactions π à hautes concentrations et à l'état solide. Ces interactions sont nuisibles à la fluorescence de la molécule puisqu'elles entraînent une dissipation de l'énergie de l'état excité qui ne peut plus retourner à l'état fondamental par émission de lumière.

L'effet ACQ est d'autant plus dommageable qu'il limite les applications des molécules fluorescentes. Celles-ci fluorescent en solution, mais lorsqu'elles sont à l'état solide elles n'émettent plus de lumière comme dans le cas de la fluorescéine. Cette molécule est soluble dans l'eau et insoluble dans beaucoup de solvants organiques dont l'acétone. En faisant varier la proportion d'acétone dans un mélange acétone-eau, on constate une diminution de la fluorescence jusqu'à l'extinction complète (**Figure 44**).

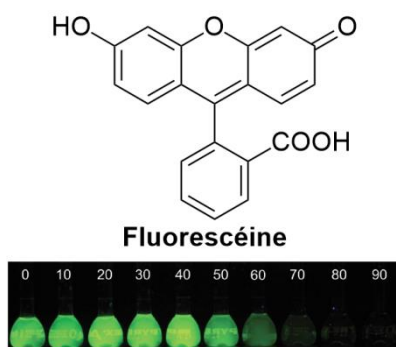


Figure 44 : **Fluorescéine** et évolution de la fluorescence d'une solution de **Fluorescéine** dans un mélange acétone : H₂O en fonction de la fraction en acétone (en vol%, C = 15 $\mu\text{mol.L}^{-1}$).¹⁴²

Les équipements susceptibles de bénéficier des propriétés fluorescentes des matériaux organiques, à l'instar des OLEDs, les utilisent sous forme de films.¹⁴³ Pour contrer l'effet ACQ, il est possible d'introduire dans le matériau des agents qui vont séparer les chromophores et diminuer ainsi les interactions intermoléculaires entre eux.¹⁴⁴ Une autre approche consiste à tirer profit d'un phénomène qui est l'exact opposé de l'effet ACQ, l'effet AIE.

¹⁴¹ G. Chen, W. Li, T. Zhou, Q. Peng, D. Zhai, H. Li, W. Z. Yuan, Y. Zhang, B. Z. Tang, *Adv. Mater.*, **2015**, DOI : 10.1002/adma.201501981

¹⁴² J. Mei, Y. Hong, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Tang, B. Z. Tang, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 5429-5479.

¹⁴³ C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913-915.

¹⁴⁴ S. Hecht, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 74-91.

II. Effet AIE

1. Une nouvelle observation

En 2001, l'équipe de B. Z. Tang rapporte les propriétés optiques particulières de dérivés très encombrés du silole (**Figure 45**).¹⁴⁵ Lorsqu'une solution de **101** dans de l'éthanol est diluée dans des mélanges eau-éthanol, aucune émission lumineuse notable n'est observée pour les milieux riches en éthanol ($\Phi_F = 0,06\%$, pour l'éthanol pur), mais dès que le solvant atteint une part d'eau conséquente ($> 60\%$) le milieu fluoresce pour atteindre un rendement quantique de fluorescence de 21% pour le ratio EtOH : H₂O 1 : 9. A partir de 60% d'eau dans le milieu, les molécules de **101** forment des agrégats qui fluorescent au contraire de la molécule isolée

Ce phénomène d'émission induite par agrégation (AIE, Aggregation-Induced Emission) prend le contre-pied de l'ACQ, et permet d'envisager des composants luminescents à l'état solide sans avoir besoin d'additifs.¹⁴⁶ Depuis cette première découverte un grand nombre de molécules possédant cette caractéristique ont été mises au point, et le mécanisme de ce phénomène a été éclairci.¹⁴⁷

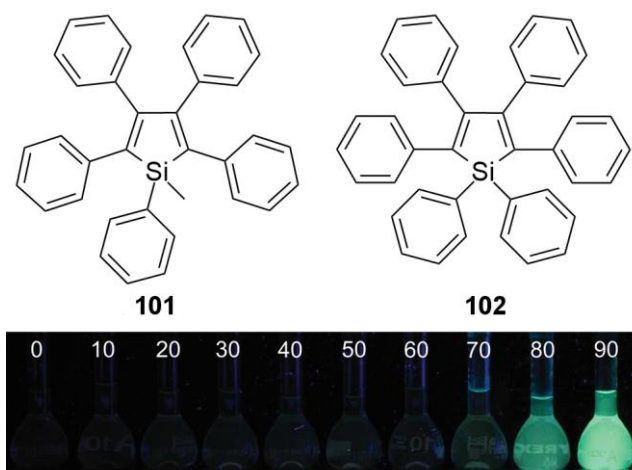


Figure 45 : En haut, exemples de siloles qui possèdent un fort effet AIE. En bas, évolution de la fluorescence d'une solution de **102** dans un mélange THF : H₂O en fonction de la fraction en H₂O (en vol%, $C = 20 \mu\text{mol.L}^{-1}$).

L'effet AIE est en partie lié aux mouvements intramoléculaires et plus particulièrement à leur restriction (RIM, Restriction of Intramolecular Movement). D'autres phénomènes peuvent jouer, comme la formation d'agrégats de type J, néanmoins le mécanisme de type RIM semble prépondérant dans l'apparition de l'effet AIE.¹⁴²

2. Restriction du mouvement intramoléculaire (RIM)

Les rotations intramoléculaires, comme tout autre mouvement, nécessite de l'énergie pour se réaliser. Elles peuvent alors entraîner la désactivation des molécules excitées par des processus non-radiatifs.¹⁴⁸

Ce phénomène a été mis en évidence par l'équipe de B. Z. Tang, lors d'une étude sur les siloles hexasubstitués.¹⁴⁹ Plusieurs expériences ont été menées sur ces composés pour déterminer si l'effet

¹⁴⁵ J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, **2001**, 1740-1741.

¹⁴⁶ C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913.

¹⁴⁷ Y. Hong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 5361-5388.

¹⁴⁸ K. S. Wong, H. Wang, G. Lanzani, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *288*, 59-64.

¹⁴⁹ J. Chen, C. C. W. Law, J. W. Y. Lam, Y. Dong, S. M. F. Lo, I. D. Williams, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 1535-1546.

AIE résultait d'influences extérieures ou si son mécanisme était intramoléculaire. La polarité du solvant dans lequel sont dissous les composés étudiés n'influe pas sur leurs propriétés optiques. On n'observe pas de solvatochromisme, ni même un changement de comportement pour l'émission : les molécules ne fluorescent pas lorsqu'elles sont en solution quel que soit le solvant.

La restriction des mouvements intramoléculaires via l'augmentation de la viscosité du solvant ou l'abaissement de la température entraîne une augmentation de la fluorescence des siloles (**Figure 46**). Ces deux phénomènes restreignent les mouvements des substituants situés sur le noyau aromatique central des molécules. Il ne peut plus y avoir de désexcitation non-radiative, ce qui permet à la fluorescence d'avoir lieu.

La corrélation entre la fluorescence et la rotation intramoléculaire est confirmée par des expériences de RMN dynamique. Ces expériences montrent qu'à basse température lorsqu'il y a fluorescence les signaux RMN attribués aux substituants s'élargissent, signe que les rotations intramoléculaires n'ont plus lieu.

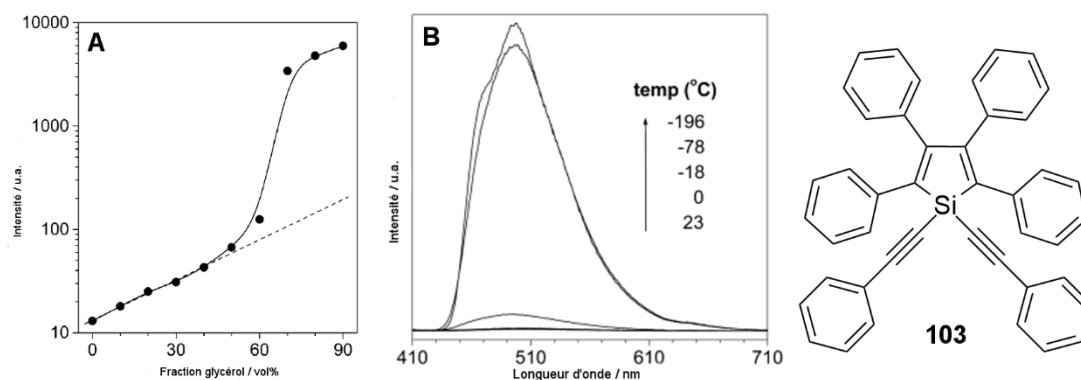


Figure 46 : A. Evolution de l'intensité de fluorescence de **102** en solution dans un mélange MeOH : Glycérol ($C = 10 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 407 \text{ nm}$) en fonction de la fraction en glycérol. B. Spectres d'émission de **103** en solution dans le 1,4-dioxane ($C = 10 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 407 \text{ nm}$) en fonction de la température.

D'autres systèmes moléculaires permettent de mettre en évidence la corrélation entre RIM et AIE : les tétraphényléthènes (TPE). Les quatre phényles peuvent tourner autour des simples liaisons qui les relient à l'éthylène central lorsque la molécule est en solution. Sous forme d'agrégats, ces rotations stoppent à cause de la gêne stérique engendrée par l'empilement des molécules et alors la molécule devient fluorescente. De plus lorsque les phényles sont immobilisés par des ponts éthoxy, comme pour **105** et **106**, la molécule devient fluorescente même en solution (**Figure 47**).¹⁵⁰

Ces ponts éthoxy bloquent la rotation des phényles et permet à la molécule d'émettre de la lumière en se désexcitant. L'immobilisation des phényles du groupement TPE peut aussi entraîner un changement de comportement, de l'AIE à l'ACQ. Le système s'aplanit et le π -stacking l'emporte sur la RIM, ce qui se traduit par une chute de la fluorescence lors de l'agrégation.

¹⁵⁰ J. Shi, N. Chang, C. Li, J. Mei, C. Deng, X. Luo, Z. Liu, Z. Bo, Y. Q. Dong, B. Z. Tang, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 10675-10677.

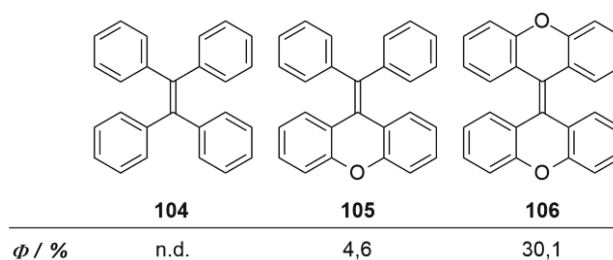


Figure 47 : Exemples de dérivés de tétraphényléthène accompagnés de leur rendement quantique de fluorescence en solution.

La RIM joue un grand rôle dans l'apparition de l'effet AIE et elle rentre en compétition avec les mécanismes qui peuvent inhiber la fluorescence, comme le π -stacking. En effet, la plupart des molécules organiques fluorescentes sont aromatiques, et lorsque la RIM prend le pas sur le π -stacking, on note l'apparition de l'effet AIE.

3. Autres systèmes

Depuis la première description de ce phénomène et de ses mécanismes, d'autres molécules sont apparues et ont été développées dans l'optique de bénéficier de cette propriété.¹⁵¹

Ainsi, des molécules flexibles dont les mouvements peuvent être limités à l'état solide ont été développées. Les dérivés du tétraphényléthène (TPE) possèdent un fort effet AIE. Le TPE peut être fonctionnalisé et combiné avec d'autres systèmes aromatiques. On peut ainsi moduler sa longueur d'onde d'émission (**Figure 48**). En dimérisant **105** on obtient **107** qui émet dans le bleu, puis le remplacement des phényles par des naphthalènes pour former **108** entraîne une émission dans le vert. En combinant le motif TPE avec plusieurs motifs donneurs et accepteurs pour engendrer un transfert de charge, on obtient **109** qui fluoresce dans le rouge. La modulation de la longueur d'onde d'émission se fait par l'extension du système conjugué ainsi que par l'ajout de motifs électro donneurs et/ou accepteurs.

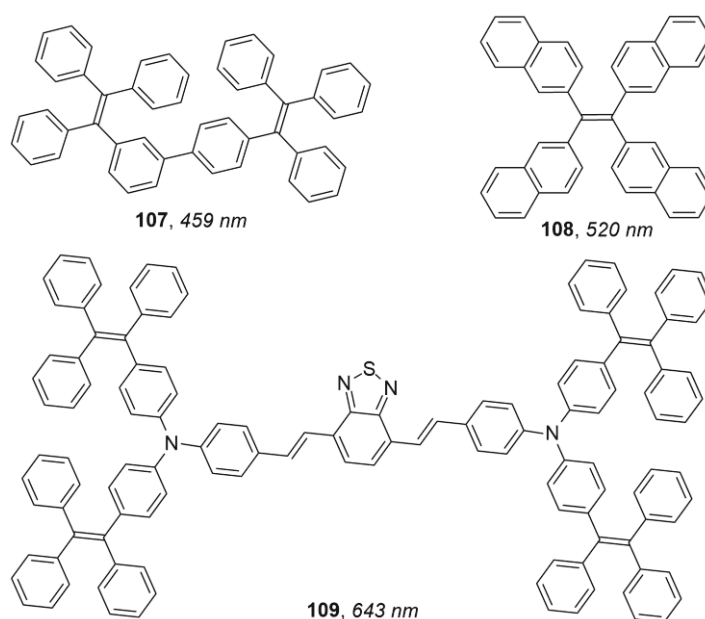


Figure 48 : Exemples de dérivés des TPE avec leur longueur d'onde d'émission.

¹⁵¹ R. Hu, N. L. C. Leung, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 4494-4562.

Les systèmes conjugués linéaires peuvent aussi être de bons candidats pour posséder l'effet AIE. Ces systèmes sont constitués d'une alternance de simples et de doubles liaisons qui peuvent tourner sur elles-mêmes. On peut alors induire le mécanisme de RIM pour favoriser une potentielle fluorescence à l'état solide. Le groupement triphénylamine avec ces liaisons azote-phényle mobiles peut constituer une base pour le développement de tels systèmes.

L'équipe de B.-R. Gao a développé **110** qui est constituée de deux motifs triphénylamine reliés à un phényle central par une double liaison ponctuée d'un cyano et qui présente la propriété de fluorescer davantage sous forme d'agrégat qu'en solution (**Figure 49**).¹⁵² Cette molécule peut être facilement préparée via une condensation de Knoevenagel.¹⁵³ Elle présente une structure de type D-A-D avec la présence d'un transfert de charge entre les blocs donneurs (triphénylamine) et accepteur (cœur central).

Ce transfert de charge entraîne un fort solvatochromisme : la longueur d'onde d'émission de la molécule en solution dépend fortement de la polarité du solvant.¹⁵⁴ On observe un fort déplacement bathochrome de l'émission avec l'augmentation de la polarité du solvant qui s'accompagne d'une diminution de rendement quantique (100 fois plus faible dans le DMF que dans le toluène). Sous forme cristalline le composé émet à une plus haute longueur d'onde (544 nm dans le toluène à environ 600 nm pour le cristal) et le rendement quantique est presque doublé (passant de 18 % à 31 %).

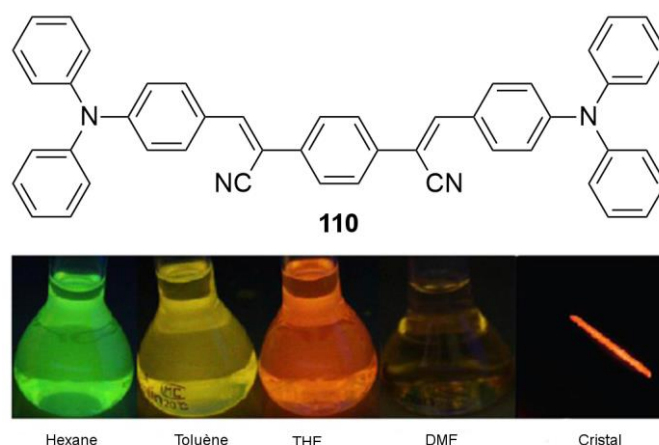


Figure 49 : Molécule **110** en solution dans divers solvants et en cristal sous illumination UV.

Le groupe de S. Y. Park a mis en évidence l'effet AIE chez des molécules linéaires constituées d'un enchainement de benzènes comme **111**. Cette molécule est construite avec deux unités biphényles reliées entre elles par une double liaison ponctuée d'un cyano qui est réalisée par une condensation de Knoevenagel.¹⁵⁵ Les deux isomères possibles de cette molécule possèdent des propriétés différentes (**Figure 50**).

¹⁵² H.-H. Fang, Q.-D. Chen, J. Yang, H. Xia, B.-R. Gao, J. Feng, Y.-G. Ma, H.-B. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 11958-11961.

¹⁵³ S. Marder, J. Perry, **2001**, *US 6267913 B1 20010731*.

¹⁵⁴ Z.-Q. Yan, Z.-Y. Yang, H. Wang, A.-W. Li, L.-P. Wang, H. Yang, B.-R. Gao, *Spectrochimica Acta Part A*, **2011**, *78*, 1640-1645.

¹⁵⁵ B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 14410-14415.

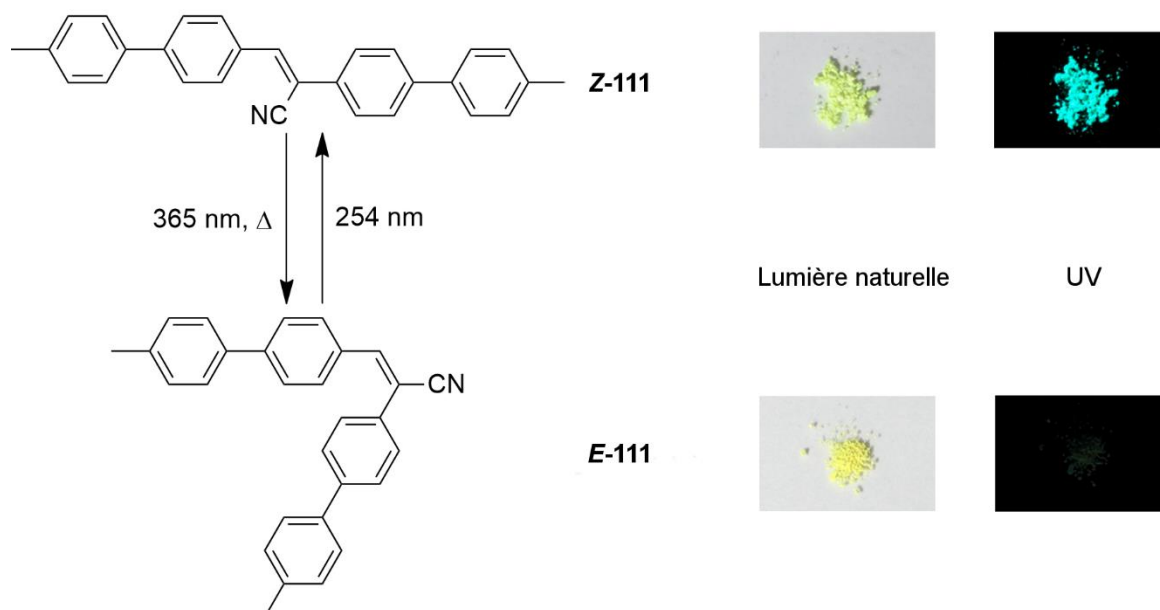


Figure 50 : Isomérisation de *CNMBE*, et photoluminescence de chaque isomère.

En solution dans le THF l'isomère (*Z*) ne fluoresce pas en solution ($\Phi = 0,1\%$) mais dès qu'on augmente la proportion en eau les molécules s'agrègent en nanoparticules qui fluorescent ($\Phi = 69\%$, pour un mélange THF : H₂O 2 : 8). En parallèle, l'isomère (*E*) n'émet ni en solution, ni sous forme d'agrégats.¹⁵⁶ Cette différence de comportement peut s'expliquer par l'organisation des molécules au sein de l'agrégat. L'isomère (*Z*) est plan et bénéficie des interactions π pour s'organiser en agrégats de type J qui combinés à la RIM entraînent l'important effet AIE observé. De l'autre côté, l'isomère (*E*) a une structure coude qui l'empêche de profiter pleinement des interactions π . A cause de cette configuration, les mouvements intermoléculaires ne cessent pas à l'état solide et il n'y a pas d'effet AIE.

Ces différences peuvent être exploitées pour le stockage d'information grâce à l'isomérisation réversible que peut subir la double liaison centrale. Le passage de l'isomère (*E*) à (*Z*) s'effectue par simple illumination à 254 nm, tandis que la réaction inverse nécessite de chauffer en plus d'irradier à 365 nm, et ce même à l'état solide.

Ce type de système a été étendu tout en gardant l'effet AIE.¹⁵⁷ **112** fluoresce très peu en solution, mais émet d'un jaune très vif sous forme d'agrégats. De plus cette molécule, tout comme **111**, change de couleur d'émission en présence de vapeurs de dichlorométhane passant du jaune vif au vert avec une diminution en intensité (**Figure 51**). Les molécules à l'état solide sont rigides et planes, mais lorsque les vapeurs de solvants s'intercalent au sein de l'agrégat, les molécules gagnent de l'espace et les mouvements intramoléculaires sont moins restreints. Il s'en suit une décroissance de la fluorescence. Le phénomène est réversible et ce résultat peut être appliqué aisément à la détection en temps réel de la présence de vapeurs de solvants.

¹⁵⁶ J. W. Chung, S.-J. Yoon, B.-K. An, S. Y. Park, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 11285-11291.

¹⁵⁷ B.-K. An, S.-K. Kwon, S. Y. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, *26*, 1555-1559.

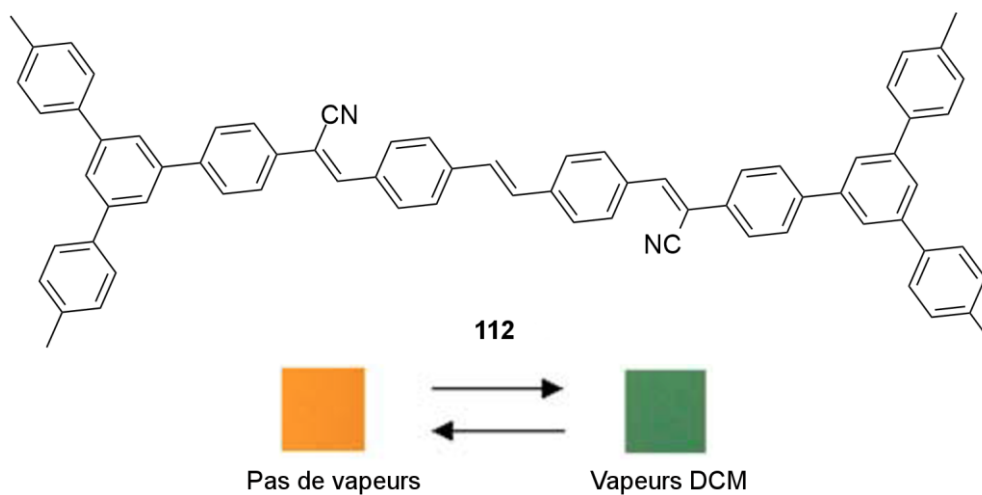


Figure 51 : 112 et sa fluorescence sous formes d'agrégats en présence ou non de vapeurs de DCM.

III. Autour du furane et du benzodifurane

1. Alternative au thiophène pour les semi-conducteurs

Bien que les semi-conducteurs organiques offrent une grande variété de structures moléculaires, il existe un dénominateur commun à la plupart des molécules, polymères ou non : le thiophène. Cet hétérocycle combine à la fois une bonne stabilité et une bonne réactivité, ce qui en fait le chaînon de base de l'un des polymères conjugués les plus utilisés en électronique organique : le poly(3-héxylthiophène), **P3HT**.¹⁵⁸ La réactivité du thiophène permet de construire des architectures moléculaires plus ou moins élaborées, linéaires¹⁵⁹ ou réticulées,¹⁶⁰ et d'envisager diverses applications : de l'émission de lumière¹⁶¹ à des activités thérapeutiques.¹⁶²

L'intégration du furane au sein des semi-conducteurs organiques est relativement récente.¹⁶³ Elle se fait en substitution du thiophène¹⁶⁴ puisque ces deux cycles aromatiques ont des caractéristiques similaires. Le furane est un cycle aromatique riche en électrons qui possède la plus faible énergie de résonance : 88 kJ.mol⁻¹ contre 120 kJ.mol⁻¹ pour le thiophène et 151 kJ.mol⁻¹ pour le benzène (**Schéma 31**). Cette faible énergie de résonance va permettre une meilleure délocalisation des électrons π le long du système conjugué. En effet, pour les deux formes mésomères limites **A1** et **A2** d'un système étendu, le passage à une forme quinoïde est d'autant plus favorisée que le caractère aromatique de l'hétérocycle est faible.¹⁶³

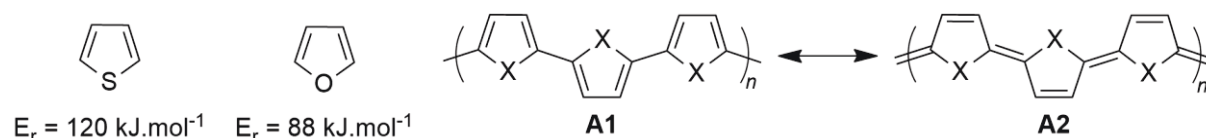


Schéma 31 : Thiophène et furane avec leur énergie de résonance respective. Formes mésomères limites d'un système étendu.

L'incorporation du furane dans les systèmes conjugués a aussi pour effet de rigidifier la structure et de la rendre plane.¹⁶⁵ Il a été montré que l'angle de torsion au sein d'un oligofurane est nul, tandis qu'il est de 22,6 ° pour un oligothiophène.¹⁶⁶ Une autre propriété du furane est l'amélioration de la solubilité des systèmes conjugués dans les solvants usuels.¹⁶⁷ La rigidification des systèmes, ajoutée à une meilleure processabilité permettent aux systèmes conjugués incorporant du furane d'être de bons candidats comme matériaux pour l'électronique organique.

Ces nombreux avantages ont permis l'élaboration de semi-conducteurs organiques incorporant du furane utilisés pour la fabrication d'OFET qui montrent des mobilités de porteurs de charges du même

¹⁵⁸ S. Ludwigs, *P3HT Revisited – from Molecular Scale to Solar Cell Devices*, Springer, Berlin, **2014**.

¹⁵⁹ W. Ni, X. Wan, M. Li, Y. Wang, Y. Chen, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 4936-4950.

¹⁶⁰ M. Scheuble, M. Goll, S. Ludwigs, *Macromol. Rapid Commun.*, **2015**, 36, 115-137.

¹⁶¹ S. C. Rasmussen, S. J. Evenson, C. B. McCausland, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 4528-4543.

¹⁶² D. Gramerc, L. P. Mašič, M. S. Dolenc, *Chem. Res. Toxicol.*, **2014**, 27, 1344-1358.

¹⁶³ O. Gidron, M. Bendikov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 2546-2555.

¹⁶⁴ C. H. Woo, P. M. Beaujuge, T. W. Holcombe, O. P. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 15547-15549.

¹⁶⁵ X.-H. Jin, D. Sheberla, L. J. W. Shimo, M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 2592-2601.

¹⁶⁶ U. H. F. Bunz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5037-5040.

¹⁶⁷ Y. Miyata, M. Terayama, T. Minari, T. Nishinaga, T. Nemoto, S. Isoda, K. Komatsu, *Chem. Asian J.*, **2007**, 2, 1492-1504.

ordre de grandeur que ceux incorporant du thiophène.¹⁶⁸ Concernant le photovoltaïque organique, le furane a été incorporé pour la conception de nouveaux matériaux donneurs.¹⁶⁹

Par extension, le motif benzodifurane gagne de l'importance dans la fabrication de systèmes conjugués linéaires.¹⁷⁰ Constitué de deux furanes condensés sur un benzène, il présente des similarités structurales avec le benzodithiophène dont il est l'analogue. De nombreux exemples sont apparus ces dernières années dans lesquels le benzodifurane tient une place centrale, que ce soient des colorants pour DSSC (**113**)¹⁷¹ des polymères (**114**)¹⁷² pour matériaux donneurs, et même plus récemment, des petites molécules (**40**),¹⁷³ tous montrant de bons rendements de photoconversion (**Figure 52**).

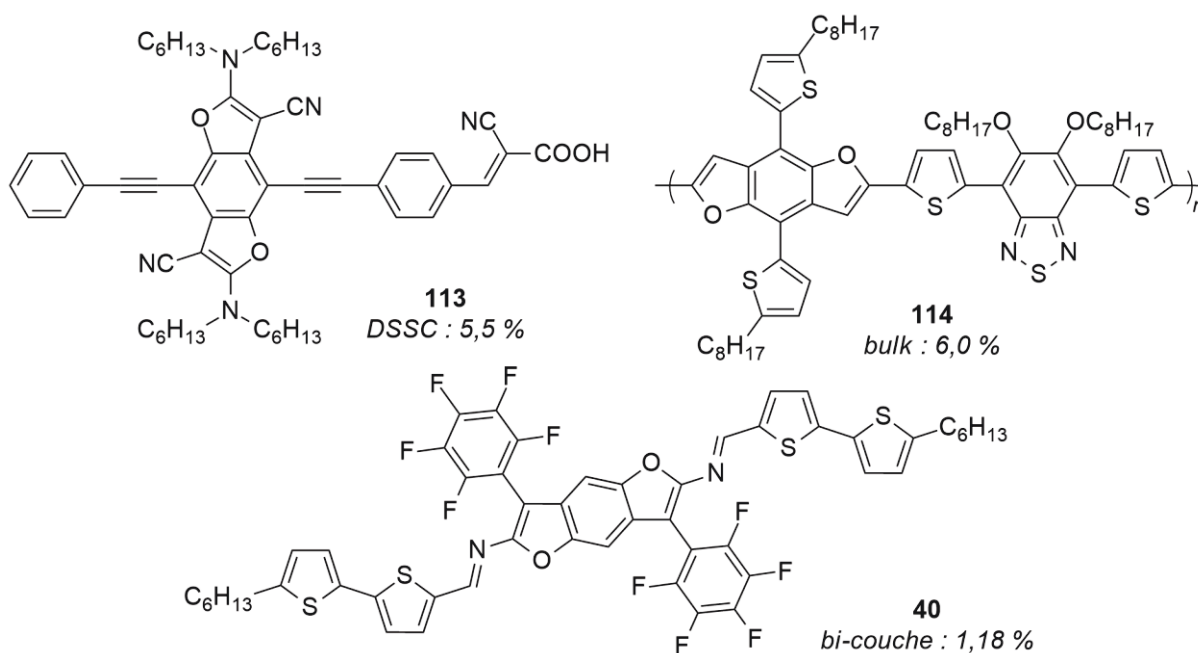


Figure 52 : Exemples de systèmes conjugués incorporant le benzodifurane efficaces en photovoltaïque.

2. Furane et émission

Un apport important du furane dans les systèmes conjugués concerne les matériaux émissifs. Que ce soit accompagnés d'autres unités fluorescentes (**115**)¹⁷⁴ ou pour les oligomères (**116**),¹⁷⁵ les dérivés du furane peuvent proposer des performances d'émissions supérieures aux dérivées du thiophène (**Figure 53**).¹⁷⁶ L'émission de certains composés dérivés du furane perdure aussi à l'état solide.

¹⁶⁸ O. Gidron, A. Dadvand, Y. Sheynin, M. Bendikov, D. F. Perepichka, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1976-1978.

¹⁶⁹ J. C. Bijleveld, B. P. Karste, S. G. J. Mathijssen, M. M. Wienk, D. M. de Leeuw, R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 1600-1606.

¹⁷⁰ P. Huang, J. Du, M. C. Biewer, M. C. Stephan, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 6244-6257.

¹⁷¹ H. Li, C. Yi, S. Moussi, S.-X. Liu, C. Daul, M. Grätzel, S. Decurtins, *RSC Adv.*, **2013**, 3, 19798-19801.

¹⁷² B. Liu, B. Qiu, X. Chen, L. Xiao, Y. Li, Y. He, L. Jiang, Y. Zou, *Polym. Chem.*, **2014**, 5, 5002-5008.

¹⁷³ C. Moussallem, O. Ségut, F. Gohier, M. Allain, P. Frère, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, 2, 1043-1048.

¹⁷⁴ B. Tsuie, J. L. Reddinger, G. A. Sotzing, J. Soloducho, A. R. Katritzky, J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2189-2200.

¹⁷⁵ O. Gidron, A. Dadvand, E. W.-H. Sun, I. Chung, L. J. W. Shimon, M. Bendikov, D. F. Perepichka, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, 1, 4358-4367.

¹⁷⁶ O. Gidron, N. Varsano, L. J. W. Shimon, G. Leituss, M. Bendikov, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 6256-6258.

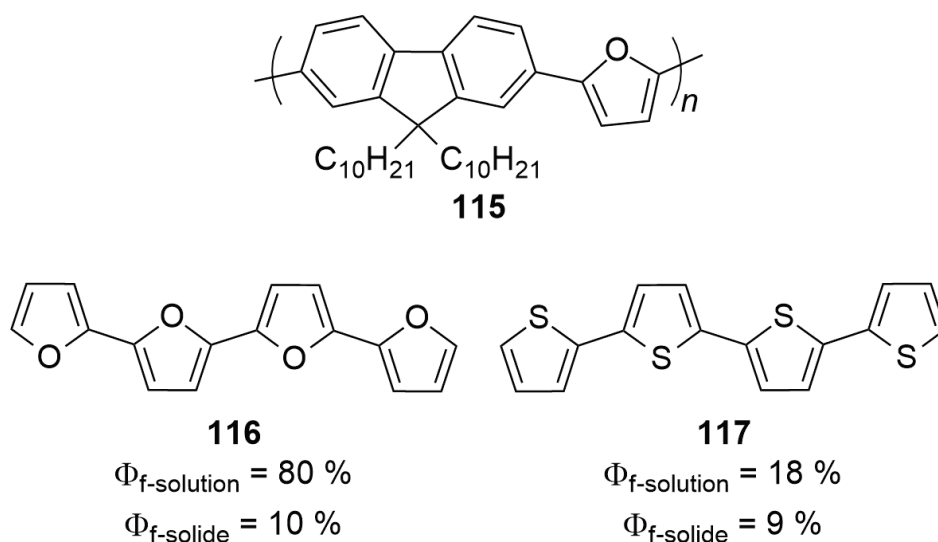


Figure 53 : Dérivés du furane fluorescents et comparaison de la fluorescence du tétramère de furane **116** avec son homologue dérivé du thiophène **117**.¹⁷⁵

Les systèmes intégrant le benzodifurane montrent eux aussi de belles propriétés d'émission. De plus la fluorescence perdure à l'état solide dans certains cas.¹⁷⁷ Ces performances ont permis le développement de nouveaux matériaux émissifs pour les OLEDs (**Figure 54**).¹⁷⁸

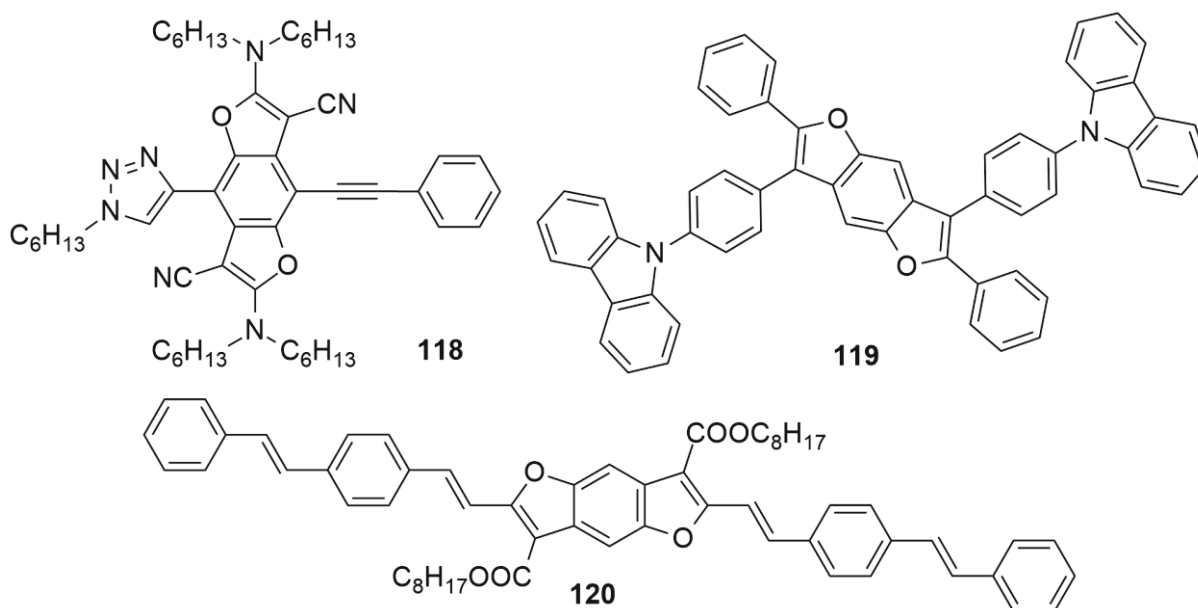


Figure 54 : Exemples de molécules intégrant du benzodifurane avec des propriétés émissives : **118**,¹⁷⁹ **119**¹⁷⁸ et **120**.¹⁸⁰

3. Vers une production verte

L'atout majeur du furane par rapport au thiophène consiste en son mode de production. En effet, contrairement au thiophène, le furane est produit à partir d'une ressource renouvelable : la biomasse.¹⁸¹

¹⁷⁷ M. J. Bosiak, J. A. Jakubowska, K. B. Aleksandrak, S. Kamiński, A. Kaczmarek-Kędziera, M. Ziegler-Borowska, D. Kędziera, J. Adams, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, *53*, 3923-3926.

¹⁷⁸ C. Mitsui, H. Tsuji, Y. Sato, E. Nakamura, *Chem. Asian J.*, **2012**, *7*, 1443-1450.

¹⁷⁹ H. Li, J. Ding, S. Chen, C. Beyer, S.-X. Liu, H.-A. Wagenknecht, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 6459-6466.

¹⁸⁰ M. J. Bosiak, M. Rakowiecki, K. J. Orłowska, D. Kędziera, J. Adams, *Dyes and Pigments*, **2013**, *99*, 803-811.

¹⁸¹ A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Alfonso, *Green Chem.*, **2011**, *13*, 754-793.

La déshydratation des sucres permet d'avoir accès à des furanes substitués, par exemple le furfural ou le 5-hydroxyméthylfurfural, **HMF**, qui sont produits à partir de pentoses et d'hexoses respectivement (**Schéma 32**). Ces produits peuvent être ensuite modifiés facilement pour obtenir des carburants¹⁸² ou des polymères.¹⁸³ Des études ont aussi montré que les dérivés du furane sont biodégradables,¹⁸⁴ ce qui en fait une brique moléculaire de choix pour la production de nouveaux matériaux innovants.

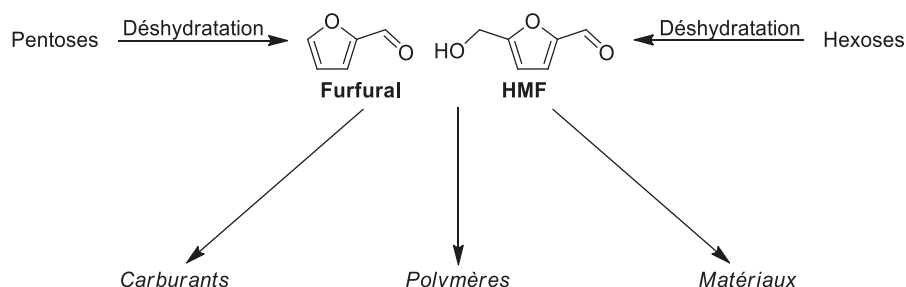
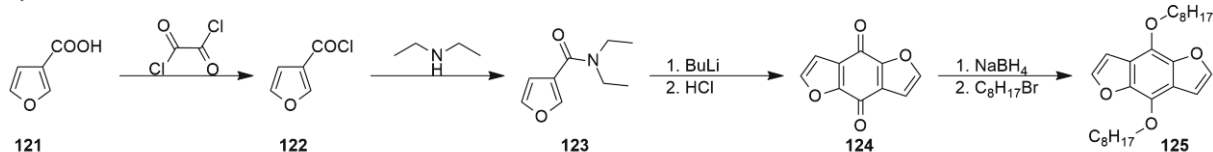


Schéma 32 : Production de furfural et **HMF**, et possibles applications.

Contrairement à celle du furane, la synthèse de benzodifurane ne peut encore être qualifiée de verte. Sa synthèse se base sur celle du benzodithiophène, en quatre étapes (**Schéma 33**).¹⁸⁵ Le benzodifurane **125** obtenu doit encore être fonctionnalisé. Néanmoins, des exemples récents montrent qu'il est possible d'optimiser la synthèse du benzodifurane. L'équipe de W. Tang a élaboré un protocole de synthèse qui permet d'obtenir **129** en trois étapes.¹⁸⁶ Ce composé peut ensuite être fonctionnalisé facilement par couplage organométallique.

Synthèse traditionnelle



Synthèse de W. Tang

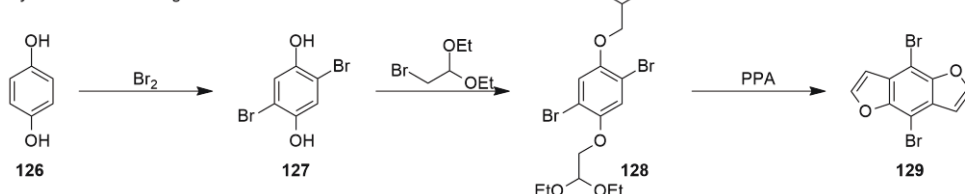


Schéma 33 : Différentes synthèses du benzodifurane.

L'équipe de P. Frère propose d'obtenir un benzodifurane tétrasubstitué en une seule étape (**Schéma 34**).¹⁸⁷ Cette réaction réunit la benzoquinone avec un dérivé d'acétonitrile qui réagissent en présence d'ammoniac dans l'éthanol. Cette réaction se décompose en une double addition de Michael suivie d'une double cyclisation. Le benzodifurane obtenu peut être engagé dans des réactions de condensation grâce aux amines.

¹⁸² J. B. Binder, R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 1979-1985.

¹⁸³ A. Gondini, *Green Chem.*, **2011**, *13*, 1061-1083.

¹⁸⁴ (a) M. Okada, K. Tachikawa, K. Aoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, *74*, 3342-3350, (b) F. Koopman, N. Wierckx, J. H. de Winde, H. J. Ruijsenaars, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, *107*, 4919-4924.

¹⁸⁵ L. Huo, Y. Huang, B. Fan, X. Guo, Y. Jing, M. Zhang, Y. Li, J. Hou, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3318-3320.

¹⁸⁶ L. Bian, J. Hai, E. Zhu, J. Yu, Y. Liu, J. Zhou, G. Ge, W. Tang, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 1920-1924.

¹⁸⁷ (a) C. Moussallem, F. Gohier, C. Mallet, M. Allain, P. Frère, *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 8617-8621, (b) C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 5116-5119.

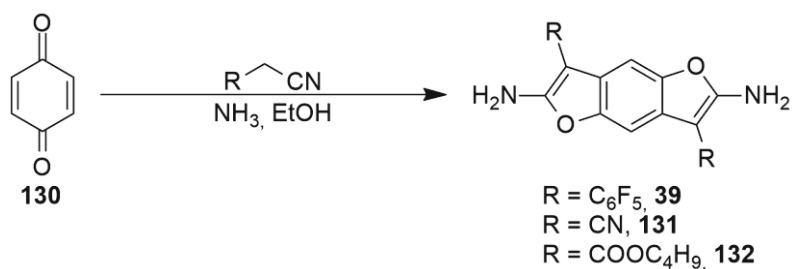
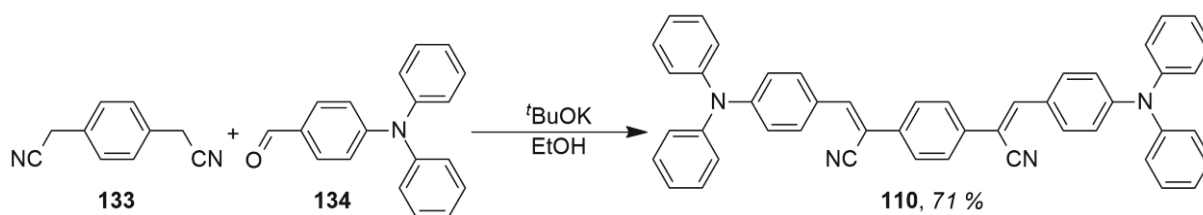


Schéma 34 : Synthèse de benzodifurane développée par l'équipe de P. Frère.

4. Approche envisagée

Les systèmes décrits précédemment rentrent dans la catégorie des systèmes conjugués linéaires et présentent beaucoup de similarités avec les molécules utilisées en tant que semi-conducteurs. Leurs structures sont similaires : enchainement de cycles aromatiques reliés par des liaisons simples.

On observe aussi des problèmes similaires notamment pour les synthèses qui ne sont pas optimisées pour tenir compte des enjeux environnementaux, à l'exception de **110** qui est synthétisé à partir de deux réactifs commerciaux en une étape et qui ne rejette que de l'eau comme sous-produit (Schéma 35). L'objectif des travaux suivants consiste à produire de nouvelles molécules pouvant présenter l'effet AIE, tout en respectant les principes de la chimie verte.

Schéma 35 : Synthèse de **110** par condensation de Knoevenagel.

La combinaison de méthodologies vertes avec l'utilisation de réactifs provenant de la biomasse va nous permettre de créer de nouveaux matériaux similaires à ceux qui possèdent un effet AIE.

Comme lors de la synthèse des semi-conducteurs utilisés comme matériau donneur dans des cellules solaires, on souhaite que la dernière étape de la synthèse de la molécule soit une condensation de Knoevenagel. Cette réaction a pour avantage de ne rejeter que de l'eau comme sous-produit et peut se faire dans l'éthanol, un solvant qualifié de « vert ».

Le motif furane prend de plus en plus d'importance dans la construction de systèmes conjugués linéaires utilisés comme matériau semi-conducteurs. Il permet de remplacer efficacement le thiophène : les propriétés du matériau sont conservées.¹⁸⁸ De plus, ce motif peut être produit à partir de la biomasse. Dans notre cas, on s'intéresse au 2,5-diformylfurane (**DFF**) qui nous permettra ensuite de construire des molécules symétriques.

Le **DFF** peut être combiné aisément pour produire des systèmes conjugués linéaires. La grande réactivité des aldéhydes permet d'envisager de nombreuses fonctionnalisations. Cette molécule est au centre des recherches menées par l'équipe de P. Frère. Par des réactions de Wittig, des oligofurylène-

¹⁸⁸ (a) R. Li, X. Lv, D. Shi, D. Zhou, Y. Cheng, G. Zhang, P. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 7469-7479, (b) C. H. Woo, P. M. Beaujuge, T. W. Holcombe, O. P. Lee, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15547-15549.

vinylènes **135**¹⁸⁹ ou des analogues étendus du tétrathiafulvalène **136**¹⁹⁰ ont été obtenus (**Figure 55**). Ces derniers ont permis d'obtenir des OFETs présentant des mobilités de type p de l'ordre de $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par imination, des perfluoroanilines peuvent aussi être fixées, avec **137** comme résultat.¹⁹¹ Ces précédents travaux montrent qu'il est ainsi possible de combiner une approche verte avec le développement de matériaux semi-conducteurs.

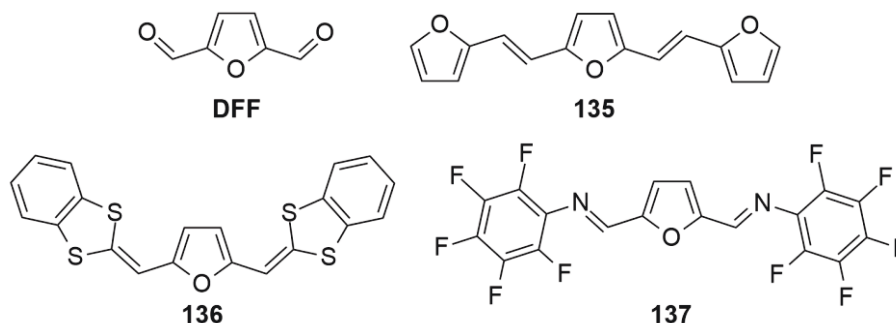


Figure 55 : Exemples de molécules issues du DFF.

Le bémol de cette approche concerne la réaction de Wittig ou Wittig-Horner finale pour obtenir des composés comme **135** et **136**. En effet si cette réaction permet la création efficace d'une double-liaison C=C à partir d'un aldéhyde, elle forme des sous-produits dérivés de la triphénylamine difficiles à éliminer. On souhaite remplacer cette réaction par une condensation de Knoevenagel qui permet d'obtenir un résultat similaire (avec ajout d'un groupement cyano sur la double-liaison) tout en améliorant l'économie d'atomes et la gestion des sous-produits.

Concernant les benzodifuranes, une nouvelle approche est envisagée pour obtenir de nouveaux semi-conducteurs organiques dont la synthèse respecte les principes de la Chimie Verte. Une méthodologie faisant la part belle à l'activation par microondes a été utilisée pour obtenir le synthon **138**, qui sera combiné par condensation de Knoevenagel pour obtenir les molécules finales (**Figure 56**). Celles-ci seront caractérisées pour déterminer leur potentiel en tant que semi-conducteurs organiques.

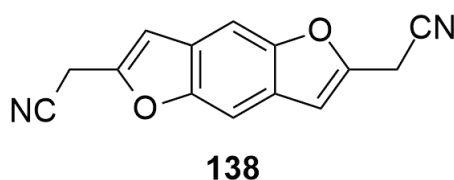


Figure 56 : Cœur benzodifurane **138**.

¹⁸⁹ Thèse de Charlotte Mallet, *Université d'Angers*, 2010.

¹⁹⁰ O. Alévêque, P. Frère, P. Leriche, T. Brton, A. Cravino, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3648-3651.

¹⁹¹ C. Mallet, M. Allain, P. Leriche, P. Frère, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 5833-5840.

IV. Dérivés du distyrylfurane émissifs à l'état solide

1. Position du problème

Les dérivés du distyrylfurane (**Figure 57**) sont bien connus en tant que composés fluorescents en solution. Les rendements de fluorescence en solution peuvent atteindre 80 % en fonction du solvant et des substituants portés par les deux groupements phényles externes.¹⁹² Le 2,5-distyrylfurane non substitué est décrit avoir une légère fluorescence à l'état solide mais sans indication de rendement quantique de référence.¹⁹³

Durant sa thèse, Chady Moussallem a synthétisé les dérivés perfluorés du distyrylfurane **CM-1** et **CM-2** à partir du 2,5-dicarbaldéhyde furane (**DF**).¹⁹⁴ Le composé **CM-1** a été obtenu par réaction de Wittig et **CM-2** par réaction de Knoevenagel. Seul l'isomère E-E de **CM-1** a été isolé et ce dernier ne montrait aucune évolution dans des solvants chlorés comme CDCl_3 . Pour **CM-2**, l'isomère dissymétrique Z-E a été isolé par recristallisation même si un autre isomère a été détecté par RMN. Les structures RX de monocristaux de **CM-1** et **CM-2** ont permis de confirmer la configuration des deux composés.

L'analyse des propriétés d'émission a mis en évidence la grande différence de comportement des deux composés. **CM-1** possède une fluorescence importante en solution dans le THF avec un rendement quantique d'émission de 24 % tandis que **CM-2** a une fluorescence quasi-nulle en solution. A l'inverse à l'état solide **CM-1** ne fluoresce pas tandis que **CM-2** a une émission importante allant jusqu'à 50 % de rendement quantique. L'apparition d'un effet AIE pour **CM-2** est expliquée par une distorsion importante de la molécule en solution provoquée par la présence des groupements cyano tandis qu'à l'état solide de nombreuses interactions de type liaisons hydrogène rigidifient la molécule. A contrario, **CM-1** est relativement rigide en solution favorisant la désexcitation par émission lumineuse mais à l'état solide un π -stacking important supprime toute fluorescence.

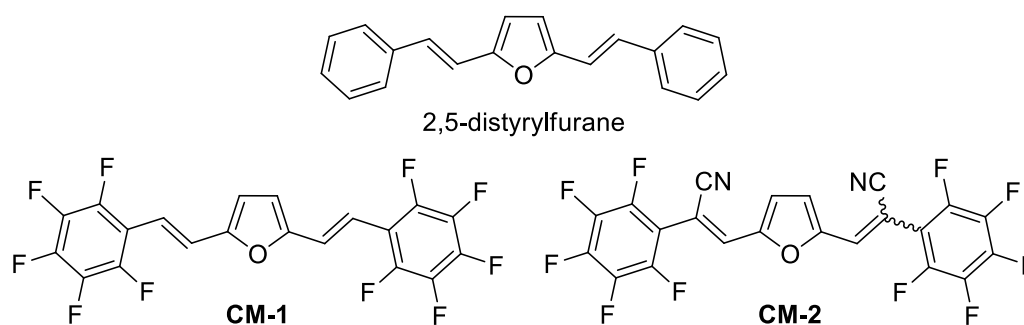


Figure 57 : Dérivés du 2,5-distyrylfurane.

Toujours dans le but d'exploiter le **DF** comme matière première renouvelable, nous avons généralisé cette approche en développant toute une série d'analogues à **CM-2** en remplaçant les motifs perfluorophényles par divers aromatiques en série phényle (**F-1**, **F-2** et **F-3**) et thiophène (**F-4** et **F-5**) (**Figure 58**). Un système dissymétrique hybride entre **CM-1** et **CM-2** a également été synthétisé (**F-6**), puis un système associant furane et benzofurane a été produit (**F-7**).

¹⁹² (a) I. Baraldi, E. Benassi, S. Ciorba, M. Šindler-Kulyk, I. Škorić, A. Spalletti, *Chem. Phys.*, **2008**, 353, 163-169, (b) B. Carlotti, A. Spalletti, M. Šindler-Kulyk, F. Elisei, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 4519-4528, (c) B. Carlotti, F. Elisei, A. Spalletti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 20787-20793, (d) B. Carlotti, I. Kikaš, I. Škorić, A. Spalletti, F. Elisei, *ChemPhysChem*, **2013**, 14, 970-981.

¹⁹³ J. Luo, L.-Y. Li, Y. Song, J. Pei, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 10515-10519.

¹⁹⁴ Thèse de Chady Moussallem, *Université d'Angers*, **2013**.

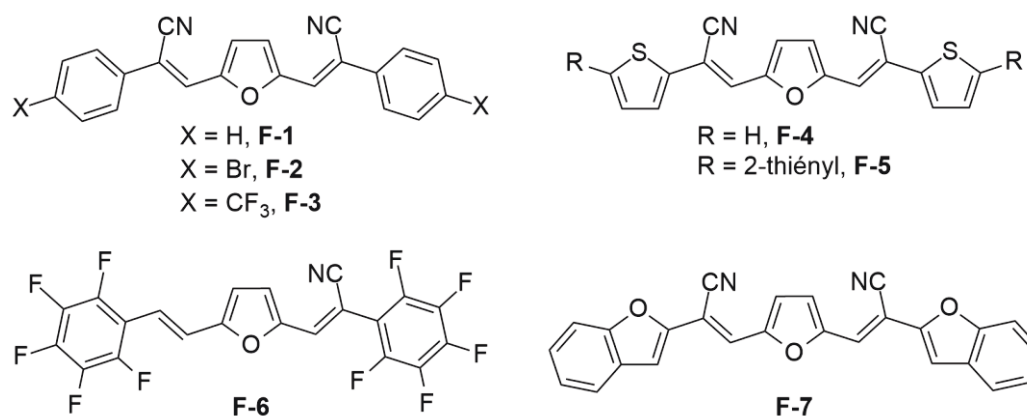


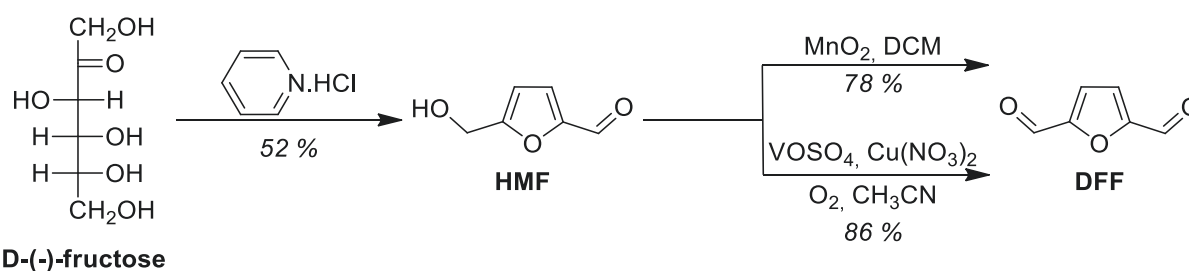
Figure 58 : Structures développées analogues à CM-2.

Une étude systématique des propriétés électroniques en relation avec les structures moléculaires a ainsi pu être réalisée.

2. Synthèses

a. Production de DFF

Le **DFF** peut être produit rapidement en deux étapes à partir du D-(-)-fructose (**Schéma 36**). Le sucre subit en premier lieu une déshydratation en présence de chlorure de pyridinium pour obtenir du **HMF**.¹⁹⁵ Cette réaction s'effectue sans solvant car à la température de réaction (110-120 °C) le chlorure de pyridinium fond pour devenir un liquide ionique et servir de solvant en même temps que de réactif. L'inconvénient de cette méthode est qu'il faut bien contrôler la température et le temps de réaction sinon la formation du **HMF** est accompagnée d'une dégradation importante du sucre. Ainsi à haute température (> 120 °C) le fructose caramélise, ce qui en plus rend l'extraction compliquée (la phase aqueuse à la même couleur que la phase organique), donnant une diminution importante du rendement à environ 30 % comparé au 52 % obtenu classiquement en contrôlant la température en dessous des 120 °C.

Schéma 36 : Synthèse du **DFF**.

Ensuite le **HMF** est oxydé soit avec de la poudre d'oxyde de manganèse IV activé, soit en présence de sulfate d'oxyde de vanadium IV pour obtenir du **DFF** avec de bons rendements (78 % et 86 % respectivement). La première méthode d'oxydation nécessite de se placer en large excès d'oxyde de manganèse IV (jusqu'à huit équivalents). Si cet excès et les sels de manganèse formés ($\text{MnO}(\text{OH})$) sont ensuite éliminés facilement par filtration, la quantité importante de déchets produits rend cette réaction très éloignée des principes de la chimie verte. La seconde méthode est plus respectueuse des

¹⁹⁵ C. Fayet, J. Gelas, *Carbohydrate Res.*, **1983**, 122, 59-68.

principes de la chimie verte. Le sulfate d'oxyde de vanadium IV et le nitrate de cuivre II sont des catalyseurs utilisés à environ 10 et 30 % molaire respectivement et l'oxydant est du dioxygène. Le traitement de la réaction consiste en une filtration pour éliminer les catalyseurs puis une extraction pour purifier le produit.

b. Série phényle

Les réactions ont été effectuées simplement par réaction dans l'éthanol en présence de tertio-butylate de sodium en quantité catalytique (**Schéma 37**).¹⁹⁶ Le **DFF** est mélangé avec le 2-arylacétonitrile dans l'éthanol et une quantité catalytique de ^tBuOK est ajoutée. Dans le cas de **F-1** à **F-3** il se forme un précipité en quelques minutes à température ambiante. On laisse la réaction tourner pendant une heure pour maximiser le rendement et le produit est purifié par simple filtration.

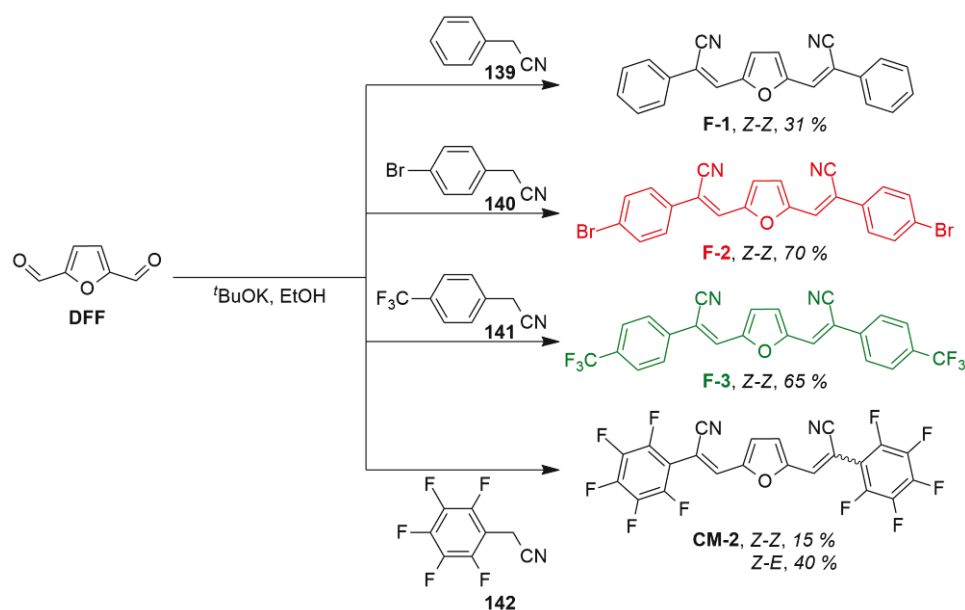


Schéma 37 : Synthèse des composés **F-1** à **F-3** et **CM-2**.

Le même mode opératoire avec le dérivé perfluorophényle **142** conduit à une solution vert-menthe qui ne donne aucun précipité même après 24 h de réaction. Après évaporation du solvant, le résidu vert pâteux devient jaune-orangé s'il est traité avec une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. Après extraction avec de l'acétate d'éthyle puis une chromatographie sur gel de silice, deux isomères de **CM-2** ont été isolés.

Les spectres RMN ¹H et ¹³C montrent qu'un isomère est symétrique, attribué à la configuration *Z-Z*, tandis que l'autre dissymétrique correspond à la configuration *Z-E* (**Figure 59**). Pour l'isomère *Z-Z*, le spectre RMN ¹H a deux singulets à 7,55 ppm pour l'hydrogène éthylénique et à 7,30 ppm pour le furane. Pour le spectre ¹³C, cinq carbones bien différenciés sont visibles, les carbones portant les atomes de fluor ne sont pas visibles. Pour l'isomère *Z-E*, le spectre RMN ¹H présente deux singulets à 7,38 ppm et 6,93 ppm pour les protons éthyléniques et deux doublets à 7,28 ppm et 6,87 ppm pour les protons du furane avec une constante de couplage de 3,5 Hz. Le spectre RMN ¹³C montre 10 pics bien

¹⁹⁶ H. A. Ho, H. Brisset, E. H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 990-994.

différenciés. L'isomère *Z-Z* est obtenu avec un rendement de 15 % et l'isomère *Z-E* avec un rendement de 40 %.¹⁹⁷

Lors de travaux précédents réalisés par Chady Moussalem, seul l'isomère *Z-E* de **CM-2** avait pu être isolé. Cela provient du mode opératoire utilisé qui procédait à la condensation dans l'éthanol en présence d'un excès d'une solution d'ammoniaque pendant plusieurs jours.

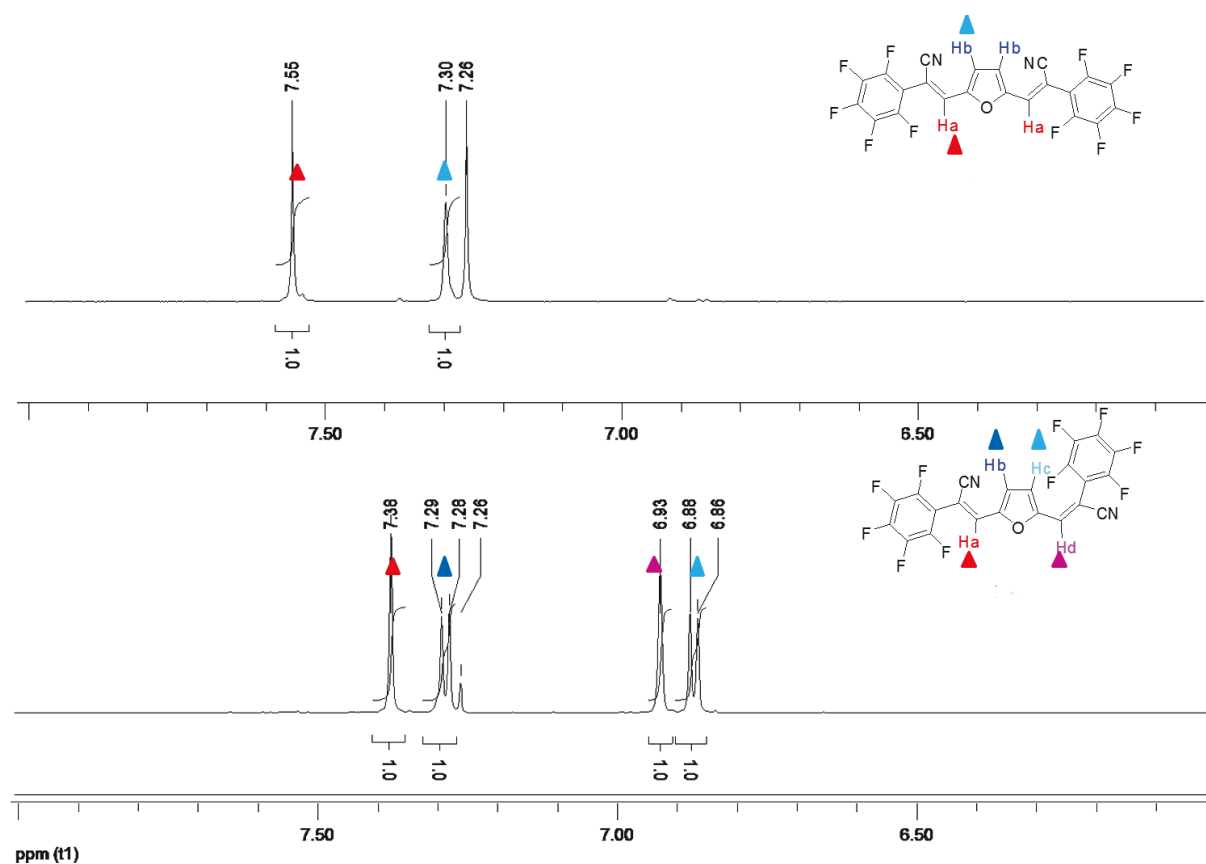


Figure 59 : Spectres RMN ¹H des deux isomères *Z-Z* (en haut) et *Z-E* (en bas) de **CM-2**.

c. Composé dissymétrique

Lors des essais de synthèse de **CM-2** par d'autres méthodes (modification de la base et du solvant), le produit de mono-condensation a pu être préparé (**Schéma 38**). Ainsi en présence de triéthylamine en excès comme base dans du chloroforme à reflux, **143** a été isolé avec un rendement de 62 %. Il a été ensuite engagé dans une réaction de Wittig avec le sel de phosphonium **144** pour obtenir **F-6** avec un rendement de 86 %.

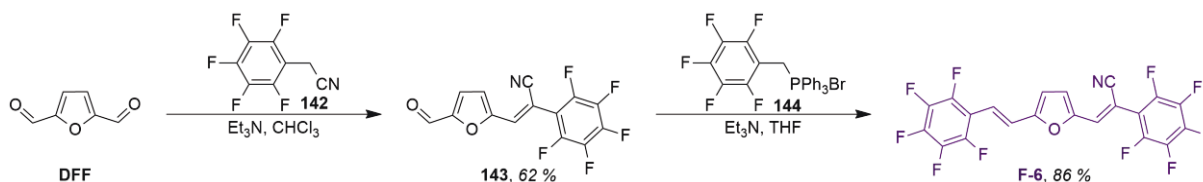


Schéma 38 : Synthèse de **F-6**.

¹⁹⁷ C. Mallet, C. Moussalem, A. Faurie, M. Allain, F. Gohier, W. G. Skene, P. Frère, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 7944-7953.

Le spectre RMN ^1H de **F-6** (Figure 60) montre la présence majoritaire d'un isomère. Pour le bras éthylénique la configuration E est attribuée par le couplage de 16,5 Hz entre les protons éthyléniques. Pour l'autre bras la configuration Z a été attribuée sur la base des déplacements chimiques du proton éthylénique à 7,16 ppm et du furane à 7,19 ppm. La structure cristalline de **F-6** a confirmé cette observation.

Ce nouveau produit nous servira à mesurer l'importance des groupements cyano en faisant le lien entre **CM-1** qui n'en possède aucun, et **CM-2** qui en possède deux.

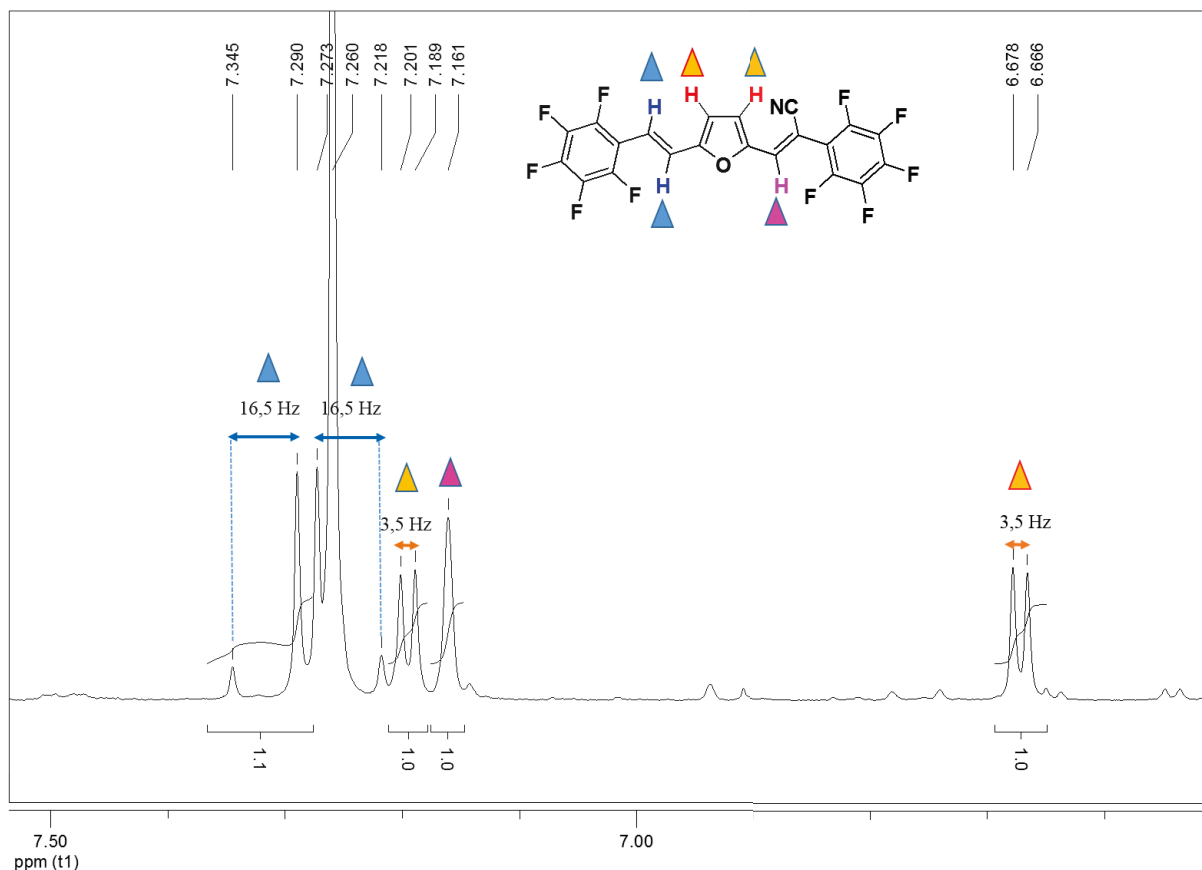
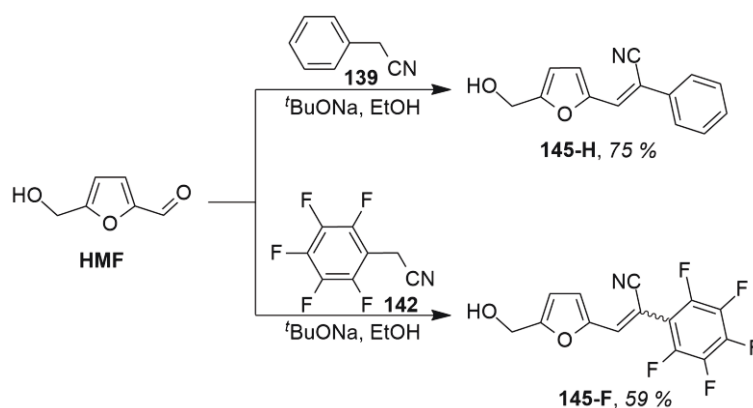


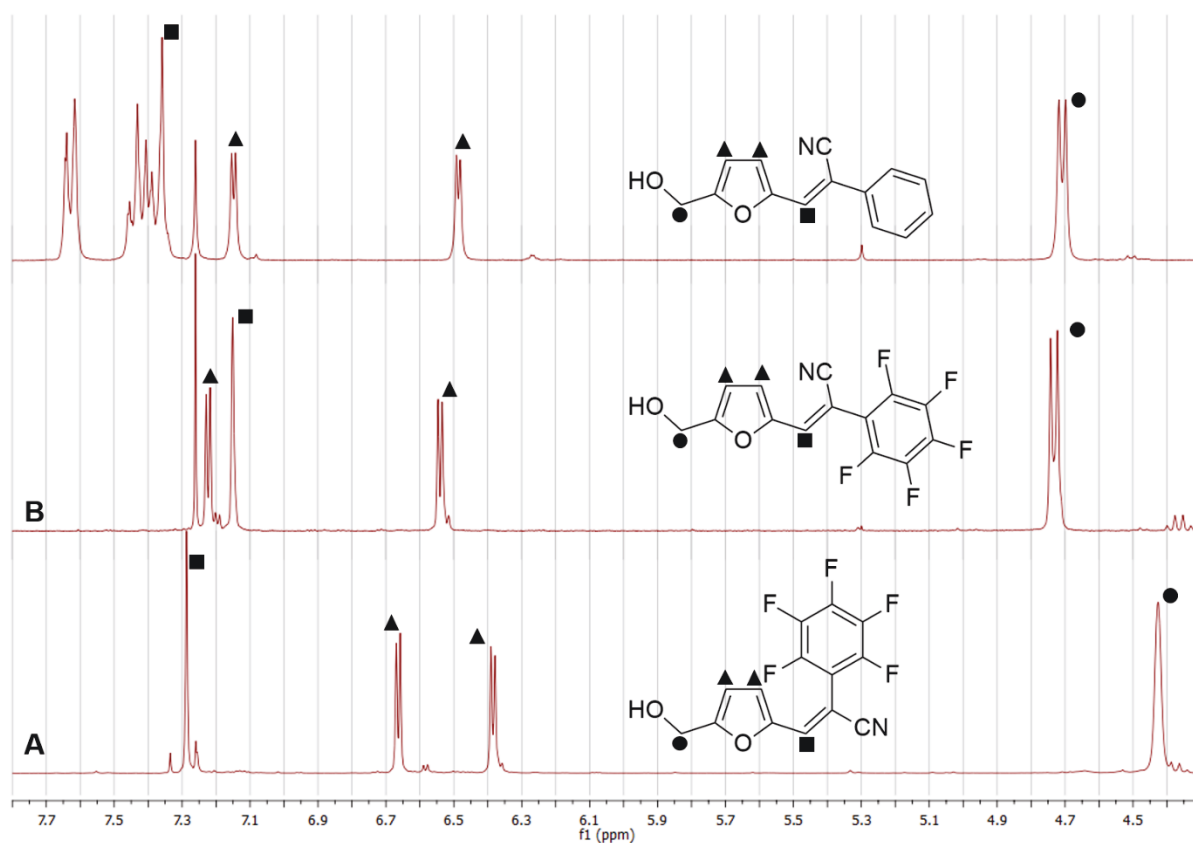
Figure 60 : Spectre RMN ^1H de **F-6** dans CDCl_3 .

Une autre voie de synthèse à partir du **HMF** a été explorée dans le but d'obtenir des composés dissymétriques. Après une première condensation de Knoevenagel sur le **HMF**, une oxydation de la fonction alcool est effectuée pour générer la deuxième fonction aldéhyde.

Les réactions de Knoevenagel sur le **HMF** ont été réalisées en série phényle et perfluorophényle (Schéma 39). Comme précédemment en série phényle, il se forme assez rapidement un précipité et un seul isomère de **145-H** est obtenu. Avec le perfluorophényle, les deux isomères (*Z*) et (*E*) de **145-F** ont été récupérés par chromatographie. On peut expliquer cette différence par la stabilité accrue du carbanion en présence d'un cycle aromatique perfluoré. Cette observation rejoint celle faite lors de la synthèse directe des distyrylfuranes : en présence du groupement perfluoré, plusieurs isomères sont observés en fin de réaction, alors que dans le cas du phényle nu, un seul est isolé.

Schéma 39 : Condensations de Knoevenagel à partir de **HMF**.

Les deux isomères de **145-F** ont des spectres RMN distincts (**Figure 61**), néanmoins l'attribution exacte est ardue du fait de la structure de la molécule qui limite les couplages entre protons. On peut supposer que le spectre A correspond à l'isomère (*E*) et le spectre B à l'isomère (*Z*). Cette supposition est appuyée d'une part par le fait que le spectre A correspond au produit minoritaire, et d'autre part, par le déplacement chimique des protons situés sur le furane (\blacktriangle) par analogie avec le spectre RMN de l'isomère *Z-E* de **CM-2**. Le fait d'avoir la double-liaison dans la configuration (*E*) entraîne une grande gêne stérique entre le furane et le phényle perfluoré, il s'agit du produit thermodynamiquement défavorisé. Or les conditions de la réaction (24 heures à température ambiante) favorisent le produit le plus stable. A cause de la configuration (*E*), les protons \blacktriangle vont se retrouver dans le cône de blindage du phényle perfluoré ce qui engendre une diminution de leurs déplacements chimiques passant de 7,22 ppm et 6,54 ppm pour le spectre B à 6,67 ppm et 6,39 ppm pour le spectre A.

Figure 61 : Spectres RMN de **145-H** et des deux isomères isolés de **145-F**.

On peut aussi considérer le signal du proton situé sur la double liaison (■). Dans la configuration (*E*), ce proton se retrouve du même côté de la liaison que le groupement cyano, ceci a pour effet d'augmenter le déplacement chimique de 7,15 ppm dans le spectre B à 7,29 ppm dans le spectre A.

Malheureusement, l'étape suivante d'oxydation de l'alcool en aldéhyde n'a pas fonctionné en dépit des différents essais d'oxydants utilisés. Les conditions utilisées pour oxyder le **HMF** en **DFP**, oxyde de manganèse II activé ou dioxygène en présence de catalyseurs, n'aboutissent à aucun produit voulu même après 24 heures de réaction. Des essais ont été effectués par une oxydation de Swern ou avec des dérivés correspondant à de l'iode hypervalent. Dans les deux cas une dégradation totale des composés est observée.

d. Série thiophène

En reprenant le protocole utilisé pour produire **F-1** à **F-3**, les composés **F-4** et **F-5** sont synthétisés en utilisant des 2-arylacétonitriles dérivés du thiophène (**Schéma 40**). **146** est commercial, tandis que **98** est synthétisé par le couplage de Stille supporté vu au cours du chapitre précédent. Les rendements des deux condensations de Knoevenagel sont très bons, 91 % pour **F-4** et 90 % pour **F-5**.

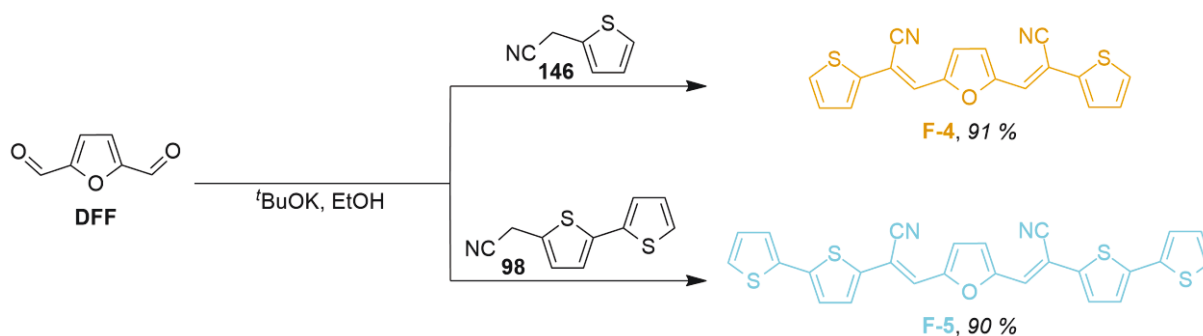


Schéma 40 : Synthèse des composés **F-4** et **F-5**.

Deux molécules, **T4** et **T4H**, avaient été synthétisées dans l'optique de former des matériaux donneurs pour cellules solaires organiques, malheureusement leurs performances ont déçu. Ces deux molécules ressemblent à **F-5** à laquelle on aurait ôté le furane central (**Figure 62**). On s'intéressera alors aux propriétés d'émission de ces nouvelles molécules pour voir l'influence des cycles aromatiques sur la fluorescence.

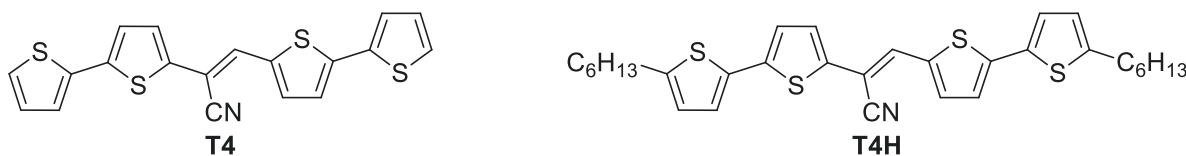


Figure 62 : **T4** et **T4H**.

e. Série benzodifurane

Le composé **F-7** terminé par des unités benzofuranes a été synthétisé par couplage de Knoevenagel avec un rendement de 86 % dans les mêmes conditions que pour la série phényle (**Schéma 41**). Un seul isomère est isolé lors de la précipitation. Le composé **149** est obtenu rapidement par réaction de la 2-coumaranone **147** avec l'ylure **148**. La réaction est effectuée dans le toluène à 120 °C sous activation microonde.

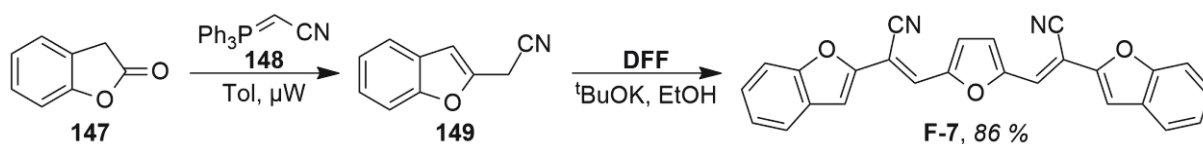


Schéma 41 : Synthèse du composé F-7.

Sept nouvelles molécules utilisant un furane en tant que cœur central ont été synthétisées, isolées et caractérisées. De plus, deux molécules oligomères de thiophènes, dont les synthèses ont été décrites dans le chapitre précédent, viennent s'ajouter à l'étude des propriétés optiques en fonction de l'agrégation.

Pour l'étude physico-chimique des molécules F-1 à F-7, on utilise les molécules CM-1 et CM-2 comme références.¹⁹⁷

3. Structures cristallines

a. Série phényle

Des cristaux de F-1 ont pu être obtenus par évaporation dans un mélange DCM / MeOH 5 / 1. Ils ont été analysés par diffraction des rayons-X qui montre que F-1 cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_12_12_1$ du système orthorhombique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique (Tableau 16).

Tableau 16 : Structure cristalline de F-1 et paramètres principaux.

F-1		
Orthorhombique	$P2_12_12_1$	
$a = 4,6474(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 14,835(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
$c = 24,834(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1712,2(7) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
Prisme jaune	$R = 4,7 \%$	

La structure de F-1 confirme la configuration Z-Z de la molécule. A l'état cristallin, F-1 adopte une conformation δ -cis pour un bras tel que le groupement cyano qui pointe du côté de l'oxygène du furane et δ -trans pour l'autre bras. La molécule prend la forme d'une hélice à cause de l'encombrement stérique engendré par les substituants cyanos et phényles (Figure 63). Les groupements phényles présentent une torsion de $20,7^\circ$ et 23° par rapport au plan défini par le furane. Cette conformation n'empêche pas la molécule d'établir des interactions π intermoléculaires. La distance entre deux molécules est de $3,5 \text{ \AA}$. Les molécules ne sont pas strictement empilées à cause de leur conformation, elles se décalent légèrement les unes par rapport aux autres pour maximiser les interactions π intermoléculaires.

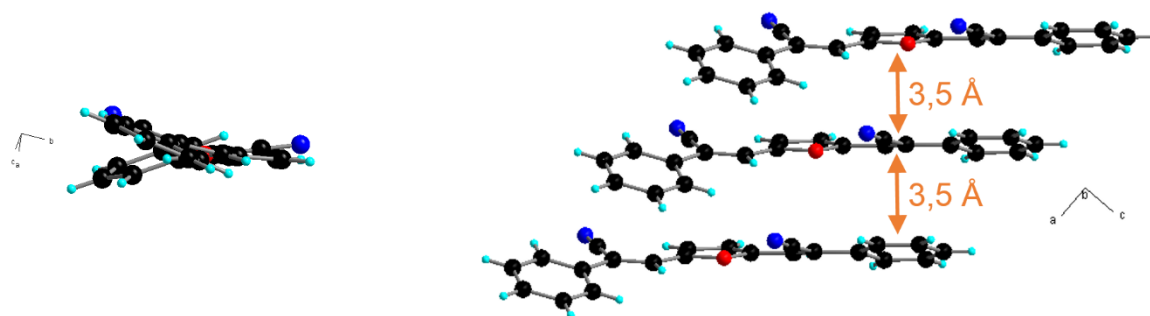


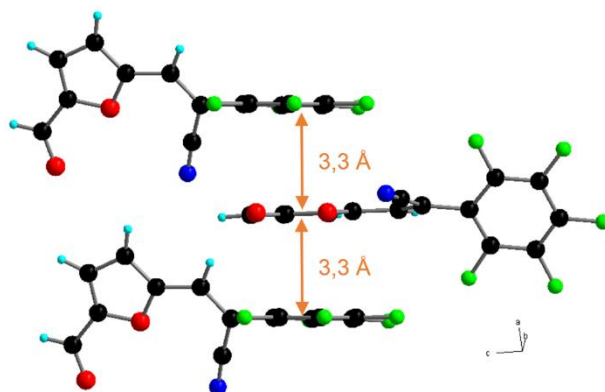
Figure 63 : A gauche, vue latérale de F-1. A droite, empilement de F-1 au sein du cristal.

Des cristaux de l'aldéhyde **143** ont pu être obtenus par évaporation dans un mélange DCM / MeOH 5 / 1. Ils ont été analysés par diffraction des rayons-X qui montre que **143** cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_1$ du système monoclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique.

143 a une configuration (*Z*). A l'état cristallin, la molécule **143** montre un angle de torsion important de $59,1^\circ$ du cycle perfluorophényle par rapport au plan formé par le furaldéhyde et le motif cyanovinylène. Cette torsion est due à la gêne stérique et à la répulsion électrostatique engendrée par la proximité avec le groupement cyano (**Tableau 17**). Les molécules s'organisent dans le cristal en feuillets, le furane d'une première molécule interagit avec le perfluorophényle d'une autre molécule à travers des interactions π . La distance séparant les deux molécules est de $3,3 \text{ \AA}$, ce qui suggère une forte interaction (**Figure 64**).

Tableau 17 : Structure cristalline de **143** et paramètres principaux.

143		
<i>Monoclinique</i>	$P2_1$	
$a = 7,414(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 12,582(1) \text{ \AA}$	$\beta = 91^\circ$	
$c = 13,338(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1244,0(4) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
Prisme jaune	$R = 7,3 \%$	

Figure 64 : Empilement de **143** au sein du cristal.

Des cristaux de **F-6** ont pu être obtenus par évaporation dans un mélange DCM / MeOH 5 / 1. Ils ont été analysés par diffraction des rayons-X qui montre que **F-6** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique (**Tableau 18**).

La structure confirme la configuration *E-Z* de la molécule **F-6**. A l'état cristallin, **F-6** est relativement plane, seul le perfluorophényle situé du côté du cyano présente un angle de $50,1^\circ$ par rapport au plan du reste de la molécule (**Figure 65**). Cet angle de torsion est inférieur à celui qu'on observait chez **143** ce qui est dû au changement d'interactions que le perfluorophényle établit. Dans les cristaux de **143**, ce groupement interagissait avec le furane d'une autre molécule alors que dans le cas de **F-6** il établit des interactions π avec des perfluorophényles similaires d'autres molécules. Cette nouvelle contrainte étant moins forte, l'angle de torsion peut diminuer pour maximiser le système conjugué au sein de **F-6**.

Tableau 18 : Structure cristalline de **F-6** et paramètres principaux.

F-6		
<i>Triclinique</i>	<i>P-1</i>	
$a = 7,495(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 91,72(2)^\circ$	
$b = 8,509(1) \text{ \AA}$	$\beta = 101,45(1)^\circ$	
$c = 16,398(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 116,12(1)^\circ$	
$V = 912,1(2) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
Prisme orange	$R = 7,4 \%$	

Le reste du système conjugué de **F-6** établit des interactions π entre le perfluorophényle d'une molécule et le furane d'une autre. Ces interactions furane-perfluorophényle peuvent aussi être observées chez **143**, ou encore **CM-1**.¹⁹⁷ Ceci entraîne un empilement dans lequel les molécules sont orientées en antiparallèle avec un espacement de $3,4 \text{ \AA}$ entre elles.

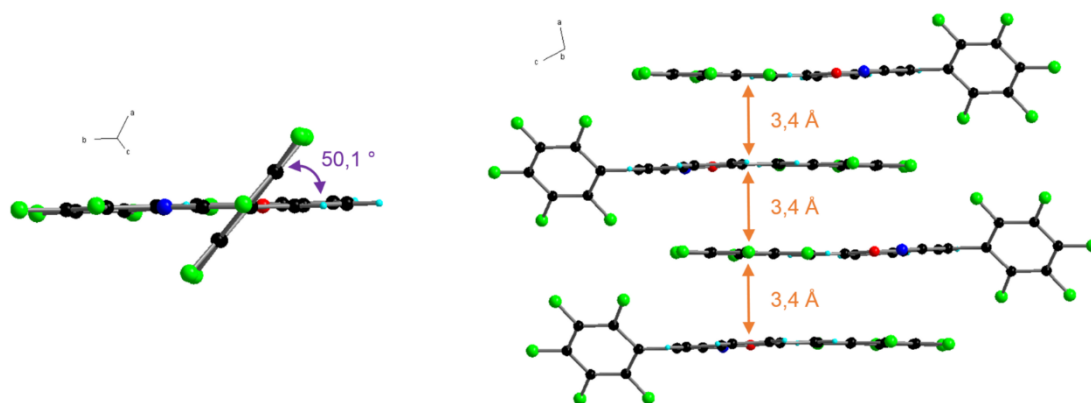


Figure 65 : A gauche, vue latérale de **F-6**. A droite, empilement de **F-6** au sein du cristal.

L'organisation cristalline de **F-6** se rapproche de celle de **CM-1**¹⁹⁷ qui est une molécule plane et rigide qui établit de fortes interactions π intermoléculaires entre furanes et perfluorophényles. L'introduction d'un seul cyano sur les liaisons vinyliques n'a qu'un impact modéré sur l'organisation de la molécule à l'état solide. Pour le composé **CM-2**, la structure cristalline de l'isomère *Z-E* a été obtenue par C. Moussallem.¹⁹⁷ La forte distorsion de la molécule empêchait toutes interactions de type π dans le solide.

b. Série thiophène

Des cristaux de **F-4** ont pu être obtenus par évaporation dans un mélange DCM / MeOH 5 / 1. Ils ont été analysés par diffraction des rayons-X qui montre que **F-4** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P-1* du système triclinique avec deux molécules indépendantes dans l'unité asymétrique (**Tableau 19**).

La structure confirme la configuration *Z-Z* de la molécule. Les cristaux de **F-4** sont constitués de deux conformères de la molécule. Une molécule adopte la conformation δ -syn- δ -syn et l'autre δ -syn- δ -trans. Grâce à ses thiophènes latéraux, **F-4** possède une structure plus plane que **F-1** avec une torsion des cycles thiophènes par rapport au plan défini par le furane centrale qui est inférieure à 5°.

Tableau 19 : Structure cristalline de **F-4** et paramètres principaux.

F-4		
<i>Triclinique</i>	<i>P-1</i>	
$a = 4,6019(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 73,98(2)^\circ$	
$b = 16,336(3) \text{ \AA}$	$\beta = 86,78(2)^\circ$	
$c = 22,310(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 82,66(2)^\circ$	
$V = 1598,5(6) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
Prisme jaune	$R = 8,6 \%$	

La structure est caractérisée par des empilements des deux conformères qui s'orientent quasi perpendiculairement. Cette bonne planéité du système conjugué permet aux molécules **F-4** d'établir

des interactions π intermoléculaires qui se traduisent par un espacement de 3,4 Å entre les molécules (**Figure 66**). Les molécules de **F-4** présente un léger décalage dans l'empilement cristallin.

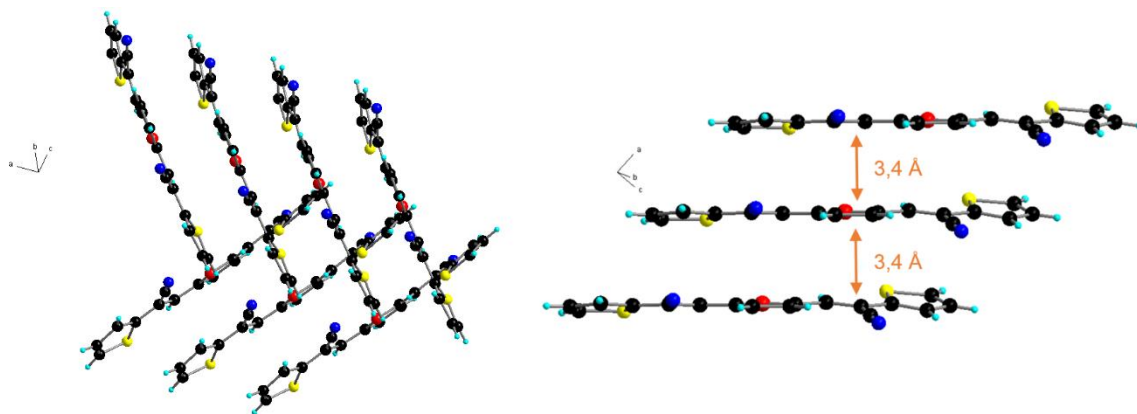


Figure 66 : Empilement de **F-4** au sein du cristal.

On émet l'hypothèse que **F-2** et **F-3** d'une part et **F-5** d'autre part s'organisent à l'état solide comme **F-1** et **F-4** respectivement. Cette hypothèse s'appuie sur les similarités structurales entre les molécules, mais aussi sur les observations des propriétés optiques et électrochimiques des composés.

Des cristaux de **T4** ont pu être obtenus par évaporation dans un mélange DCM / MeOH 5 / 1. Ils ont été analysés par diffraction des rayons-X qui montre que **T4** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *Cc* du système monoclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique (**Tableau 20**).

La structure cristalline de **T4** indique que la molécule est plane. Les thiophènes qui la constituent sont positionnés en antiparallèle et la double-liaison centrale est de configuration (*E*), qui est le produit thermodynamiquement favorisé. Les molécules s'organisent en chevrons dont la pointe est orientée selon l'axe *b* de la maille (**Figure 67**). Les chevrons sont espacés de 3,3 Å, ce qui témoigne d'une forte interaction entre les molécules. Néanmoins, les atomes de soufre ne semblent pas participer à la cohésion du cristal.

Tableau 20 : Structure cristalline de **T4** et paramètres principaux.

T4		
<i>Monoclinique</i>	<i>Cc</i>	
$a = 31,129(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 5,5230(7) \text{ \AA}$	$\beta = 98,18^\circ$	
$c = 9,924(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1688,8(3) \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
Prisme orange	$R = 6,0 \%$	

Lorsqu'elles sont empilées, deux molécules de **T4** ne sont pas strictement superposées, elles possèdent un léger décalage de 4,4 Å. On est dans une configuration d'agrégats de type J, où les molécules sont

en décalé les unes par rapport aux autres. Il a été observé, pour des distyrylbenzenes, que ce type d'agrégat entraîne un déplacement bathochrome de l'émission ainsi qu'une augmentation de celle-ci.¹⁹⁸

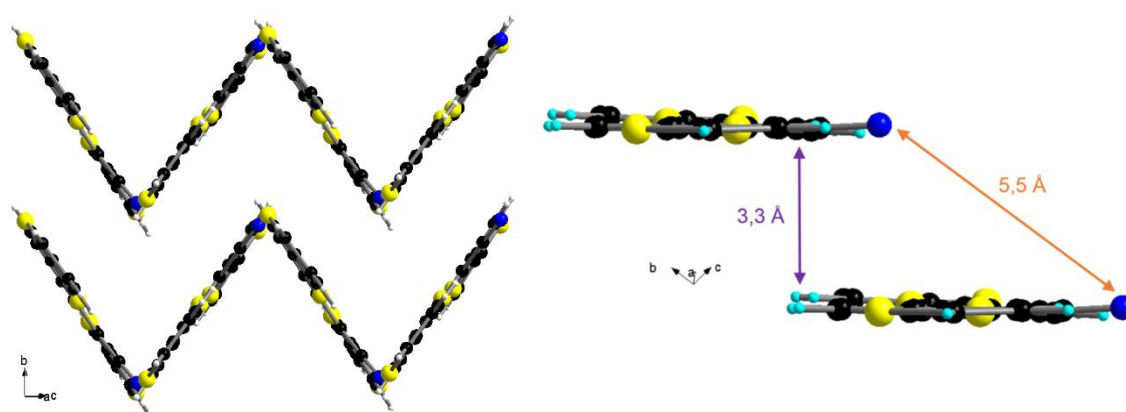


Figure 67 : Organisation de T4 au sein du cristal.

4. Propriétés électrochimiques

Les composés **F-1** à **F-5** et **F-7** ainsi que **CM-2** (*Z-Z* et *Z-E*) possèdent tous deux vagues de réductions réversibles monoélectroniques correspondant à la formation d'un radical-anion suivie de celle d'un dianion (**Figure 68**). On peut noter que les deux isomères isolés de **CM-2** ne montrent aucune différence en électrochimie. La présence des deux groupements cyano fortement électro-attracteurs rend la réduction des molécules plus aisée.

Par exemple les molécules **F-1** et **F-4** possèdent deux vagues de réduction réversibles à -1,40 V et -1,62 V pour **F-1** et à -1,12 V et -1,42 V pour **F-4** (**Tableau 21**).

On remarque la nécessité pour la molécule de posséder les deux groupements cyano pour observer des vagues de réductions réversibles. Ainsi en l'absence de groupement **CM-1** présente une seule vague de réduction irréversible à -1,62 V¹⁹⁷ et **F-6** avec un seul groupement cyano possède deux vagues de réduction irréversibles à -1,30 V et -1,61 V.

En oxydation les composés possèdent des comportements bien différents. **F-1** présente une vague d'oxydation quasi-réversible à 1,47 V. **F-4**, **F-6** et **F-7**, possèdent une vague d'oxydation irréversible à 1,28 V, 1,60 V et 1,35 V respectivement.

Tableau 21 : Potentiels d'oxydation et de réduction.

Molécule	E_{ox} / V	E^1_{red} / V	E^2_{red} / V
CM-1	1,35	-1,62	-
CM-2	-	-1,14	-1,42
F-1	1,47	-1,40	-1,62
F-4	1,28	-1,12	-1,42
F-6	1,60	-1,30	-1,61
F-7	1,35	-1,11	-1,28

¹⁹⁸ J. Gierschner, S. Y. Park, *J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 5818-5832.

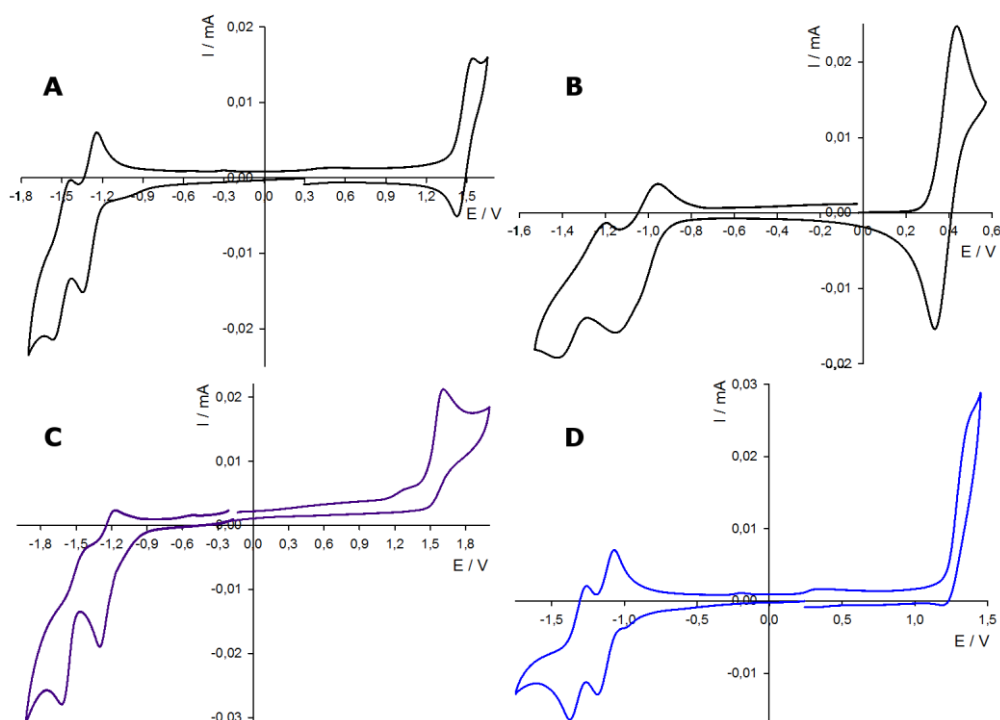


Figure 68 : Voltamogrammes, solutions à 10^{-3} M dans DCM, Bu_4NPF_6 0,1 M, $v = 100$ $mV.s^{-1}$, ref ECS. (A) **F-1**, (B) **CM-2** (présence de ferrocène), (C) **F-6**, (D) **F-7**.

5. Propriétés optiques en solution

a. Série phényle

Les molécules **F-1** à **F-3** possèdent trois bandes d'absorption alors que **F-6** en a seulement deux (**Figure 69**). La dernière qui est la plus intense est attribuée à la transition entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO. Pour les molécules dont les substituants sont des dérivés du phényle, la longueur d'onde d'absorption maximale se situe autour de 400 nm.

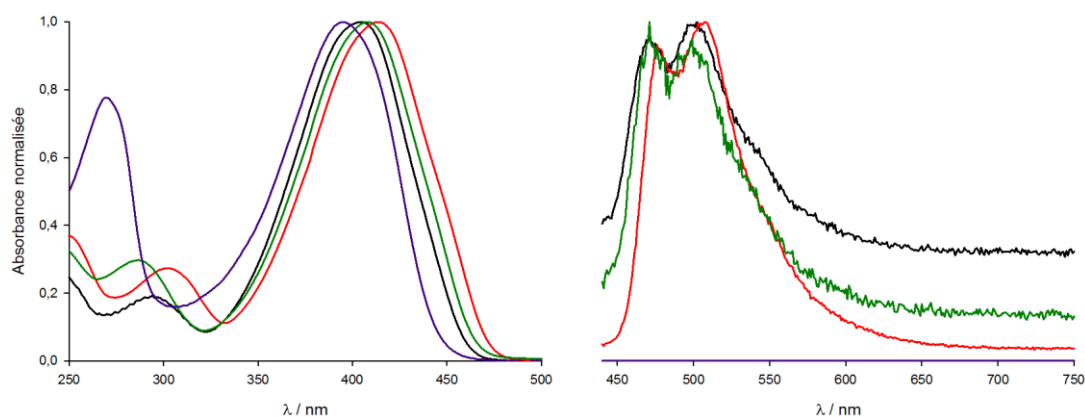


Figure 69 : Spectres d'absorbance (à gauche) et d'émission (à droite) normalisés des molécules **F-1** (en noir), **F-2** (en rouge), **F-3** (en vert) et **F-6** (en violet), en solution dans le THF ($3,0 \cdot 10^{-5}$ $mol.L^{-1}$).

En s'intéressant à la série **F-1**, **F-2** et **F-3** qui diffère par la nature des substituants situés en para sur les phényles (H pour **F-1**, Br pour **F-2** et CF_3 pour **F-3**), on remarque que le maximum d'absorption se déplace vers les hautes longueurs d'ondes. Il passe de 404 nm pour **F-1**, à 413 nm pour **F-2** et 408 nm pour **F-3**. **F-2** et **F-3** portent des groupements accepteurs qui stabilisent la LUMO de la molécule par rapport à **F-1** d'où le déplacement bathochrome du maximum d'absorption.

CM-1 et **CM-2** ont toutes les deux une longueur d'onde d'absorption maximale de 385 nm. La structure de la bande varie selon la présence des cyano sur les liaisons vinyliques : **CM-1** présente des épaulements (structure fine vibronique) caractéristiques d'un système conjugué rigide,¹⁹⁷ tandis que les cyano présents sur **CM-2** induisent un désordre rotationnel qui conduit à un spectre d'absorption sans structure fine vibronique. Les spectres d'absorption des deux isomères *Z-Z* et *Z-E* de **CM-2** sont légèrement différents (**Figure 70**). L'isomère *Z-Z* a une bande d'absorption intense avec un λ_{max} à 393 nm. L'autre isomère *Z-E* est légèrement décalé vers le bleu avec la bande d'absorption à 387 nm et une bande assez intense à 270 nm. Cette bande est très faible pour les composés **F-1** à **F-3** et **CM-2** (*Z-Z*).

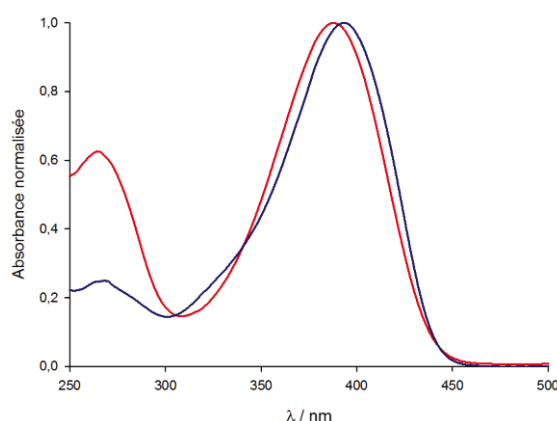


Figure 70 : Spectre d'absorption des isomères de **CM-2** : en rouge, *Z-E* ; en bleu, *Z-Z* (THF, $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

Le spectre d'absorption de **F-6** montre un maximum à 395 nm et une bande lisse sans épaulements. L'influence du cyano se ressent dans la structure de la bande d'absorption : le cyano empêche le perfluorophényle d'être dans le plan de conjugaison de la molécule, comme montré par la structure RX de **143**, ce qui diminue la rigidité du système conjugué.

Le déplacement bathochrome du maximum d'absorption de **F-6** de 10 nm par rapport à **CM-1** peut être expliqué par l'ajout d'un groupement attacteur (cyano) sur la molécule qui stabilise la LUMO. Concernant la différence entre le maximum d'absorption de **F-6** et **CM-2**, il peut être expliqué par une plus grande stabilité du système conjugué de **F-6** par rapport à celui de **CM-2**. Avec seulement un cyano pour **F-6** contre deux pour **CM-2**, une plus grande partie de la molécule participe au système conjugué ce qui stabilise les niveaux énergétiques.

Concernant les coefficients d'absorption molaires des nouvelles molécules produites, ils sont dans l'ensemble plus importants que ceux des molécules de référence (**Tableau 22**). En retirant tous les atomes de fluor de **CM-2** pour obtenir **F-1**, on parvient à doubler le coefficient d'extinction molaire maximal qui passe de 20500 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour **CM-2** à 43000 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour **F-1**. De plus, parmi toutes les molécules produites, **F-6** est la molécule qui absorbe le moins la lumière suivie de **F-3** et toutes les deux sont des molécules fluorées.

F-1, **F-2**, et **F-3**, contrairement à **F-6**, fluorescent faiblement en solution dans le THF lorsqu'elles sont excitées à leur longueur d'onde d'absorption maximale avec des rendements quantiques inférieurs à 3 %. **F-1**, **F-2** et **F-3** présentent deux pics dans leurs spectres d'émission, le premier à 471 nm, 476 nm et 471 nm respectivement et le second à 502 nm, 508 nm et 499 nm respectivement qui sont le résultat d'une même excitation.

Tableau 22 : Propriétés optiques des molécules **CM-1**, **CM-2**, **F-1** à **F-3** et **F-6** en solution dans le THF ($3,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹).

Molécule	Absorption		Emission	
	λ_{max} / nm	$\epsilon_{max} / L.mol^{-1}.cm^{-1}$	λ_{em} / nm	$\Phi / \%$
CM-1	385	65400	454	24
CM-2 (Z-Z)	393	30500	-	-
CM-2 (Z-E)	387	30000	-	-
F-1	404	43000	471 / 502	3
F-2	413	45600	476 / 508	3
F-3	408	36200	471 / 499	1
F-6	395	29700	-	-

Le système excité retourne à l'état fondamental par deux processus radiatifs distincts. Les similarités observées dans les spectres d'absorption et d'émission sont à mettre sur le compte de la similarité structurale des molécules. La nature du groupement sur le phényle ne semble pas avoir un grand impact sur les propriétés optiques des molécules, comme c'est le cas lorsque le substituant en entier change. Par exemple, **F-1** est faiblement fluorescent en solution alors que son homologue perfluoré **CM-2** ne l'est pas.

F-6 n'émet pas lorsqu'elle est en solution à l'instar de **CM-2** et contrairement à **CM-1**. **CM-1** possède un système conjugué rigide qui empêche les rotations intramoléculaires et limite donc les mécanismes de désexcitation non radiatifs. L'introduction des cyano sur les liaisons vinyliques augmente l'encombrement et le système conjugué s'assouplit car les groupements perfluorophényles ne se retrouvent plus dans le plan de la molécule. Ainsi les phénomènes de désexcitation non radiatifs prennent le dessus et suppriment la fluorescence de **F-6** et **CM-2** en solution.

b. Série thiophène et benzofurane

F-4 et **F-5** possèdent, à l'instar de leurs homologues phénylés, trois bandes d'absorption dont la dernière est la plus intense (**Figure 71**). Le maximum d'absorption de ces deux molécules est décalé vers les hautes longueurs d'ondes par rapport à **F-1** : 437 nm pour **F-4** et 500 nm pour **F-5** contre 404 nm pour **F-1**.

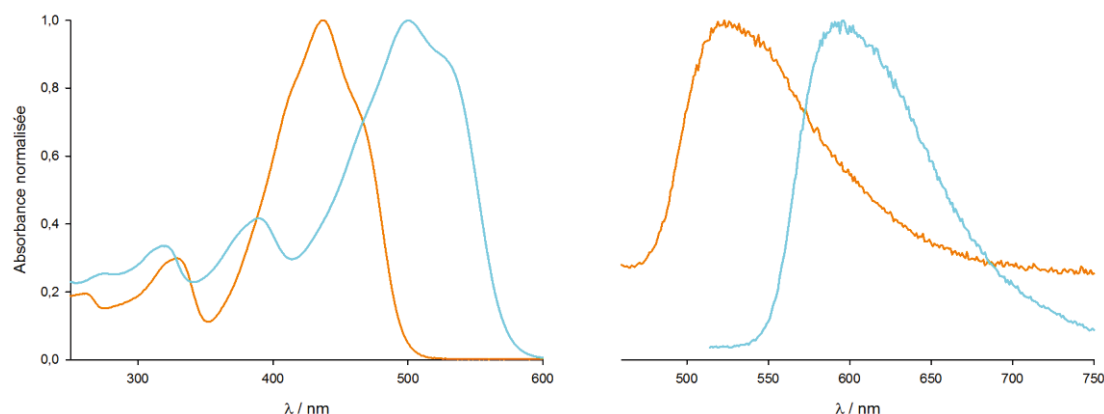


Figure 71 : Spectres d'absorbance (à gauche) et d'émission (à droite) normalisés des molécules **F-4** (en orange) et **F-5** (en cyan), en solution dans le THF.

Le déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'absorption maximale lorsque les substituants thiophènes de **F-4** sont remplacés par des bithiophènes est attribué au gain de stabilité apporté par une

conjugaison plus importante. De plus, ces bandes présentent des épaulements qui sont caractéristiques d'un système conjugué rigide. Les thiophènes permettent d'aplanir la molécule et ainsi de la rigidifier. On n'observe pas cette structure fine dans les spectres d'absorption des autres molécules dont les substituants sont des dérivés de phényle qui sont plus mobiles (par rotation ou vibration).

Le spectre d'absorption du composé **F-7** avec les unités benzofurane est très similaire à celle de **F-4** avec un maximum d'absorption à 466 nm et un épaulement à 470 nm (**Figure 72**). La structure vibronique bien définie indique une structure rigide plus accentuée pour **F-7** due aux motifs benzofurane intrinsèquement rigide.

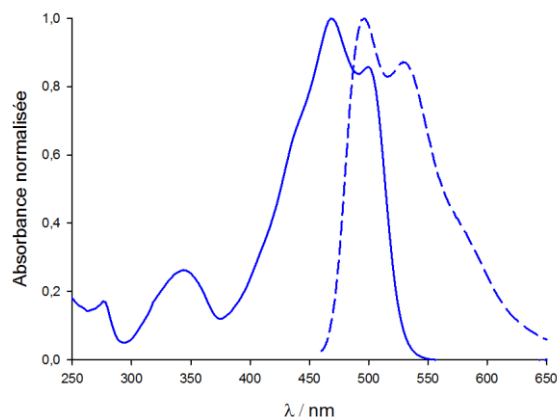


Figure 72 : Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) normalisés de **F-7**, en solution dans le THF ($C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

A l'instar de leurs analogues phénylés, **F-4** et **F-5** fluorescent faiblement avec des rendements quantiques de 3 % et 4 % respectivement (**Tableau 23**). Si on compare les spectres d'émission aux molécules **F-1** à **F-3**, on remarque une perte de la structuration de la bande d'émission qui passe de deux pics à un seul pic. A l'instar de leurs spectres d'absorptions, **F-4** et **F-5** émettent à des longueurs d'ondes plus élevées, 523 nm et 596 nm respectivement.

En revanche **F-7** fluoresce fortement en solution avec un rendement quantique de 63 %. Son spectre se caractérise par un maximum à 496 nm suivi d'un épaulement à 529 nm. Cette structure fine découle de la rigidité de la structure offerte par les groupements benzofuranes latéraux.

Tableau 23 : Propriétés optiques des molécules **F-4**, **F-5** et **F-7** en solution dans le THF ($3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

<i>Molécule</i>	<i>Absorption</i>		<i>Emission</i>	
	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}} / \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi / \%$
F-4	437	39000	523	3
F-5	500	53900	596	4
F-7	466	45000	496	63

On a vu précédemment que **T4** et **T4H** ont de bonnes propriétés d'absorption, avec un maximum à 422 nm pour un coefficient d'extinction molaire de 50500 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour **T4** et 405 nm pour 26400 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour **T4H**. Les spectres des deux molécules possèdent trois pics, dont le dernier est le plus intense (**Figure 73**). L'ajout des deux chaînes hexyles latérales entraîne à la fois un déplacement du maximum d'absorption vers les basses longueurs d'ondes et une diminution de presque moitié du coefficient d'absorption.

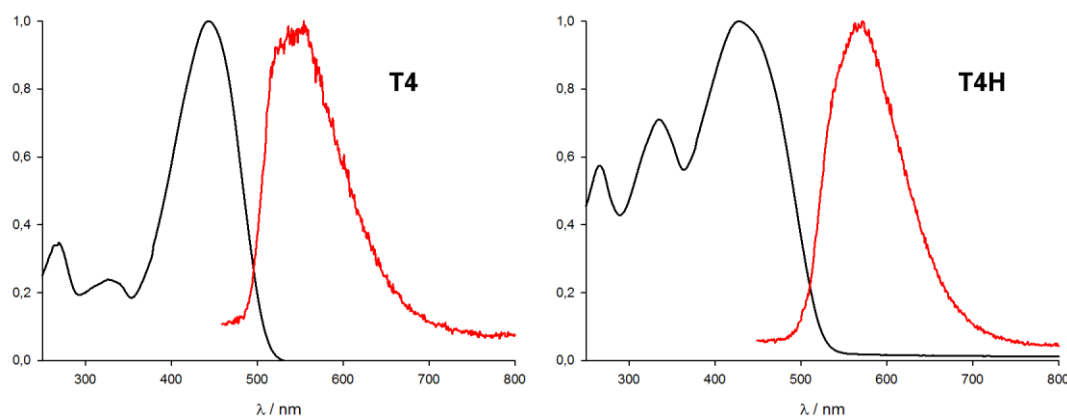


Figure 73 : Spectres normalisés de **T4** et **T4H** : en noir, UV-visible en solution dans le THF ($C = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) ; en rouge, fluorescence en solution dans le THF ($C = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

Les substituants alkyles étant de nature donneur-inductif, ils vont avoir tendance à stabiliser l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, et ainsi à augmenter la différence énergétique avec l'orbitale la plus basse vacante, d'où le déplacement hypsochrome du maximum d'absorption.

En solution, **T4** et **T4H** émettent timidement de la fluorescence lorsque les molécules sont excitées au maximum d'absorption (**Tableau 24**). La longueur d'onde d'émission maximale est de 514 nm et 571 nm respectivement. Les déplacements de Stokes sont de 71 nm pour **T4** et de 143 nm pour **T4H**. Leurs rendements quantiques de fluorescence respectifs sont de 2 % et 3 %.

Tableau 24 : Propriétés optiques de **T4** et **T4H**.

<i>Molécule</i>	Absorption		Emission	
	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}} / \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi / \%$
T4	443	50500	514	2
T4H	428	26400	571	3

6. Propriétés optiques et agrégation

L'étude des propriétés d'émission des composés **F-1** à **F-7** se fait en faisant varier la proportion en eau, solvant dans lequel les molécules sont insolubles, dans un mélange THF-H₂O. Au cours de cette étude, les similitudes déjà repérées auparavant sont toujours présentes. Ainsi les molécules **F-1**, **F-2** et **F-3** d'un côté, **F-4** et **F-5** d'un autre, et **F-7** en solitaire, peuvent être analysées en groupe en s'appuyant sur l'une d'entre elles pour dresser des conclusions valables pour leurs groupes respectifs. **F-6** est quant à elle comparée à **CM-1** et **CM-2**.

a. Série phényle

Les agrégats de **F-1** n'apparaissent qu'au-delà d'une proportion seuil en eau dans le mélange, au-dessus de 50 % (**Figure 74**). Cette agrégation s'observe par une diminution de l'absorbance combinée à un élargissement de la bande d'absorption. En fluorescence cela se caractérise par un déplacement bathochrome de la longueur d'onde d'émission de 502 nm à 561 nm, un gain en intensité et le profil de l'émission passe de deux pics à une seule bande large.

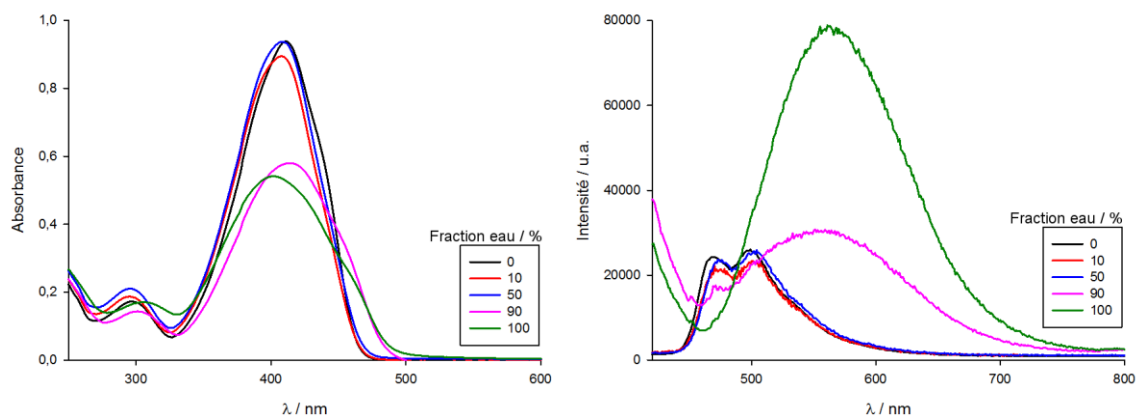


Figure 74 : Etude de l'absorbance (à gauche) et de l'émission (à droite) en fonction de la proportion en eau d'un mélange THF-H₂O de **F-1** ($C = 2,8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

F-2 et **F-3** se comportent de la même manière. **F-1**, **F-2** et **F-3** bénéficient d'un regain de fluorescence par l'effet AIE, le rendement quantique de **F-1** passant de 3 % en solution à 28 % à l'état solide. Ce phénomène trouve son explication dans l'organisation de la molécule à l'état solide. A cause des interactions π , plus importantes à l'état solide qu'en solution, la molécule se rigidifie et limite ses rotations et vibrations intramoléculaires notamment des substituants phényles. La restriction du mouvement intramoléculaire en l'emportant sur le π -stacking entraîne l'augmentation de la fluorescence mais aussi la perte de structure du spectre d'émission. A l'état solide, le rendement quantique de fluorescence reste néanmoins modéré car les interactions π importantes ne sont pas favorables à l'émission.

Le comportement de **F-6** au cours de l'agrégation est à mettre en relation avec ceux de **CM-1** et **CM-2**, puisqu'elles font parties d'une même série de molécules qui ne diffèrent que par le nombre de cyano présents sur les liaisons vinyliques.

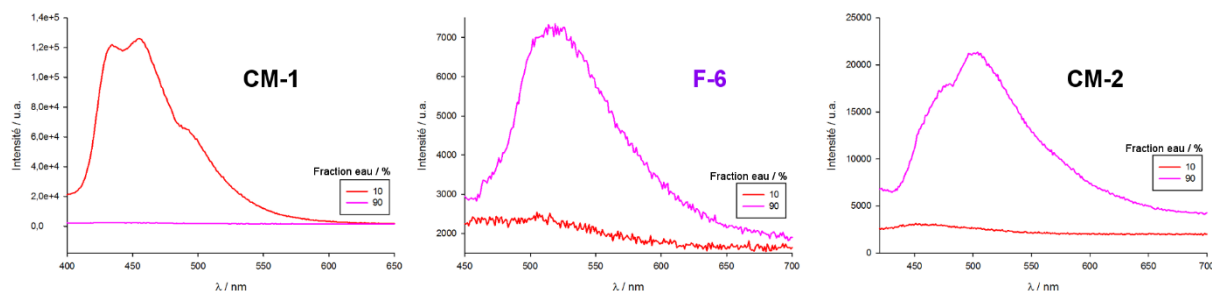


Figure 75 : Spectres d'émission de **CM-1** (à gauche), **F-6** (au milieu) et **CM-2** (à droite) en fonction de la proportion en eau dans un mélange THF-H₂O.

CM-1 fluoresce intensément en solution mais pas sous forme d'agrégats, tandis que **CM-2** se comporte de façon opposée (**Figure 75**). Aucune différence notable n'est observée lorsque la fluorescence des isomères *Z-E* et *Z-Z* de **CM-2** est comparée. **F-6** présente un profil de fluorescence similaire à **CM-2** en fluoresçant sous forme d'agrégats, mais avec une intensité moindre. **F-6** profite de la présence d'un cyano pour gagner en liberté de mouvement intramoléculaire ce qui empêche la fluorescence lorsque la molécule est en solution diluée.

Sous forme d'agrégats, l'empilement compact de **F-6** restreint le mouvement intramoléculaire ce qui permet aux processus de désexcitation radiatifs d'avoir lieu. Néanmoins, l'agrégation de **F-6** se fait grâce aux interactions π intermoléculaires comme pour **F-1** et contrairement à **CM-2**. Le π -stacking

observé à l'état solide freine le processus de fluorescence, d'où une intensité moins élevée. Le rendement quantique de fluorescence pour **F-6** à l'état solide est de 25 % tandis qu'il est de 54 % pour **CM-2**. Ces mesures de fluorescence à l'état solide ont été obtenues à l'aide d'une sphère d'intégration, et elles ont été effectuées par l'équipe de W. Skene dans le cadre d'une collaboration.

b. Série thiophène et benzofurane

En série thiophène dans le cas de **F-5**, et par extension de **F-4**, l'agrégation apparaît aussi à partir d'une teneur seuil en eau dans le mélange (**Figure 76**). Elle se manifeste aussi au niveau du spectre d'absorption par une diminution de l'absorbance ainsi que par un élargissement de la bande d'absorption. Du côté du spectre d'émission, tant que les agrégats ne sont pas formés la fluorescence se maintient. A leur formation, **F-5** cesse d'émettre après excitation. Il y a extinction complète de la fluorescence à l'état solide.

On se retrouve dans le cas contraire de celui exposé précédemment : l'effet ACQ régit la fluorescence de **F-4** et **F-5**. Ces deux molécules, à cause des thiophènes, sont déjà rigides et planes en solution et lorsqu'elles passent à l'état solide, les fortes interactions π quenchant la fluorescence.

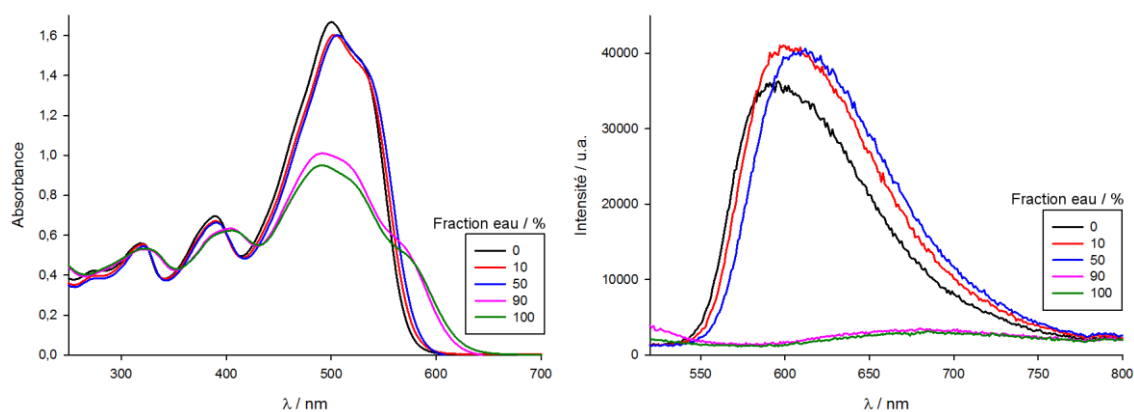


Figure 76 : Etude de l'absorbance (à gauche) et de l'émission (à droite) en fonction de la proportion en eau d'un mélange THF-H₂O de **F-5** ($C = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

F-7 émet fortement en solution et lorsqu'on augmente la proportion en eau d'un mélange THF-H₂O, on assiste à une forte diminution de l'intensité de fluorescence (**Figure 77**). La rigidité de la molécule favorise l'établissement de fortes interactions π intermoléculaires lors de l'agrégation. La fluorescence est donc ici régie par l'effet ACQ. Néanmoins, à l'état solide **F-7** fluoresce brillamment dans le rouge, pour une émission maximale vers 640 nm. L'influence des motifs furanes, présents au nombre de trois dans la molécule explique ce phénomène.

Les propriétés fluorescentes de **F-7** sont intéressantes, puisque malgré l'effet ACQ observé lors de son processus d'agrégation, la molécule fluoresce à l'état solide. Deux phénomènes se côtoient : les interactions π qui réduisent la fluorescence, et la propension des furanes à émettre.

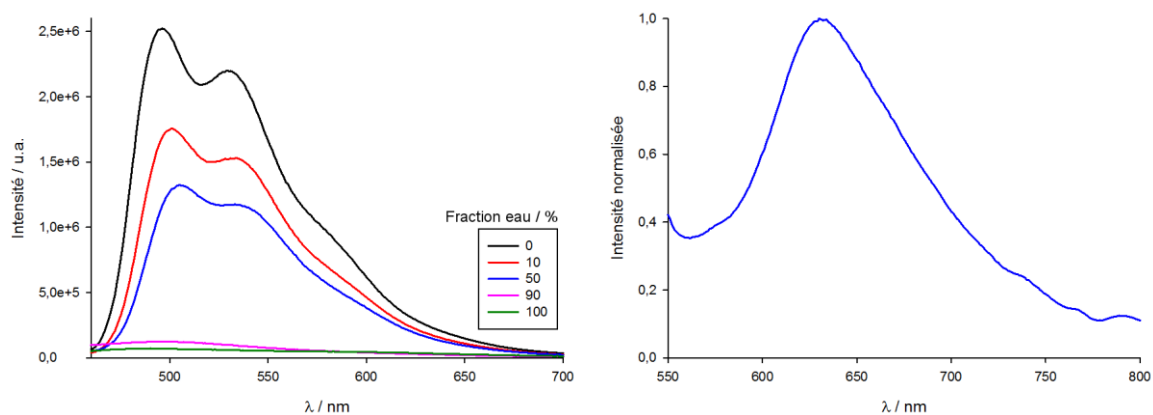


Figure 77 : A gauche, étude de la fluorescence en fonction de la proportion en eau d'un mélange THF-H₂O de **F-7** ($C = 3,0.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$). A droite, spectre d'émission de **F-7** à l'état solide avec une excitation à 480 nm.

On étudie les propriétés optiques de **T4** et de **T4H** en fonction de l'agrégation des molécules en faisant varier la proportion en eau dans un mélange THF-H₂O. Ces deux molécules, bien que similaires, présentent quelques différences de comportement lors de l'agrégation.

Les spectres d'absorption de **T4H** varient peu en fonction de la proportion en eau, tandis que ceux de **T4** montrent deux états distincts (**Figure 78**). Passé un certain seuil, l'agrégation de **T4** devient observable, ce qui n'est pas le cas pour **T4H**. Pour une fraction inférieure à 50 %, les spectres d'absorption de **T4** correspondent à celui de la molécule en solution et varient peu ; mais lorsque la proportion en eau dépasse 50 %, la bande la plus intense s'aplatit nettement, perdant près de la moitié de son intensité. Malgré cette différence, les spectres de **T4** gardent la même apparence : trois pics successifs.

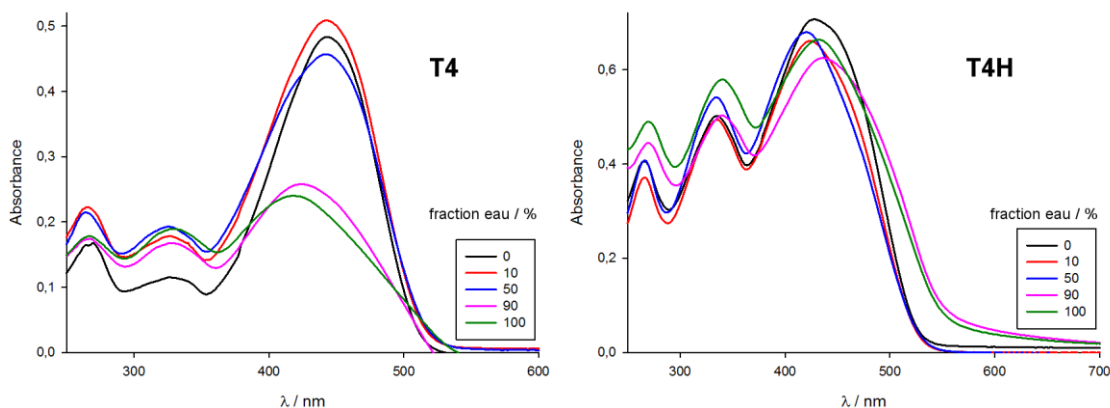


Figure 78 : Etude de l'absorbance en fonction de la proportion en eau d'un mélange THF-H₂O de **T4** (à gauche, $C = 2,8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), et de **T4H** (à droite, $C = 3,0.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

Concernant **T4H**, les chaînes hexyles permettent à la molécule de rester soluble bien que le milieu soit défavorable. Ces chaînes vont interagir avec le THF présent pour solubiliser la molécule et ce malgré la raréfaction du solvant. Ainsi, les spectres d'absorption de **T4H** varient peu en fonction de la proportion en eau.

Les deux molécules fluorescent peu et ont des comportements similaires : pour une proportion en eau inférieure à 50 %, l'intensité d'émission diminue ; au-delà de 50 %, la longueur d'onde d'émission subit un déplacement bathochrome pour s'établir à 618 nm pour **T4** et à 608 nm pour **T4H** (**Figure**

79). Ce phénomène est plus flagrant pour **T4** que pour **T4H**, pour laquelle on peut penser à un simple quenching dû à l'agrégation.

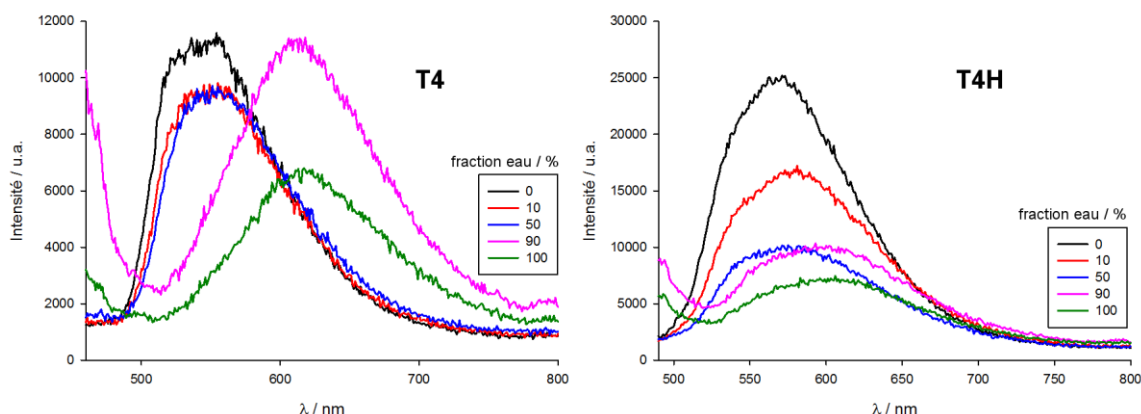


Figure 79 : Etude de la fluorescence en fonction de la proportion en eau d'un mélange THF-H₂O de **T4** (à gauche, $C = 2,8.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), et de **T4H** (à droite, $C = 3,0.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

En dessous d'une proportion de 50 % en eau, le mélange THF-H₂O est assez solubilisant pour que la fluorescence des deux molécules varie peu. Dès lors que le mélange THF-H₂O dépasse les 50 % en eau, l'agrégation de **T4** change la fluorescence. En gardant une intensité similaire, la longueur d'onde d'émission subit un déplacement bathochrome de 104 nm, en passant de 514 nm à 618 nm.

Le phénomène d'agrégation de type J est en concurrence avec les interactions π déployées par les systèmes conjugués. Le premier phénomène favorise l'effet AIE, alors que le deuxième entraîne l'effet ACQ. La concurrence de ces deux paramètres explique les résultats décevants pour **T4** et **T4H** en termes d'émission liée à l'agrégation.

V. Coeur benzodifurane

Nous avons cherché à synthétiser des molécules de type D-A-D en utilisant un cœur benzodifurane. Par des condensations de Knoevenagel, des dérivés de la triphénylamine seront fixés sur un cœur benzodifurane (**Figure 80**).

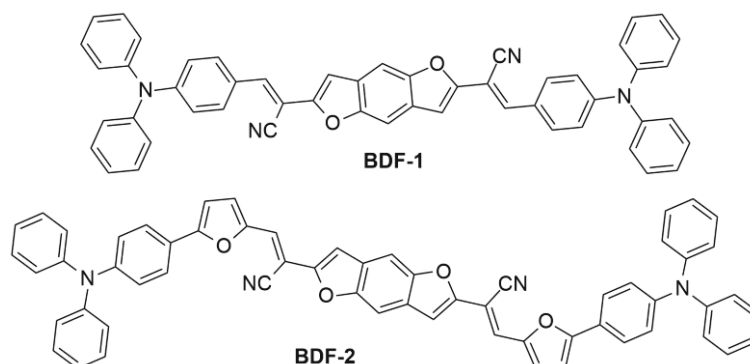


Figure 80 : Molécules à cœur benzodifurane visées.

BDF-2 allonge ses chaînes latérales par rapport à **BDF-1** par l'ajout d'un furane entre le cœur benzodifurane et les triphénylamines. Avec leur faible énergie de résonance, les furanes permettent une meilleure délocalisation des électrons au sein du système conjugué. Ces molécules sont constituées de deux bras D-A, où le groupement donneur est la triphénylamine et l'accepteur est le cyano, reliés par le cœur benzodifurane. On se rapproche structurellement d'un dimère de push-pulls qui ont fait leurs preuves en tant que matériau semi-conducteur : les bras sont analogues à **66**. En plus d'étudier les propriétés optiques de ces nouvelles molécules, on s'intéressera aussi à leur application en tant que matériau donneur dans des cellules solaires.

1. Synthèses

a. Coeur

La synthèse du cœur benzodifurane **138** s'effectue en deux étapes à partir de **150** (**Schéma 42**). Pour ce faire on procède d'abord à la double lactonisation de **150** en présence d'anhydride acétique. Le produit de cette réaction **151** est ensuite engagé dans une double réaction de Wittig pendant laquelle **148** va réagir avec les double-liaisons C=O des lactones, puis l'intermédiaire subit un réarrangement pour former **138**.

Ces deux réactions successives se font sous irradiation de microondes ce qui permet de réduire significativement les temps de réaction tout en conservant un bon rendement : la première réaction se fait en 15 minutes pour un rendement de 85 % sous microondes, contre 5 heures pour 94 % de rendement en utilisant un chauffage classique.¹⁹⁹ De plus, les traitements de ces deux étapes consistent en une simple filtration du milieu réactionnel pour obtenir un produit propre. En tenant compte des temps de réaction (15 minutes chacune), de refroidissement, de filtration et de séchage, il faut deux heures pour obtenir **138**.

¹⁹⁹ T. Lei, J.-H. Dou, X.-Y. Cao, J.-Y. Wang, J. Pei, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 12168-12171.

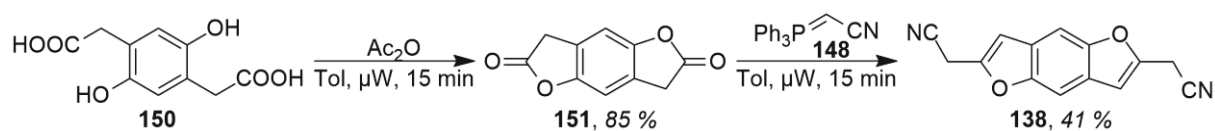
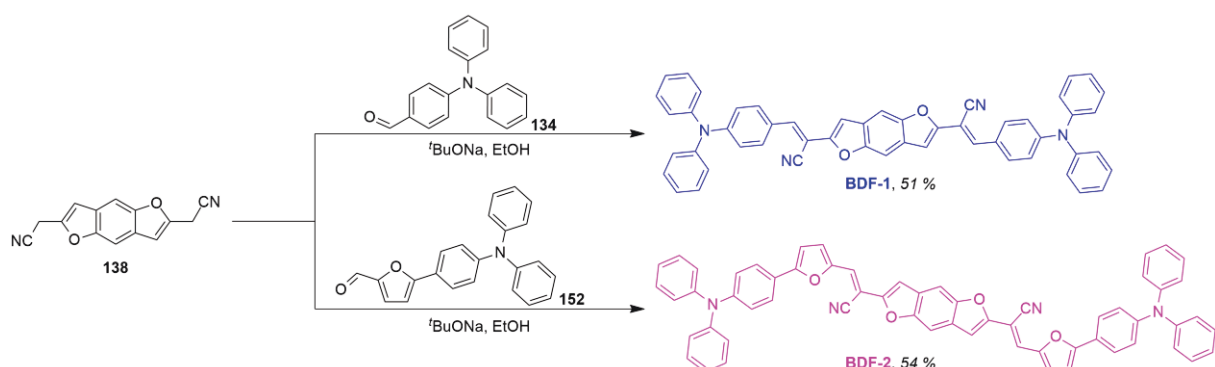


Schéma 42 : Synthèse de 138.

b. Knoevenagel

Sur le cœur benzodifurane, on souhaite fixer des aldéhydes par condensation de Knoevenagel. Le cœur et l'aldéhyde sont mélangés en présence d'une base dans l'éthanol. Le produit précipite rapidement mais le mélange est laissé à réagir pendant une journée à température ambiante (**Schéma 43**). Comme précédemment les produits **BDF-1** et **BDF-2** sont récupérés par simple filtration.

134 est commercial et **152** a été synthétisée comme décrit dans la littérature par un couplage de Suzuki.²⁰⁰

Schéma 43 : Synthèse de **BDF-1** et **BDF-2**.

2. Calculs théoriques

Bien que des mono-cristaux de **BDF-1** et de **BDF-2** aient été isolés, ces derniers n'avaient pas la qualité suffisante pour obtenir la structure des molécules par diffraction des rayons-X. Cependant, des calculs théoriques nous permettent d'appréhender la conformation adoptée par ces molécules et par conséquent leur possible organisation au sein du matériau. Les calculs théoriques d'optimisation géométrique et le calcul des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires, basés sur la méthode de la fonctionnelle de la densité utilisant la base 6-31G(d,p) et la fonction B3LYP, ont été réalisés avec le logiciel Gaussian 09.

L'optimisation géométrique montre que **BDF-1** et **BDF-2** sont majoritairement planes, seuls les phényles terminaux se retrouvent hors du plan de la molécule (**Figure 81**). La rigidité du cœur benzodifurane entraîne la planéité des molécules qui offrent une importante plateforme pour l'établissement d'interactions π intermoléculaires. En conséquence la fluorescence de **BDF-1** et **BDF-2** peut se retrouver diminuée au cours du processus d'agrégation.

²⁰⁰ J. Liu, K. Wang, X. Zhang, C. Li, X. You, *Tetrahedron*, **2013**, *69*, 190-200.

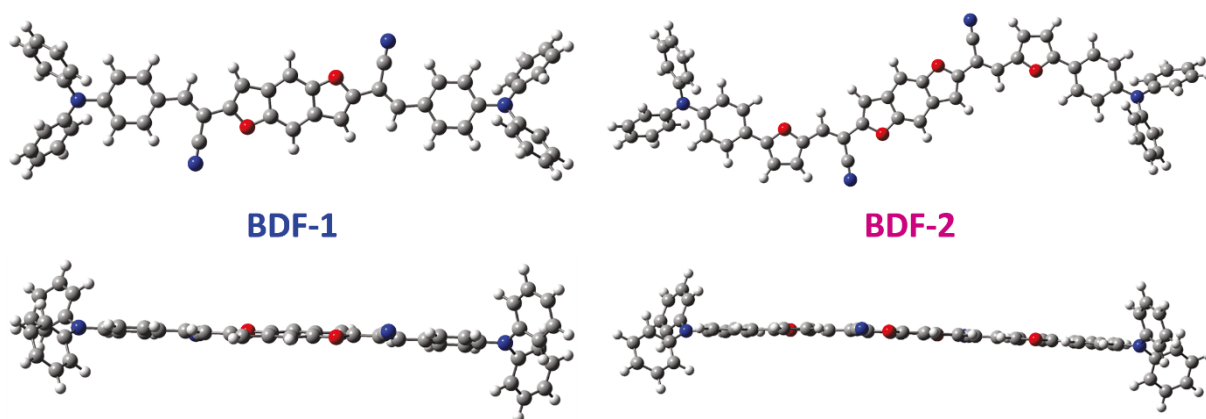


Figure 81 : Images modélisées de **BDF-1** et **BDF-2**.

Les calculs théoriques ont aussi permis de modéliser les orbitales frontières de **BDF-1** et **BDF-2** ainsi que leurs niveaux énergétiques (**Figure 82**). L'insertion des furanes au sein du système conjugué provoque une déstabilisation de la HOMO qui est à $-4,86$ eV pour **BDF-1** et à $-4,75$ eV pour **BDF-2**, et une stabilisation de la LUMO, à $-2,29$ eV et $-2,48$ eV respectivement. On a ainsi une réduction du gap qui est de $2,57$ eV pour **BDF-1** et de $2,27$ eV pour **BDF-2**.

L'insertion des furanes, qui sont les cycles aromatiques possédant la plus faible énergie de résonance, introduit une certaine déstabilisation du niveau énergétique de la HOMO. Combiné à cela, les furanes ajoutent à la conjugaison et permettent une plus grande délocalisation des électrons ce qui explique la réduction du gap.

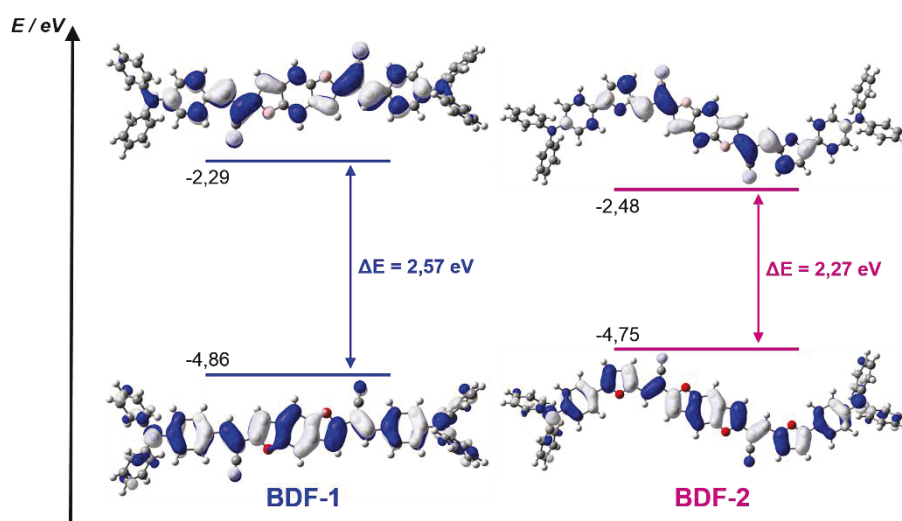


Figure 82 : Niveaux énergétiques et représentation des orbitales frontières de **BDF-1** et **BDF-2**.

Cette réduction du gap s'observe expérimentalement par un déplacement bathochrome du maximum d'absorption en spectroscopie UV-visible. En effet, celui-ci passe de 475 nm pour **BDF-1** à 515 nm pour **BDF-2**. Expérimentalement, la différence entre les gaps des deux molécules est de $0,20$ eV ; elle est de $0,30$ eV lorsqu'elle est déterminée par calculs théoriques. Le modèle théorique utilisé reflète bien les observations expérimentales.

Les systèmes conjugués de **BDF-1** et **BDF-2** sont très étendus, leurs orbitales frontières sont alors plus délocalisées. Leur HOMO s'étend sur tout le système conjugué central situé entre les deux azotes des

amines, avec une faible contribution des phényles terminaux. La LUMO de **BDF-1** et de **BDF-2** se limite au système conjugué central avec une participation accrue des groupements attracteurs cyano.

3. Propriétés électrochimiques

BDF-1 et **BDF-2** présentent toutes les deux une vague d'oxydation réversible à 1,02 V, mais aucune vague de réduction n'est observée (**Figure 83**). On observe aussi un léger épaulement au niveau de la vague d'oxydation des deux molécules.

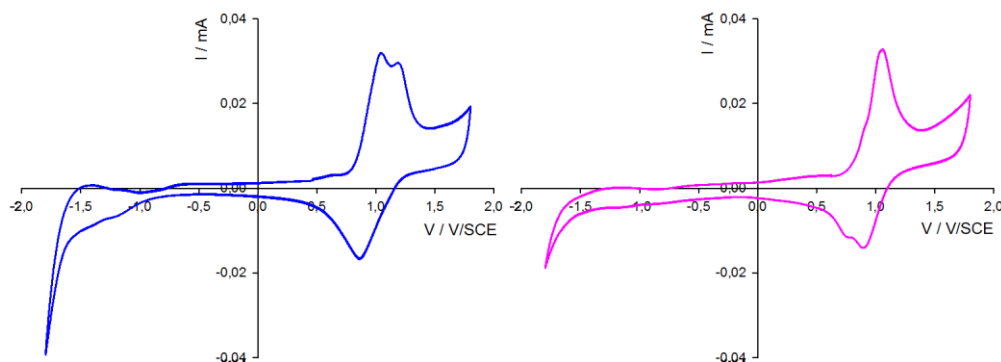


Figure 83 : Voltammogrammes, solutions à 10^{-3} M dans DCM, Bu_4NPF_6 0,1 M. En bleu, **BDF-1** ; en mauve, **BDF-2**.

L'allongement des chaînes latérales par un furane n'influe pas sur le potentiel d'oxydation des molécules. L'allure des voltammogrammes suggère deux oxydations très proches. La formation du radical-cation puis celle du dication se font rapidement l'une à la suite de l'autre, ce qui entraîne l'observation d'une seule vague d'oxydation présentant un épaulement. L'extension du cœur benzodifurane avec les motifs TPA et furane-TPA permet d'obtenir un système conjugué suffisamment étendu pour permettre l'accès à un état dicationique. Récemment, la formation directe d'un dication pour un système benzodifurane étendu avec des motifs thiophènes a été décrite et soutiendrait cette observation.^{187b}

4. Propriétés optiques en solution et en film

Les deux molécules possèdent une bande d'absorption autour de 500 nm, 475 nm pour **BDF-1** et 515 nm pour **BDF-2** (**Figure 84**). Cette bande d'absorption se caractérise par un épaulement, et son intensité des bandes varie selon la molécule avec des coefficients d'extinction molaire de $56700 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $26900 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivement (**Tableau 25**).

L'épaulement observé s'explique par la présence d'un couplage vibronique dû à la rigidité des molécules. Comme il a été observé lors de la modélisation des molécules, les furanes et par extension le cœur benzodifurane rigidifient le système conjugué.

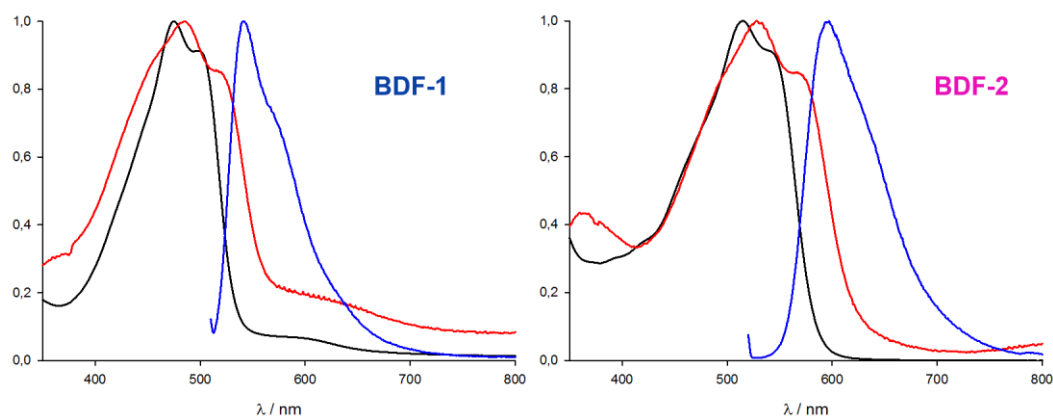


Figure 84 : Spectres normalisés de **BDF-1** (à gauche) et **BDF-2** (à droite) : en noir, UV-visible en solution dans le THF ($C = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) ; en rouge, UV-visible des films ; en bleu, fluorescence en solution dans le THF ($C = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

Tableau 25 : Propriétés optiques de **BDF-1** et **BDF-2**.

Molécule	Solution		Film	Fluorescence	
	λ_2 / nm	$\epsilon_2 / \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi / \%$
BDF-1	475	56700	485	541	7
BDF-2	515	26900	528	597	31

Lorsque les molécules sont organisées sous forme de film, on observe un décalage vers les hautes longueurs d'ondes des bandes de transfert de charge des deux molécules, de 10 nm pour **BDF-1** et 13 nm pour **BDF-2**. Ce déplacement bathochrome est caractéristique d'une organisation structurée des molécules au sein du matériau, ici via des interactions π .

Ces molécules fluorescent lorsqu'elles sont excitées à leur maximum d'absorption, soit à 490 nm pour **BDF-1** et à 510 nm pour **BDF-2**. Leurs maxima de fluorescence se situent à 541 nm et 597 nm respectivement, dont on déduit le déplacement de Stokes qui est de 66 nm pour **BDF-1** et de 82 nm pour **BDF-2**. La présence de furane dans les chaînes latérales augmentent fortement le rendement quantique en solution qui passe de 7 % pour **BDF-1** à 31 % pour **BDF-2**.

5. Propriétés optiques et agrégation

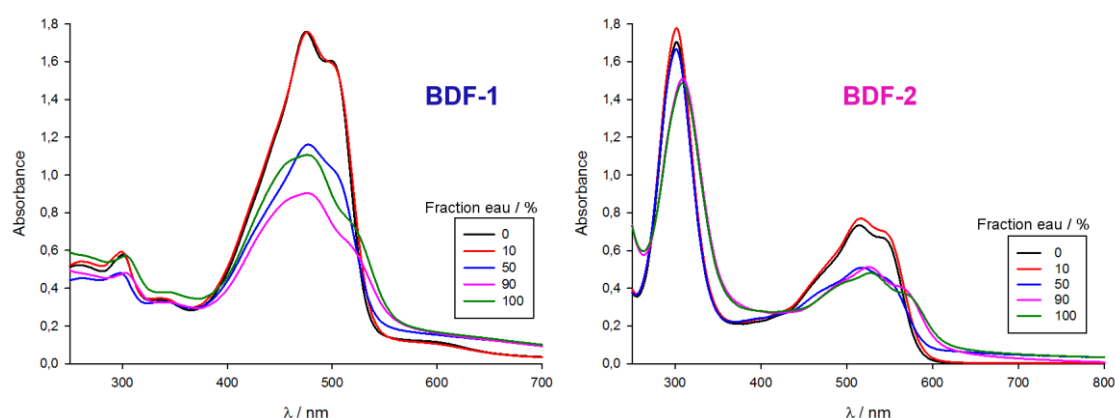


Figure 85 : Etude de l'absorbance en fonction de la proportion en eau d'un mélange THF- H_2O de **BDF-1** (à gauche, $C = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), et de **BDF-2** (à droite, $C = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

Ces deux molécules sont émissives en solution dans le THF. L'étude des propriétés optiques (absorption et émission) de **BDF-1** et **BDF-2** en fonction de leur solubilité est menée en faisant varier la proportion d'eau dans un mélange THF-H₂O. Les deux molécules sont solubles dans le THF et insolubles dans l'eau.

Le processus d'agrégation entraîne une diminution de l'absorbance et un élargissement de la bande de transfert de charge pour les deux molécules (**Figure 85**). Pour des faibles proportions en eau, l'absorption des molécules ne varie pas. En revanche au-delà d'une proportion seuil (50 % en eau), le spectre d'absorption se retrouve modifié : le pic s'élargit et son intensité diminue. On repère alors deux états : en solution pour une proportion en eau inférieure à 50 %, et en agrégats au-delà d'une telle proportion.

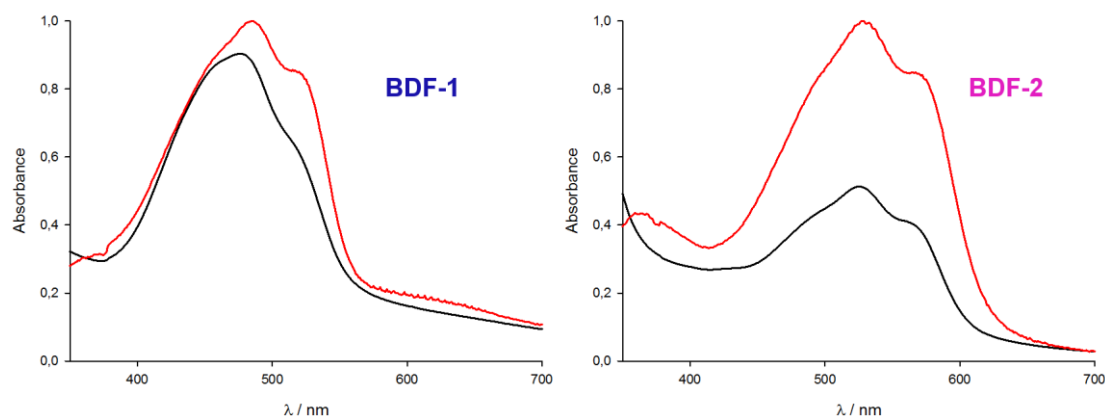


Figure 86 : Comparaison des spectres d'absorption de **BDF-1** (à gauche) et **BDF-2** (à droite) sous forme d'agrégats (en noir) et de films (en rouge).

On peut comparer les spectres d'absorption obtenus à l'état agrégats avec ceux obtenus sous forme de films, et remarquer alors une forte ressemblance (**Figure 86**). Cette similarité dans les spectres d'absorption indique une similarité dans l'organisation des molécules que ce soit dans les agrégats ou les films.

Lorsque l'on s'intéresse à la fluorescence de **BDF-1** et **BDF-2** on observe une diminution de l'émission en fonction de l'augmentation de la proportion en eau pour les deux molécules (**Figure 87**). Jusqu'à une proportion en eau de 50 % on observe de la fluorescence. Le maximum d'émission se décale légèrement vers les grandes longueurs d'ondes et l'intensité diminue. Puis au-delà, la fluorescence est totalement supprimée.

BDF-1 et **BDF-2** voient leur fluorescence gouvernée par l'effet ACQ. Le motif benzodifurane central semble être responsable de ce phénomène. Etant bien plus étendu qu'un benzène, il doit permettre des interactions π intermoléculaires plus importantes, ce qui a pour effet de supprimer la fluorescence.

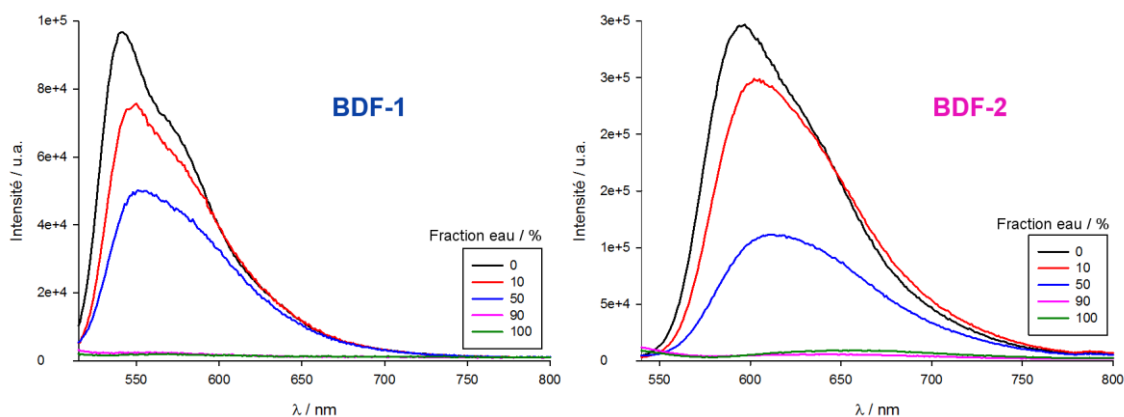


Figure 87 : Étude de la fluorescence en fonction de la proportion en eau d'un mélange THF-H₂O de **BDF-1** (à gauche, $C = 3,1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), et de **BDF-2** (à droite, $C = 2,7.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

BDF-1 et **BDF-2** s'avèrent décevantes en ce qui concerne leurs propriétés d'émission à l'état solide à cause des interactions π trop importantes. En revanche, ce type d'interactions constitue un avantage pour l'organisation du matériau et pour le transport des charges. On envisage alors de tester ces molécules en tant que matériau donneur pour cellules solaires.

6. Propriétés photovoltaïques

BDF-1 et **BDF-2** possèdent des caractéristiques qui en font de bons candidats pour devenir des matériaux donneurs pour cellules solaires. Les deux molécules possèdent une oxydation réversible à 1,02 V ainsi que de bonnes propriétés d'absorption de la lumière. Elles absorbent dans le visible avec de bons coefficients d'absorption en solution comme sous forme de film.

BDF-1 et **BDF-2** ont pu être testés comme matériau donneur dans des cellules de type bi-couche d'architecture : ITO/PEDOT-PSS/Matériau donneur/C₆₀ (20 nm)/Al (120 nm) qui ont été réalisées selon la procédure standard (**Tableau 26**).

Tableau 26 : Caractéristiques de cellules solaires de type bi-couche avant et après traitement thermique de **BDF-1** et **BDF-2**. Configuration de cellule : ITO/PEDOT : PSS (40 nm)/Donneur/C₆₀ (20 nm)/Al (120 nm).

Molécule	$T_{\text{recuit}} / ^\circ\text{C}$	V_{OC} / V	$J_{\text{SC}} / \text{mA.cm}^{-2}$	$FF / \%$	$PCE / \%$
BDF-1	-	0,68	2,21	34	0,63
	190	0,54	3,93	50	1,33
BDF-2	-	0,62	3,13	54	1,30
	180	0,61	4,34	44	1,46

BDF-1 et **BDF-2** possèdent une activité photovoltaïque, avec des rendements de photoconversion avant traitement thermique de 0,63 % et de 1,30 % respectivement (**Figure 88**). Les cellules partagent des V_{OC} similaires (0,68 V pour **BDF-1** et 0,62 V pour **BDF-2**), ce qui est en accord avec leurs potentiels d'oxydation qui étaient identiques. Concernant la densité de courant de court-circuit, elle est de 2,21 mA.cm⁻² pour **BDF-1** contre 3,13 mA.cm⁻² pour **BDF-2**. Cette différence semble être due aux plus grandes interactions intermoléculaires que peut offrir **BDF-2** avec son système conjugué plus étendu, le courant a ainsi plus de facilité pour circuler. Néanmoins c'est la différence entre les facteurs de forme qui est la plus importante avec 34 % pour **BDF-1** contre 54 % pour **BDF-2**. Cette dernière molécule peut former plus interactions et par conséquent mieux se structurer au sein du matériau que son homologue.

Les deux matériaux semblent être relativement stable au traitement thermique, car la température de recuit nécessaire pour une activité optimale est élevée (190 °C pour **BDF-1** et 180 °C pour **BDF-2**). Pour les cellules utilisant **BDF-1**, le recuit permet de doubler le rendement de photoconversion en atteignant 1,33 %. Les effets sont plus modérés en ce qui concerne **BDF-2** car les cellules atteignent un rendement de 1,46 % contre 1,30 % avant traitement thermique (**Tableau 26**).

L'augmentation du rendement s'explique par la réorganisation des molécules au sein du matériau sous l'action de la chaleur. C'est particulièrement bien reflété dans l'évolution de la densité de courant de court-circuit et le facteur de forme des cellules contenant **BDF-1**. Ces deux caractéristiques voient leurs valeurs multipliées, passant de 2,21 mA.cm⁻² à 3,93 mA.cm⁻² et de 34 % à 50 %, respectivement. Les molécules sont mieux organisées et par conséquent le matériau devient plus efficace. En contrepartie, la tension de circuit ouvert diminue pour passer de 0,68 V à 0,54 V.

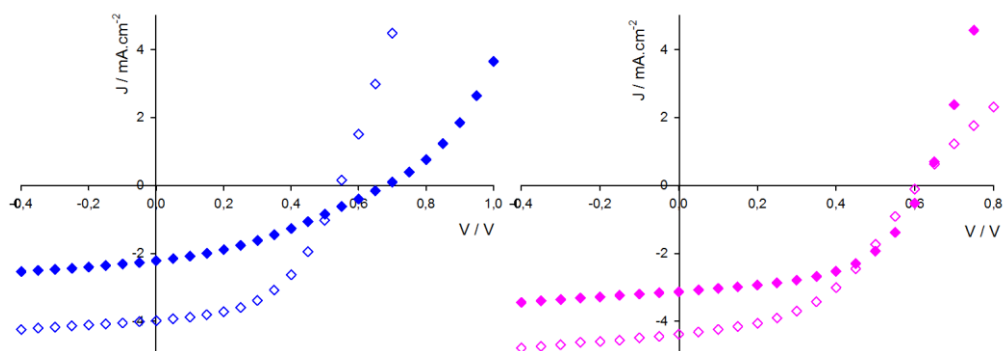


Figure 88 : Spectres I-V des cellules solaires contenant **BDF-1** (bleu), **BDF-2** (mauve) avant (losanges pleins) et après (losanges vides) traitement thermique.

Dans le cas des cellules utilisant **BDF-2**, la V_{OC} reste stable de 0,62 V à 0,61 V, alors que la J_{SC} augmente de 3,13 mA.cm⁻² à 4,34 mA.cm⁻² et que le facteur de forme chute de 54 % à 44 %. Cette combinaison entraîne la faible augmentation du rendement de photoconversion par rapport à **BDF-1**.

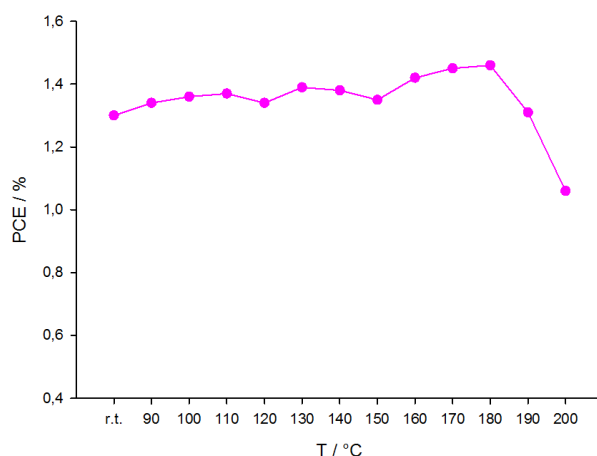


Figure 89 : Evolution du rendement de photoconversion des cellules contenant **BDF-2** en fonction de la température de recuit.

Les cellules utilisant ces molécules comme matériaux donneurs montrent une belle résistance à la chaleur. En testant les cellules utilisant **BDF-2** à différentes températures de recuit, on remarque que le rendement de photoconversion des cellules augmente de façon régulière jusqu'à atteindre son maximum à 180 °C (**Figure 89**). Au-delà de cette température, le rendement chute dramatiquement.

Les courbes d'efficacité quantique montrent, à l'instar des systèmes D- π -A- π , que le maximum d'efficacité se situe avant le domaine du visible, à une longueur d'onde de 350 nm pour environ 45 % d'énergie lumineuse convertie en énergie électrique (**Figure 90**). Qu'elles utilisent **BDF-1** ou **BDF-2**, les cellules sont efficaces pour des longueurs d'onde inférieures à 600 nm avec une efficacité dépassant 10 % sur cette gamme. Les cellules sont efficaces sur la gamme des longueurs d'ondes pour lesquelles les molécules absorbent.

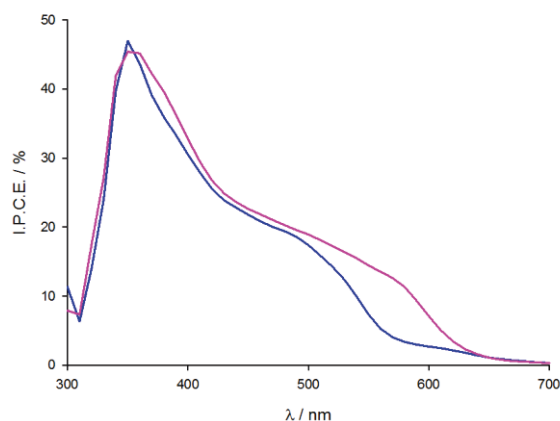


Figure 90 : Spectres d'efficacité quantiques des cellules solaires utilisant **BDF-1** (en bleu) et **BDF-2** (en mauve).

VI. Conclusion

Onze nouvelles molécules ont été synthétisées avec succès par des méthodologies respectant les principes de la chimie verte. Sept molécules, **F-1** à **F-7**, ont été fabriquées à partir de la biomasse, deux, **BDF-1** et **BDF-2**, utilisent les microondes pour réduire les temps de réaction et les deux dernières, **T4** et **T4H**, par des techniques exposées dans le chapitre précédent. Enfin toutes les synthèses s'achèvent par une condensation de Knoevenagel qui permet d'obtenir le produit final en ne rejetant que de l'eau comme sous-produit.

Les molécules utilisant le cœur furane possèdent des propriétés optiques différentes en réponse au phénomène d'agrégation selon la nature des substituants. La fluorescence de **F-1**, **F-2**, **F-3** et **F-6** est régie par l'effet AIE, tandis que celle de **F-4** et **F-5** l'est par l'effet ACQ. La fluorescence de ces molécules est le plus souvent faible, mais les effets de l'agrégation sur l'émission lumineuse ont pu être observés.

F-6 permet de faire le lien entre les deux molécules qui nous ont servi de référence, **CM-1** et **CM-2**, qui ont des comportements opposés. On note l'influence des cyano qui permettent d'exercer une gêne stérique sur les perfluorophényles et ainsi briser la rigidité de la molécule pour en altérer les propriétés.

En plus de leurs propriétés optiques ces composés possèdent des propriétés électrochimiques intéressantes **F-1** à **F-5** ont deux vagues de réduction réversibles. Des essais ont été menés dans le but d'utiliser ces dérivés en tant que semi-conducteur dans des transistors. La molécule **F-7**, qui combine des groupements benzofuranes au furane central, a été testée dans des transistors de type n et p. **F-7** possède une conductivité de type p de $7,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui permet d'envisager de nouvelles applications pour ces composés.

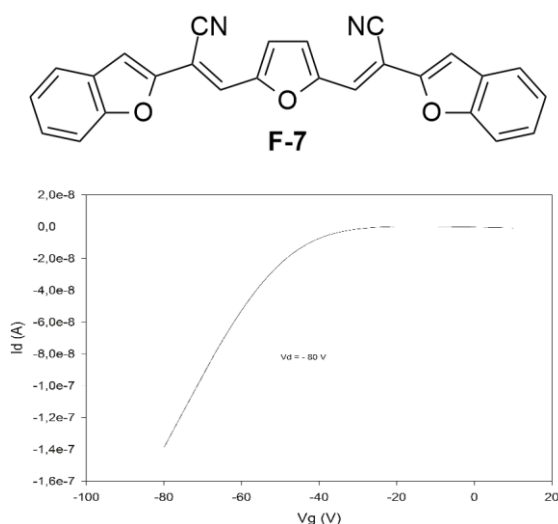


Figure 91 : **F-7** et diagramme I-V d'un transistor utilisant **F-7** à $V_d = -80 \text{ V}$.

BDF-1 et **BDF-2** qui s'inspirent de **110** ont des propriétés tout à fait opposées. Leur fluorescence est gouvernée par l'effet ACQ à cause du benzodifurane central qui offre une plateforme plus importante pour l'établissement d'interactions π qui vont quencher l'émission des molécules. On peut néanmoins tirer avantage de cette observation en utilisant ces molécules en tant que matériau donneur dans des cellules solaires.

BDF-1 et **BDF-2** ont des rendements de photoconversion de 1,30 % et 1,46 % respectivement, après traitement thermique pour des cellules solaires de type bi-couche. Les fortes interactions intermoléculaires font des deux molécules de bons semi-conducteurs. Des améliorations dans l'architecture des cellules solaires peuvent permettre d'améliorer les rendements. Ces molécules prouvent aussi que l'on peut combiner simplicité des synthèses avec efficacité du matériau.

Conclusion générale

L'objectif annoncé de ces travaux était de synthétiser de nouveaux semi-conducteurs organiques par des procédés faisant appel à la chimie verte.

Dans un premier temps, trois petits systèmes de type D-A ont été conçus en deux étapes par substitution nucléophile aromatique dans l'eau puis par condensation de Knoevenagel. Cette approche intéressante montre rapidement ses limites : la nucléophilie de l'amine est un facteur très limitant de la S_NAr, et la petite taille des molécules empêche les matériaux d'être très performants. Des observations positives sont à mettre en valeur : notamment le remplacement d'un cycle aromatique par un méthyle sur l'amine accroît les propriétés optiques (meilleure absorbance, décalage bathochrome) de la molécule. Cette observation a été confirmée sur d'autres systèmes au cours d'études développées en parallèle au sein du laboratoire.

Dans un deuxième temps, une voie de synthèse convergente combinant des réactions vertes (Stille supporté, arylation directe et Knoevenagel) a été mise en place pour produire facilement des semi-conducteurs organiques tout en faisant varier les structures. Bien que seule la version liquide ionique ait été utilisée, le couplage de Stille supporté permet de se libérer des traitements d'élimination de l'étain et de pouvoir effectuer la réaction sans solvant. L'arylation directe s'affranchit des réactifs organométalliques et la condensation de Knoevenagel finale peut être réalisée dans l'éthanol.

Parmi les molécules synthétisées, deux possèdent de très bonnes propriétés photovoltaïques en tant que matériau donneur pour des cellules bi-couches (avec des rendements de photoconversion autour de 2 %). L'allongement du système conjugué au-delà du bloc accepteur des systèmes de type D- π -A à ceux de type D- π -A- π améliore les performances des très petites molécules. Les quelques systèmes synthétisés montrent que l'approche peut être viable et même transposable à d'autres types de structures moléculaires.

Dans un troisième temps, des distyrylfuranes ont été synthétisés à partir du fructose et leurs propriétés optiques en relation avec le phénomène d'agrégation a été étudié. La particularité de cette famille de molécules est que les changements structuraux ont une forte incidence sur l'organisation cristalline et sur la fluorescence des molécules. Lorsque les substituants sont des phényles la fluorescence des molécules est plutôt régie par l'effet AIE, tandis que la présence de groupements rigidifiants (thiopène et benzofurane) entraîne l'effet inverse. De plus on peut remarquer l'importance des groupements cyano qui induisent de la gêne stérique chez les distyrylfuranes perfluorés. Cette gêne provoque une torsion de la molécule, et par conséquent un changement de comportement de la fluorescence.

Enfin, dans un dernier temps, deux composés de type D-A-D à base de benzodifurane ont été produits. La synthèse de ces molécules implique deux étapes sous impulsion microonde et une dernière étape de condensation de Knoevenagel effectuée dans l'éthanol. Ces molécules peuvent être utilisées en tant que matériau donneur pour cellules solaires en affichant des rendements de photoconversion d'environ 1,3 %. De plus, leur architecture moléculaire favorise l'établissement d'interactions intermoléculaires de type π qui inhibent les propriétés émissives des molécules mais favorisent une organisation cohérente au sein du matériau.

Pour conclure, une nouvelle approche respectant les principes de la chimie verte est envisageable pour l'élaboration de nouveaux matériaux organiques. Cette méthodologie permet d'accéder à de nouvelles structures moléculaires en peu d'étapes de synthèse, ce qui, à terme, entraîne une réduction des coûts, à la fois environnementaux et économiques.

Partie expérimentale

I. Matériel utilisé

1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AV III 300 (^1H 300 MHz, ^{13}C 75,4 MHz) et BRUCKER AVANCE DRX 500 (^1H 500 MHz, ^{13}C 125,7 MHz).

Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS), les constantes de couplages J sont exprimées en Hz. Les spectres ^1H sont décrits selon :

Déplacement chimique (multiplicité, nombre de protons, attribution, constante(s) de couplage)

Les multiplicités sont décrites par les abréviations suivantes : s pour singulet, d pour doublet, t pour triplet, q pour quadruplet, m pour multiplet. Les spectres sont analysés par les logiciels ACD ^1H NMR Processor et MestReNova.

2. Spectroscopie de masse

Les spectres de masse (SM) de type MALDI-TOF ont été enregistrés sur un appareil de type Bruker Biflex-IIITM équipé d'un laser N2 à 337 nm à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron.

Les mesures sont décrites selon :

[Attribution] Masse mesurée (Masse calculée)

Ces analyses ont été effectuées par la Plateforme d'Ingénierie et Analyses Moléculaires (PIAM) à Angers ou par Julie Hémez à Nantes.

3. Spectroscopie d'absorption et d'émission

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Lambda 19 ou Lambda 950. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm et les coefficients d'extinction molaires ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Les spectres d'émission ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre PhotonTechnology International QuantMaster 4/2003.

Les mesures de fluorescence à l'état solide ont été réalisées par l'équipe de W. G. Skene par l'intermédiaire d'une sphère d'intégration. Les calculs de rendement quantique prennent pour référence ces mesures.

4. Analyses cristallographiques

Les données pour les paramètres de maille et la détermination structurale ont été obtenues à température ambiante sur un diffractomètre KappaCCD BRUKER-NONIUS équipé d'un monochromateur graphite et utilisant la raie $K\alpha$ du molybdène (0,71073 Å). L'enregistrement et le traitement des données ont été effectués par Magali Allain.

5. Analyses thermiques

Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil BÜCHI 510 Melting Point ou par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sur un appareil DSC Q 20 (TA instruments). Les températures sont données en degrés Celsius.

6. Chromatographie

Les chromatographies sur couches minces (CCM) ont été réalisées sur gel de silice F₂₅₄ ou d'alumine neutre F₂₅₄ (Merck). Les chromatographies sur colonne ont été effectuées sur gel de silice 60 Å de granulométrie 40-63 µm (MN) ou d'alumine neutre activée type 507C 58 Å (Aldrich).

7. Voltampérométrie cyclique

Les études de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec un potentiostat-galvanostat Biologic SP-150. Le composé à analyser est dissous dans un solvant de qualité HPLC (dichlorométhane ou acétonitrile) avec une concentration de 10^{-3} mol.L⁻¹ en présence d'héxafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte support à une concentration de 0,1 mol.L⁻¹. La cellule d'électrolyse comporte trois électrodes : une électrode de travail en platine de section $7,85 \cdot 10^{-3}$ cm² ; un fil d'argent servant de contre-électrode ; une électrode au calomel saturé (ECS) servant d'électrode de référence. La vitesse de balayage est de 100 ou 200 mV.s⁻¹.

II. Fabrication et tests des cellules solaires

La préparation des cellules solaires organiques de type bi-couche se divise en plusieurs étapes.

1. Gravure de l'ITO et nettoyage de la plaque

La gravure des plaques d'ITO sert à la fois à limiter la taille des cellules solaires et délimiter les zones de contact pour les mesures physiques.

La plaque d'ITO est recouverte de bande adhésive dans laquelle est découpé un rectangle dont la superficie dépend de la taille des cellules. Sur cette partie non protégée, du zinc en poudre est déposé puis la gravure est effectuée par application d'acide chlorhydrique 37 % à l'aide d'un coton-tige. Cette action permet d'enlever l'ITO sur cette petite surface (**Figure 92**).

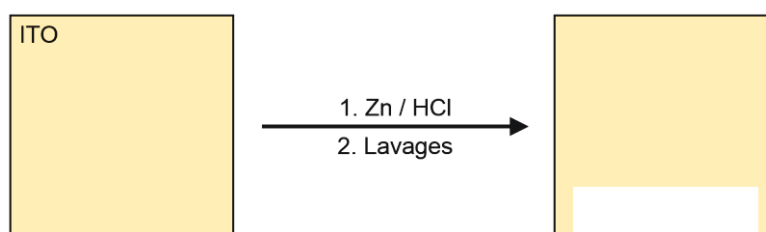


Figure 92 : Gravure de l'ITO.

Pour éliminer les particules de zinc, les plaques sont trempées dans une solution aqueuse diluée de Deconex puis dans de l'eau. Les bandes adhésives sont retirées et les plaques d'ITO sont ensuite lavées dans différents bains (eau distillée, acétone puis éthanol) sous ultrasons pendant 15 minutes. Les substrats sont ensuite séchés et entreposés 30 minutes dans l'appareil UV/Ozone ProCleaner™ Plus pour un traitement UV-ozone.

2. Dépôt de couches par spin-coating

A l'aide d'une tournette G3P SPINCOAT, une couche de PEDOT-PSS de 40 nm est déposée sur les substrats à une vitesse de 5000 rpm.min⁻¹ pendant une minute (**Figure 93**). Après le dépôt, les plaques sont placées à 110 °C pendant 10 minutes pour éliminer l'eau résiduelle.

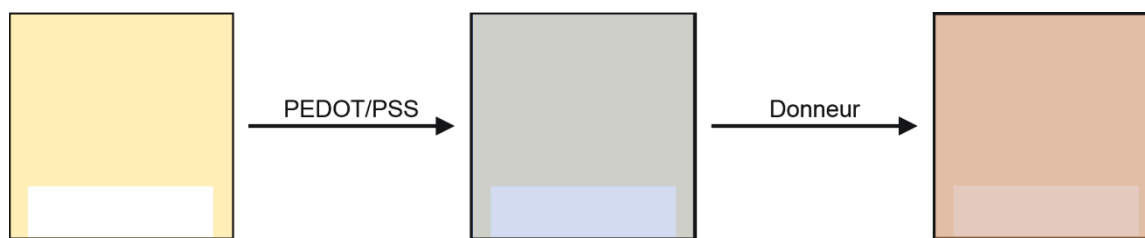


Figure 93 : Dépôts de couches successives par spin-coating.

Pendant ce temps, la molécule servant de matériau donneur est diluée dans du chloroforme HPLC passé sur colonne d'alumine basique, à une concentration de $1,25 \text{ g.L}^{-1}$. Le matériau donneur est alors déposé à l'aide de la tournette à une vitesse de $10000 \text{ rpm.min}^{-1}$ pendant une minute. Les plaques sont alors déposées sur un masque pour la prochaine étape.

3. Dépôt de couches par sublimation

Les plaques, équipées de leur masque, sont placées dans un évaporateur sous vide PLASSYS ME 3000. Dans cet appareil sont successivement déposés par sublimation sous vide le matériau accepteur C_{60} et la cathode en aluminium, avec une épaisseur de 20 nm et 120 nm respectivement (**Figure 94**).

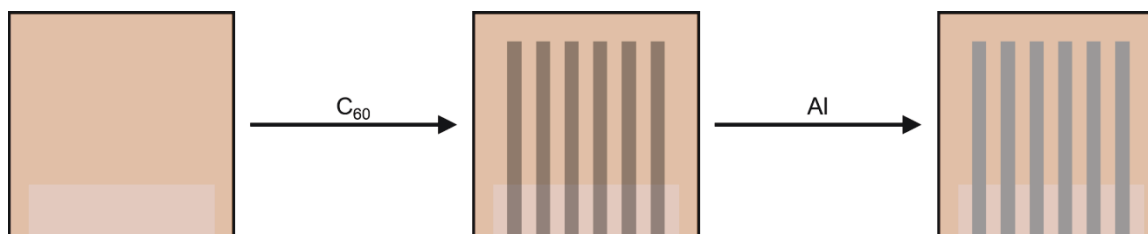


Figure 94 : Dépôts de l'accepteur et de la cathode par sublimation sous vide.

On obtient par cette méthode six cellules photovoltaïques de surface variable par plaque. Ces plaques sont ensuite placées en boîte à gants sous atmosphère d'argon pour être analysées.

4. Analyse des cellules solaires

Les caractéristiques courant-tension (I-V) ont été mesurées par l'enregistrement du courant électrique dans la cellule photovoltaïque suite à l'application d'une tension aux électrodes, que ce soit dans le noir ou sous illumination. Les mesures sont faites par un Keithley 236 et une interface d'acquisition programmée sous LabView, qui permet d'accéder aux diverses caractéristiques. La source de lumière utilisée est un simulateur solaire AM 1.5 Solar Constant 575 PV (Steuernagel Lichttechnik GmbH KHS), équipé d'une lampe de 575 W aux halogénures métalliques.

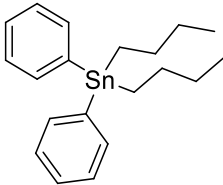
III. Chapitre II

1. Préparation de l'organostannique à supporter

Dibutyldiphénylétain (**82**)

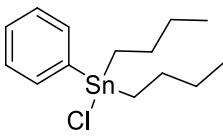
On verse du bromobenzène (5,20 mL, 49,4 mmol, 3 éq.) au goutte-à-goutte à $0 \text{ }^\circ\text{C}$ sur du magnésium (1,20 mg, 49,4 mmol, 3 éq.) dans du THF (10 mL). On laisse agiter pendant une heure à $0 \text{ }^\circ\text{C}$, pour former l'organomagnésien correspondant. On ajoute cette mixture à une solution de chlorure de dibutylétain (5,0 g, 16,5 mmol, 1 éq.) dans du THF (15 mL) au goutte-à-goutte. On chauffe alors à $55 \text{ }^\circ\text{C}$ et on laisse agiter sous argon pendant deux heures. Ensuite, une fois le mélange refroidi à température ambiante, on neutralise l'excès de bromure de phénylmagnésien par hydrolyse à l'aide de

HCl 0,1 M (5 mL). On extrait la phase aqueuse par de l'éther éthylique (3 x 10 mL), puis les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau (3 x 10 mL), séchées sur MgSO₄ et le solvant est éliminé par évaporation sous vide. Le produit final est purifié par chromatographie sur colonne (éluant : EP) pour obtenir 4,42 g (69 %) d'une huile incolore.

	$C_{20}H_{18}Sn$ $M = 387,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Huile incolore Rdt. = 69 %
RMN^1H (CDCl ₃ , 300 MHz, 25 °C) : 7,61 – 7,65 (m, 4H, H _{Ar}), 7,42 – 7,47 (m, 6H, H _{Ar}), 1,70 – 1,78 (m, 4H, Sn-CH ₂), 1,40 – 1,55 (m, 8H, CH ₂), 1,01 (t, 6H, CH ₃ , ³ J = 7,4 Hz). $RMN^{119}Sn$ (CDCl ₃ , 56 MHz, 25 °C) : -71,4	

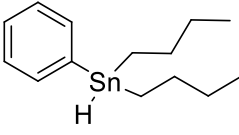
Chlorure de dibutylphénylétain (**83-Cl**)

A une solution de **82** (4,22 g, 10,9 mmol, 1 éq.) dans l'Et₂O (34 mL), on ajoute au goutte-à-goutte à 0 °C une solution d'HCl 1 M dans Et₂O (10,9 mL, 10,9 mmol, 1 éq.). On agite ensuite pendant une heure à température ambiante, puis la solution est traitée avec de l'eau (20 mL). La phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée en NaCl, puis séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. On récupère 3,63 g (96 %) d'une huile incolore.

	$C_{14}H_{23}SnCl$ $M = 345,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Huile incolore Rdt. = 96 %
RMN^1H (CDCl ₃ , 300 MHz, 25 °C) : 7,67 – 7,70 (m, 2H, H _{Ar}), 7,50 – 7,52 (m, 3H, H _{Ar}), 1,79 – 1,89 (m, 4H, Sn-CH ₂), 1,60 – 1,66 (m, 4H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂), 1,52 (hex, 4H, CH ₂ -CH ₃ , ³ J = 7,3 Hz), 1,04 (t, 6H, CH ₃ , ³ J = 7,3 Hz).	

Hydruure de dibutylphénylétain (**84**)

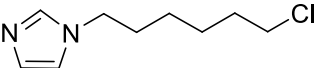
A une solution de **83-Cl** (3,63 g, 10,5 mmol, 1 éq.) dans l'Et₂O (115 mL) est ajoutée au goutte-à-goutte une solution de NaBH₄ (2,0 g, 52,5 mmol, 5éq.) dans l'eau (25 mL) à 0 °C sous vive agitation. On laisse ensuite agiter à température ambiante pendant une heure. Le milieu réactionnel est lavé à l'eau (2 x 50 mL), puis séché sur MgSO₄ et le solvant est évaporé sous pression réduite. On obtient 2,74 g (84 %) d'une huile incolore.

	$C_{14}H_{24}Sn$ $M = 311,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Huile incolore Rdt. = 84 %
RMN^1H (CDCl ₃ , 300 MHz, 25 °C) : 7,35 – 7,65 (m, 5H, H _{Ar}), 5,28 (br s, 1H, SnH), 1,53 – 1,84 (m, 8H, CH ₂), 1,44 (hex, 4H, CH ₂ -CH ₃ , ³ J = 7,3 Hz), 0,96 (t, 6H, CH ₃ , ³ J = 7,3 Hz). $RMN^{119}Sn$ (CDCl ₃ , 56 MHz, 25 °C) : -111,1	

2. Préparation du support

1-(6-chlorohexyl)-1H-imidazole (87)

Une solution d'imidazole (2,0 g, 29,4 mmol, 1 éq.) dans le THF (30 mL) est ajoutée au goutte-à-goutte, à 0 °C, à une suspension d'hydrure de sodium (780 mg, 32,4 mmol, 1,1 éq.) dans du THF (20 mL). On laisse agiter cette solution à température ambiante pendant 45 min avant d'ajouter lentement le 1-bromo-6-chlorohéxane **86** (4,4 mL, 29,4 mmol, 1 éq.). On laisse le mélange réactionnel sous agitation pendant 4 jours. On filtre alors la solution, le filtrat est ensuite évaporé sous vide puis purifié par chromatographie sur colonne (éluant : EtOAc / MeOH 90 / 10) pour obtenir 3,56 g (65 %) d'une huile jaune.

	$C_9H_{15}N_2Cl$ $M = 186,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Huile jaune Rdt. = 65 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,38 (s, 1H, H_{Ar}), 6,95 (s, 1H, H_{Ar}), 6,83 (s, 1H, H_{Ar}), 3,85 (t, 2H, Ar- CH_2 , $^3J = 7,0$ Hz), 3,42 (t, 2H, CH_2 -Cl, $^3J = 6,6$ Hz), 1,61 – 1,82 (m, 4H, CH_2), 1,32 – 1,42 (m, 2H, CH_2), 1,17 – 1,26 (m, 2H, CH_2).	

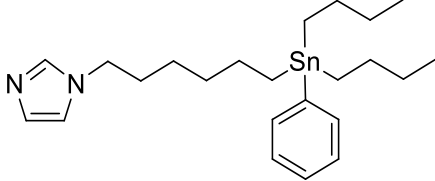
Poly(4-chlorobutyl)styrène (90-m)

A une suspension d'Amberlite XE 305 (6,0 g, polystyrène mésoporeux) dans 15 mL de cyclohexane est ajouté sous argon du TMEDA (8,7 mL, 57,7 mmol) et une solution de *n*-butyllithium à 2,5 M dans l'hexane (27,7 mL, 69,2 mmol). Le milieu réactionnel est agité pendant 4 heures à 65 °C. La résine est alors lavée par 8 x 20 mL de cyclohexane sec, puis la procédure antérieure est répétée une seconde fois. Après cette seconde itération, la résine polymérique est lavée sous argon par 10 x 20 mL de THF et est mise en suspension dans 50 mL de THF sec. A cette suspension est ajouté du 1-bromo-4-chlorobutane (7,9 mL, 68,6 mmol) à 0 °C, sous argon. Le mélange est agité pendant 18 heures à température ambiante, toujours sous atmosphère inerte. Le polymère est alors lavé successivement par un mélange THF / H_2O 1 / 1 (40 mL), THF (6 x 40 mL), EtOH (4 x 40 mL), avant d'être séché sous vide à 60 °C pendant 5 heures. On récupère 7,5 g d'une résine blanche qui contenait 1,77 mmolCl.g⁻¹.

3. Greffe de l'étain et fonctionnalisation

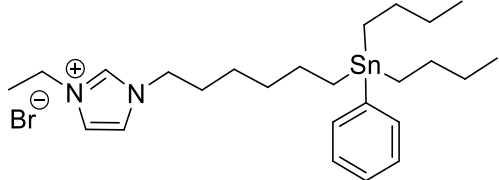
1-(6-(dibutylphénylstannyl)hexyl)-1H-imidazole (91)

On ajoute au goutte-à-goutte à -20 °C une solution de *n*-butyllithium à 1,6 M dans l'hexane (30,4 mL, 48,7 mmol, 1,2 éq.) dans une solution de diisopropylamine (6,8 mL, 48,7 mmol, 1,2 éq.) dans du THF (15 mL). On laisse le mélange agiter sous atmosphère d'argon à -20 °C pendant 45 min pour former la LDA. **84** (15,2 g, 48,7 mmol, 1,2 éq.) est ensuite ajoutée au goutte-à-goutte, sous argon à -78 °C. On laisse alors la solution devenue jaune agiter sous atmosphère d'argon à -78 °C pendant une heure. On verse lentement ce mélange dans une solution de **87** (7,5 g, 40,3 mmol, 1 éq.) dans du THF (10 mL) et on laisse agiter pendant une nuit sous argon en faisant lentement monter la température de -78 °C à température ambiante. La solution est traitée par ajout d'eau (50 mL) et la phase aqueuse est extraite par du DCM (3 x 20 mL). Les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau (2 x 10 mL), séchées sur $MgSO_4$, puis évaporées sous pression réduite. Le brut réactionnel est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : EtOAc / MeOH 95 / 5) pour obtenir 15,4 g (83 %) d'une huile jaune pâle.

	$C_{23}H_{38}N_2Sn$ $M = 461,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Huile jaune pâle Rdt. = 83 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,29 – 7,45 (m, 6H, N=CH-N et H_{Ph}), 7,04 (s, 1H, N-CH=CH), 6,86 (s, 1H, CH=CH-N), 3,85 (t, 2H, N-CH ₂ , $^3J = 7,2 \text{ Hz}$), 1,70 (qu, 2H, N-CH ₂ -CH ₂ , $^3J = 7,2 \text{ Hz}$), 0,98 – 1,59 (m, 20H, CH ₂), 0,88 (t, 6H, CH ₃ , $^3J = 7,3 \text{ Hz}$).	

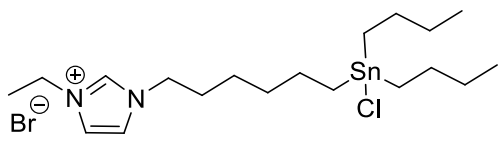
Bromure de 1-(6-(dibutyl(phényl)stannyl)hexyl)-3-éthyl-1H-imidazol-3-ium (IL-Ph)

On dilue **91** (4,04 g, 8,8 mmol, 1 éq.) dans du bromoéthane en fort excès et on porte le mélange à 45 °C pendant 18 h. Une fois le mélange réactionnel revenu à température ambiante, l'excès de bromoéthane est évaporé sous pression réduite pour obtenir 5,0 g (quant.) d'une huile jaune.

	$C_{25}H_{43}BrN_2Sn$ $M = 570,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Huile jaune Rdt. = quant.
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 10,43 (s, 1H, N ⁺ =CH-N), 7,23 – 7,57 (m, 7H, H_{Im} et H_{Ph}), 4,39 (q, 2H, CH ₃ -CH ₂ -N ⁺ , $^3J = 7,4 \text{ Hz}$), 4,23 (t, 2H, N-CH ₂ -CH ₂ , $^3J = 7,4 \text{ Hz}$), 1,81 (qu, 2H, N-CH ₂ -CH ₂ , $^3J = 7,4 \text{ Hz}$), 1,55 (t, 3H, CH ₃ -CH ₂ -N ⁺ , $^3J = 7,4 \text{ Hz}$), 0,93 – 1,52 (m, 20H, CH ₂), 0,84 (t, 6H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ , $^3J = 7,3 \text{ Hz}$).	

Bromure de 1-(6-(dibutylchlorostannyl)hexyl)-3-éthyl-1H-imidazol-3-ium (IL-Cl)

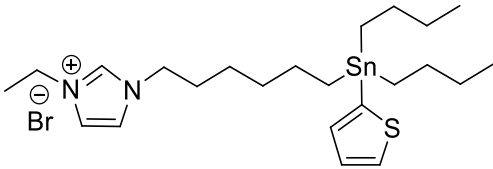
On ajoute une préparation de HCl 1 M dans l'Et₂O (13,2 mL, 13,2 mmol, 1,5 éq.) dans une solution de **IL-Ph** (5,0 g, 8,8 mmol, 1 éq.) dans du DCM (50 mL) à 0 °C. Une fois le mélange revenu à température ambiante, on laisse agiter pendant 5 heures. Le mélange réactionnel est lavé par une solution aqueuse saturée en NaCl. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO₄ puis évaporées sous pression réduite pour donner 4,27 g (92 %) d'une huile jaune.

	$C_{19}H_{38}BrClN_2Sn$ $M = 528,59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Huile jaune Rdt. = 92 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 10,13 (s, 1H, N ⁺ =CH-N), 7,49 (s, 1H, H_{Im}), 7,42 (s, 1H, H_{Im}), 4,36 (q, 2H, CH ₃ -CH ₂ -N ⁺ , $^3J = 7,4 \text{ Hz}$), 4,29 (t, 2H, N-CH ₂ -CH ₂ , $^3J = 7,3 \text{ Hz}$), 1,65 – 1,96 (m, 8H, CH ₂), 1,58 (t, 3H, CH ₃ -CH ₂ -N ⁺ , $^3J = 7,4 \text{ Hz}$), 1,23 – 1,43 (m, 14H, CH ₂), 0,87 (t, 6H, CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ , $^3J = 7,3 \text{ Hz}$).	

Bromure de 1-(6-(dibutyl(thiophen-2-yl)stannyl)hexyl)-3-éthyl-1H-imidazolium (IL-T)

On prépare du 2-bromothiophène (1,55 mL, 16,0 mmol, 2 éq.) dans 25 mL de THF que l'on ajoute, à 0 °C sous atmosphère d'argon sur des copeaux de magnésium (390 mg, 16,0 mmol, 2 éq.) en suspension

dans 25 mL de THF pour former l'organomagnésien correspondant. On laisse ce mélange réagir pendant 45 minutes à 0 °C puis on ajoute **II-Cl** (4,25 g, 8,0 mmol, 1 éq.). On agite le mélange pendant 3 heures à température ambiante sous atmosphère d'argon. Puis de l'eau (5 mL) est ajoutée pour arrêter la réaction et on extrait la phase organique avec du DCM. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO₄ puis évaporées sous pression réduite. On purifie le produit via chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM / MeOH 95 / 5) pour aboutir à 3,51 g (76 %) d'une huile visqueuse marron.

	<p>C₂₃H₄₁BrN₂SSn M = 576,26 g.mol⁻¹ Huile visqueuse marron Rdt. = 76 %</p>
<p>RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) : 10,48 (s, 1H, N⁺=CH-N), 7,62 (dd, 1H, H_{T-2}), 7,54 (t, 1H, H_{Im}), 7,32 (t, 1H, H_{Im}), 7,23 (dd, 1H, H_{T-3}), 7,15 (dd, 1H, H_{T-4}), 4,41 (q, 2H, CH₃-CH₂-N⁺, ³J = 7,4 Hz), 4,26 (t, 2H, N-CH₂-CH₂, ³J = 7,5 Hz), 1,84 (qu, 2H, N-CH₂-CH₂, ³J = 7,2 Hz), 1,57 (t, 3H, CH₃-CH₂-N⁺, ³J = 7,4 Hz), 0,99 – 1,55 (m, 20H, CH₂), 0,85 (t, 6H, CH₂-CH₂-CH₃, ³J = 7,3 Hz).</p>	

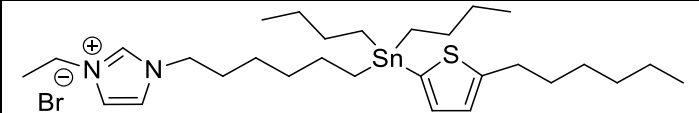
Bromure de 1-(6-(dibutyl(5-hexylthiophen-2-yl)stannyl)hexyl)-3-ethyl-1H-imidazol-3-ium (II-THex)

Méthode A

A une solution de 2-hexylthiophène (1,0 mL, 5,7 mmol, 1,5 éq.) dans 15 mL de THF est ajoutée une solution de *n*-butyllithium à 1,6 M dans l'hexane (3,5 mL, 5,7 mmol, 1,5 éq.) à -78 °C, sous argon. Le mélange est agité à cette température pendant une heure, puis il est canulé sur une solution de **II-Cl** (2,0 g, 3,8 mmol, 1 éq.) dans 15 mL de THF. Le milieu réactionnel est agité pendant 18 heures tandis que la température remonte lentement jusqu'à atteindre la température ambiante. La solution est traitée par ajout d'eau (50 mL) et la phase aqueuse est extraite par du DCM (3 x 20 mL). Les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau (2 x 10 mL), séchées sur MgSO₄ puis évaporées sous pression réduite. Le brut réactionnel est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM / MeOH 95 / 5) pour obtenir 461,3 mg (18 %) d'une huile visqueuse orange.

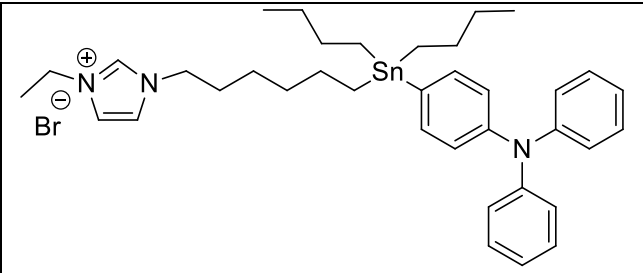
Méthode B

On prépare du 5-bromo-2-hexylthiophène (5,52 g, 22,6 mmol, 1,5 éq.) dans 25 mL de THF que l'on ajoute à température ambiante sous atmosphère d'argon sur des copeaux de magnésium (549,5 mg, 22,6 mmol, 1,5 éq.) en suspension dans 25 mL de THF pour former l'organomagnésien correspondant. On laisse ce mélange réagir pendant 45 minutes à cette température et on ajoute **II-Cl** (8,0 g, 15,1 mmol, 1 éq.). On agite le mélange pendant 3 heures à température ambiante, sous atmosphère d'argon. Puis de l'eau (50 mL) est ajoutée pour arrêter la réaction et on extrait la phase organique avec du DCM. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO₄ puis évaporées sous pression réduite. On purifie le produit via chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM / MeOH 95 / 5) pour aboutir à 2,96 g (30 %) d'une huile visqueuse orange.

	$C_{29}H_{53}BrN_2SSn$ $M = 660,42 \text{ g.mol}^{-1}$ Huile visqueuse orange
<p>RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C): 10,75 (s, 1H, N=CH-N), 7,28 (m, 1H, H_T), 7,17 (m, 1H, H_T), 6,97 (d, 1H, H_{Im}, $^3J = 3,2$ Hz), 6,90 (d, 1H, H_{Im}, $^3J = 3,2$ Hz), 4,44 (q, 2H, CH₃-CH₂-N, $^3J = 7,4$ Hz), 4,31 (t, 2H, N-CH₂-CH₂, $^3J = 7,3$ Hz), 2,84 (t, 2H, Ar-CH₂, $^3J = 7,8$ Hz), 1,91-0,86 (m, 31H, CH₂, CH₃).</p> <p>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C): 151,69, 137,24, 136,80, 135,29, 133,40, 125,33, 121,84, 50,09, 45,32, 33,63, 31,79, 31,59, 31,51, 30,68, 30,28, 29,94, 28,94, 28,85, 27,26, 27,22, 26,54, 25,76, 22,59, 15,68, 14,11, 13,71, 10,81, 10,69.</p> <p>HRMS (MALDI-TOF): [M - Br]⁺ 581,2953 (calc. 581,2946).</p>	

Bromure de 1-(6-(dibutyl(4-(diphenylamino)phenyl)stannyl)hexyl)-3-ethyl-1H-imidazol-3-ium (IL-TPA)

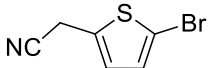
A une solution de 4-bromotriphénylamine (2,5 g, 7,7 mmol, 1,5 éq.) dans 15 mL de THF est ajoutée une solution de *n*-butyllithium à 1,6 M dans l'hexane (4,8 mL, 7,7 mmol, 1,5 éq.) à -78 °C sous argon. Le mélange est agité à cette température pendant une heure, puis il est canulé sur une solution d'IL-Cl (2,72 g, 5,1 mmol, 1 éq.) dans 15 mL de THF. Le milieu réactionnel est agité pendant 18 heures tandis que la température remonte lentement jusqu'à atteindre la température ambiante. La solution est traitée par ajout d'eau (50 mL) et la phase aqueuse est extraite par du DCM (3 x 20 mL). Les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau (2 x 10 mL), séchées sur MgSO₄, puis évaporées sous pression réduite. Le brut réactionnel est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM / MeOH 9 / 1) pour obtenir 1,17 g (31 %) d'une huile visqueuse marron.

	$C_{37}H_{52}BrN_3Sn$ $M = 737,44 \text{ g.mol}^{-1}$ Huile visqueuse marron Rdt. = 31 %
<p>RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C): 11,01 (s, 1H, N=CH-N), 7,16 – 7,29 (m, 7H, H_{Ar}), 6,97 – 7,09 (m, 9H, H_{Ar}), 4,44 (q, 2H, CH₃-CH₂-N, $^3J = 7,4$ Hz), 4,32 (t, 2H, N-CH₂-CH₂, $^3J = 7,5$ Hz), 3,48 (m, 3H, non attribué), 1,88 (m, 2H, CH₂), 1,59 (t, 3H, CH₃-CH₂-N, $^3J = 7,4$ Hz), 1,53 (m, 6H, CH₂), 1,33 (m, 8H, CH₂), 1,02 (m, 6H, CH₂), 0,88 (t, 6H, CH₃, $^3J = 7,3$ Hz).</p> <p>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C): 147,72, 147,69, 137,51, 137,14, 134,49, 129,21, 124,40, 123,27, 122,80, 121,61, 121,54, 50,15, 45,31, 33,82, 30,35, 29,10, 27,39, 26,70, 25,82, 15,67, 13,72, 9,59.</p> <p>HRMS (MALDI-TOF): [M - Br]⁺ 658,3176 (calc. 658,3178).</p>	

4. Préparations des substrats

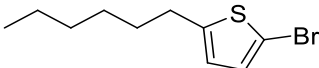
2-(5-bromothiophen-2-yl)acetonitrile²⁰¹

On ajoute de la N-bromosuccinimide (2,5 g, 14,1 mmol, 1,5 éq.) à une solution de 2-(thiophen-2-yl)acetonitrile (1 mL, 9,4 mmol, 1 éq.) dans 10 mL de DMF, sous azote et à température ambiante. On laisse agiter ainsi pendant 16 h, puis on ajoute de l'eau pour stopper la réaction. On extrait la phase aqueuse par 3 x 20 mL de DCM. Les phases organiques sont ensuite réunies, lavées par 2 x 10 mL d'eau, puis par 1 x 10 mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl, séchées sur Na₂SO₄ et filtrées. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est engagé dans une chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM). On récupère 1,8 g (95 %) d'une huile marron.

	C ₆ H ₄ BrNS M = 202,07 g.mol ⁻¹ Huile marron Rdt. = 84 %
RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz, 22 °C) : 6,94 (d, 1H, H _{4-T} , ³ J = 3,8 Hz), 6,82 (dt, 1H, H _{3-T} , ³ J = 3,8 Hz, ⁴ J = 1,1 Hz), 3,83 (d, 2H, CH ₂ , ⁴ J = 1,1 Hz).	

2-bromo-5-hexylthiophène²⁰²

On ajoute de la N-bromosuccinimide (2,7 g, 15 mmol, 1,5 éq.) à une solution de 2-hexylthiophène (1,8 mL, 10 mmol, 1 éq.) dans 10 mL de DMF sous azote et à 0 °C. On laisse agiter pendant 2 h en faisant remonter la température jusqu'à température ambiante, puis on ajoute de l'eau pour stopper la réaction. On extrait la phase aqueuse par 3 x 20 mL d'EP. Les phases organiques sont ensuite réunies, lavées par 2 x 10 mL d'eau, puis par 1 x 10 mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl, séchées sur Na₂SO₄ et filtrées. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est engagé dans une chromatographie sur gel de silice (éluant : EP). On récupère 1,8 g (95 %) d'une huile incolore.

	C ₁₀ H ₁₅ BrS M = 244,20 g.mol ⁻¹ Huile incolore Rdt. = 85 %
RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz, 22 °C) : 6,85 (d, 1H, H _{3-T} , ³ J = 3,6 Hz), 6,54 (dt, 1H, H _{4-T} , ³ J = 3,6 Hz, ⁴ J = 1,0 Hz), 2,74 (td, 5H, Ar-CH ₂ , ³ J = 7,5 Hz, ⁴ J = 1,0 Hz), 1,63 (m, 2H, CH ₂), 1,32 (m, 6H, CH ₂), 0,90 (t, 3H, CH ₃ , ³ J = 6,8 Hz).	

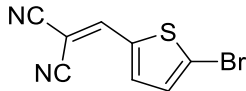
5-bromo-2-dicyanovinylthiophène (75)²⁰³

Quelques gouttes de pipéridine sont ajoutées à une solution de 5-bromothiophène-2-carboxaldéhyde (1,0 mL, 8,4 mmol, 1 éq.) et de malononitrile (832 mg, 12,6 mmol, 1,5 éq.) dans 20 mL d'éthanol. La solution est chauffée au reflux pendant une heure. Après refroidissement du milieu réactionnel, le produit est filtré et lavé à l'éthanol froid. On récupère 1,38 g (69 %) d'une poudre jaune.

²⁰¹ J. W. Chung, H. Yang, B. Singh, H. Moon, B. An, S. Y. Lee, S. Y. Park, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 5920-5925.

²⁰² C.-H. Lee, K. N. Plunkett, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 1202-1205.

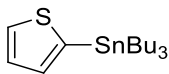
²⁰³ M. M. M. Raposo, A. M. C. Fonseca, G. Kirsch, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 4071-4078.

	$C_8H_3BrN_2S$ $M = 239,09 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide jaune Rdt. = 69 %
RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 22 °C) : 7,74 (s, 1H, $CH=C(CN)_2$), 7,50 (d, 1H, H_{T3} , $^3J = 4,1$ Hz), 7,24 (d, 1H, H_{T4} , $^3J = 4,1$ Hz). T_f : 152 °C	

5. Préparation des organostannanes non supportés

*tributyl(thiophen-2-yl)stannane*²⁰⁴

On ajoute à une suspension de magnésium (438 mg, 18 mmol, 1,2 éq.) dans 10 mL de THF anhydre, une solution de 2-bromothiophène (1,45 mL, 15 mmol, 1 éq.) dans 10 mL de THF anhydre à température ambiante et sous atmosphère d'argon. On laisse agiter ainsi pendant 2h30. Le milieu réactionnel est porté à -78 °C pour l'addition de chlorure de tributylétain (4,5 mL, 16,5 mmol, 1,1 éq.). On laisse revenir à température ambiante, puis on agite pendant 2 heures. On ajoute de l'eau dans le milieu et on extrait la phase aqueuse par 2 x 30 mL de DCM. Les phases organiques sont réunies, lavées par 2 x 20 mL d'eau, séchées sur Na_2SO_4 , et filtrées. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est engagé dans une chromatographie sur gel d'alumine neutre (éluant : EP). On récupère 4,7 g (84 %) d'une huile incolore.

	$C_{16}H_{30}SSn$ $M = 373,18 \text{ g.mol}^{-1}$ Huile incolore Rdt. = 84 %
RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 22 °C) : 7,69 (dd, 1H, H_{5-T} , $^3J = 4,6$ Hz, $^4J = 0,7$ Hz), 7,30 (dd, 1H, H_{4-T} , $^3J = 4,6$ Hz, $^3J = 3,2$ Hz), 7,24 (dd, 1H, H_{3-T} , $^3J = 3,2$ Hz, $^4J = 0,7$ Hz), 1,61 (m, 6H, Sn- CH_2-CH_2), 1,39 (sex, 6H, CH_2-CH_3 , $^3J = 7,3$ Hz), 1,15 (t, 6H, Sn- CH_2 , $^3J = 7,9$ Hz), 0,94 (t, 9H, CH_3 , $^3J = 7,3$ Hz). RMN ^{119}Sn ($CDCl_3$, 112 MHz, 22 °C) : -38,4.	

tributyl(5-hexylthiophen-2-yl)stannane

Méthode A²⁰⁵ :

On ajoute une solution de n-butyllithium 1,6 M dans l'hexane (6,9 mL, 11 mmol, 1,1 éq.) à une solution de 2-hexylthiophène (1,8 mL, 10 mmol, 1 éq.) dans 10 mL de THF anhydre à -10 °C sous atmosphère inerte. On laisse agiter dans ces conditions pendant 30 min puis on ajoute du chlorure de tributylétain (3,3 mL, 12 mmol, 1,2 éq.) à -10 °C. On agite en faisant remonter la température du milieu réactionnel jusqu'à température ambiante pendant 18 h. De l'eau est ajoutée pour arrêter la réaction. On extrait la phase aqueuse par 2 x 40 mL d' Et_2O . Les phases organiques sont réunies, lavées par 2 x 20 mL d'eau, séchées sur Na_2SO_4 et filtrées. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le

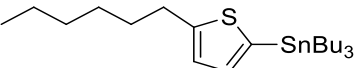
²⁰⁴ S. Pu, C. Zeng, Q. Sun, G. Liu, C. Fan, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8036-8038.

²⁰⁵ C.-Y. Kuo, Y.-C. Huang, C.-Y. Hsiow, Y.-W. Yang, C.-I. Huang, S.-P. Rwei, H.-L. Wang, L. Wang, *Macromolecules*, **2013**, 46, 5985-5997.

résidu est engagé dans une chromatographie sur gel d'alumine neutre (éluant : EP). On récupère 2,97 g (65 %) d'une huile incolore.

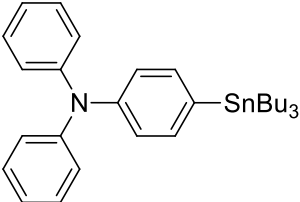
Méthode B :

On ajoute à une suspension de magnésium (248 mg, 10,2 mmol, 1,2 éq.) dans 10 mL de THF anhydre, une solution de 2-bromo-5-hexylthiophène (2,1 g, 8,5 mmol, 1 éq.) dans 10 mL de THF anhydre à température ambiante et sous atmosphère d'argon. On laisse agiter ainsi pendant 2 h. Le milieu réactionnel est porté à 0 °C pour l'addition de chlorure de tributylétain (2,5 mL, 9,4 mmol, 1,1 éq.). On laisse revenir à température ambiante, puis on agite pendant 2 heures. On ajoute de l'eau dans le milieu, on extrait la phase aqueuse par 2 x 30 mL de DCM. Les phases organiques sont réunies, lavées par 2 x 20 mL d'eau, séchées sur Na₂SO₄, et filtrées. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est engagé dans une chromatographie sur gel d'alumine neutre (éluant : EP). On récupère 3,4 g (87 %) d'une huile incolore.

	$C_{22}H_{42}SSn$ $M = 457,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Huile incolore
RMN^1H (CDCl ₃ , 300 MHz, 22 °C) : 7,00 (d, 1H, H _{3-T} , $^3J = 3,2 \text{ Hz}$), 6,91 (m, 1H, H _{4-T}), 2,87 (t, 2H, CH ₂ -Ar, $^3J = 7,5 \text{ Hz}$), 1,70 (m, 2H, CH ₂), 1,56 (m, 6H, CH ₂), 1,35 (m, 12H, CH ₂), 1,08 (m, 6H, Sn-CH ₂), 0,91 (t, 12H, CH ₃ , $^3J = 7,3 \text{ Hz}$). $RMN^{119}Sn$ (CDCl ₃ , 112 MHz, 22 °C) : -40,7.	

4-(tributylstannyl)triphénylamine (93)

On ajoute une solution de n-butyllithium 1,6 M dans l'hexane (2,1 mL, 3,4 mmol, 1,1 éq.) à une solution de 4-bromotriphénylamine (1,0 g, 3,1 mmol, 1 éq.) dans 40 mL de THF anhydre à -78 °C sous atmosphère inerte. On laisse agiter dans ces conditions pendant 30 min, puis on ajoute du chlorure de tributylétain (920 µL, 3,4 mmol, 1,1 éq.) à -78 °C. On agite en faisant remonter la température du milieu réactionnel jusqu'à température ambiante pendant 2 h. Une solution aqueuse saturée en NaF (40 mL) est ajoutée pour arrêter la réaction. On extrait la phase aqueuse par 2 x 80 mL d'Et₂O. Les phases organiques sont réunies, lavées par 2 x 40 mL d'eau, séchées sur Na₂SO₄ et filtrées. Le solvant est évaporé sous pression réduite et on récupère 1,9 g (quant.) d'une huile orange.

	$C_{30}H_{41}NSn$ $M = 534,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Huile orange Rdt. = quant.
RMN^1H (CDCl ₃ , 300 MHz, 22 °C) : 7,14 – 7,24 (m, 7H, H _{Ar}), 6,90 – 7,04 (m, 7H, H _{Ar}), 1,47 (m, 6H, CH ₂), 1,26 (m, 6H, CH ₂), 0,95 (m, 6H, Sn-CH ₂), 0,82 (t, 12H, CH ₃ , $^3J = 7,2 \text{ Hz}$). $RMN^{119}Sn$ (CDCl ₃ , 112 MHz, 22 °C) : -42. $HRMS$ (MALDI-TOF) : [M + H] ⁺ 532,2344 (calc. 532,2329)	

6. Couplage de Stille

Méthode A

On ajoute du tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0,05 éq.) à une solution contenant du tributylarylstannane (1 éq.) et du bromure d'aryle (1 éq.) dans du toluène. On agite la réaction pendant 17 h à 110 °C sous atmosphère inerte. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite. Le résidu est alors traité par un mélange AcOEt / NaF_(aq) saturé (1 / 1) pendant une nuit. Après filtration des résidus d'étain, on récupère la phase organique que l'on sèche sur Na₂SO₄. On évapore ensuite le solvant sous pression réduite et le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice.

Méthode B

On ajoute de l'acétate de palladium II (0,05 éq.) à un mélange contenant un bromure d'aryle (1 éq.) et **IL-T** (1 éq.). On peut ajouter un co-solvant (toluène) si le bromure est un solide. On agite la réaction pendant 17 h à 80 °C sous atmosphère inerte. Une fois la réaction finie, on évapore le co-solvant si besoin, puis on extrait les produits avec de l'Et₂O (3 x 5 mL). On évapore cette phase organique et le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice.

Méthode C

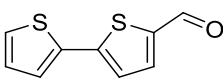
On ajoute du tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0,05 éq.) à une solution contenant l'organostannane supporté sur liquide ionique (1 éq.) et un bromure d'aryle (1 éq.). On peut ajouter un co-solvant (toluène). On agite la réaction pendant 17 h à 110 °C sous atmosphère inerte. Une fois la réaction, le co-solvant est évaporé et le résidu est filtré sur une petite colonne de silice en utilisant comme éluant du DCM pour récupérer les produits, puis en utilisant un mélange DCM / MeOH 9 / 1, le liquide ionique est récupéré. On purifie le produit final par chromatographie sur gel de silice.

[2,2'-bithiophène]-5-carbaldéhyde (**97**)²⁰⁶

Méthode A : Rendement 83 %

Méthode B : Rendement 60 %

Méthode C : Rendement 5 – 7 %

	C ₉ H ₆ OS ₂ M = 194,27 g.mol ⁻¹ Solide orange
RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz, 22 °C): 9,86 (s, 1H, CHO), 7,68 (d, 1H, H _T , ³ J = 3,8 Hz), 7,37 (d, 2H, H _T , ³ J = 4,4 Hz), 7,26 (d, 1H, H _T , ³ J = 3,8 Hz), 7,08 (t, 1H, H _T , ³ J = 4,4 Hz).	

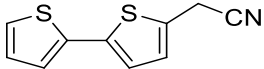
2-([2,2'-bithiophen]-5-yl)acetonitrile (**98**)

Méthode A : Rendement 87 %

Méthode B : Rendement 45 %

Méthode C : Rendement 53 %

²⁰⁶ R. Grisorio, L. De Marco, G. Allegretta, R. Giannuzzi, G. P. Suranna, M. Manca, P. Mastrorilli, G. Gigli, *Dyes and Pigments*, **2013**, 98, 221-231.

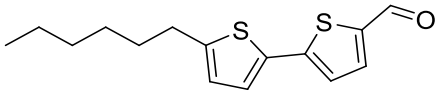
	$C_{10}H_7NS_2$ $M = 205,30 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide rouge
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 22 °C) : 7,24 (dd, 1H, $H_{5'-T}$, $^3J = 5,1 \text{ Hz}$, $^4J = 1,1 \text{ Hz}$), 7,15 (dd, 1H, $H_{3'-T}$, $^3J = 3,6 \text{ Hz}$, $^4J = 1,1 \text{ Hz}$), 7,03 (d, 1H, H_{3-T} , $^3J = 3,6 \text{ Hz}$), 7,02 (dd, 1H, $H_{4'-T}$, $^3J = 3,6 \text{ Hz}$, $^3J = 5,1 \text{ Hz}$), 6,97 (dt, 1H, H_{4-T} , $^3J = 3,6 \text{ Hz}$, $^4J = 1,1 \text{ Hz}$), 3,90 (d, 2H, CH_2 , $^4J = 1,1 \text{ Hz}$). T_f : 75 °C	

5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde (**38**)²⁰⁷

Méthode A : Rendement 71 %

Méthode C sans co-solvant : Rendement 20 %

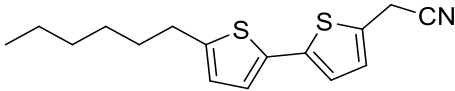
Méthode C avec co-solvant (toluène) : Rendement 49 %

	$C_{15}H_{18}OS_2$ $M = 278,43 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide orange
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 22 °C) : 9,84 (s, 1H, CHO), 7,65 (d, 1H, H_T , $^3J = 4,1 \text{ Hz}$), 7,19 (d, 1H, H_T , $^3J = 3,6 \text{ Hz}$), 7,17 (d, 1H, H_T , $^3J = 4,1 \text{ Hz}$), 6,75 (d, 1H, H_T , $^3J = 3,6 \text{ Hz}$), 2,81 (t, 2H, Ar- CH_2 , $^3J = 7,6 \text{ Hz}$), 1,69 (quint, 2H, Ar- CH_2-CH_2 , $^3J = 7,6 \text{ Hz}$), 1,33 (m, 6H, CH_2), 0,89 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 6,9 \text{ Hz}$). $RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz, 22 °C) : 181,40, 147,68, 146,88, 139,97, 136,45, 132,36, 125,03, 124,44, 123,38, 30,49, 30,45, 29,23, 27,69, 21,53, 13,04. $HRMS$ (ESI-TOF) : $[M + Na]^+$ 301,0702 (calc. 301,0697)	

2-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)acetonitrile (**100**)

Méthode A : Rendement 60 %

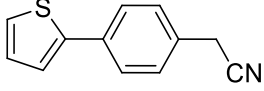
Méthode C avec co-solvant (toluène) : Rendement 69 %

	$C_{16}H_{19}NS_2$ $M = 289,46 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide rouge
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 22 °C) : 6,94 (m, 3H, H_T), 6,68 (dt, 1H, H_{4-T} , $^3J = 3,5 \text{ Hz}$, $^4J = 0,9 \text{ Hz}$), 3,88 (d, 2H, Ar- CH_2-CN , $^4J = 0,9 \text{ Hz}$), 2,78 (t, 2H, Ar- CH_2 , $^3J = 7,9 \text{ Hz}$), 1,67 (quint, 2H, Ar- CH_2-CH_2 , $^3J = 7,9 \text{ Hz}$), 1,33 (m, 6H, CH_2), 0,89 (t, 3H, CH_3 , $^3J = 6,8 \text{ Hz}$). $RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz, 22 °C) : 146,08, 138,77, 133,83, 128,84, 127,82, 126,32, 124,81, 123,83, 123,51, 122,77, 116,70, 31,56, 30,16, 28,75, 22,58, 18,79, 14,09. $HRMS$ (ESI-TOF) : $[M + Na]^+$ 312,0857 (calc. 312,0857)	

²⁰⁷ T. I. Ryu, M. Song, M. J. Lee, S.-H. Jin, S. Kang, J. Y. Lee, J. W. Lee, C. W. Lee, Y.-S. Gal, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2009**, 30, 2329-2337.

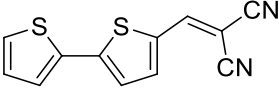
2-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)acetonitrile (**99**)

Méthode B avec co-solvant (toluène) : Rendement 50 %

	C ₁₂ H ₉ NS M = 199,27 g.mol ⁻¹ Solide jaune
RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz, 22 °C) : 7,63 (d, 2H, H _{Ph} , ³ J = 8,2 Hz), 7,33 (m, 4H, H _{Ph} , H _{T3} , H _{T5}), 7,10 (dd, 1H, H _{T4} , ³ J = 3,7 Hz, ³ J = 5,0 Hz), 3,77 (s, 2H, CH ₂).	

5-dicyanovinyl-2,2'-bithiophène²⁰⁸

Méthode B avec co-solvant (toluène) : Rendement 49 %

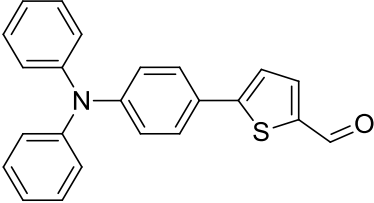
	C ₁₂ H ₆ N ₂ S ₂ M = 242,32 g.mol ⁻¹ Solide orange
RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz, 22 °C) : 7,76 (s, 1H, CH=C(CN) ₂), 7,65 (d, 1H, H _T , ³ J = 4,2 Hz), 7,44 (d, 2H, H _T , ³ J = 4,3 Hz), 7,29 (d, 1H, H _T , ³ J = 4,2 Hz), 7,12 (m, 1H, H _T).	

5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophene-2-carbaldehyde (**58**)

Méthode A : Rendement 80 %

Par arylation directe :

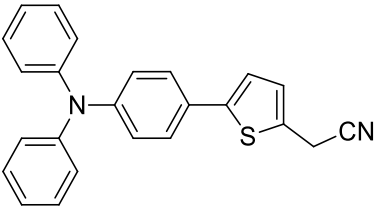
On ajoute du 2-formylthiophène (288 µL, 3,1 mmol, 2 éq.) à une suspension contenant de la 4-bromotriphénylamine (500 mg, 1,5 mmol, 1 éq.), du PCy₃.HBF₄ (22,7 mg, 0,06 mmol, 0,04 éq.), de l'acide pivaloïque (51 mg, 0,5 mmol, 0,3 éq.), de l'acétate de palladium II (6,9 mg, 0,03 mmol, 0,02 éq.) et du carbonate de potassium (320 mg, 2,3 mmol, 1,5 éq.) dans 5 mL de toluène. Le milieu réactionnel est agité à 100 °C sous argon pendant 18 heures dans un tube scellé. Après l'arrêt du chauffage, 10 mL d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite par 3 x 10 mL de DCM. Les phases organiques sont réunies, lavées par 3 x 5 mL d'eau, puis séchées sur MgSO₄ et le solvant évaporé sous vide. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM) pour obtenir 582,9 mg (quant.) d'un solide jaune.

	C ₂₃ H ₁₇ NOS M = 355,45 g.mol ⁻¹ Solide jaune
RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz, 22 °C) : 9,85 (s, 1H, CHO), 7,71 (d, 1H, H _T , ³ J = 4,0 Hz), 7,52 (d, 2H, H _{Ph} , ³ J = 8,7 Hz), 7,32 – 7,27 (m, 6H, H _{Ar}), 7,15 – 7,05 (m, 7H, H _{Ar}).	

²⁰⁸ M. M. M. Raposo, A. M. C. Fonseca, G. Kirsch, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 4071-4078.

2-(5-(4-(diphénylamino)phényl)thiophen-2-yl)acétonitrile (**96**)

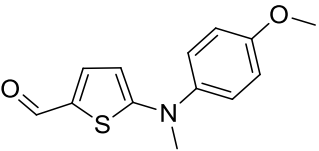
Méthode A : Rendement 55 %

	$C_{24}H_{18}N_2S$ $M = 366,48 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide rouge
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 22 °C) : 7,33 (d, 2H, H_{Ar} , $^3J = 8,6 \text{ Hz}$), 7,22-7,17 (m, 4H, H_{Ar}), 7,08 – 6,90 (m, 10H, H_{Ar}), 3,82 (s, 2H, CH_2). $RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz, 22 °C) : 147,71, 147,38, 145,11, 129,37, 129,06, 128,12, 127,57, 126,59, 126,19, 124,65, 123,43, 123,29, 122,05, 116,83, 18,90.	

7. Substitution Nucléophile Aromatique

5-((4-méthoxyphényl)(méthyl)amino)thiophène-2-carbaldéhyde (**73-a**)

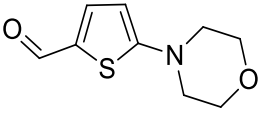
A une solution de 5-bromothiophène-2-carbaldéhyde (357 μL , 3 mmol, 2 éq.) et de triéthylamine (418 μL , 3 mmol, 2 éq.) dans 5 mL d'eau distillée, on ajoute de la *N*-méthylanisidine (200 mg, 1,5 mmol, 1 éq.). On porte le mélange au reflux pendant 5 jours. Après refroidissement du milieu, on extrait la phase aqueuse par du DCM (2 x 10 mL). Les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau (2 x 5 mL), séchées sur $MgSO_4$ puis évaporées sous pression réduite. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM, 1 % Et_3N) pour obtenir 174 mg (47 %) d'une huile marron.²⁰⁹

	$C_{13}H_{13}NO_2S$ $M = 247,31 \text{ g.mol}^{-1}$ Huile visqueuse marron Rdt = 47 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 9,49 (s, 1H, CHO), 7,43 (d, 1H, H_T , $^3J = 4,3 \text{ Hz}$), 7,23 (d, 2H, H_{Ph} , $^3J = 8,8 \text{ Hz}$), 6,94 (d, 2H, H_{Ph} , $^3J = 8,8 \text{ Hz}$), 5,97 (d, 1H, H_T , $^3J = 4,3 \text{ Hz}$), 3,83 (s, 3H, OCH_3), 3,39 (s, 3H, NCH_3).	

5-morpholionthiophène-2-carbaldéhyde (**73-m**)

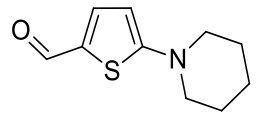
A une solution de 5-bromothiophène-2-carbaldéhyde (1 mL, 8,4 mmol, 1 éq.) dans 20 mL d'eau distillée, on ajoute de la morpholine (2,2 mL, 25,2 mmol, 3 éq.). Le mélange est porté au reflux pendant 5 heures, puis, une fois le milieu revenu à température ambiante, on le filtre. Le précipité est lavé à l'eau, puis purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM / EtOAc 1 / 1) pour obtenir 1,03 g (62 %) d'une poudre beige.

²⁰⁹ D. Prim, G. Kirsch, J.-F. Nicoud, *Synlett*, **1998**, 383 – 384.

	$C_9H_{11}NO_2S$ $M = 197,25 \text{ g.mol}^{-1}$ Poudre beige Rdt = 62 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 9,58 (s, 1H, CHO), 7,51 (d, 1H, H_T , $^3J = 4,3 \text{ Hz}$), 6,14 (d, 1H, H_T , $^3J = 4,3 \text{ Hz}$), 3,85 (t, 4H, O- CH_2 , $^3J = 5,0 \text{ Hz}$), 3,32 (t, 4H, N- CH_2 , $^3J = 5,0 \text{ Hz}$).	

5-(piperidin-1-yl)thiophene-2-carbaldehyde (73-p)

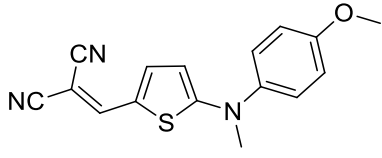
A une solution de 5-bromothiophène-2-carbaldéhyde (1 mL, 8,4 mmol, 1 éq.) dans 20 mL d'eau distillée, on ajoute de la pipéridine (2,5 mL, 25,2 mmol, 3 éq.). Le mélange est porté au reflux pendant 18 heures, puis, une fois le milieu revenu à température ambiante, on le filtre. Le précipité est lavé à l'eau puis purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM / EtOAc 1 / 1) pour obtenir 1,88 g (quant.) d'une poudre marron.

	$C_{10}H_{13}NOS$ $M = 195,28 \text{ g.mol}^{-1}$ Poudre marron Rdt. = quant.
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 9,52 (s, 1H, CHO), 7,48 (d, 1H, H_T , $^3J = 4,4 \text{ Hz}$), 6,07 (d, 1H, H_T , $^3J = 4,4 \text{ Hz}$), 3,35 (m, 4H, N- CH_2), 1,70 (m, 4H, N- CH_2-CH_2), 1,26 (m, 2H, CH_2). T_f : 90 °C	

8. Condensation de Knoevenagel

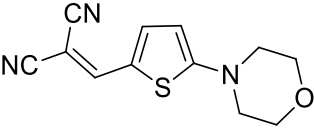
2-((5-((4-methoxyphenyl)(methyl)amino)thiophen-2-yl)methylene)malononitrile (DA-a)

A une solution de **73-a** (174 mg, 0,7 mmol, 1 éq.) et de malononitrile (92 mg, 1,4 mmol, 2 éq.) dans 15 mL de chloroforme on ajoute une dizaine de gouttes de triéthylamine. Le mélange est porté au reflux pendant 24 heures, puis une fois revenu à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est mis à recristalliser dans 10 mL d'éthanol chaud, puis filtré et lavé à l'éthanol froid pour obtenir 141,4 mg (68 %) d'une poudre rouge brique.

	$C_{16}H_{13}N_3OS$ $M = 295,36 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide rouge brique Rdt = 68 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,42 (s, 1H, $(CN)_2C=CH$), 7,35 (br s, 1H, H_T), 7,23 (d, 2H, H_{Ph} , $^3J = 8,9 \text{ Hz}$), 6,03 (d, 1H, H_T , $^3J = 4,7 \text{ Hz}$), 3,85 (s, 3H, O- CH_3), 3,48 (s, 3H, N- CH_3). $RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz, 25 °C) : 169,89, 159,12, 148,90, 138,16, 126,70, 120,77, 116,85, 115,92, 115,44, 107,19, 55,61, 43,66. $HRMS$ (MALDI-TOF) : $[M]^+$ 295,0775 (calc. 295,0779) T_f : 175 °C	

2-((5-morpholinothiophèn-2-yl)méthylène)malonitrile (DA-m)

A une solution de **73-m** (1,03 g, 5,2 mmol, 1 éq.) et de malononitrile (690 mg, 10,4 mmol, 2 éq.) dans 50 mL de chloroforme on ajoute une dizaine de gouttes de triéthylamine. Le mélange est porté au reflux pendant 24 heures, puis une fois revenu à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est mis à recrystalliser dans 25 mL d'éthanol chaud, puis filtré et lavé à l'éthanol froid pour obtenir 1,0 g (78 %) d'une poudre marron.

	$C_{12}H_{11}N_3OS$ $M = 245,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Poudre marron Rdt = 78 %
<u>RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) :</u> 7,49 (s, 1H, (CN) ₂ C=CH), 7,43 (br d, 1H, H _T , $^3J = 4,7 \text{ Hz}$), 6,19 (d, 1H, H _T , $^3J = 4,7 \text{ Hz}$), 3,85 (t, 4H, O-CH ₂ , $^3J = 5,0 \text{ Hz}$), 3,46 (t, 4H, N-CH ₂ , $^3J = 5,0 \text{ Hz}$).	
<u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) :</u> 169,49, 149,30, 143,57, 120,62, 116,30, 115,57, 105,49, 65,74, 49,69.	
<u>HRMS (MALDI-TOF) :</u> [M] ⁺ 245,0618 (calc. 245,0623)	
<u>T_f :</u> 200 °C	

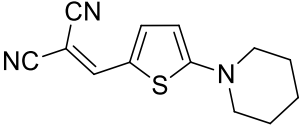
2-((5-piperidin-1-yl)thiophen-2-yl)méthylène)malononitrile (DA-p)

Méthode A

A une solution de **73-p** (500 mg, 2,6 mmol, 1 éq.) et de malononitrile (338 mg, 5,1 mmol, 2 éq.) dans 25 mL de chloroforme on ajoute une dizaine de gouttes de triéthylamine. Le mélange est porté au reflux pendant 24 heures, puis une fois revenu à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le brut réactionnel est mis à recrystalliser dans 25 mL d'éthanol chaud, puis filtré et lavé à l'éthanol froid pour obtenir 337,9 mg (53 %) d'une poudre rouge.

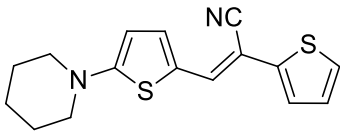
Méthode B

On ajoute quelques gouttes de pipéridine à un mélange contenant **73-p** (100 mg, 0,5 mmol, 1 éq.) et du malononitrile (51 mg, 0,8 mmol, 1,5 éq.) dans 2 mL d'éthanol. Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 18 heures et lors du refroidissement un précipité rouge apparait. Il est filtré et lavé à l'éthanol froid pour obtenir 110,3 mg (91 %) d'une poudre rouge.

	$C_{13}H_{13}N_3S$ $M = 243,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Poudre rouge Rdt. = 53 %
<u>RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) :</u> 7,41 (s, 1H, (CN) ₂ C=CH), 7,38 (br m, 1H, H _T), 6,13 (d, 1H, H _T , $^3J = 4,7 \text{ Hz}$), 3,47 (m, 4H, N-CH ₂), 1,72 (m, 4H, N-CH ₂ -CH ₂), 1,26 (m, 2H, CH ₂).	
<u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) :</u> 170,14, 148,44, 119,52, 117,18, 116,39, 105,34, 51,56, 25,14, 23,44.	
<u>HRMS (MALDI-TOF) :</u> [M] ⁺ 243,0830 (calc. 243,0830).	
<u>T_f :</u> 140 °C	

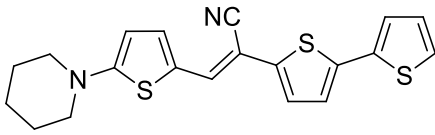
*3-(5-(piperidin-1-yl)thiophen-2-yl)-2-(thiophen-2-yl)acrylonitrile (DAπ-1)*²¹⁰

On ajoute de l'éthanolate de sodium (209 mg, 3,1 mmol, 2 éq.) à une solution contenant **146** (164 µL, 1,5 mmol, 1 éq.) et **73-p** (300 mg, 1,5 mmol, 1 éq.) dans 10 mL d'éthanol. On agite pendant 18 h au reflux. Lorsque le milieu réactionnel a refroidi à température ambiante, le précipité rouge qui s'est formé est filtré sur fritté et rincé à l'éthanol froid. On récupère 173,6 mg (39 %) d'une poudre rouge.

	$C_{16}H_{16}N_2S_2$ $M = 300,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide rouge Rdt. = 39 %
<u>RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 22 °C)</u> : 7,29 (s, 1H, Ar-CH), 7,20 (d, 1H, H _{T-4} , ³ J = 4,3 Hz), 7,15 (m, 2H, H _{T-2',4'}), 7,00 (dd, 1H, H _{T-3} , ³ J = 3,6 Hz, ³ J = 5,1 Hz), 6,00 (d, 1H, H _{T-3} , ³ J = 4,3 Hz), 3,33 (t, 4H, N-CH ₂ , ³ J = 5,5 Hz), 1,60-1,75 (m, 7H, CH ₂ , CH ₃).	
<u>RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 22 °C)</u> : 164,40, 140,36, 136,38, 134,09, 127,96, 124,21, 123,67, 122,04, 118,68, 103,28, 94,14, 51,20, 25,04, 23,66.	
<u>HRMS (ESI-TOF)</u> : [M + Na] ⁺ 572,1558 (calc. 572,1550).	
<u>T_f</u> : 130 °C.	

2-([2,2'-bithiophen]-5-yl)-3-(5-(piperidin-1-yl)thiophen-2-yl)acrylonitrile (DAπ-2)

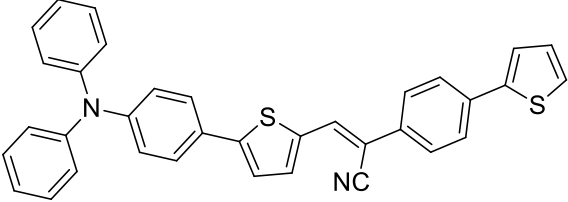
On ajoute de l'éthanolate de sodium (66 mg, 0,97 mmol, 2 éq.) à une solution contenant **98** (100 mg, 0,49 mmol, 1 éq.) et **73-p** (95,1 mg, 0,49 mmol, 1 éq.) dans 5 mL d'éthanol. On agite pendant 18 h au reflux. Lorsque le milieu réactionnel a refroidi à température ambiante, le précipité rouge qui s'est formé est filtré sur fritté et rincé à l'éthanol froid. On récupère 173,6 mg (39 %) d'une poudre rouge.

	$C_{20}H_{18}N_2S_3$ $M = 382,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide rouge Rdt. = 59 %
<u>RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 22 °C)</u> : 7,24 (s, 1H, Ar-CH=C(CN)Ar), 7,22 – 7,19 (m, 2H, H _T), 7,15 (dd, 1H, H _T , ³ J = 2,5 Hz, ³ J = 3,6 Hz), 7,07 (d, 1H, H _T , ³ J = 3,8 Hz), 7,05 (d, 1H, H _T , ³ J = 3,8 Hz), 7,02 (dd, 1H, H _T , ³ J = 3,6 Hz, ³ J = 5,2 Hz), 3,33 (t, 4H, N-CH ₂ , ³ J = 5,0 Hz), 1,75 – 1,61 (m, 6H, CH ₂).	
<u>RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 22 °C)</u> : 164,54, 139,22, 137,11, 136,56, 135,46, 133,50, 127,92, 124,81, 124,56, 124,34, 123,68, 122,08, 118,36, 103,40, 93,80, 51,18, 25,03, 23,63.	
<u>HRMS (MALDI-TOF)</u> : [M] ⁺ 382,0627 (calc. 382,0632).	
<u>T_f</u> : 165 °C.	

3-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)-2-(4-(thiophen-2-yl)phenyl)acrylonitrile (DAπ-3)

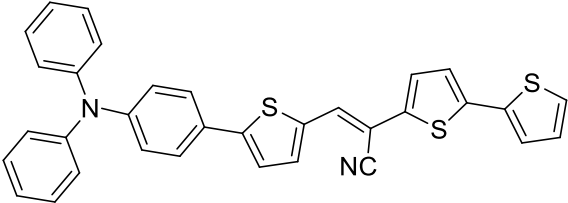
On ajoute une pointe de spatule de tertio-butylate de sodium à une solution contenant **99** (56,1 mg, 0,28 mmol, 1 éq.) et **58** (100 mg, 0,28 mmol, 1 éq.) dans 10 mL d'éthanol. On agite pendant 18 h, puis le précipité rouge qui s'est formé est filtré sur fritté et rincé à l'éthanol froid. On récupère 72,7 mg (48 %) d'une poudre rouge.

²¹⁰ S.-T. Huang, Y.-C. Hsu, Y.-S. Yen, H. H. Chou, J. T. Lin, C.-W. Chang, C.-P. Hsu, C. Tsai, D.-J. Yin, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 19739-19747.

	$C_{35}H_{24}N_2S_2$ $M = 536,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide rouge Rdt. = 48 %
<p><u>RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz, 22 °C) :</u> 7,77 – 6,99 (m, 24H).</p> <p><u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 22 °C) :</u> 149,41, 148,45, 147,18, 143,36, 136,23, 134,72, 134,39, 133,77, 133,09, 129,90, 129,45, 128,27, 127,01, 126,85, 126,61, 126,36, 126,01, 125,62, 125,51, 125,20, 124,96, 123,90, 123,69, 123,62, 122,90, 122,68, 122,39, 118,35, 106,16.</p> <p><u>HRMS (MALDI-TOF) :</u> $[M]^+$ 536,1375 (calc. 536,1381).</p> <p><u>T_f :</u> 187 °C.</p>	

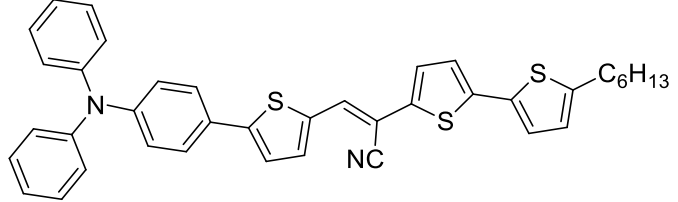
2-([2,2'-bithiophen]-5-yl)-3-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)acrylonitrile (DAπ-4)

On ajoute une pointe de spatule de tertiobutylate de sodium à une solution contenant **98** (57,8 mg, 0,28 mmol, 1 éq.) et **58** (100 mg, 0,28 mmol, 1 éq.) dans 10 mL d'éthanol. On agite pendant 18 h, puis le précipité rouge qui s'est formé est filtré sur fritté et rincé à l'éthanol froid. On récupère 132,2 mg (87 %) d'une poudre rouge.

	$C_{33}H_{22}N_2S_3$ $M = 542,74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide rouge Rdt. = 87 %
<p><u>RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz, 22 °C) :</u> 7,54 – 7,05 (m, 22H).</p> <p><u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 22 °C) :</u> 149,35, 148,46, 147,17, 147,08, 137,77, 137,63, 136,64, 135,88, 134,05, 131,59, 129,44, 128,08, 127,38, 126,98, 125,28, 125,20, 124,97, 124,58, 124,45, 124,37, 123,67, 122,87, 122,76, 122,65.</p> <p><u>HRMS (MALDI-TOF) :</u> $[M]^+$ 542,0936 (calc. 542,0945).</p> <p><u>T_f :</u> 210 °C.</p>	

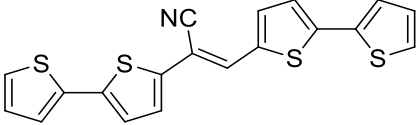
3-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)-2-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)acrylonitrile (DAπ-5)

On ajoute une pointe de spatule de tertiobutylate de sodium à une solution contenant **100** (33,1 mg, 0,11 mmol, 1 éq.) et **58** (40,7 mg, 0,11 mmol, 1 éq.) dans 5 mL d'éthanol. On agite pendant 18 h, puis le précipité rouge qui s'est formé est filtré sur fritté et rincé à l'éthanol froid. On récupère 43,6 mg (63 %) d'une poudre rouge.

	$C_{39}H_{34}N_2S_3$ $M = 626,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide rouge Rdt. = 63 %
<p><u>RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz, 22 °C)</u> : 7,47 – 6,95 (m, 20H, H_{Ar}), 6,65 (d, 1H, H_T, $^3J = 3,5 \text{ Hz}$), 2,75 (t, 2H, Ar-CH₂, $^3J = 7,6 \text{ Hz}$), 1,64 (m, 2H, Ar-CH₂-CH₂), 1,29 (m, 6H, CH₂), 0,86 (t, 3H, CH₃, $^3J = 6,3 \text{ Hz}$).</p> <p><u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 22 °C)</u> : 149,10, 148,40, 147,19, 146,59, 138,32, 137,08, 135,99, 134,01, 133,87, 131,17, 129,46, 127,42, 126,96, 126,89, 125,07, 124,97, 124,13, 123,62, 122,89, 122,74, 117,00, 101,58, 31,59, 31,56, 30,26, 28,79, 22,61, 14,13.</p> <p><u>HRMS (MALDI-TOF)</u> : [M]⁺ 626,1881 (calc. 626,1884).</p> <p><u>T_f</u> : 122 °C.</p>	

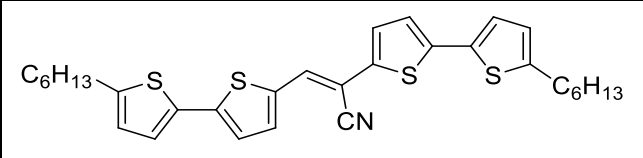
2,3-di([2,2'-bithiophen]-5-yl)acrylonitrile (**T4**)

On ajoute de l'éthanolate de sodium (55 mg, 0,8 mmol, 2 équ.) à une solution contenant **98** (84 mg, 0,4 mmol, 1 équ.) et **97** (79 mg, 0,4 mmol, 1 équ.) dans 5 mL d'éthanol. On agite pendant 18 h au reflux. Lorsque le milieu réactionnel a refroidi à température ambiante, le précipité rouge qui s'est formé est filtré sur fritté et rincé à l'éthanol froid. On récupère 121,2 mg (79 %) d'une poudre rouge.

	$C_{19}H_{11}NS_4$ $M = 381,56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide rouge Rdt. = 79 %
<p><u>RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz, 22 °C)</u> : 7,45 (dd, 1H, H_T, $^3J = 3,3 \text{ Hz}$, $^3J = 4,0 \text{ Hz}$), 7,36 (s, 1H, Ar-CH=C(CN)Ar), 7,33 – 7,28 (m, 3H, H_T), 7,24 (d, 1H, H_T, $^3J = 3,8 \text{ Hz}$), 7,21 (dd, 1H, H_T, $^3J = 3,6 \text{ Hz}$, $^3J = 2,5 \text{ Hz}$), 7,19 (d, 1H, H_T, $^3J = 4,0 \text{ Hz}$), 7,13 (d, 1H, H_T, $^3J = 3,8 \text{ Hz}$), 7,08 – 7,03 (m, 2H, H_T).</p> <p><u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 22 °C)</u> : 142,13, 137,92, 137,48, 136,54, 136,42, 136,23, 133,71, 131,17, 128,25, 128,07, 127,67, 126,07, 125,37, 125,25, 124,44, 124,11, 116,76, 102,08.</p> <p><u>HRMS (ESI-TOF)</u> : [M + Na]⁺ 403,9674 (calc. 403,9672).</p> <p><u>T_f</u> : 174 °C.</p>	

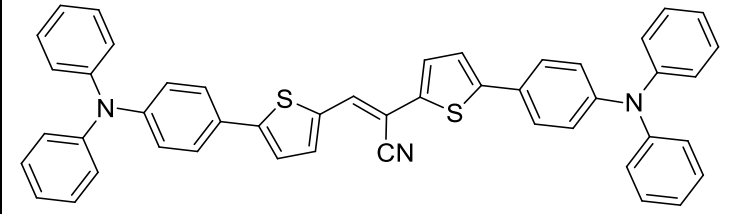
2,3-bis(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)acrylonitrile (**T4H**)

On ajoute de l'éthanolate de sodium (40 mg, 0,6 mmol, 2 équ.) à une solution contenant **100** (84,9 mg, 0,3 mmol, 1 équ.) et **38** (81,6 mg, 0,3 mmol, 1 équ.) dans 5 mL d'éthanol. On agite pendant 18 h au reflux. Lorsque le milieu réactionnel a refroidi à température ambiante, le précipité rouge qui s'est formé est filtré sur fritté et rincé à l'éthanol froid. On récupère 65,5 mg (40 %) d'une poudre rouge.

	$C_{31}H_{35}NS_4$ $M = 549,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide rouge Rdt. = 40 %
<p><u>RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz, 22 °C) :</u> 7,41 (d, 1H, H_T, $^3J = 4,0 \text{ Hz}$), 7,31 (s, 1H, Ar-CH=C(CN)Ar), 7,20 (d, 1H, H_T, $^3J = 4,0 \text{ Hz}$), 7,13 (d, 1H, H_T, $^3J = 3,6 \text{ Hz}$), 7,09 (d, 1H, H_T, $^3J = 4,0 \text{ Hz}$), 7,02 (t, 2H, H_T, $^3J = 3,6 \text{ Hz}$), 6,72 (dd, 2H, H_T, $^3J = 3,6 \text{ Hz}$, $^3J = 6,5 \text{ Hz}$), 2,80 (t, 4H, Ar-CH₂, $^3J = 8,0 \text{ Hz}$), 1,69 (quint, 4H, Ar-CH₂-CH₂, $^3J = 7,0 \text{ Hz}$), 1,41 – 1,25 (m, 12H, CH₂), 0,90 (t, 6H, CH₃, $^3J = 6,6 \text{ Hz}$).</p> <p><u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 22 °C) :</u> 147,45, 146,58, 142,68, 138,38, 136,94, 135,66, 133,95, 133,84, 133,67, 130,89, 127,46, 125,29, 125,02, 124,10, 123,54, 123,23, 116,88, 101,61, 31,57, 31,53, 30,23, 28,78, 22,60, 14,10.</p> <p><u>HRMS (ESI-TOF) :</u> [M + Na]⁺ 572,1558 (calc. 572,1550).</p>	

2,3-bis(5-(4-(diphenylamino)phenyl)thiophen-2-yl)acrylonitrile (TPA2)

On ajoute une pointe de spatule de tertibutylate de sodium à une solution contenant **96** (195,8 mg, 0,5 mmol, 1 éq.) et **58** (189,9 mg, 0,5 mmol, 1 éq.) dans 10 mL d'éthanol. On agite pendant 18 h, puis le précipité rouge qui s'est formé est filtré sur fritté et rincé à l'éthanol froid. On récupère 215,0 mg (61 %) d'une poudre rouge.

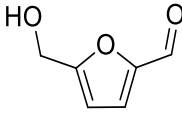
	$C_{47}H_{33}N_3S_2$ $M = 703,92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide rouge Rdt. = 61 %
<p><u>RMN ^1H (CDCl₃, 300 MHz, 22 °C) :</u> 7,54 – 6,98 (m, 33H).</p> <p><u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 22 °C) :</u> 150,47, 148,48, 147,96, 147,82, 147,34, 147,11, 138,78, 135,86, 134,87, 131,12, 130,92, 129,44, 129,39, 127,42, 126,95, 126,77, 126,65, 125,20, 124,97, 124,82, 124,75, 123,65, 123,38, 123,30, 122,71, 122,49, 122,01.</p> <p><u>HRMS (MALDI-TOF) :</u> [M]⁺ 703,2107 (calc. 703,2116).</p> <p><u>T_f</u> : 176 °C.</p>	

IV. Chapitre III

1. Préparation DFF

5-hydroxymethyl-2-furaldéhyde (HMF)

Un mélange de D(-)-fructose (11,1 g, 34 mmol, 1 éq.) et de chlorure de pyridinium (7,12 g, 34 mmol, 1 éq.) est porté à 120 °C sans solvant sous agitation pendant 30 min. Le mélange est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante, puis 40 mL d'eau sont ajoutés. On réalise alors une extraction à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur MgSO₄, puis le solvant est éliminé via évaporation sous vide. L'huile marron est purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM / EP 1 / 1 puis EtOAc). On obtient 4,02 g (52 %) d'une huile marron.

	$C_6H_6O_3$ $M = 126,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Huile marron Rdt. = 52 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 9,28 (s, 1H, CHO), 7,06 (d, 1H, H_{Ar} , $^3J = 4 \text{ Hz}$), 6,31 (d, 1H, H_{Ar} , $^3J = 4 \text{ Hz}$), 4,45 (s, 2H, CH_2). $RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz, 25 °C) : 177,8, 160,8, 152,4, 123,0, 110,1, 57,5.	

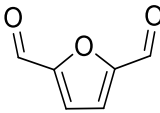
Furan-2,5-dicarbaldéhyde (DFF)

Oxydation avec de l'oxyde de manganèse

Le **HMF** (2,05 g, 16,3 mmol, 1 éq.) est dilué dans du DCM (28 mL) et agité à température ambiante. Toutes les deux heures, de l'oxyde de manganèse (2,8 g, 32,5 mmol, 2 éq.) est ajouté jusqu'à un maximum de 8 équivalents. Après 24 h d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré sur fritté, puis le solvant est évaporé. Le solide obtenu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM) pour obtenir 1,57 g (78 %) d'un solide blanc cassé.

Oxydation avec du dioxygène

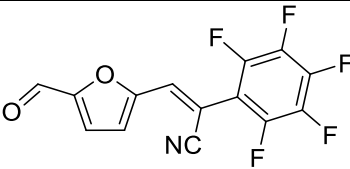
Un mélange de **HMF** (380 mg, 3 mmol, 1 éq.), de sulfate d'oxyde de vanadium IV (50 mg, 0,3 mmol, 0,1 éq.) et de nitrate de cuivre I hydraté (130 mg, 0,6 mmol, 0,2 éq.), dans 10 mL d'acétonitrile est agité à 75-80 °C sous atmosphère de dioxygène. L'évolution du mélange réactionnel est suivi par CCM (éluant : acétate d'éthyle/cyclohexane 4/6). Quand le **HMF** a été totalement oxydé après environ deux heures d'agitation, le mélange est refroidi puis la solution est filtrée sur coton pour éliminer les sels métalliques et 40 mL d'eau sont ajoutés. On réalise alors une extraction à l'acétate d'éthyle et la phase organique est séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est éliminé via évaporation sous vide. Le résidu solide obtenu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : AcOEt) pour donner 300 mg (80 %) un solide blanc cassé.

	$C_6H_4O_3$ $M = 124,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide blanc cassé
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 9,82 (s, 2H, CHO), 7,32 (s, 2H, H_{Ar}). $RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz, 25 °C) : 179,2, 154,3, 119,2. T_f : 112°C.	

2. Styrylfuranes

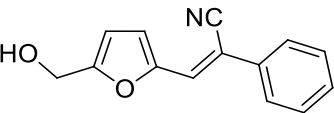
3-(5-formylfuran-2-yl)-2-(perfluorophényl)acrylonitrile (**143**)

Le **DFF** (200 mg, 1,6 mmol, 1 éq.) et **142** (477 μ L, 3,7 mmol, 2,3 éq.) sont mis en solution dans du chloroforme (32 mL) et de la pipéridine (1,12 mL, 11,3 mmol, 7éq.) et le mélange est porté au reflux pendant 16 h. Une fois le milieu réactionnel revenu à température ambiante on ajoute une solution aqueuse de HCl 1 M (20 mL), puis on extrait au DCM (2 x 10 mL). Les phases organiques sont réunies, lavées à l'eau (2 x 10 mL), séchées sur $MgSO_4$, filtrées et évaporées sous vide. Le produit est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM) pour obtenir 308,9 mg (62 %) d'une poudre marron.

	$C_{14}H_4F_5NO_2$ $M = 313,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Poudre marron Rdt. = 62 %
<p><u>RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) :</u> 9,81 (s, 1H, CHO), 7,58 (d, 1H, H_{Ar}, $^3J = 3,9$ Hz), 7,40 (d, 1H, H_{Ar}, $^3J = 3,9$ Hz), 7,34 (s, 1H, C-CH=C).</p> <p><u>RMN ^{19}F (CDCl₃, 292 MHz, 25 °C) :</u> -141,79 (m, 2F), -152,16 (tt, 1F), -161,97 (m, 2F).</p> <p><u>HRMS (MALDI-TOF) :</u> [M + H]⁺ 314,0238 (calc. 314,0235).</p> <p><u>T_f :</u> 128 – 130 °C.</p>	

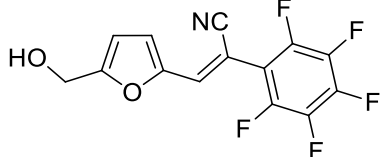
3-(5-(hydroxyméthyl)furan-2-yl)-2-phénylacrylonitrile (**145-H**)

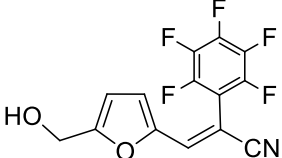
A une solution contenant du **HMF** (100 mg, 0,79 mmol, 1 éq.) et **139** (91,4 μ L, 0,79 mmol, 1 éq.) dans 5 mL d'éthanol, sont ajoutés quelques grains de tertiobutylate de sodium. Le mélange réactionnel est agité pendant 18 heures à température ambiante, puis de l'eau est ajoutée. La phase aqueuse est extraite au DCM. Les phases organiques sont lavées à l'eau puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl. Elles sont ensuite regroupées, séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées sous vide. Le produit est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM/AcOEt 2 / 1) pour obtenir 132,6 mg (75 %) d'une poudre marron.

	$C_{14}H_{11}NO_2$ $M = 225,24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Poudre marron Rdt. = 75 %
<p><u>RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) :</u> 7,63 (d, 2H, H_{Ph}, $^3J = 6,9$ Hz), 7,46 – 7,39 (m, 3H, H_{Ph}), 7,36 (s, 1H, Ar-CH=C(CN)Ar), 7,15 (d, 1H, H_F, $^3J = 3,3$ Hz), 6,49 (d, 1H, H_F, $^3J = 3,3$ Hz), 4,71 (d, 2H, CH₂, $^2J = 5,8$ Hz).</p> <p><u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) :</u> 157,08, 149,78, 133,55, 129,14, 129,06, 128,03, 125,53, 118,02, 116,53, 110,31, 107,10, 57,34.</p> <p><u>HRMS (MALDI-TOF) :</u> [M]⁺ 225,0789 (calc. 225,0790).</p>	

3-(5-(hydroxyméthyl)furan-2-yl)-2-(perfluorophényl)acrylonitrile (**145-F**)

A une solution contenant du **HMF** (142,8 mg, 1,13 mmol, 1 éq.) et **142** (146 μ L, 1,13 mmol, 1 éq.) dans 10 mL d'éthanol, sont ajoutés quelques grains de tertiobutylate de sodium. Le mélange réactionnel est agité pendant 18 heures à température ambiante, puis de l'eau est ajoutée. La phase aqueuse est extraite au DCM. Les phases organiques sont lavées à l'eau puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl. Elles sont ensuite regroupées, séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées sous vide. Les deux isomères sont alors séparés par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM / AcOEt 9 / 1) pour obtenir 68,9 mg (19 %) de l'un, et 136,4 mg (38 %) de l'autre.

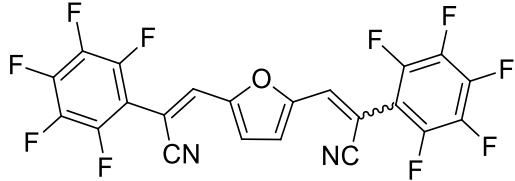
	$C_{14}H_6F_5NO_2$ $M = 315,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide marron Rdt. = 38 %
<p><u>RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) :</u> 7,23 (d, 1H, H_F, $^3J = 3,6$ Hz), 7,15 (s, 1H, CH), 6,54 (d, 1H, H_F, $^3J = 3,6$ Hz), 4,73 (d, 2H, CH₂, $^2J = 6,1$ Hz).</p> <p><u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) :</u> 158,62, 148,51, 136,85, 119,36, 110,86, 57,62.</p> <p><u>RMN ^{19}F (CDCl₃, 292 MHz, 25 °C) :</u> -142,34 (m, 2F), -154,16 (m, 2F), -162,82 (m, 2F).</p> <p><u>HRMS (MALDI-TOF) :</u> [M]⁺ 315,0314 (calc. 315,0319).</p> <p><u>T_f :</u> 76 °C.</p>	

	$C_{14}H_6F_5NO_2$ $M = 315,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Solide marron Rdt. = 19 %
<p><u>RMN 1H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C) :</u> 7,29 (s, 1H, CH), 6,67 (d, 1H, H_F, $^3J = 3,5$ Hz), 6,39 (d, 1H, H_F, $^3J = 3,5$ Hz), 4,43 (s, 2H, CH₂).</p> <p><u>RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C) :</u> 159,44, 148,39, 135,64, 120,92, 117,66, 110,41, 91,95, 57,30.</p> <p><u>RMN ^{19}F (CDCl₃, 292 MHz, 25 °C) :</u> -139,82 (m, 2F), -153,90 (m, 2F), -163,71 (m, 2F).</p> <p><u>HRMS (MALDI-TOF) :</u> [M]⁺ 315,0314 (calc. 315,0319).</p> <p><u>T_f :</u> 75 °C.</p>	

3. Distyrylfuranes

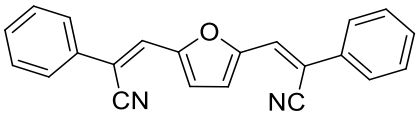
3,3'-(Furan-2,5-diyl)bis(2-perfluorophenylacrylonitrile) (**CM-2**)

A une solution de **DFF** (124 mg, 1 mmol, 1 éq.) et **142** (270 μ L, 2,2 mol, 2,2 éq.) dans 20 mL d'éthanol est ajouté du tertiobutylate de sodium (12 mg, 0,1 mmol, 0,1 éq.). Après 15 min d'agitation à température ambiante la solution devient verte. L'agitation est maintenue 2 h toujours à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu est traité avec une solution de chlorure d'ammonium à 2 M (20 mL) et extrait avec de l'acétate d'éthyle (2 x 15 mL). La phase organique est séchée su MgSO₄ et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : AcOEt / Cy 1 / 2) pour donner 80 mg de **CM-2** Z-Z (15%) et 200 mg de **CM-2** Z-E (40%).

	<p style="text-align: center;">C₂₂H₄F₁₀N₂O M = 322,11 g.mol⁻¹ Poudre jaune</p>
<p><i>Z-Z</i> <u>RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C)</u> : 7,30 (s, 2H, H_{fur}), 7,55 (s, 2H, Ar-CH=C). <u>RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C)</u> : 151,0, 135,8, 119,5, 129,24, 115,3, 95,9. <u>HRMS (FAB)</u> : [M]⁺ 502,0173 (calc. 502,0164). <u>T_f</u> : 125 °C</p> <p><i>Z-E</i> <u>RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C)</u> : 6,87 (d, 1H, H_{fur}, ³J = 3,9 Hz), 6,93 (s, 1H, Ar-CH=C), 7,28 (d, 1H, H_{fur}, ³J = 3,9 Hz), 7,38 (s, 1H, Ar-CH=C). <u>RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C)</u> : 151,7, 151,1, 134,9, 134,2, 121,3, 119,6, 117,0, 114,8, 97,4, 96,1. <u>HRMS (FAB)</u> : [M]⁺ 502,0172 (calc. 502,0164). <u>T_f</u> : 110 °C</p>	

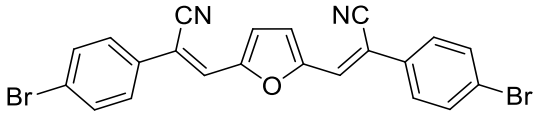
3,3'-(furan-2,5-diyl)bis(2-phénylacrylonitrile) (F-1)

Le **DFP** (200 mg, 1,6 mmol, 1 éq.) et **139** (390 µL, 3,4 mmol, 2,1 éq.) sont mis en solution dans l'éthanol (40 mL) et du tertiobutylate de potassium (18 mg, 0,16 mmol, 0,1 éq.) est ensuite ajouté au mélange. On laisse sous agitation pendant deux jours, un précipité jaune se forme alors. On filtre le précipité que l'on lave à l'éthanol. On récupère 158,1 mg (31 %) d'une poudre jaune.

	<p style="text-align: center;">C₂₂H₁₄N₂O M = 322,11 g.mol⁻¹ Poudre jaune Rdt. = 31 %</p>
<p><u>RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C)</u> : 7,70 (s, 2H, H_{fur}), 7,68 (s, 2H, Ar-CH=C), 7,45 (m, 10H, H_{phe}). <u>RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C)</u> : 151,55, 133,26, 129,68, 129,24, 126,66, 125,86, 117,47, 117,40, 110,29. <u>HRMS (MALDI-TOF)</u> : [M]⁺ 322,1118 (calc. 322,1106). <u>T_f</u> : 150 °C</p>	

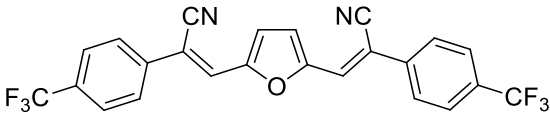
3,3'-(furan-2,5-diyl)bis(2-(4-bromophenyl)acrylonitrile) (F-2)

Selon un protocole similaire à **F-1**.

	$C_{22}H_{12}Br_2N_2O$ $M = 480,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Poudre orange Rdt. = 70 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,61 (m, 8H, H_{Ph}), 7,42 (s, 2H, H_F), 7,41 (s, 1H, Ar-CH=C). $RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz, 25 °C) : 151,55, 132,46, 132,20, 127,29, 126,71, 124,07, 117,88, 117,04, 109,42. $HRMS$ (MALDI-TOF) : $[M]^+$ 477,9317 (calc. 477,9316).	

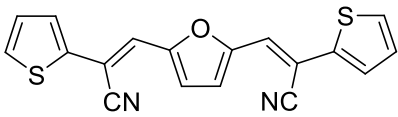
3,3'-(furan-2,5-diyl)bis(2-(4-(trifluorométhyl)phényl)acrylonitrile) (**F-3**)

Selon un protocole similaire à **F-1**.

	$C_{24}H_{12}F_6N_2O$ $M = 458,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Poudre jaune Rdt. = 65 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,82 (d, 4H, H_{Ph} , $^3J = 8,3 \text{ Hz}$), 7,73 (d, 4H, H_{Ph} , $^3J = 8,3 \text{ Hz}$), 7,53 (s, 2H, H_F), 7,49 (s, 2H, Ar-CH=C). $RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz, 25 °C) : 151,61, 136,55, 131,77, 128,10, 126,31, 126,26, 126,21, 118,54, 116,87, 109,40. $RMN^{19}F$ ($CDCl_3$, 292 MHz, 25 °C) : -62,82 (s, 6F). $HRMS$ (MALDI-TOF) : $[M]^+$ 458,0851 (calc. 458,0854).	

3,3'-(furan-2,5-diyl)bis(2-(thiophen-2-yl)acrylonitrile)²¹¹ (**F-4**)

Le **DFF** (200 mg, 1,6 mmol, 1 éq.) et **146** (360 μ L, 3,4 mmol, 2,1 éq.) sont mis en solution dans l'éthanol (40 mL) et du tertiobutylate de potassium (18 mg, 0,16 mmol, 0,1 éq.) est ensuite ajouté au mélange. Au bout de cinq minutes, un précipité rouge apparait, et l'agitation est maintenue pendant deux heures supplémentaires. On filtre le précipité que l'on lave à l'éthanol. On récupère 486,1 mg (91 %) d'une poudre rouge.

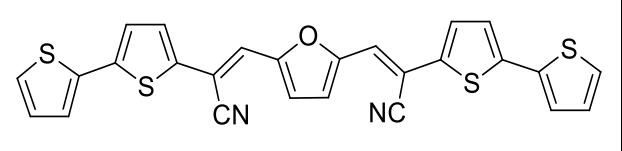
	$C_{18}H_{10}N_2OS_2$ $M = 334,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Poudre rouge Rdt. = 91 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,42 (dd, 2H, H_5 , $^3J_{45} = 3,8 \text{ Hz}$, $^4J_{35} = 1,1 \text{ Hz}$), 7,35 (dd, 2H, H_3 , $^3J_{34} = 3,9 \text{ Hz}$, $^4J_{35} = 1,1 \text{ Hz}$), 7,33 (s, 2H, C-CH=C), 7,22 (s, 2H, H_{fur}), 7,09 (dd, 2H, H_4 , $^3J_{34} = 3,9 \text{ Hz}$, $^3J_{45} = 3,8 \text{ Hz}$). $HRMS$ (MALDI-TOF) : $[M]^+$ 334,0244 (calc. 334,0235).	

3,3'-(furan-2,5-diyl)bis(2-([2,2'-bithiophen]-5-yl)acrylonitrile) (**F-5**)

Le **DFF** (13 mg, 0,1 mmol, 1 éq.) et **98** (41,8 mg, 0,2 mmol, 2 éq.) sont mis en solution dans l'éthanol (5 mL) et quelques grains de tertiobutylate de potassium sont ensuite ajoutés au mélange. Au bout de

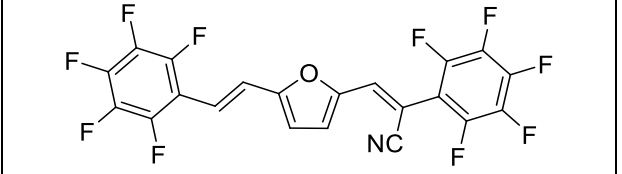
²¹¹ H. A. Ho, H. Brisset, E. H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 990-994.

cinq minutes, un précipité rouge apparaît, et l'agitation est maintenue pendant une journée supplémentaire. On filtre le précipité que l'on lave à l'éthanol absolu. On récupère 44,6 mg (90 %) d'une poudre rouge.

	$C_{26}H_{14}N_2OS_4$ $M = 498,66 \text{ g.mol}^{-1}$ Poudre rouge Rdt. = 90 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,16 – 7,25 (m, 8H, H_{Ar}), 7,07 (m, 4H, H_{Ar}), 6,98 (dd, 2H, H_{T3} , $^3J = 3,7 \text{ Hz}$, $^3J = 5,0 \text{ Hz}$).	
$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz, 25 °C) : 151,42, 139,25, 137,08, 136,33, 128,94, 128,19, 125,77, 124,83, 124,57, 123,13, 117,50, 116,10, 104,47.	
$HRMS$ (MALDI-TOF) : $[M]^+$ 497,9980 (calc. 497,9989).	

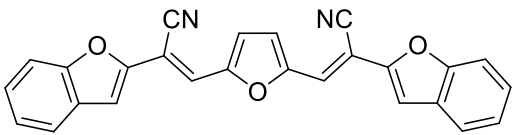
2-(perfluorophényl)-3-(5-(perfluorostyryl)furan-2-yl)acrylonitrile (F-6)

A une solution contenant **143** (100,9 mg, 0,32 mmol, 1 éq.) et **144** (252,9 mg, 0,48 mmol, 1,5 éq.) dans le THF (10 mL), on ajoute une dizaine de gouttes de triéthylamine à 0 °C sous atmosphère d'argon. On laisse agiter pendant deux heures à température ambiante, puis on ajoute de l'eau. On extrait la phase aqueuse par du DCM, les phases organiques sont ensuite réunies, lavées à l'eau, séchées sur $MgSO_4$ puis évaporées sous pression réduite. Le produit est alors purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : DCM / EP 1 / 1) pour obtenir 131,9 mg (86 %) d'un solide jaune.

	$C_{21}H_5F_{10}NO$ $M = 477,25 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide jaune Rdt. = 86 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,32 (d, 1H, fur-CH=CH-Ar, $^3J = 16,5 \text{ Hz}$), 7,25 (d, 1H, fur-CH=CH-Ar, $^3J = 16,5 \text{ Hz}$), 7,20 (d, 1H, H_{fur} , $^3J = 3,7 \text{ Hz}$), 7,16 (s, 1H, fur-CH=C(CN)Ar), 6,68 (d, 1H, H_{fur} , $^3J = 3,7 \text{ Hz}$).	
$RMN^{13}C$ ($CDCl_3$, 75 MHz, 25 °C) : 154,73, 147,95, 145,58, 138,61, 134,48, 121,17, 119,68, 115,22, 113,05, 91,05.	
$RMN^{19}F$ ($CDCl_3$, 292 MHz, 25 °C) : -142,20 (m, 2F), -143,86 (m, 2F), -153,98 (tt, 1F), -156,83 (tt, 1F), -162,74 (m, 2F), -164,77 (m, 2F).	
$HRMS$ (MALDI-TOF) : $[M]^+$ 477,0219 (calc. 477,0211).	
T_f : 142 – 143 °C.	

3,3'-(furan-2,5-diyl)bis(2-(benzofuran-2-yl)acrylonitrile) (F-7)

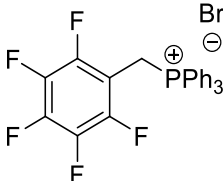
Selon un protocole similaire à **F-4**.

	$C_{26}H_{14}N_2O_3$ $M = 402,40 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide rouge Rdt. = 86 %
<u>RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) :</u> 7,65 (s, 2H, Ar-CH=C), 7,61 (d, 2H, H _{Ar}), 7,51 (d, 2H, H _{Ar}), 7,39 (s, 2H, H _{Fur}), 7,38-7,28 (m, 4H, H _{Ar}), 7,12 (s, 2H, H _{Fur}).	
<u>RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz, 25 °C) :</u> 155,56, 151,93, 150,70, 128,52, 126,37, 124,24, 123,83, 121,81, 118,49, 115,58, 111,25, 107,88, 100,51.	
<u>HRMS (MALDI-TOF) :</u> $[M]^+$ 402,1001 (calc. 402,1004).	

4. Ylures de phosphonium

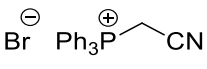
Bromure de perfluorobenzyltriphénylphosphonium (144)

On ajoute le bromure de perfluorobenzyle (400 μ L, 2,8 mmol, 1 eq.) dans une solution de triphénylphosphine (1,48 g, 5,7 mmol, 2 eq.) dans l' Et_2O (15 mL). On laisse agiter pendant une nuit à température ambiante. On récupère par filtration 342,0 mg (23 %) d'un précipité blanc.

	$C_{25}H_{17}BrF_5P$ $M = 522,27 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide blanc Rdt. = 23 %
<u>RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) :</u> 7,70 – 7,93 (m, 15H, H _{Ar}), 5,73 (d, 2H, CH ₂ , $^2J_{H-P} = 14,0$ Hz).	

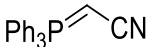
Bromure de (cyanométhyl)triphénylphosphonium

A une solution de triphénylphosphine (2,3 g, 8,6 mmol, 1 eq.) dans 20 mL d'acétate d'éthyle, 2-bromoacétonitrile est ajouté à température ambiante. On agite la réaction pendant 5 heures à température ambiante, la solution se trouble. La solution est filtrée et 1,24 g (38 %) d'une poudre blanche est récupérée.

	$C_{20}H_{17}BrNP$ $M = 382,23 \text{ g.mol}^{-1}$ Poudre blanche Rdt. = 38 %
<u>RMN 1H ($DMSO-d_6$, 300 MHz, 25 °C) :</u> 7,85-8,02 (m, 15H, H _{Ar}), 5,79 (d, 2H, CH ₂ , $J = 15,9$ Hz). <u>RMN ^{31}P ($DMSO-d_6$, 120 MHz, 25 °C) :</u> 21,20.	

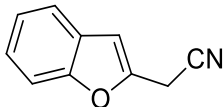
2-(triphenylphosphoranylidène)acétonitrile (148)

On extrait une suspension de bromure de (cyanométhyl)triphénylphosphonium (1,24 g, 3,2 mmol) dans 20 mL de DCM par 2 x 20 mL d'une solution aqueuse de NaOH à 2 M. La phase organique est lavée par 2 x 10 mL d'eau, séchée sur $MgSO_4$, puis le solvant est éliminé par évaporation sous vide pour récupérer 884,0 mg (92 %) d'un solide blanc.

	$C_{20}H_{16}NP$ $M = 301,32 \text{ g.mol}^{-1}$ Solide blanc Rdt. = 92 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,48-7,66 (m, 16H, H_{Ar} et CH). $RMN^{31}P$ ($CDCl_3$, 120 MHz, 25 °C) : 23,20.	

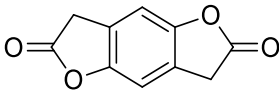
2-benzofuraneacétonitrile (149)

A une solution de **147** (305 mg, 2,3 mmol, 1 éq.) dans 5 mL de toluène on ajoute **148** (755 mg, 2,5 mmol, 1,1 éq.). La solution est mise à réagir sous microondes (200 W, 150 °C, 5 bar) pendant 15 minutes. Le brut réactionnel est chromatographié sur gel de silice (éluant : Tol) pour donner, après évaporation du solvant, 275 mg (76 %) d'une pate brune.

	$C_{10}H_7NO$ $M = 157,16 \text{ g.mol}^{-1}$ Pate brune Rdt. = 76 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,55 (d, 1H, H_{Ar}), 7,46 (d, 1H, H_{Ar}), 7,31-7,25 (m, 2H, H_{Ar}), 6,75 (s, 1H, H_{Fur}), 3,92 (s, 2H, CH_2-CN).	

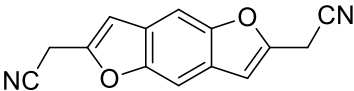
5. Coeur benzodifurane**benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6(3H,7H)-dione (151)**

A une suspension de **150** (200 mg, 0,88 mmol, 1 éq.) dans 2 mL de toluène on ajoute de l'anhydride acétique (0,5 mL, 4,5 mmol, 5 éq.). La solution est mise à réagir sous microondes (200 W, 115 °C, 5 bar) pendant 15 minutes. Le brut réactionnel est filtré, on récupère 141,9 mg (85 %) d'une poudre blanche.

	$C_{10}H_6O_4$ $M = 190,15 \text{ g.mol}^{-1}$ Poudre blanche Rdt. = 85 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,07 (s, 2H, H_{Ar}), 3,79 (s, 4H, CH_2).	

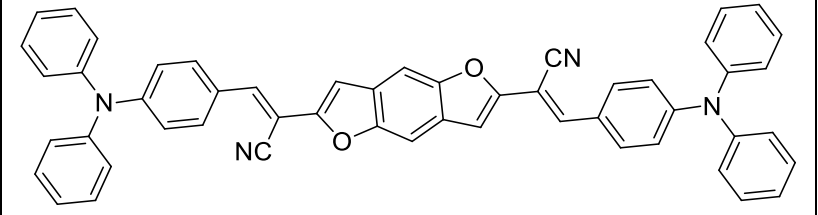
2,2'-(benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-diyl)diacétonitrile (138)

A une solution de **151** (138,6 mg, 0,73 mmol, 1 éq.) dans 5 mL de toluène, on ajoute **148** (439 mg, 1,5 mmol, 2 éq.). La solution est mise à réagir sous microondes (200 W, 125 °C, 7 bar) pendant 15 minutes. Le brut réactionnel est filtré, on récupère 70,6 mg (41 %) d'une poudre vert-grise.

	$C_{14}H_8N_2O_2$ $M = 190,15 \text{ g.mol}^{-1}$ Poudre vert-grise Rdt. = 41 %
RMN^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C) : 7,57 (s, 2H, H_{Benzo}), 6,81 (s, 2H, H_{Furane}), 3,94 (s, 4H, CH_2).	

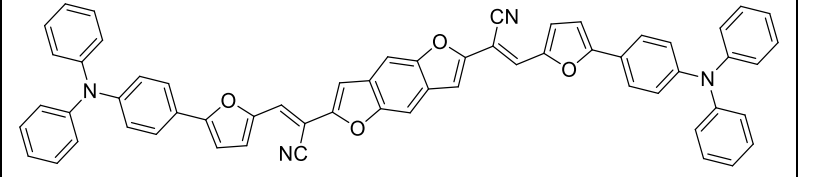
2,2'-(benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-diyl)bis(3-(4-(diphenylamino)phenyl)acrylonitrile) (**BDF-1**)

A une solution contenant **138** (60,7 mg, 0,26 mmol, 1 éq.) et **134** (140,5 mg, 0,51 mmol, 2 éq.) dilués dans 5 mL d'éthanol sont ajoutés quelques grains de tertiobutylate de sodium. Le mélange réactionnel est agité pendant 18 heures à température ambiante. Le produit désiré est récupéré par filtration et on obtient 99,0 mg (51 %) d'une poudre mauve.

	<p>C₅₂H₃₄N₄O₂ M = 746,27 g.mol⁻¹ Poudre mauve Rdt. = 51 %</p>
<p><u>RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C)</u> : 7,82 (d, 4H, H_{Ar}, ³J = 8,9 Hz), 7,70 (s, 2H, H_{Ar}), 7,57 (s, 2H, H_{Ar}), 7,34 (m, 7H, H_{Ar}), 7,17 (m, 13H, H_{Ar}), 7,04 (m, 6H, H_{Ar}).</p> <p><u>RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C)</u> : Solution à saturation : 146,40, 139,64, 131,03, 129,66, 125,97, 124,71, 120,52, 105,49, 97,54.</p> <p><u>HRMS (MALDI-TOF)</u> : [M] 746,2674 (calc. 746,2682).</p> <p><u>T_f</u> : 155 °C.</p>	

2,2'-(benzo[1,2-b:4,5-b']difuran-2,6-diyl)bis(3-(5-(4-(diphenylamino)phenyl)furan-2-yl)acrylonitrile) (**BDF-2**)

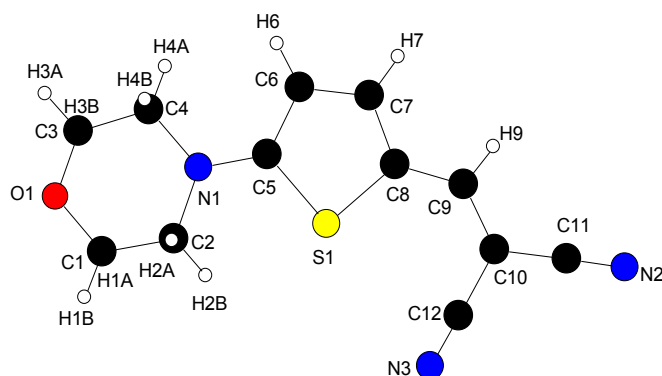
A une solution contenant **138** (62,1 mg, 0,26 mmol, 1 éq.) et **152** (178,4 mg, 0,53 mmol, 2 éq.) dilués dans 5 mL d'éthanol sont ajoutés quelques grains de tertiobutylate de sodium. Le mélange réactionnel est agité pendant 18 heures à température ambiante. Le produit désiré est récupéré par filtration et on obtient 122,4 mg (54 %) d'une poudre violette.

	<p>C₆₀H₃₈N₄O₄ M = 878,97 g.mol⁻¹ Poudre violette Rdt. = 54 %</p>
<p><u>RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C)</u> : 7,71 (d, 4H, H_{Ar}, ³J = 8,8 Hz), 7,54 (d, 4H, H_{Ar}, ³J = 5,5 Hz), 7,30 (m, 8H, H_{Ar}), 7,15 - 7,06 (m, 20H, H_{Ar}), 6,75 (d, 2H, H_{Ar}, ³J = 3,8 Hz).</p> <p><u>RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C)</u> : Solution à saturation : 147,83, 146,27, 140,44, 129,40, 129,19, 126,84, 124,58, 124,28, 124,18, 123,36, 122,68.</p> <p><u>HRMS (MALDI-TOF)</u> : [M]⁺ 878,2888 (calc. 878,2893).</p> <p><u>T_f</u> : 200 °C.</p>	

V. Données cristallographiques

1. DA-m

Empirical formula	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
Formula weight	245.30
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n a 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 23.121(8) Å alpha = 90 deg. b = 4.1142(3) Å beta = 90 deg. c = 12.738(1) Å gamma = 90 deg.
Volume	1211.7(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.345 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.254 mm ⁻¹
F(000)	512
Crystal size	0.36 x 0.25 x 0.03 mm
Theta range for data collection	4.76 to 25.95 deg.
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 28, -4 ≤ k ≤ 5, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	7242 / 1216 [R(int) = 0.0902]
Completeness to theta = 25.95	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.992 and 0.509
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1216 / 1 / 154
Goodness-of-fit on F ²	1.112
Final R indices	0.1418 [828 Fo]
R indices (all)	0.1624
Largest diff. p	Å ⁻³



Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C(1)-O(1)	1.417(10)	O(1)-C(1)-C(2)	111.3(7)
C(1)-C(2)	1.522(10)	O(1)-C(1)-H(1A)	109.4
C(1)-H(1A)	0.9700	C(2)-C(1)-H(1A)	109.4
C(1)-H(1B)	0.9700	O(1)-C(1)-H(1B)	109.4
C(2)-N(1)	1.480(9)	C(2)-C(1)-H(1B)	109.4
C(2)-H(2A)	0.9700	H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0
C(2)-H(2B)	0.9700	N(1)-C(2)-C(1)	108.8(6)
C(3)-O(1)	1.423(10)	N(1)-C(2)-H(2A)	109.9
C(3)-C(4)	1.524(12)	C(1)-C(2)-H(2A)	109.9
C(3)-H(3A)	0.9700	N(1)-C(2)-H(2B)	109.9
C(3)-H(3B)	0.9700	C(1)-C(2)-H(2B)	109.9
C(4)-N(1)	1.459(9)	H(2A)-C(2)-H(2B)	108.3
C(4)-H(4A)	0.9700	O(1)-C(3)-C(4)	110.8(7)
C(4)-H(4B)	0.9700	O(1)-C(3)-H(3A)	109.5
C(5)-N(1)	1.353(9)	C(4)-C(3)-H(3A)	109.5

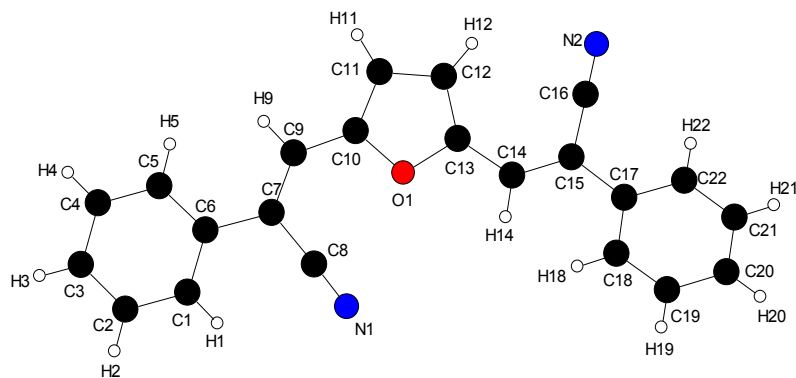
C(5)-C(6)	1.410(10)	O(1)-C(3)-H(3B)	109.5
C(5)-S(1)	1.731(8)	C(4)-C(3)-H(3B)	109.5
C(6)-C(7)	1.377(11)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.1
C(6)-H(6)	0.9300	N(1)-C(4)-C(3)	109.7(7)
C(7)-C(8)	1.375(11)	N(1)-C(4)-H(4A)	109.7
C(7)-H(7)	0.9300	C(3)-C(4)-H(4A)	109.7
C(8)-C(9)	1.390(10)	N(1)-C(4)-H(4B)	109.7
C(8)-S(1)	1.763(7)	C(3)-C(4)-H(4B)	109.7
C(9)-C(10)	1.358(10)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.2
C(9)-H(9)	0.9300	N(1)-C(5)-C(6)	127.4(7)
C(10)-C(11)	1.430(12)	N(1)-C(5)-S(1)	120.9(5)
C(10)-C(12)	1.451(11)	C(6)-C(5)-S(1)	111.7(6)
C(11)-N(2)	1.154(11)	C(7)-C(6)-C(5)	111.1(7)
C(12)-N(3)	1.138(10)	C(7)-C(6)-H(6)	124.5
		C(5)-C(6)-H(6)	124.5
		C(8)-C(7)-C(6)	116.5(7)
		C(8)-C(7)-H(7)	121.7
		C(6)-C(7)-H(7)	121.7
		C(7)-C(8)-C(9)	125.9(7)
		C(7)-C(8)-S(1)	109.1(6)
		C(9)-C(8)-S(1)	124.9(6)
		C(10)-C(9)-C(8)	131.1(7)
		C(10)-C(9)-H(9)	114.4
		C(8)-C(9)-H(9)	114.4
		C(9)-C(10)-C(11)	122.2(7)
		C(9)-C(10)-C(12)	123.8(7)
		C(11)-C(10)-C(12)	114.0(7)
		N(2)-C(11)-C(10)	178.9(10)
		N(3)-C(12)-C(10)	175.4(12)
		C(5)-N(1)-C(4)	121.5(6)
		C(5)-N(1)-C(2)	120.4(6)
		C(4)-N(1)-C(2)	114.4(6)
		C(1)-O(1)-C(3)	108.8(6)
		C(5)-S(1)-C(8)	91.4(4)

2. F-1

Empirical formula	C ₂₂ H ₁₄ N ₂ O
Formula weight	322.35
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 4.6474(8) Å alpha = 90 deg. b = 14.835(4) Å beta = 90 deg. c = 24.834(7) Å gamma = 90 deg.
Volume	1712.2(7) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.251 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.078 mm ⁻¹
F(000)	672
Crystal size	0.28 x 0.07 x 0.05 mm
Theta range for data collection	4.20 to 25.95 deg.
Limiting indices	-5<=h<=4, -17<=k<=17, -30<=l<=27
Reflections collected / unique	12900 / 1932 [R(int) = 0.0908]
Completeness to theta = 25.00	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.996 and 0.915
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1932 / 0 / 226

Partie expérimentale

Goodness-of-fit on F^2	1.030
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0467$, $wR2 = 0.0727$ [1039 F_o]
R indices (all data)	$R1 = 0.1423$, $wR2 = 0.0899$
Absolute structure parameter	non défini
Largest diff. peak and hole	0.166 and -0.168 $e.\text{Å}^{-3}$

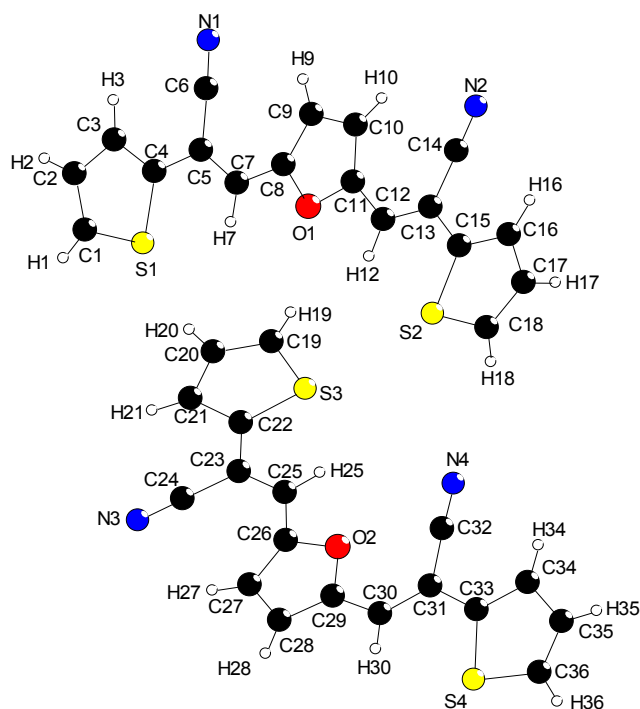


Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C (1) - C (2)	1.394 (5)	C (2) - C (1) - C (6)	121.3 (3)
C (1) - C (6)	1.394 (4)	C (2) - C (1) - H (1)	119.3
C (1) - H (1)	0.9300	C (6) - C (1) - H (1)	119.3
C (2) - C (3)	1.367 (5)	C (3) - C (2) - C (1)	120.1 (3)
C (2) - H (2)	0.9300	C (3) - C (2) - H (2)	120.0
C (3) - C (4)	1.377 (5)	C (1) - C (2) - H (2)	120.0
C (3) - H (3)	0.9300	C (2) - C (3) - C (4)	119.4 (4)
C (4) - C (5)	1.382 (4)	C (2) - C (3) - H (3)	120.3
C (4) - H (4)	0.9300	C (4) - C (3) - H (3)	120.3
C (5) - C (6)	1.389 (4)	C (3) - C (4) - C (5)	120.9 (3)
C (5) - H (5)	0.9300	C (3) - C (4) - H (4)	119.5
C (6) - C (7)	1.485 (4)	C (5) - C (4) - H (4)	119.5
C (7) - C (9)	1.349 (4)	C (4) - C (5) - C (6)	120.9 (3)
C (7) - C (8)	1.438 (4)	C (4) - C (5) - H (5)	119.6
C (8) - N (1)	1.151 (4)	C (6) - C (5) - H (5)	119.6
C (9) - C (10)	1.428 (4)	C (5) - C (6) - C (1)	117.4 (3)
C (9) - H (9)	0.9300	C (5) - C (6) - C (7)	122.0 (3)
C (10) - C (11)	1.363 (4)	C (1) - C (6) - C (7)	120.6 (3)
C (10) - O (1)	1.375 (3)	C (9) - C (7) - C (8)	119.0 (3)
C (11) - C (12)	1.403 (4)	C (9) - C (7) - C (6)	125.2 (3)
C (11) - H (11)	0.9300	C (8) - C (7) - C (6)	115.6 (3)
C (12) - C (13)	1.370 (4)	N (1) - C (8) - C (7)	176.6 (4)
C (12) - H (12)	0.9300	C (7) - C (9) - C (10)	130.1 (3)
C (13) - O (1)	1.388 (3)	C (7) - C (9) - H (9)	115.0
C (13) - C (14)	1.437 (4)	C (10) - C (9) - H (9)	115.0
C (14) - C (15)	1.350 (4)	C (11) - C (10) - O (1)	108.8 (3)
C (14) - H (14)	0.9300	C (11) - C (10) - C (9)	131.3 (3)
C (15) - C (16)	1.430 (5)	O (1) - C (10) - C (9)	119.9 (3)
C (15) - C (17)	1.476 (4)	C (10) - C (11) - C (12)	108.0 (3)
C (16) - N (2)	1.152 (4)	C (10) - C (11) - H (11)	126.0
C (17) - C (18)	1.400 (4)	C (12) - C (11) - H (11)	126.0
C (17) - C (22)	1.402 (4)	C (13) - C (12) - C (11)	107.1 (3)
C (18) - C (19)	1.385 (4)	C (13) - C (12) - H (12)	126.5
C (18) - H (18)	0.9300	C (11) - C (12) - H (12)	126.5
C (19) - C (20)	1.393 (5)	C (12) - C (13) - O (1)	108.6 (3)
C (19) - H (19)	0.9300	C (12) - C (13) - C (14)	136.7 (3)
C (20) - C (21)	1.374 (5)	O (1) - C (13) - C (14)	114.5 (3)

C(20)-H(20)	0.9300	C(15)-C(14)-C(13)	128.5(3)
C(21)-C(22)	1.385(5)	C(15)-C(14)-H(14)	115.7
C(21)-H(21)	0.9300	C(13)-C(14)-H(14)	115.7
C(22)-H(22)	0.9300	C(14)-C(15)-C(16)	119.2(3)
		C(14)-C(15)-C(17)	124.3(3)
		C(16)-C(15)-C(17)	116.6(3)
		N(2)-C(16)-C(15)	179.4(5)
		C(18)-C(17)-C(22)	117.7(3)
		C(18)-C(17)-C(15)	121.7(3)
		C(22)-C(17)-C(15)	120.7(3)
		C(19)-C(18)-C(17)	120.1(3)
		C(19)-C(18)-H(18)	119.9
		C(17)-C(18)-H(18)	119.9
		C(18)-C(19)-C(20)	121.4(4)
		C(18)-C(19)-H(19)	119.3
		C(20)-C(19)-H(19)	119.3
		C(21)-C(20)-C(19)	118.8(4)
		C(21)-C(20)-H(20)	120.6
		C(19)-C(20)-H(20)	120.6
		C(20)-C(21)-C(22)	120.4(4)
		C(20)-C(21)-H(21)	119.8
		C(22)-C(21)-H(21)	119.8
		C(21)-C(22)-C(17)	121.5(3)
		C(21)-C(22)-H(22)	119.2
		C(17)-C(22)-H(22)	119.2
		C(10)-O(1)-C(13)	107.4(2)

3. F-4

Empirical formula	C18 H10 N2 O S2
Formula weight	334.40
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 4.6019(8) Å alpha = 73.98(2) deg. b = 16.336(3) Å beta = 86.78(2) deg. c = 22.310(7) Å gamma = 82.66(2) deg.
Volume	1598.5(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.390 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.338 mm ⁻¹
F(000)	688
Crystal size	0.35 x 0.05 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.61 to 27.51 deg.
Limiting indices	-5<=h<=5, -21<=k<=21, -28<=l<=28
Reflections collected / unique	25197 / 6891 [R(int) = 0.1357]
Completeness to theta = 25.00	97.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.983 and 0.912
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6891 / 0 / 415
Goodness-of-fit on F ²	1.021
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0858, wR2 = 0.1508[3088 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2294, wR2 = 0.1994
Largest diff. peak and hole	0.500 and -0.465 e.Å ⁻³



Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C (1)–C (2)	1.347 (8)	C (2)–C (1)–S (1)	112.0 (5)
C (1)–S (1)	1.709 (6)	C (2)–C (1)–H (1)	124.0
C (1)–H (1)	0.9300	S (1)–C (1)–H (1)	124.0
C (2)–C (3)	1.408 (8)	C (1)–C (2)–C (3)	112.9 (5)
C (2)–H (2)	0.9300	C (1)–C (2)–H (2)	123.6
C (3)–C (4)	1.366 (7)	C (3)–C (2)–H (2)	123.6
C (3)–H (3)	0.9300	C (4)–C (3)–C (2)	113.1 (5)
C (4)–C (5)	1.464 (8)	C (4)–C (3)–H (3)	123.5
C (4)–S (1)	1.729 (5)	C (2)–C (3)–H (3)	123.5
C (5)–C (7)	1.352 (7)	C (3)–C (4)–C (5)	127.4 (5)
C (5)–C (6)	1.448 (8)	C (3)–C (4)–S (1)	110.4 (4)
C (6)–N (1)	1.137 (7)	C (5)–C (4)–S (1)	122.2 (4)
C (7)–C (8)	1.428 (8)	C (7)–C (5)–C (6)	119.6 (5)
C (7)–H (7)	0.9300	C (7)–C (5)–C (4)	125.4 (5)
C (8)–C (9)	1.363 (8)	C (6)–C (5)–C (4)	115.0 (5)
C (8)–O (1)	1.377 (6)	N (1)–C (6)–C (5)	177.7 (7)
C (9)–C (10)	1.413 (8)	C (5)–C (7)–C (8)	127.6 (5)
C (9)–H (9)	0.9300	C (5)–C (7)–H (7)	116.2
C (10)–C (11)	1.372 (7)	C (8)–C (7)–H (7)	116.2
C (10)–H (10)	0.9300	C (9)–C (8)–O (1)	109.1 (5)
C (11)–O (1)	1.384 (6)	C (9)–C (8)–C (7)	135.5 (5)
C (11)–C (12)	1.424 (7)	O (1)–C (8)–C (7)	115.3 (4)
C (12)–C (13)	1.362 (8)	C (8)–C (9)–C (10)	107.4 (5)
C (12)–H (12)	0.9300	C (8)–C (9)–H (9)	126.3
C (13)–C (14)	1.452 (8)	C (10)–C (9)–H (9)	126.3
C (13)–C (15)	1.459 (7)	C (11)–C (10)–C (9)	107.3 (5)
C (14)–N (2)	1.134 (7)	C (11)–C (10)–H (10)	126.4
C (15)–C (16)	1.389 (8)	C (9)–C (10)–H (10)	126.4
C (15)–S (2)	1.731 (5)	C (10)–C (11)–O (1)	108.5 (5)
C (16)–C (17)	1.431 (8)	C (10)–C (11)–C (12)	136.2 (5)
C (16)–H (16)	0.9300	O (1)–C (11)–C (12)	115.2 (5)
C (17)–C (18)	1.364 (9)	C (13)–C (12)–C (11)	127.3 (5)
C (17)–H (17)	0.9300	C (13)–C (12)–H (12)	116.3

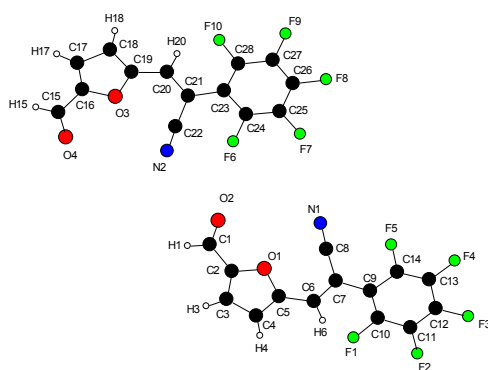
Partie expérimentale

C (18) -S (2)	1.703 (6)	C (11) -C (12) -H (12)	116.3
C (18) -H (18)	0.9300	C (12) -C (13) -C (14)	119.5 (5)
C (19) -C (20)	1.367 (8)	C (12) -C (13) -C (15)	126.2 (5)
C (19) -S (3)	1.699 (6)	C (14) -C (13) -C (15)	114.3 (5)
C (19) -H (19)	0.9300	N (2) -C (14) -C (13)	179.2 (7)
C (20) -C (21)	1.440 (8)	C (16) -C (15) -C (13)	126.7 (5)
C (20) -H (20)	0.9300	C (16) -C (15) -S (2)	111.6 (4)
C (21) -C (22)	1.474 (7)	C (13) -C (15) -S (2)	121.6 (4)
C (21) -H (21)	0.9300	C (15) -C (16) -C (17)	110.8 (5)
C (22) -C (23)	1.462 (8)	C (15) -C (16) -H (16)	124.6
C (22) -S (3)	1.716 (5)	C (17) -C (16) -H (16)	124.6
C (23) -C (25)	1.365 (7)	C (18) -C (17) -C (16)	113.6 (6)
C (23) -C (24)	1.448 (8)	C (18) -C (17) -H (17)	123.2
C (24) -N (3)	1.148 (7)	C (16) -C (17) -H (17)	123.2
C (25) -C (26)	1.415 (7)	C (17) -C (18) -S (2)	112.0 (5)
C (25) -H (25)	0.9300	C (17) -C (18) -H (18)	124.0
C (26) -C (27)	1.372 (8)	S (2) -C (18) -H (18)	124.0
C (26) -O (2)	1.392 (6)	C (20) -C (19) -S (3)	112.1 (5)
C (27) -C (28)	1.412 (8)	C (20) -C (19) -H (19)	124.0
C (27) -H (27)	0.9300	S (3) -C (19) -H (19)	124.0
C (28) -C (29)	1.365 (8)	C (19) -C (20) -C (21)	116.8 (5)
C (28) -H (28)	0.9300	C (19) -C (20) -H (20)	121.6
C (29) -O (2)	1.376 (6)	C (21) -C (20) -H (20)	121.6
C (29) -C (30)	1.431 (8)	C (20) -C (21) -C (22)	105.5 (5)
C (30) -C (31)	1.355 (8)	C (20) -C (21) -H (21)	127.2
C (30) -H (30)	0.9300	C (22) -C (21) -H (21)	127.2
C (31) -C (33)	1.460 (8)	C (23) -C (22) -C (21)	125.1 (5)
C (31) -C (32)	1.459 (10)	C (23) -C (22) -S (3)	121.4 (4)
C (32) -N (4)	1.141 (8)	C (21) -C (22) -S (3)	113.5 (4)
C (33) -C (34)	1.401 (9)	C (25) -C (23) -C (24)	119.5 (5)
C (33) -S (4)	1.732 (7)	C (25) -C (23) -C (22)	125.7 (5)
C (34) -C (35)	1.451 (10)	C (24) -C (23) -C (22)	114.8 (5)
C (34) -H (34)	0.9300	N (3) -C (24) -C (23)	178.2 (7)
C (35) -C (36)	1.304 (11)	C (23) -C (25) -C (26)	128.2 (5)
C (35) -H (35)	0.9300	C (23) -C (25) -H (25)	115.9
C (36) -S (4)	1.725 (8)	C (26) -C (25) -H (25)	115.9
C (36) -H (36)	0.9300	C (27) -C (26) -O (2)	108.4 (5)
		C (27) -C (26) -C (25)	137.4 (5)
		O (2) -C (26) -C (25)	114.1 (5)
		C (26) -C (27) -C (28)	107.8 (5)
		C (26) -C (27) -H (27)	126.1
		C (28) -C (27) -H (27)	126.1
		C (29) -C (28) -C (27)	106.8 (5)
		C (29) -C (28) -H (28)	126.6
		C (27) -C (28) -H (28)	126.6
		C (28) -C (29) -O (2)	110.0 (5)
		C (28) -C (29) -C (30)	130.5 (5)
		O (2) -C (29) -C (30)	119.5 (5)
		C (31) -C (30) -C (29)	129.2 (6)
		C (31) -C (30) -H (30)	115.4
		C (29) -C (30) -H (30)	115.4
		C (30) -C (31) -C (33)	123.9 (6)
		C (30) -C (31) -C (32)	121.7 (5)
		C (33) -C (31) -C (32)	114.3 (6)
		N (4) -C (32) -C (31)	176.5 (7)
		C (34) -C (33) -C (31)	127.4 (6)
		C (34) -C (33) -S (4)	111.6 (5)
		C (31) -C (33) -S (4)	121.0 (5)

	C(33)-C(34)-C(35)	109.4(7)
	C(33)-C(34)-H(34)	125.3
	C(35)-C(34)-H(34)	125.3
	C(36)-C(35)-C(34)	115.1(7)
	C(36)-C(35)-H(35)	122.5
	C(34)-C(35)-H(35)	122.5
	C(35)-C(36)-S(4)	112.6(6)
	C(35)-C(36)-H(36)	123.7
	S(4)-C(36)-H(36)	123.7
	C(8)-O(1)-C(11)	107.7(4)
	C(29)-O(2)-C(26)	107.0(4)
	C(1)-S(1)-C(4)	91.7(3)
	C(18)-S(2)-C(15)	92.0(3)
	C(19)-S(3)-C(22)	92.1(3)
	C(36)-S(4)-C(33)	91.4(4)

4. 143

Empirical formula	C14 H4 F5 N O2
Formula weight	313.18
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21 1
Unit cell dimensions	a = 7.414(2) Å alpha = 90 deg. b = 12.582(1) Å beta = 91.00(2) deg. c = 13.338(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	1244.0(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.672 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.163 mm ⁻¹
F(000)	624
Crystal size	0.30 x 0.14 x 0.07 mm
Theta range for data collection	3.17 to 27.52 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -16<=k<=15, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	12916 / 2942 [R(int) = 0.0706]
Completeness to theta = 27.52	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.989 and 0.834
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2942 / 1 / 397
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1706[1697 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1418, wR2 = 0.2047
Absolute structure parameter	?
Largest diff. peak and hole	0.319 and -0.287 e.Å ⁻³



Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C (1) - O (2)	1.219 (16)	O (2) - C (1) - C (2)	125.1 (11)
C (1) - C (2)	1.462 (17)	O (2) - C (1) - H (1)	117.5
C (1) - H (1)	0.9300	C (2) - C (1) - H (1)	117.5
C (2) - C (3)	1.352 (15)	C (3) - C (2) - O (1)	109.5 (9)
C (2) - O (1)	1.353 (10)	C (3) - C (2) - C (1)	132.6 (10)
C (3) - C (4)	1.380 (14)	O (1) - C (2) - C (1)	117.9 (10)
C (3) - H (3)	0.9300	C (2) - C (3) - C (4)	108.9 (9)
C (4) - C (5)	1.368 (12)	C (2) - C (3) - H (3)	125.6
C (4) - H (4)	0.9300	C (4) - C (3) - H (3)	125.6
C (5) - O (1)	1.361 (10)	C (5) - C (4) - C (3)	104.7 (9)
C (5) - C (6)	1.434 (11)	C (5) - C (4) - H (4)	127.7
C (6) - C (7)	1.367 (11)	C (3) - C (4) - H (4)	127.7
C (6) - H (6)	0.9300	O (1) - C (5) - C (4)	111.1 (7)
C (7) - C (8)	1.423 (12)	O (1) - C (5) - C (6)	119.2 (6)
C (7) - C (9)	1.467 (11)	C (4) - C (5) - C (6)	129.6 (8)
C (8) - N (1)	1.159 (11)	C (7) - C (6) - C (5)	127.7 (7)
C (9) - C (10)	1.358 (12)	C (7) - C (6) - H (6)	116.2
C (9) - C (14)	1.399 (11)	C (5) - C (6) - H (6)	116.2
C (10) - F (1)	1.364 (10)	C (6) - C (7) - C (8)	121.9 (7)
C (10) - C (11)	1.400 (13)	C (6) - C (7) - C (9)	122.3 (7)
C (11) - F (2)	1.308 (11)	C (8) - C (7) - C (9)	115.8 (7)
C (11) - C (12)	1.372 (15)	N (1) - C (8) - C (7)	175.2 (8)
C (12) - F (3)	1.372 (11)	C (10) - C (9) - C (14)	115.5 (7)
C (12) - C (13)	1.410 (15)	C (10) - C (9) - C (7)	122.9 (8)
C (13) - F (4)	1.345 (11)	C (14) - C (9) - C (7)	121.5 (7)
C (13) - C (14)	1.348 (11)	C (9) - C (10) - F (1)	120.8 (7)
C (14) - F (5)	1.342 (9)	C (9) - C (10) - C (11)	123.8 (9)
C (15) - O (4)	1.212 (12)	F (1) - C (10) - C (11)	115.4 (8)
C (15) - C (16)	1.478 (13)	F (2) - C (11) - C (12)	119.4 (9)
C (15) - H (15)	0.9300	F (2) - C (11) - C (10)	123.0 (10)
C (16) - C (17)	1.306 (13)	C (12) - C (11) - C (10)	117.6 (9)
C (16) - O (3)	1.376 (9)	F (3) - C (12) - C (11)	121.1 (10)
C (17) - C (18)	1.468 (12)	F (3) - C (12) - C (13)	117.8 (10)
C (17) - H (17)	0.9300	C (11) - C (12) - C (13)	121.1 (8)
C (18) - C (19)	1.364 (11)	F (4) - C (13) - C (14)	123.5 (9)
C (18) - H (18)	0.9300	F (4) - C (13) - C (12)	119.0 (8)
C (19) - O (3)	1.384 (9)	C (14) - C (13) - C (12)	117.5 (9)
C (19) - C (20)	1.430 (11)	F (5) - C (14) - C (13)	116.8 (8)
C (20) - C (21)	1.380 (10)	F (5) - C (14) - C (9)	118.7 (7)
C (20) - H (20)	0.9300	C (13) - C (14) - C (9)	124.5 (8)
C (21) - C (22)	1.455 (11)	O (4) - C (15) - C (16)	124.7 (8)
C (21) - C (23)	1.465 (10)	O (4) - C (15) - H (15)	117.7
C (22) - N (2)	1.140 (10)	C (16) - C (15) - H (15)	117.7
C (23) - C (28)	1.374 (10)	C (17) - C (16) - O (3)	113.3 (8)

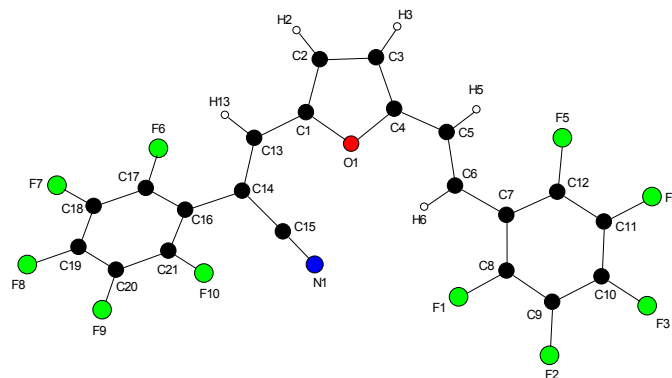
C (23)-C (24)	1.400 (10)	C (17)-C (16)-C (15)	130.2 (8)
C (24)-C (25)	1.360 (9)	O (3)-C (16)-C (15)	116.6 (8)
C (24)-F (6)	1.362 (8)	C (16)-C (17)-C (18)	107.1 (7)
C (25)-F (7)	1.345 (8)	C (16)-C (17)-H (17)	126.5
C (25)-C (26)	1.392 (10)	C (18)-C (17)-H (17)	126.5
C (26)-C (27)	1.341 (11)	C (19)-C (18)-C (17)	103.4 (7)
C (26)-F (8)	1.356 (8)	C (19)-C (18)-H (18)	128.3
C (27)-F (9)	1.351 (9)	C (17)-C (18)-H (18)	128.3
C (27)-C (28)	1.404 (10)	C (18)-C (19)-O (3)	112.5 (7)
C (28)-F (10)	1.329 (8)	C (18)-C (19)-C (20)	129.3 (8)
		O (3)-C (19)-C (20)	118.1 (6)
		C (21)-C (20)-C (19)	127.7 (7)
		C (21)-C (20)-H (20)	116.1
		C (19)-C (20)-H (20)	116.1
		C (20)-C (21)-C (22)	121.7 (6)
		C (20)-C (21)-C (23)	121.0 (6)
		C (22)-C (21)-C (23)	117.2 (6)
		N (2)-C (22)-C (21)	176.8 (8)
		C (28)-C (23)-C (24)	115.9 (6)
		C (28)-C (23)-C (21)	122.6 (6)
		C (24)-C (23)-C (21)	121.3 (6)
		C (25)-C (24)-F (6)	118.6 (6)
		C (25)-C (24)-C (23)	123.3 (6)
		F (6)-C (24)-C (23)	118.2 (6)
		F (7)-C (25)-C (24)	121.6 (7)
		F (7)-C (25)-C (26)	119.7 (6)
		C (24)-C (25)-C (26)	118.6 (7)
		C (27)-C (26)-F (8)	119.6 (7)
		C (27)-C (26)-C (25)	120.6 (7)
		F (8)-C (26)-C (25)	119.9 (7)
		C (26)-C (27)-F (9)	120.2 (7)
		C (26)-C (27)-C (28)	119.8 (7)
		F (9)-C (27)-C (28)	119.9 (7)
		F (10)-C (28)-C (23)	120.9 (6)
		F (10)-C (28)-C (27)	117.3 (6)
		C (23)-C (28)-C (27)	121.8 (6)
		C (2)-O (1)-C (5)	105.8 (7)
		C (16)-O (3)-C (19)	103.7 (6)

5. F-6

Empirical formula	C ₂₁ H ₅ F ₁₀ N O
Formula weight	477.26
Temperature	250(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.495(1) Å alpha = 91.72(2) deg. b = 8.509(1) Å beta = 101.45(1) deg. c = 16.398(3) Å gamma = 116.12(1) deg.
Volume	912.1(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.738 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.178 mm ⁻¹
F(000)	472
Crystal size	0.17 x 0.12 x 0.04 mm
Theta range for data collection	3.08 to 25.98 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	25979 / 3563 [R(int) = 0.1678]
Completeness to theta = 25.98	99.2 %

Partie expérimentale

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.993 and 0.857
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3563 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F ²	1.040
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0735, wR2 = 0.0970 [1595 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1915, wR2 = 0.1280
Largest diff. peak and hole	0.242 and -0.236 e.Å ⁻³

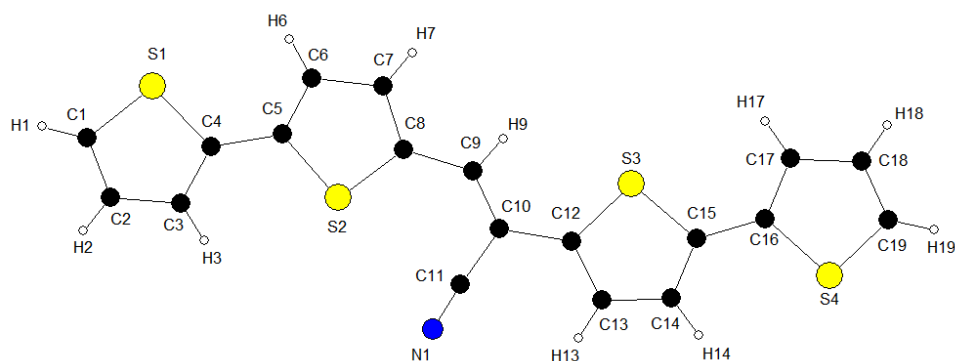


Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C (1) - C (2)	1.361 (6)	C (2) - C (1) - O (1)	110.4 (4)
C (1) - O (1)	1.374 (5)	C (2) - C (1) - C (13)	130.9 (4)
C (1) - C (13)	1.436 (5)	O (1) - C (1) - C (13)	118.7 (4)
C (2) - C (3)	1.404 (6)	C (1) - C (2) - C (3)	106.4 (4)
C (2) - H (2)	0.9300	C (1) - C (2) - H (2)	126.8
C (3) - C (4)	1.358 (6)	C (3) - C (2) - H (2)	126.8
C (3) - H (3)	0.9300	C (4) - C (3) - C (2)	107.6 (4)
C (4) - O (1)	1.378 (5)	C (4) - C (3) - H (3)	126.2
C (4) - C (5)	1.431 (6)	C (2) - C (3) - H (3)	126.2
C (5) - C (6)	1.351 (6)	C (3) - C (4) - O (1)	109.6 (4)
C (5) - H (5)	0.9300	C (3) - C (4) - C (5)	133.5 (4)
C (6) - C (7)	1.471 (6)	O (1) - C (4) - C (5)	116.9 (4)
C (6) - H (6)	0.9300	C (6) - C (5) - C (4)	123.0 (4)
C (7) - C (8)	1.389 (6)	C (6) - C (5) - H (5)	118.5
C (7) - C (12)	1.391 (6)	C (4) - C (5) - H (5)	118.5
C (8) - F (1)	1.358 (5)	C (5) - C (6) - C (7)	128.8 (4)
C (8) - C (9)	1.377 (6)	C (5) - C (6) - H (6)	115.6
C (9) - F (2)	1.339 (5)	C (7) - C (6) - H (6)	115.6
C (9) - C (10)	1.379 (6)	C (8) - C (7) - C (12)	114.3 (4)
C (10) - F (3)	1.350 (5)	C (8) - C (7) - C (6)	120.1 (4)
C (10) - C (11)	1.371 (6)	C (12) - C (7) - C (6)	125.6 (4)
C (11) - F (4)	1.347 (5)	F (1) - C (8) - C (9)	116.7 (4)
C (11) - C (12)	1.375 (6)	F (1) - C (8) - C (7)	118.7 (4)
C (12) - F (5)	1.350 (5)	C (9) - C (8) - C (7)	124.6 (4)
C (13) - C (14)	1.351 (5)	F (2) - C (9) - C (8)	121.6 (5)
C (13) - H (13)	0.9300	F (2) - C (9) - C (10)	120.0 (5)
C (14) - C (15)	1.439 (6)	C (8) - C (9) - C (10)	118.3 (5)
C (14) - C (16)	1.494 (5)	F (3) - C (10) - C (11)	120.4 (4)
C (15) - N (1)	1.147 (5)	F (3) - C (10) - C (9)	119.9 (5)
C (16) - C (21)	1.383 (6)	C (11) - C (10) - C (9)	119.7 (5)
C (16) - C (17)	1.390 (6)	F (4) - C (11) - C (10)	119.9 (4)
C (17) - F (6)	1.348 (5)	F (4) - C (11) - C (12)	119.9 (4)
C (17) - C (18)	1.372 (6)	C (10) - C (11) - C (12)	120.2 (4)
C (18) - F (7)	1.345 (5)	F (5) - C (12) - C (11)	117.2 (4)

C(18)-C(19)	1.377(6)	F(5)-C(12)-C(7)	119.8(4)
C(19)-F(8)	1.344(5)	C(11)-C(12)-C(7)	122.9(5)
C(19)-C(20)	1.364(6)	C(14)-C(13)-C(1)	129.0(4)
C(20)-F(9)	1.339(5)	C(14)-C(13)-H(13)	115.5
C(20)-C(21)	1.386(6)	C(1)-C(13)-H(13)	115.5
C(21)-F(10)	1.338(4)	C(13)-C(14)-C(15)	122.4(4)
		C(13)-C(14)-C(16)	121.2(4)
		C(15)-C(14)-C(16)	116.5(4)
		N(1)-C(15)-C(14)	178.8(5)
		C(21)-C(16)-C(17)	115.8(4)
		C(21)-C(16)-C(14)	122.1(4)
		C(17)-C(16)-C(14)	122.1(4)
		F(6)-C(17)-C(18)	117.7(4)
		F(6)-C(17)-C(16)	120.2(4)
		C(18)-C(17)-C(16)	122.1(4)
		F(7)-C(18)-C(17)	120.5(4)
		F(7)-C(18)-C(19)	119.1(4)
		C(17)-C(18)-C(19)	120.3(4)
		F(8)-C(19)-C(20)	120.8(4)
		F(8)-C(19)-C(18)	119.8(4)
		C(20)-C(19)-C(18)	119.4(4)
		F(9)-C(20)-C(19)	120.4(4)
		F(9)-C(20)-C(21)	120.0(4)
		C(19)-C(20)-C(21)	119.6(4)
		F(10)-C(21)-C(16)	119.2(4)
		F(10)-C(21)-C(20)	118.1(4)
		C(16)-C(21)-C(20)	122.7(4)
		C(1)-O(1)-C(4)	106.0(3)

6. T4

Empirical formula	C19 H11 N S4
Formula weight	381.53
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 1 c 1
Unit cell dimensions	a = 31.129(3) Å alpha = 90 deg. b = 5.5230(7) Å beta = 98.18(1) deg. c = 9.924(1) Å gamma = 90 deg.
Volume	1688.8(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.501 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.562 mm ⁻¹
F(000)	784
Crystal size	0.2 x 0.19 x 0.04 mm
Theta range for data collection	2.64 to 27.52 deg.
Limiting indices	-39<=h<=40, -7<=k<=7, -12<=l<=9
Reflections collected / unique	7497 / 3017 [R(int) = 0.0333]
Completeness to theta = 25.00	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.978 and 0.883
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3017 / 2 / 217
Goodness-of-fit on F ²	1.094
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1092[2430 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0837, wR2 = 0.1186
Absolute structure parameter	0.37(19)
Largest diff. peak and hole	0.850 and -0.856 e.Å ⁻³



Bond lengths [Å]		Bond angles [deg]	
C (1) - C (2)	1.357 (11)	C (2) - C (1) - S (1)	111.2 (6)
C (1) - S (1)	1.733 (7)	C (2) - C (1) - H (1)	124.4
C (1) - H (1)	0.9300	S (1) - C (1) - H (1)	124.4
C (2) - C (3)	1.406 (11)	C (1) - C (2) - C (3)	113.4 (7)
C (2) - H (2)	0.9300	C (1) - C (2) - H (2)	123.3
C (3) - C (4)	1.388 (10)	C (3) - C (2) - H (2)	123.3
C (3) - H (3)	0.9300	C (4) - C (3) - C (2)	112.7 (7)
C (4) - C (5)	1.462 (8)	C (4) - C (3) - H (3)	123.7
C (4) - S (1)	1.720 (7)	C (2) - C (3) - H (3)	123.7
C (5) - C (6)	1.353 (10)	C (3) - C (4) - C (5)	128.1 (6)
C (5) - S (2)	1.728 (6)	C (3) - C (4) - S (1)	110.8 (5)
C (6) - C (7)	1.423 (9)	C (5) - C (4) - S (1)	121.1 (5)
C (6) - H (6)	0.9300	C (6) - C (5) - C (4)	128.4 (6)
C (7) - C (8)	1.401 (10)	C (6) - C (5) - S (2)	113.2 (5)
C (7) - H (7)	0.9300	C (4) - C (5) - S (2)	118.4 (5)
C (8) - C (9)	1.461 (9)	C (5) - C (6) - C (7)	111.6 (7)
C (8) - S (2)	1.693 (9)	C (5) - C (6) - H (6)	124.2
C (9) - C (10)	1.343 (9)	C (7) - C (6) - H (6)	124.2
C (9) - H (9)	0.9300	C (8) - C (7) - C (6)	111.9 (7)
C (10) - C (11)	1.471 (9)	C (8) - C (7) - H (7)	124.0
C (10) - C (12)	1.478 (9)	C (6) - C (7) - H (7)	124.0
C (11) - N (1)	1.137 (8)	C (7) - C (8) - C (9)	123.3 (7)
C (12) - C (13)	1.352 (10)	C (7) - C (8) - S (2)	112.1 (5)
C (12) - S (3)	1.729 (8)	C (9) - C (8) - S (2)	124.6 (6)
C (13) - C (14)	1.403 (9)	C (10) - C (9) - C (8)	130.0 (7)
C (13) - H (13)	0.9300	C (10) - C (9) - H (9)	115.0
C (14) - C (15)	1.358 (9)	C (8) - C (9) - H (9)	115.0
C (14) - H (14)	0.9300	C (9) - C (10) - C (11)	122.8 (6)
C (15) - C (16)	1.447 (8)	C (9) - C (10) - C (12)	123.3 (7)
C (15) - S (3)	1.743 (6)	C (11) - C (10) - C (12)	113.9 (6)
C (16) - C (17)	1.386 (10)	N (1) - C (11) - C (10)	175.8 (7)
C (16) - S (4)	1.748 (7)	C (13) - C (12) - C (10)	125.6 (7)
C (17) - C (18)	1.427 (11)	C (13) - C (12) - S (3)	110.8 (5)
C (17) - H (17)	0.9300	C (10) - C (12) - S (3)	123.6 (6)
C (18) - C (19)	1.343 (12)	C (12) - C (13) - C (14)	112.9 (7)
C (18) - H (18)	0.9300	C (12) - C (13) - H (13)	123.5
C (19) - S (4)	1.695 (8)	C (14) - C (13) - H (13)	123.5
C (19) - H (19)	0.9300	C (15) - C (14) - C (13)	115.0 (6)
		C (15) - C (14) - H (14)	122.5
		C (13) - C (14) - H (14)	122.5
		C (14) - C (15) - C (16)	130.2 (5)
		C (14) - C (15) - S (3)	108.9 (5)
		C (16) - C (15) - S (3)	120.9 (4)
		C (17) - C (16) - C (15)	129.5 (6)

	C (17) -C (16) -S (4)	111.2 (6)
	C (15) -C (16) -S (4)	119.3 (4)
	C (16) -C (17) -C (18)	110.2 (7)
	C (16) -C (17) -H (17)	124.9
	C (18) -C (17) -H (17)	124.9
	C (19) -C (18) -C (17)	114.8 (7)
	C (19) -C (18) -H (18)	122.6
	C (17) -C (18) -H (18)	122.6
	C (18) -C (19) -S (4)	112.1 (7)
	C (18) -C (19) -H (19)	123.9
	S (4) -C (19) -H (19)	123.9
	C (4) -S (1) -C (1)	91.9 (4)
	C (8) -S (2) -C (5)	91.2 (3)
	C (12) -S (3) -C (15)	92.3 (3)
	C (19) -S (4) -C (16)	91.6 (4)

Thèse de Doctorat

Alexandre FAURIE

Incorporation des principes de la chimie verte dans la synthèse de semi-conducteurs organiques

Incorporation of the green chemistry principles in the synthesis of organic semi-conductors

Résumé

Les travaux réalisés aux cours de cette thèse ont pour but de proposer une alternative verte à la synthèse de nouveaux systèmes conjugués linéaires pour des applications en électronique plastique.

La première partie sera consacrée à l'élaboration de systèmes conjugués de type D-A par une combinaison de réactions vertes : substitution nucléophile aromatique et condensation de Knoevenagel réalisées, respectivement, dans l'eau et l'éthanol. De plus, une nouvelle méthodologie sera explorée pour rendre le couplage de Stille plus éco-compatible : l'utilisation de réactifs stannylés supportés sur liquide ionique ou billes de polymère. Par cette nouvelle approche, de nouvelles structures moléculaires ont été synthétisées et ont aussi montré leur efficacité comme matériau donneur pour cellules solaires organiques.

La deuxième partie s'intéressera aux relations entre structure, organisation à l'état solide et luminescence des distyrylfuranes, lorsque les substituants aromatiques latéraux varient. Le cœur furane est produit à partir de la biomasse, et les substituants sont insérés par condensation de Knoevenagel. Une étude similaire sera mise en place pour deux dérivés de benzodifurane, qui seront en plus testés en tant que matériau donneur.

Mots clés

Semi-conducteurs organiques, systèmes conjugués linéaires, chimie verte, cellules solaires organiques, fluorescence, étain supporté

Abstract

This work stands for an alternative and green synthesis of new linear conjugated systems that will serve for applications in organic electronics.

The first part is devoted to the design and synthesis of D-A-type conjugated systems by a combination of green reactions: nucleophilic aromatic substitution and Knoevenagel condensation, which are performed in water and ethanol, respectively. Also, a green methodology will be applied to the Stille cross-coupling by using ionic liquid, or polymer,-supported reagents. By this new approach, efficient donor materials for solar cells have been produced.

The second part will focus on the relationships between the structure, the solid state organization and the luminescence of distyrylfurans with the variation of the aromatic substituents. The center of the molecule, a furan, is produced from biomass, and the aromatic substituents are incorporated by Knoevenagel condensation. A similar study will be performed on two benzodifuran derivatives, which will be also tested for solar cell applications.

Key Words

Organic semi-conductors, linear conjugated systems, green chemistry, organic solar cells, fluorescence, supported tin reagent