Oligomères donneur/accepteur nanostructurés et à séparation de charges optimisée pour la conversion photovoltaïque

Pierre-Olivier Schwartz

▶ **To cite this version:**

Pierre-Olivier Schwartz. Oligomères donneur/accepteur nanostructurés et à séparation de charges optimisée pour la conversion photovoltaïque. Electronique. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT : 2013STRAE023 . tel-01064229

HAL Id: tel-01064229

https://theses.hal.science/tel-01064229

Submitted on 15 Sep 2014

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.

Ecole Doctorale de Physique-Chimie

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Discipline : Chimie-Physique

par

Pierre-Olivier SCHWARTZ

Oligomères donneur/accepteur nanostructurés et à séparation de charges optimisée pour la conversion photovoltaïque

Soutenance le 26 novembre 2013

Membres du Jury:

Dr Jean-François LUTZ	ICS, Strasbourg	Examinateur interne
Pr Piétrick HUDHOMME	MOLTECH, Angers	Rapporteur externe
Dr Philippe LECLERE	CNM, Mons (BEL)	Rapporteur externe
Dr Cyril PORIEL	MaCSE, Rennes	Examinateur
Dr Stéphane MERY	IPCMS, Strasbourg	Directeur de Thèse
Dr Nicolas LECLERC	ICPEES, Strasbourg	Co-encadrant

Abréviations

A	Accepteur d'électrons
a	Pauvre en électron
D	Riche en électron
D	Donneur d'électrons
AcOEt	Acétate d'éthyle
AFM	Microscopie à Force Atomique
Ag	Argent
Al	Aluminium
ATG	Analyse Thermogravimétrique
B	Benzène
BHJ	Hétérojonction à réseaux interpénétrés (Bulk Heterojonction)
Bz	Benzothiadiazole
Ca	Calcium
CH_2Cl_2	Dichlorométhane
CH_3CN	Acétonitrile
$CHCl_3$	Chloroforme
δ	Groupement électro-neutre
δ^-	Groupement électro-donneur
D/A	Donneur/Accepteur
δ^+	Groupement électro-déficient
D_L	Embryons de lamelles de molécules parallèles
D_l	Périodicité latérale de chaînes aliphatiques et de fragments fondus des parties rigides
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
d_n	Longueur du bloc thiénofluorène
DRX	Diffraction de rayons X
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
E_g	Energie de bande interdite
E_g^{opt}	Gap optique
E_{ox}	Potentiel d'oxydation
E_{red}	Potentiel de réduction
EtOH	Ethanol
eV	Electron-volt
F	Fluorène
FF	Facteur de Forme
h_{Calkyl}	Interaction entre les chaînes alkyles
HCl	Acide Chlorhydrique
h_F	Interaction entre les fluorènes
HF	Acide Fluorhydrique
HMDS	Hexaméthyldisilizane

HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
h_{PDI}	Interaction entre les perylènes diimides
h_T	Interaction entre les thiophènes
ICT	Bande de transfert de charge interne
ITO	Oxide d'étain et d'indium
J_{sc}	Densité de courant court-circuit
LDA	Lithiumdiisopropylamine
L_{diff}	Longueur de diffusion
LiF	Fluorure de Lithium
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MeOH	Méthanol
MET	Microscopie Electronique à Transmission
$MgSO_4$	Sulfate de Magnésium
$NaHCO_3$	Hydrogénocarbonate de sodium
NaOH	Hydroxide de Sodium
NBS	N-Bromosuccinimide
n-BuLi	*n*-Butyllithium
$Ni(dppp)Cl_2$	Nickel diphénylphosphinopropane Chloride (II)
NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée par de nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerization)
o-DCB	ortho-Dichlorobenzène
O-FET	Transistors organiques à effet de champ
OPV	Photovoltaïque Organique
$P\text{-(o-tolyl)}_3$	Tri(o-tolyl)phosphine
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PCBM	1-[3-(méthoxycarbonyle)propyl]-1-phényl-[6,6]C_{61}
PCE	Rendement de conversion énergétique
$Pd(OAc)_2$	Acétate de Palladium
$Pd(PPh_3)_4$	Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0)
Pd_2dba_3	Tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (0)
PDI	Perylène Diimide
P_{in}	Puissance solaire incidente
POM	Microscopie Optique Polarisée
Pt	Platine
PTCDA	Dianhydride d'acide pérylène-3,4,9,10-tetracarboxylique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RT	Température ambiante (Room Temperature)
SCE	Electrode au calomel saturée universelle
SCO	Semi-conducteur organique
SiO_2	Silice
SMOC	Cellule solaire organique mono-composante (Single Molecular Organic Cell)

$SnMe_3Cl$	Chlorure de Triméthylétain
T	Thiophène
T_{crist}	Température de cristallisation
Teh	Thiophène éthylhexyle
T_g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofuranne
T_{iso}	Température d'isotropisation
u.a.	Unité arbitraire
VC	Voltampérométrie Cyclique
V_{oc}	Tension en circuit ouvert
ΔE_{elec}	Différence LUMO (A) - HOMO (D)
ΔE_{LUMO}	Différence LUMO (D) - LUMO (A)
ΔH_{crist}	Enthalpie cristallisation
ΔH_{iso}	Enthalpie isotropisation
ε	Coefficient d'extinction molaire

Remerciements

Trois années déjà qui viennent de s'écouler depuis le début de mes travaux de thèse à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Ce travail pluridisciplinaire m'a amené à interagir avec de nombreuses personnes qui m'ont fait bénéficier de leur expérience tout au long de mon doctorat.

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury, Jean-François Lutz, Piétrick Hudhomme, Philippe Leclère et Cyril Poriel, d'être présents en ce jour si particulier pour moi et surtout d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail de thèse.

Ensuite je voudrais exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Stéphane, pour m'avoir encadré aussi bien lors de mon stage de master 1 que pour cette grande aventure qu'a été la thèse. Je te remercie sincèrement de m'avoir fait suffisamment confiance pour me confier ce sujet et pour m'avoir dirigé tout au long de ce travail. J'ai trouvé en toi un directeur de thèse à l'écoute, disponible et toujours prêt à donner quelques conseils avisés. Je tiens à également remercier Nicolas pour avoir suivi de près ce travail en tant que co-encadrant de thèse. Ta disponibilité, ta présence et tes conseils ont été grandement appréciés, surtout dans les moments les plus compliqués de cette thèse. J'ai beaucoup appris à tes côtés notamment lors de nos parties de squash, de badminton et lors de nos sorties géocaching. Un grand merci à tous les deux pour ce petit bout de chemin parcouru ensemble.

Les permanents du DMO ont eux aussi apporté leur contribution à la réalisation de ce travail. Merci à Jean-Louis de m'avoir accueilli au sein de son département, à Emilie C. pour la commande des produits et du matériel, à Emilie V. pour la synthèse de quelques molécules, à Nicolas pour ses conseils avisés en matière d'ordinateur et de livres, à Stéphane et Aline pour leur aide précieuse dans la préparation de l'après thèse, ainsi qu'à Delphine, Rose-Marie, Bertrand, Laurent, Mircea, Patrick, Sébastien pour tous les bons moments passés ici.

Je remercie ensuite tout particulièrement Benoît du DMO pour les analyses de diffraction de rayons X mais également pour sa gentillesse, sa présence, sa disponibilité et pour son aide précieuse dès que quelque chose ne fonctionnait pas au laboratoire.

Je tiens également à remercier tous les collaborateurs de ce projet, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de l'IPCMS. Tout d'abord Elena, qui a collaboré avec moi sur la partie chimie de ce projet. Merci beaucoup pour les moments passés ensembles à galérer sur cette chimie si particulière. Thomas R., Jérémie et Stefan de l'IPCMS (DON) pour les mesures de spectroscopie femto-seconde. Thomas R., Rony, Patrick et Thomas H. de l'iCube pour les

caractérisations optoélectroniques. Laure et Martin de l'ICS pour les études concernant l'organisation des matériaux. Un remerciement tout particulier est adressé à Laure qui m'a beaucoup soutenue et aidée, notamment durant la rédaction thèse.

Mes prochains remerciements sont adressés à mes compagnons de fortune que sont les doctorants et post-doctorants actuels et passés au sein de l'Institut. La première personne à qui je pense en particulier est mon collègue de paillasse et ami Antonio. Ces trois années de thèse ne se seraient pas déroulées de la même manière si tu n'avais pas été présent. Tu es un sacré phénomène et ce fut un réel plaisir de manipuler à tes côtés et de partager ces moments de boulot et de rigolade. Je remercie ensuite Romain et Etienne, pour les cafés pris ensemble et les parties de badminton accrochées. Enfin je souhaite remercier tous les thésards et post-docs actuels, Audrey, Aurélie, Catalina, Selvi, Georges, Anis, Julien et Senthil ainsi que tous les anciens du labo, Virginie, Christina, Hakam, Carlos, Gareth, Alexandre, Guillaume, Marco et Brice pour tous les moments passés ensemble. Comment ne pas remercier également mes collègues de l'ICPEES Patty, Cheng et Ibrahim pour les discussions scientifiques (ou non), les réunions petits pains et les bons moments passés ensemble. Ce fut vraiment un plaisir pour moi de passer ces quelques années à vos côtés. Comment ne pas également remercier tous mes amis qui me suivent depuis de nombreuses années et sur qui j'ai toujours pu compter. Je ne vais pas tous vous nommer ici mais sachez que vous avez tous contribué à mon épanouissement et à la réussite de ce projet. Je remercie en particulier mon pote Pierrot pour tous ces bons moments passés ensemble à jouer, faire la fête ou à refaire le monde. Merci également à Nelson pour toutes nos fins de soirées.

Pour finir je souhaite remercier mes proches pour leur soutien à toute épreuve. En premier lieu mes parents, mon frère et ma sœur qui m'ont toujours encouragé et soutenu, même dans les moments les plus compliqués. C'est grâce à vous que j'en suis arrivé là, merci pour ce soutien sans failles. Ma tante et marraine qui a été plus que présente à mes côtés depuis le début. Mes grands parents qui ont toujours été présents et notamment mon papi Georges, premier chimiste de la famille. Mes tantes, oncles, cousins, amis proches de la famille, mes beaux parents, ainsi que ma belle famille pour tout ce qu'ils m'apportent au quotidien. Enfin le dernier mot, et non des moindres, sera pour celle qui partage ma vie et me supporte depuis quelques années maintenant, ma chérie Mélanie. Merci de me soutenir et de m'accompagner dans tous mes projets, j'ai vraiment beaucoup de chance de t'avoir à mes côtés.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 17

CHAPITRE 1 : Généralités 23

1. Propriétés des semi-conducteurs organiques 25

1.1 Les semi-conducteurs organiques et la conjugaison π 25

1.2 Les matériaux donneurs d'électrons 26

1.3 Les matériaux accepteurs d'électrons 27

2. Principe de la conversion photovoltaïque au sein de dispositifs organiques 28

2.1 Absorption des photons et génération des excitons 29

2.2 Diffusion et dissociation des excitons 30

2.3 Transport des charges 31

2.4 Collecte des charges 31

3. Grandeurs caractéristiques des cellules solaires organiques 32

4. Les principaux verrous 34

4.1 Le spectre d'absorption du matériau 34

4.2 La dynamique des états excités 35

4.3 Le transport des charges 35

4.4 Le contrôle de la morphologie de la couche active 36

4.5 Stabilité de la cellule 36

5. Structure des cellules photovoltaïques organiques 37

5.1 Structure générale d'une cellule photovoltaïque 37

5.2 Structure en bicouche 38

5.3 Hétérojonction à réseaux interpénétrés (ou "bulk-heterojonction", BHJ) 40

5.4 Hétérojonction à réseaux interdigités 46

5.4.1 Les systèmes pi-conjugués "double-câbles" 48

5.4.2 Réseaux interdigités à base de copolymères à blocs (A-D) 50

5.4.3 Réseaux interdigités à base de systèmes moléculaires (A-D) 54

6. Objectif de la thèse 61

Références bibliographiques 66

CHAPITRE 2 : Synthèse des matériaux 71

Introduction 73

1. Synthèse du groupement accepteur A 77

2. Synthèse des groupements (δ^+) et (δ) 78

2.1 Synthèse du groupement électro-déficient (δ^+) 78

2.2 Synthèse du groupement neutre (δ) 81

3. Synthèse des blocs thiénofluorènes d_n 82

3.1 1ère voie de synthèse 82

3.2 2nde voie de synthèse 83

3.2.1 Bloc thiénoflurène (d_0) (F-T) 83

3.2.2 Bloc thiénoflurène (d_1) (F-TT-F-T) 84

3.2.3 Bloc thiénofluorène (d_2) (F-TT-F-TT-F-T) 85

3.2.4 Bloc thiénofluorène (d_3) (F-TT-F-TT-F-TT-F-T) 86

3.3 Synthèse des groupements thiénofluorène-aminés (d_n-δ^-) 87

3.3.1 Synthèse du bloc thiénofluorène (d_0-δ^-) (T-F-N_{C10}) 87

3.3.2 Synthèse du bloc thiénofluorène-aminé (d_1-δ^-) (T-F-TT-F- N_{C10}) 88

3.4 Synthèse du bloc thiénofluorène (d) pour la triade A-D-A 89

4. Synthèse des groupements donneurs (D) 89

4.1 Blocs donneurs (D) pour les diades A-D et les triades D-A-D 89

4.2 Bloc donneur (D) pour la triade de type A-D-A 92

5. Synthèse des matériaux finaux 93

5.1 Triades de type D-A-D 94

5.2 Diades de type A-D 95

5.3 Triade de type A-D-A 97

Conclusion 98

Références bibliographiques 100

CHAPITRE 3 : Caractérisations-relations structures/propriétés..... 101
Introduction 102
1. Etude de l'influence de l'architecture 105
1.1 Absorption et propriétés d'oxydoréduction 106
1.2 Propriétés de structure 113
1.3 Conclusion 121
2. Etude de l'influence du gradient de densité électronique 122
2.1 Absorption et propriétés d'oxydoréduction 124
2.2 Propriétés de structure 132
2.3 Photophysique 136
2.4 Propriétés photovoltaïques 141
2.5 Conclusion 143
3. Etude de l'influence de la longueur du bloc donneur 145
3.1 Absorption et propriétés d'oxydoréduction 146
3.2 Propriétés de structure 152
3.3 Photophysique 155
3.4 Propriétés optoélectroniques 156
3.4.1 Transport de charges 156
3.4.2 Propriétés photovoltaïques 158
3.5 Conclusion 160
Conclusion 161
Références Bibliographiques 165

CHAPITRE 4 : Semi-conducteurs moléculaires 167

Introduction 169

1. Synthèse des semi-conducteurs moléculaires 171

1.1 Synthèse des segments riches en électrons (d, d-n_{c2} et d-n_{c10}) 171

1.2 Synthèses du segment pauvre en électrons (a) 172

1.3 Synthèse des semi-conducteurs moléculaires 173

2. Caractérisation des propriétés thermiques et structurales 174

3. Caractérisations optiques et électrochimiques 176

3.1 Analyses UV-visibles 176

3.2 Analyses par voltampérométrie cyclique 181

4. Transport de charges et propriétés photovoltaïques 185

4.1 Transport de charges 185

4.2 Propriétés photovoltaïques 186

Conclusion 189

Références bibliographiques 190

CONCLUSION GENERALE 191

ANNEXES 197

1. Appareillage et service 199

1.1 Supports chromatographiques, réactifs et solvants 199

1.2 Caractérisations chimiques des matériaux 199

1.3 Etude des propriétés optiques par UV-Visible 199

1.4 Etude des propriétés électrochimiques 200

1.5 Etudes Photophysiques 201

1.6 Etudes de structure 202

1.7 Transport de charges 203

1.7.1 Elaboration des transistors 203

1.7.2 Extraction des charges 203

1.8 Elaboration des dispositifs photovoltaïques 205

1.8.1 Dépôt du PEDOT:PSS 205

1.8.2 Dépôt de la couche active 206

1.8.3 Dépôt de la cathode 207

1.8.4 Caractérisations électriques 207

2. Partie Expérimentale 208

3. Indexation clichés de DRX 261

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début des années 50, la consommation mondiale en énergie a été multipliée par 5. Cette forte augmentation est notamment due à l'importante croissance démographique de certains pays (Inde et Chine par exemple), ainsi qu'aux développements observés dans les domaines de l'économie et de la technologie. D'après les experts, les besoins énergétiques continueront de croître de manière exponentielle aux cours des prochaines décennies. Pour pouvoir subvenir à ces besoins tout en tenant compte de la diminution des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz), ainsi que des aspirations écologiques croissantes d'une partie de la société, il apparait nécessaire de diversifier les ressources en énergie et de se tourner vers des énergies dîtes" renouvelables". Elles peuvent être classées en 5 familles (Figure ci-dessous).

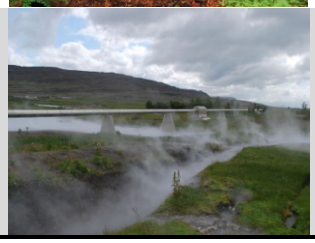
Type d'énergie	Source d'énergie	Photographie de l'installation	Utilisations
Energie photovoltaïque	Le soleil		Electricité et chaleur
Energie éolienne	Le vent		Electricité
Energie hydraulique	Les mouvements d'eau (chute d'eau et courant)		Electricité
Energie produite par la biomasse	Les bois, les végétaux, les déchets biodégradables		Electricité, chaleur, transports (biogaz ou biocarburant)
Géothermie	La chaleur du sous-sol (sous forme de vapeur d'eau)		Electricité et chaleur

Figure : Tableau représentant les 5 familles d'énergies renouvelables

Dans ce contexte, l'énergie photovoltaïque constitue une solution particulièrement intéressante aux problèmes d'approvisionnement. En effet, le flux d'énergie solaire reçu chaque année à la surface de la Terre représente environ 8000 fois la consommation mondiale en énergie sur une année. Une grande majorité des cellules photovoltaïques est aujourd'hui à base de silicium, c'est-à-dire à base de matériaux inorganiques. Cependant, une autre technologie basée cette fois-ci sur des matériaux organiques tend à se développer afin de pallier aux inconvénients de l'inorganique (coût, processabilité..).

Bien que ce domaine ait émergé dans les années 90, les 6-7 dernières années ont été particulièrement fructueuses en matière d'avancées scientifiques et technologiques. En effet, les acteurs les plus dynamiques dans le domaine, tels que les entreprises Mitsubishi ou Heliatek, ainsi que certains laboratoires universitaires ont passé la barre des 10% de rendement photovoltaïque (pourcentage d'énergie solaire ou lumière convertie en électricité). Bien qu'encore en dessous de la performance des dispositifs à base de silicium mono-cristallin (aux alentours de 20%), ce seuil des 10% pourrait amener de nombreux industriels à investir dans le domaine du photovoltaïque organique. Les trois principaux avantages de l'organique sont reliés aux faibles coûts de production du fait de l'utilisation de nouvelles techniques d'élaboration (procédés roll-to-roll, impression jet d'encre..), d'une extension du champ d'application de cette technologie due à une flexibilité, une légèreté et une semi-transparence accrue des modules, ainsi que la possibilité d'ajuster différents paramètres (température, absorption, band gap). Le photovoltaïque organique est un domaine fortement multidisciplinaire nécessitant des compétences en ingénierie moléculaire et macromoléculaire (chimie des matériaux), en physico-chimie (caractérisation des matériaux), en physique des états excités et des semi-conducteurs, ainsi qu'en technologie du dispositif. C'est en alliant les connaissances acquises dans tous ces domaines (chimie, physique, dispositif) qu'il est toujours possible aujourd'hui d'améliorer certaines propriétés telles que la stabilité des dispositifs dans le temps et en température, la reproductibilité de la couche active organique, la compréhension et le contrôle de la dynamique des états excités ou encore le contrôle de la structure et de l'organisation des composés. L'optimisation de ces paramètres permettra de continuer à améliorer les performances photovoltaïques.

A l'heure actuelle, l'électronique organique et plus particulièrement le photovoltaïque organique est basé en grande partie sur deux types de matériaux: les polymères conjugués et les semi-conducteurs moléculaires. Une cellule photovoltaïque organique nécessite l'association de deux semi-conducteurs, l'un à caractère donneur d'électrons D (le plus souvent

un polymère conjugué ou un semi-conducteur moléculaire) et l'autre à caractère accepteur d'électrons A. Actuellement, les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque ont été mesurés pour des dispositifs OPV dont la couche active organique se présente sous la forme d'un réseau dît "interpénétré" (où hétérojonction en volume) constitués d'un mélange physique des composés D et A. Cependant, malgré les très bons rendements obtenus (environ 10-12% en 2013), ce type de morphologie est limité par le manque de contrôle de l'organisation en film mince, de la taille, de la forme et de l'orientation des domaines formés par chacun des constituants. Afin de pallier à cet inconvénient, une autre structure de la couche active est étudiée depuis quelques années : les réseaux nanostructurés présentant une alternance de canaux de chacun des domaines D et A de taille contrôlée et d'orientation perpendiculaire au substrat. A ce jour, très peu d'études en optoélectronique organique concernant des semi-conducteurs D/A ont été publiées. Ainsi, c'est avec l'idée d'étudier ce type de structures que s'inscrit ce travail de thèse.

Trois principaux objectifs bien précis sont présentés dans ce manuscrit de thèse. Dans un premier temps, nous présentons la synthèse des co-oligomères à blocs susceptibles de se structurer en lamelles alternées D/A. Pour cela, nous avons choisi d'étudier trois types d'architectures moléculaires ; les composés pouvant se trouver sous la forme de diades de type A-D, de triade de type A-D-A ou de triades de type D-A-D. Tous les composés sont constitués d'un bloc accepteur A à base de perylène diimide et d'un bloc donneur D contenant des unités benzothiadiazole, fluorène et thiophène. Nous avons fait varier les paramètres chimiques de ce bloc D en fonction des unités présentes. Le second objectif de ce travail de thèse a consisté à évaluer l'intérêt et le rôle du gradient de densité électronique le long du bloc donneur. Il est conçu de façon à faciliter la séparation des charges à l'interface D/A et à augmenter la durée de vie de ces charges libres. Le travail a porté principalement sur la mesure du temps de formation et la durée de vie des états à transfert de charges. Enfin, le troisième et dernier objectif a porté sur l'étude des performances de nos matériaux au sein de dispositifs optoélectroniques mono-composants (transistor et photovoltaïque).

Du fait du caractère fortement pluridisciplinaire de ce travail, de nombreuses personnes ont collaborées sur ce projet, notamment E. Zaborova (ICPEES) pour la partie chimie, T. Roland et S. Haacke (IPCMS, DON) pour la photophysique, L. Biniek et M. Brinkmann (ICS) pour les études de structure et enfin T. Regrettier, P. Lévèque, R. Bechara et T. Heiser (iCube) pour les propriétés optoélectroniques.

Dans ce mémoire sont donc décrits les travaux effectués durant ces 3 années de thèse. Il est organisé en quatre chapitres et une annexe :

Chapitre 1 : dans ce premier chapitre introductif, nous présenterons le fonctionnement, les caractéristiques ainsi que les principaux verrous d'une cellule photovoltaïque organique. Puis une présentation des différentes morphologies de cellule sera effectuée. Enfin, cette partie exposera l'état de l'art sur les matériaux D/A nanostructurés pour le photovoltaïque organique mono-composant.

Chapitre 2 : ce second chapitre nous permettra de présenter la synthèse et la caractérisation chimiques de nos co-oligomères à blocs (diades A-D, triade A-D-A et triades D-A-D). Les modes opératoires et conditions de synthèses seront résumés dans la partie expérimentale en annexe. Au final, plusieurs séries de composés ont été synthétisés, en fonction de leur structure et de la force de leur gradient de densité électronique.

Chapitre 3 : ce troisième chapitre sera entièrement consacré aux relations structures chimiques/propriétés. Nous y présenterons les résultats de trois études distinctes : l'influence de l'architecture moléculaire, du gradient de densité électronique et de la longueur du bloc donneur, à partir des analyses optiques, électrochimiques, morphologiques ou encore optoélectroniques de nos composés.

Chapitre 4 : ce quatrième chapitre sera un peu en marge des précédents. En effet dans cette dernière partie nous présentons les résultats obtenus pour la synthèse et la caractérisation optoélectronique de semi-conducteurs moléculaires. Ils ont été synthétisés à partir de différents synthons présents dans nos co-oligomères à blocs. Dans cette partie, nous présenterons la synthèse des molécules, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques et optoélectroniques.

Annexes : enfin, ce dernier chapitre représente une annexe "technique" à ce travail. Toutes les techniques de caractérisation utilisées y seront présentées, de même que les modes opératoires et les indexations des clichés de diffraction des rayons X sur poudre.

CHAPITRE 1 : Généralités

1. Propriétés des semi-conducteurs organiques 25

1.1 Les semi-conducteurs organiques et la conjugaison π 25

1.2 Les matériaux donneurs d'électrons 26

1.3 Les matériaux accepteurs d'électrons 27

2. Principe de la conversion photovoltaïque au sein de dispositifs organiques 28

2.1 Absorption des photons et génération des excitons 29

2.2 Diffusion et dissociation des excitons 30

2.3 Transport des charges 31

2.4 Collecte des charges 31

3. Grandeurs caractéristiques des cellules solaires organiques 32

4. Les principaux verrous 34

4.1 Le spectre d'absorption du matériau 34

4.2 La dynamique des états excités 35

4.3 Le transport des charges 35

4.4 Le contrôle de la morphologie de la couche active 36

4.5 Stabilité de la cellule 36

5. Structure des cellules photovoltaïques organiques 37

5.1 Structure générale d'une cellule photovoltaïque 37

5.2 Structure en bicouche 38

5.3 Hétérojonction à réseaux interpénétrés (ou "bulk-heterojonction", BHJ) 40

5.4 Hétérojonction à réseaux interdigités 46

5.4.1 Les systèmes pi-conjugués "double-câbles" 48

5.4.2 Réseaux interdigités à base de copolymères à blocs (A-D) 50

5.4.3 Réseaux interdigités à base de systèmes moléculaires (A-D) 54

6. Objectif de la thèse 61

Références bibliographiques 66

1. Propriétés des semi-conducteurs organiques

1.1 Les semi-conducteurs organiques et la conjugaison π

Le caractère semi-conducteur des matériaux organiques conjugués a été mis en évidence par H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid et A. J. Heeger en 1977 suite à l'étude de polyacétylènes dopés[1]. Ces travaux leur ont valu l'obtention du prix Nobel de Chimie en 2000. Les auteurs ont montré qu'il était possible d'accroître la conductivité électrique du polyacétylène (PA) de plusieurs ordres de grandeur (10^{-5} à 10^{3} S.cm^{-1}) par dopage. Ce caractère semi-conducteur est dû à l'alternance dans le squelette carboné de doubles liaisons carbone-carbone (C=C, hybridation sp^2 de l'atome de carbone, orbitales 2s, $2p_x$ et $2p_y$) et de liaisons simples (C-C, hybridation sp^3, orbitales $2p_z$). Chaque orbitale sp^2 des atomes de C voisins va, par recouvrement, former une liaison σ qui stabilisera la molécule. Les orbitales moléculaires 2pz vont, quant à elles, se recouvrir latéralement pour donner lieu à une orbitale moléculaire liante (π) et une antiliante (π*) (Figure 1.1, exemple de la molécule d'éthylène).

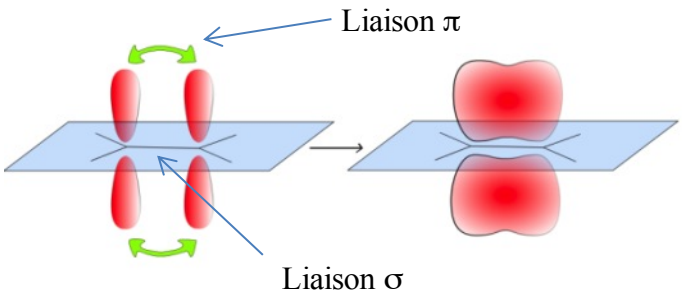


Figure 1.1 : Structure moléculaire de la molécule d'éthylène et recouvrement des orbitales moléculaires.

Les orbitales moléculaires liantes (π) sont associées à l'orbitale moléculaire de plus haute énergie (bande HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) alors que les orbitales moléculaires antiliantes (π*) sont associées à l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (bande LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Grâce à leur fort potentiel d'ionisation, les électrons π jouent un rôle majeur dans le phénomène de conjugaison, c'est-à-dire de délocalisation des électrons lorsque la molécule présente une alternance de liaisons simples et doubles. Ainsi, au niveau moléculaire, ils peuvent être éjectés des plus hauts niveaux électroniques (HOMO) ou capturés dans les plus bas niveaux électroniques (LUMO). La mesure par électrochimie des potentiels d'oxydation et de réduction de la molécule est un moyen pratique pour calculer les niveaux d'énergie HOMO-LUMO des matériaux.

L'intervalle d'énergie entre ces deux valeurs (écart orbitales liantes/antiliantes) correspond à la bande d'énergie interdite notée E_g. Elle possède, des valeurs généralement comprises entre 1 et 3 eV pour les semi-conducteurs organiques. Cette donnée est facilement accessible à partir du spectre d'absorption de la molécule en solution. La largeur de la bande interdite va fortement dépendre de la délocalisation des électrons π sur la molécule et de son degré de conjugaison. Ainsi, plus la molécule est conjuguée et plus l'écart entre chacun des niveaux π et π* diminue (de même que la différence d'énergie HOMO/LUMO), ainsi que la largeur de la bande interdite et l'énergie à fournir pour faire passer un électron de la HOMO à la LUMO. Cela explique notamment le déplacement du maximum d'absorption des molécules conjuguées vers les grandes longueurs d'ondes. Cependant, cette théorie n'est valable que jusqu'à une certaine taille de molécule (typiquement une dizaine d'unités conjuguées), du fait de l'apparition de défauts structuraux (torsions de chaînes, flexions…) qui peuvent provoquer une diminution de la conjugaison.

Par la position relative des niveaux HOMO et LUMO, les matériaux organiques peuvent être classés en deux catégories : donneurs (D) ou accepteurs (A) d'électrons. Un matériau donneur est riche en électrons et aura tendance à en donner facilement du fait de son potentiel d'ionisation faible. A l'inverse, un matériau accepteur est pauvre en électrons et, ayant une affinité électronique importante, pourra en accepter facilement. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, les matériaux donneurs sont des conducteurs de trous (type p) et les matériaux accepteurs sont des conducteurs d'électrons (type n). La présence de ces deux types de matériaux dans la couche active est indispensable au bon fonctionnement d'un dispositif pour une application en photovoltaïque organique (Chapitre 1, Paragraphe 2).

1.2 Les matériaux donneurs d'électrons

Les matériaux donneur d'électrons sont caractérisés par la présence dans la bande HOMO d'électrons π pouvant être excités de manière à observer une transition électronique vers la bande LUMO. Ce phénomène est appelé transition π-π*. On distingue deux familles de matériaux D : les polymères semi-conducteurs[2] et les semi-conducteurs moléculaires[3].

Un semi-conducteur moléculaire (ou "petite molécule") est caractérisé par une masse moléculaire définie (généralement inférieure à 1000 $g.mol^{-1}$) et donc par un enchaînement restreint d'unités conjuguées. Ces matériaux s'organisent en général plus facilement et mieux que les polymères ce qui favorise a priori le transport de charges intramoléculaires. Parmi les

semi-conducteurs moléculaires, nous distinguons notamment le pentacène[4] et le rubrène[5,6], tous deux connus pour leur mobilité de trous élevée (respectivement 1.5 $cm^2.V^{-1}s^{-1}$ et 20-40 $cm^2.V^{-1}s^{-1}$ en mono-cristal), les dérivés métalliques de phtalocyanines (MPc)[7] ou encore les arylamines tels que le TPD et le PCATA[8] (Figure 1.2).

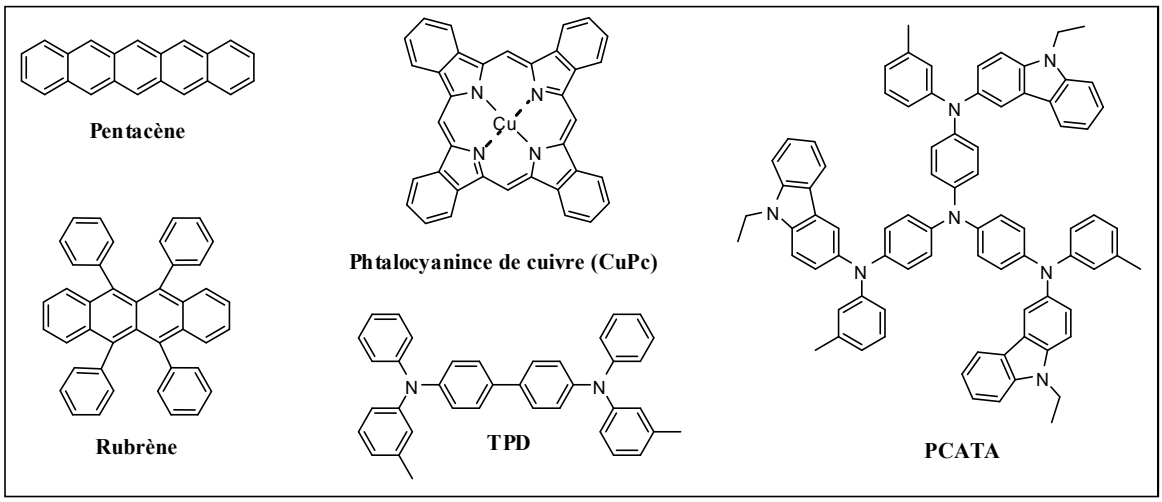


Figure 1.2 : Exemple de petites molécules à caractère donneur d'électrons.

Un polymère semi-conducteur est quant à lui formé par un enchaînement covalent d'un grand nombre d'unités répétitives (monomères) et possède une masse moléculaire supérieure à 5000 $g.mol^{-1}$. La majorité des polymères utilisée dans le domaine du photovoltaïque organique ont un caractère donneur d'électrons. Parmi eux, nous pouvons citer notamment les polymères conjugués à base de phénylène-vinylènes[9,10] (PPV), thiophènes[11,12] (PT), fluorènes[13,14] (PF) ou carbazoles[15,16] (PCz) (Figure 1.3).

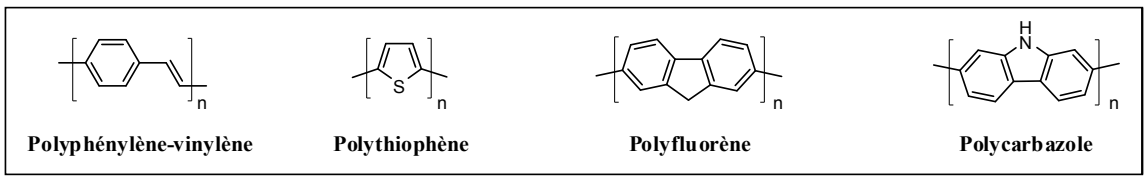


Figure 1.3 : Exemple de polymères conjugués à caractère donneur d'électrons.

1.3 Les matériaux accepteurs d'électrons

A l'heure actuelle, assez peu de matériaux organiques accepteurs d'électrons sont recensés pour l'électronique moléculaire. Cela s'explique principalement par la mauvaise stabilité de ces composés une fois qu'ils portent un électron supplémentaire. Afin de pouvoir être utilisés dans des dispositifs pour le photovoltaïque organique, la molécule doit i) avoir une affinité

électronique supérieure à celle du semi-conducteur donneur, ii) posséder une mobilité d'électrons élevée, iii) être stable chimiquement ainsi que thermiquement et iv) posséder un comportement morphologique qui lui permette de se mélanger convenablement avec les matériaux donneurs. Parmi les quelques semi-conducteurs répertoriés comme accepteurs, nous distinguons par exemple, Alq_3[17] (également utilisé comme dopant de cellules), les dérivés de naphtalène diimide[18] (DP-NTCDI), certains polymères[19,20] ou encore les dérivés de fullerène[21]. Ce sont d'ailleurs deux dérivés de fullerène, le PCBM-C_{61} et le PCBM-C_{71}, qui sont actuellement les accepteurs les plus utilisés en photovoltaïque organique, notamment pour des dispositifs présentant une couche active sous forme de réseaux de type interpénétrés (cf Chapitre 1, paragraphe 5.3). La majeure partie de ce travail de thèse s'articulera plutôt autour d'un autre semi-conducteur organique accepteur d'électron très connu : le pérylène diimide (PDI)[22,23] (Figure 1.4).

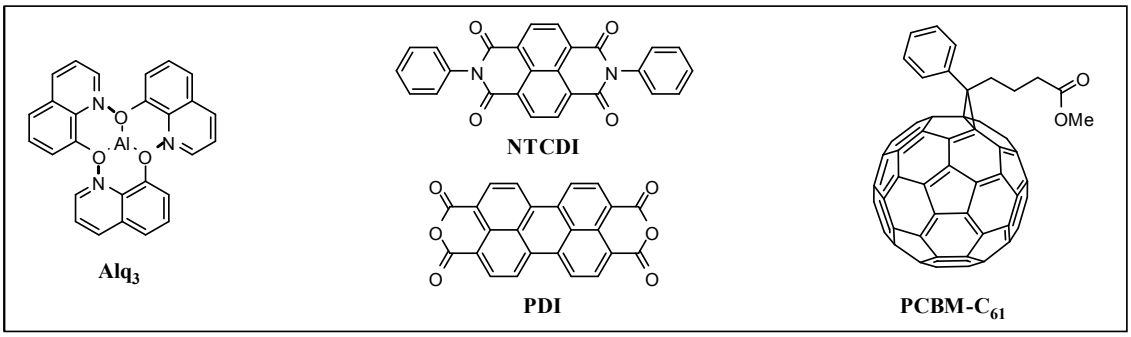


Figure 1.4 : Exemples de matériaux à caractère accepteur d'électrons.

Après ces quelques généralités sur les semi-conducteurs organiques, la liaison π et les matériaux D ou A, nous nous intéressons maintenant au fonctionnement d'une cellule photovoltaïque et à l'utilisation de ces deux types de matériaux au sein de la couche active des dispositifs.

2. Principe de la conversion photovoltaïque au sein de dispositifs organiques

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif permettant de convertir une énergie lumineuse en énergie électrique. Elle est composée d'une couche active organique insérée entre deux électrodes, dont l'une est transparente afin de laisser passer la lumière. Le processus de conversion lumière/électricité d'une cellule peut être décrit en 4 étapes relativement indépendantes[24] (Figure 1.5) :

1) Absorption des photons et génération des excitons
2) Diffusion et dissociation des excitons au niveau de l'interface D/A
3) Transport des porteurs de charges sous l'influence d'un champ électrique interne
4) Collecte des charges par les électrodes

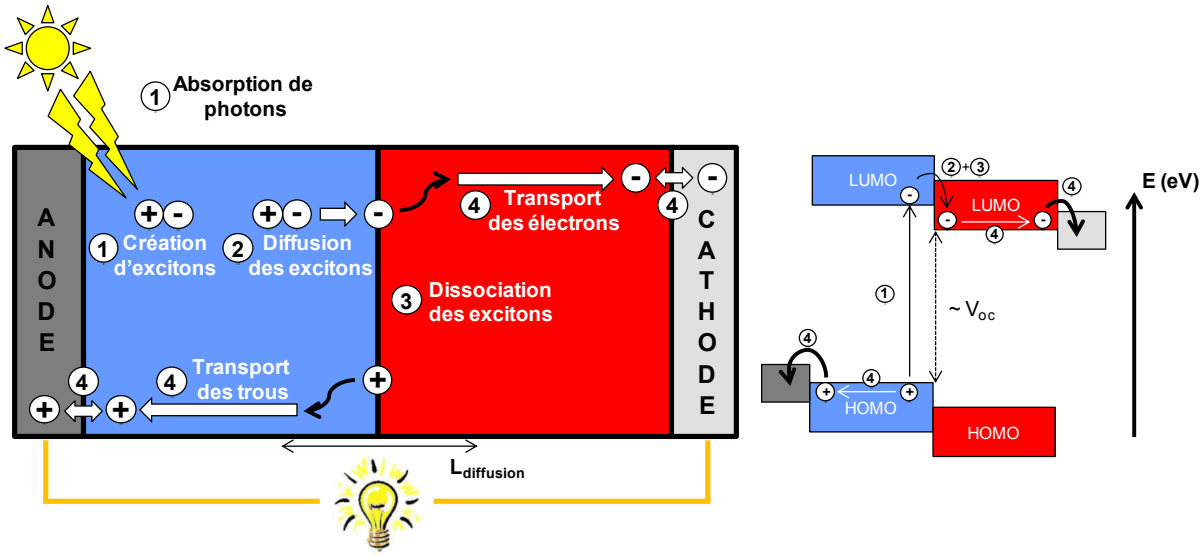


Figure 1.5 : Les 4 étapes de la conversion photovoltaïque dans le cas d'une structure bicouche.

Dans la suite de cette partie, nous allons brièvement décrire chacune de ces étapes dans le cas d'une structure bicouche composée d'un matériau donneur (en bleu) et d'un matériau accepteur (en rouge) qui peuvent être sous la forme d'un polymère conjugué ou d'un semi-conducteur moléculaire.

2.1 Absorption des photons et génération des excitons

Afin d'atteindre un rendement de conversion en énergie élevé, le matériau actif dans la cellule doit nécessairement absorber une large fraction du spectre solaire. L'absorption de photons se traduit par un apport d'énergie à la molécule qui permet aux électrons (e^-) se trouvant dans la bande HOMO du matériau donneur D de passer dans la bande LUMO. Cette transition entraîne l'apparition d'un trou (h^+) dans la bande HOMO. Celui-ci restera lié à l'électron par des forces électrostatiques (forces de Coulomb) formant ainsi une paire électron/trou appelée exciton. Dans le silicium, l'énergie nécessaire pour dissocier un exciton est de 14,7 meV[25], ce qui signifie qu'à température ambiante, l'énergie thermique suffit à sa dissociation. A l'inverse, l'énergie de liaison de l'exciton est plus élevée dans les matériaux organiques (entre 0,4 et 1,4 eV[26]) ce qui rend toute dissociation par agitation thermique impossible. Ainsi, pour rejoindre

les électrodes, ces porteurs liés doivent être au préalable dissociés par le champ électrique interne qui règne au niveau de l'interface entre les matériaux D et A.

2.2 Diffusion et dissociation des excitons

La seconde étape du processus de conversion correspond à la diffusion des excitons dans la couche active suivie de leur dissociation. Les excitons ont une durée de vie très courte pour les singulets[27] (état où deux électrons appariés sont de spins opposés) mais beaucoup plus longue pour les triplets (état où deux électrons appariés sont de même spin). En l'absence d'événements spécifiques pendant cette durée de vie, la paire électron/trou finit par se recombiner (retour de l'électron depuis la bande LUMO vers la bande HOMO) et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon (désexcitation radiative) ou en chaleur. L'exciton étant mobile, il se déplace dans le matériau et doit se déplacer vers une interface D/A pour y être dissocié. Cette longueur de diffusion L_{diff} se situe entre quelques nanomètres (7,7 nm dans le C_{61}[28]) et quelques dizaines de nanomètres (30 ± 10 dans le ZnPC[29], 12 ± 3 dans le PPV[30]). Des valeurs encore supérieures ont même été obtenues dans le cas de cristaux liquides colonnaires (≈ 200 molécules, c'est-à-dire environ 70 nm pour des triphénylènes[31] et 62 nm pour des perylèneimides[32]). Cette longueur dépend donc fortement du degré d'ordre et de la nature du matériau. Les cristaux liquides et leur caractère "auto-réparateur" de défauts structuraux conduisent à des longueurs de diffusion des excitons particulièrement élevées. Pour que des excitons puissent atteindre un site de dissociation (interface D/A), ils doivent être générés à une distance inférieure à $L_{diffusion}$ de cette jonction (≈ 10 nm). Si c'est le cas, ils vont pouvoir rejoindre l'interface et y être dissociés, si ce n'est pas le cas, ils se transforment en un nouveau photon ou en chaleur.

Au niveau de l'interface D/A, les deux charges peuvent se séparer à condition que l'une d'entre elles soit transférée de l'autre côté de la jonction. La génération de charge libre se fait par un mécanisme de transfert de l'électron présent dans la bande LUMO du donneur vers la bande LUMO de l'accepteur (dans le cas où l'absorption du photon et la création de l'exciton s'est déroulée sur le matériau donneur). Il y a donc création d'une paire de polarons, c'est-à-dire d'une paire constituée d'une charge négative "libre" dans A et d'une charge positive "libre" dans D. Plusieurs conditions doivent cependant être remplies pour autoriser ce transfert. Tout d'abord, la différence énergétique entre la bande LUMO du donneur et la bande LUMO de l'accepteur doit être au moins égale à l'énergie de liaison de l'exciton (environ 0,3 eV), afin de compenser les forces coulombiennes qui lient le trou et l'électron dans l'exciton. Ensuite, le

potentiel d'ionisation de l'accepteur doit être plus élevé que celui du donneur afin d'empêcher le transfert du trou du donneur vers l'accepteur.

Le mécanisme de transfert de charges à l'interface est en compétition directe avec la recombinaison des excitons. C'est donc un élément déterminant dans le processus de conversion photovoltaïque. Une fois les excitons dissociés, l'étape suivante consiste en un déplacement des charges libres à travers la couche active jusqu'aux électrodes.

2.3 Transport des charges

Le transport de charge doit permettre l'évacuation rapide des charges libres situées au voisinage de l'interface D/A vers les électrodes, de manière à éviter leur accumulation et leur recombinaison. Leur déplacement est généré par le champ électrique interne créé par la différence de travail d'extraction des deux électrodes (de nature différente) et orientés de la cathode vers l'anode.

Le processus de transport est généralement contrôlé par un mécanisme de sauts entre sites, nommé conduction de type *Poole-Frenkel*[33]. Un bon équilibre entre la mobilité des trous (μ_h) et des électrons (μ_e) dans la couche active est nécessaire pour éviter l'apparition de charges d'espace qui ont pour effet d'écranter le champ électrique[34]. Cette mobilité doit être la plus élevée possible (la valeur communément admise comme minimale est d'environ 10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des épaisseurs d'une centaine de nanomètres). Elle dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la présence d'impuretés, ainsi que de défauts de structure et d'orientation dans la couche active.

Lorsque les porteurs ont traversé la couche organique, ils arrivent au niveau des électrodes. Ils doivent alors être collectés pour rejoindre le circuit électrique extérieur.

2.4 Collecte des charges

La dernière étape du phénomène de conversion photovoltaïque est la collecte des charges par un circuit extérieur dépendant de la qualité des interfaces métal/semi-conducteur organique (SCO) et du positionnement des molécules de SCO à ces interfaces. Pour une collecte efficace, la barrière énergétique à franchir doit être la plus faible possible. Les détails concernant la structure générale des cellules photovoltaïques seront présentés ultérieurement dans ce chapitre (Chapitre 1, Paragraphe 5.1).

3. Grandeurs caractéristiques des cellules solaires organiques

Le rendement de conversion photovoltaïque va dépendre de nombreux facteurs que nous allons présenter dans ce paragraphe. Pour caractériser les paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque, nous mesurons l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule. Cela permet d'acquérir les caractéristiques courant-tension (Figure 1.6), donnant le type de courbe ci-dessous.

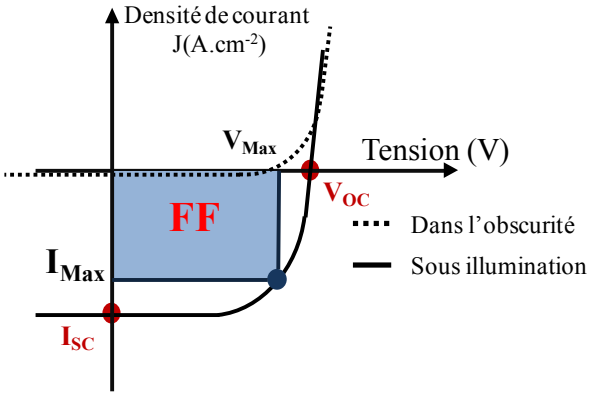


Figure 1.6 : Caractéristiques courant-tension (I-V) d'une cellule sous illumination et dans l'obscurité.

L'analyse de ces courbes courant-tension donne accès à des paramètres clés de la cellule permettant de calculer le rendement de conversion photo-électrique η (ou PCE : Power conversion efficiency). Celui-ci est donné par la relation :

$$\eta = \frac{V_{oc}\, I_{sc} FF}{P_{in}}$$

Dans cette équation, on retrouve :

- la *puissance solaire incidente* $\mathbf{P_{in}}$ ($W.m^{-2}$)
- le *courant de court-circuit* $\mathbf{I_{sc}}$ (mA) qui correspond au courant qui circule dans la cellule lorsque la tension appliquée à ses bornes est nulle. Ce courant va dépendre de la capacité du dispositif i) à absorber des photons incidents, ii) à créer des charges libres, iii) à les transporter jusqu'aux électrodes et iv) à les collecter efficacement.
- la *tension de circuit ouvert* $\mathbf{V_{oc}}$ (V) qui correspond à la tension mesurée aux bornes de la cellule quand aucun courant ne la traverse. Cette tension va fortement dépendre i) du potentiel d'ionisation du matériau donneur et de l'affinité électronique du matériau

accepteur[35], ii) de la qualité des interfaces métal/SCO, iii) de la morphologie de la couche active et iv) de l'état de transfert de charge à l'interface D/A[36].

- le *facteur de forme ou facteur de remplissage* **FF** qui permet d'évaluer la qualité de la forme de la courbe I(V). Il est égal au rapport de la puissance électrique ($\mathbf{P_{max}}$) sur la puissance maximale théorique. Plus le facteur de forme est élevé, plus la caractéristique de la cellule se rapproche de celle d'une source idéale de courant $\mathbf{I_{sc}}$. Ce paramètre est lié au nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes pour une puissance maximale. Il dépend donc fortement de la mobilité des porteurs et de la qualité des interfaces. Il est déterminé par l'équation suivante :

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

- les valeurs de *tension maximale* $\mathbf{V_{max}}$ et de *courant maximal* $\mathbf{I_{max}}$ sont définies de manière à ce que leur produit soit maximal (Figure 1.6). Ce produit correspond à la puissance maximale $\mathbf{P_{max}}$ pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque.

Le rendement de conversion énergétique de la cellule **η** est ainsi étroitement corrélé à tous les paramètres définis précédemment. Il est également important de définir le rendement quantique externe, ou **EQE**, correspondant au rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents. L'**EQE** est fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Il est donné par la relation suivante :

$$EQE = \frac{h\ J_{sc}\ c}{e\ G\ \lambda} = 1.24\ \frac{J_{sc}}{G\ \lambda}$$

Dans cette équation, $\mathbf{J_{sc}}$ est *la densité de court-circuit* (mA.cm^{-2}); **G** est *l'éclairement reçu par l'échantillon* (mA.cm^{-2}); **λ** est la *longueur d'onde monochromatique* (nm); **h** est *la constante de Planck* (J.s); **c** est *la vitesse de la lumière* (µm.s^{-1}) et **e** est *la charge électronique* (C).

Les grandeurs décrites ci-dessus peuvent être déterminées dans des conditions d'illumination particulières, les conditions de test standard. Elles correspondent à une température de 25°C sous une irradiation de 100 mW.cm^{-2} avec un nombre de masse d'air 1.5 (AM 1.5G). Cette puissance lumineuse incidente correspond à la puissance solaire reçue à travers l'atmosphère terrestre sous un angle d'incidence de 45°.

Dans ce paragraphe, nous avons vu que les performances électriques dépendaient d'un certain nombre de paramètres liés aux propriétés des matériaux et du dispositif. Nous allons

maintenant nous intéresser plus en détail aux principaux verrous scientifiques qui limitent le rendement de conversion photovoltaïque.

4. Les principaux verrous

Bien que des avancées considérables aient été effectuées ces dernières années dans le développement des cellules photovoltaïques organiques, un certain nombre de verrous persistent et limitent leur essor et leur commercialisation. Dans la suite de ce chapitre, nous discuterons des cinq principaux verrous identifiés, i) le spectre d'absorption du matériau, ii) la dynamique des états excités, iii) l'organisation de la couche active, iv) le transport des charges et v) la stabilité de la cellule.

4.1 Le spectre d'absorption du matériau

Le premier verrou limitant les performances électriques d'un dispositif correspond au faible recouvrement spectral des matériaux vis-à-vis du spectre solaire. Par exemple, comme nous pouvons le voir sur la Figure 1.7, un matériau qui a une énergie de bande interdite de 1,9 eV (comme le P3HT) aura une limite d'absorption à 650 nm ce qui correspond à une collecte maximum de seulement 25% des photons incidents. A l'inverse, un matériau possédant une énergie de bande interdite de 1,2 eV verra sa limite d'absorption repoussée à 1040 nm ce qui correspond à une collecte maximum d'environ 60% de la gamme spectrale.

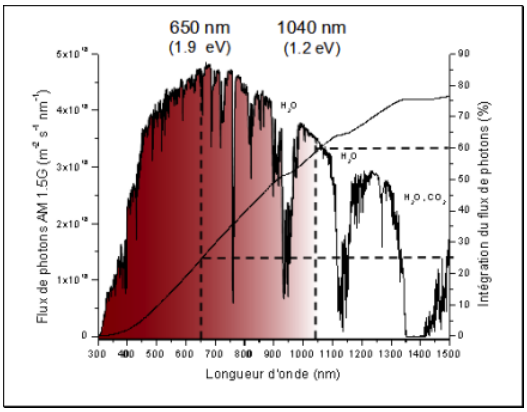


Figure 1.7 : Spectre de la lumière AM 1.5G.

Pour obtenir de meilleurs résultats de conversion photovoltaïque, il est ainsi important de diminuer la largeur de la bande interdite des matériaux c'est-à-dire de décaler leurs spectres d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, tout en conservant une largeur de spectre importante. Néanmoins, une forte augmentation peut également diminuer le V_{oc} et/ou

l'efficacité du transfert de charges à l'interface du fait de la position des niveaux d'énergies qui peuvent alors devenir inadéquates. Il est donc indispensable de trouver le bon compromis entre une gamme d'absorption large et décalée et des niveaux HOMO/LUMO bien positionnés.

4.2 La dynamique des états excités

Le second verrou s'inscrit dans la chaîne de processus photo-dynamiques qui intervient entre l'absorption du photon et la formation des porteurs de charges libres. Une cellule photovoltaïque est d'autant plus performante que la chaîne des processus respecte les conditions suivantes :

- le photon doit conduire rapidement et efficacement à la formation d'un état excité,
- la vitesse et le rendement de dissociation des excitons en charges libres doivent être les plus élevés possibles, de manière à éviter la recombinaison des charges et à augmenter leur durée de vie.

Ces processus ne sont en général pas vraiment maîtrisés car les moyens d'agir sur la dynamique de formation des charges restent limités, celle-ci étant intimement liée à la structure chimique des matériaux et à leur organisation. Cependant, des études récentes de spectroscopie ultra-rapide ont montré que la présence de motifs à caractère électronique bien définis (motifs électro-déficients ou électro-donneurs) et positionnés de façon contrôlée le long de la conjugaison, permettait d'influencer les temps caractéristiques de formation de l'exciton et/ou la durée de vie des charges libres.

4.3 Le transport des charges

Le troisième verrou concerne les mobilités des porteurs de charges. Pour le bon fonctionnement d'une cellule, elles doivent être suffisamment élevées (supérieures ou égales à 10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) et équilibrées (transport des électrons et des trous). Un déséquilibre important peut créer une zone de charge d'espace susceptible d'écranter le champ électrique interne et diminuer l'efficacité du transport. Dans un dispositif photovoltaïque, la mobilité des charges dépend de très nombreux facteurs, parmi lesquels la morphologie de la couche active (Chapitre 1, Paragraphe 4.4 ci-après), l'organisation des molécules et des empilements π (degré d'ordre, orientation), la pureté des matériaux, ou encore la qualité de l'interface métal/SCO.

4.4 Le contrôle de la morphologie de la couche active

Le quatrième verrou concerne la morphologie de la couche active. Elle joue un rôle primordial dans la dissociation des excitons et le transport des charges. L'optimisation de la morphologie nécessite que les domaines D/A présentent des tailles de l'ordre de la dizaine de nanomètres (c'est-à-dire correspondant à la longueur de diffusion des excitons) tout en maintenant des chemins de percolation efficaces jusqu'aux électrodes. Dans la plupart des exemples, la couche active est un mélange immiscible de deux matériaux D et A déposé à la tournette ("spin coating"), ce qui rend l'organisation du réseau difficile à maitriser. Le contrôle de la morphologie mais aussi de la stabilité temporelle de la couche active sont des paramètres importants pour le bon fonctionnement d'un dispositif.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre qu'il est possible de diviser les types de cellules en plusieurs catégories, selon l'architecture de la couche active (hétérojonction plane ou volumique) et le degré d'ordre et de contrôle du réseau (réseaux interpénétrés conventionnels ou interdigités). Quelques exemples issus de la littérature décrivant ces différents types de structures seront présentés dans les paragraphes suivants.

4.5 Stabilité de la cellule

Le cinquième et dernier verrou concerne la durée de vie de la cellule, au regard notamment de la température (effets néfastes sur la morphologie de la couche active) et de son environnement (oxygène, humidité, UV, illumination, impuretés..). Il en résulte bien souvent une dégradation de la morphologie de la couche active, des matériaux organiques eux-mêmes ou encore des constituants de la cellule (électrodes, couches d'interface…). Un moyen pratique et relativement efficace de protéger la cellule de son environnement extérieur consiste à utiliser des couches barrières (encapsulation), permettant ainsi de porter la durée de vie de la cellule à plusieurs milliers d'heures[37]. Cet aspect, fondamental pour les débouchés économiques de ce domaine et qui ne sera pas discuté dans ce manuscrit, fait l'objet d'intenses études de la part des groupes spécialistes du domaine.

5. Structure des cellules photovoltaïques organiques

5.1 Structure générale d'une cellule photovoltaïque

Comme nous l'avons vu précédemment, la cellule photovoltaïque est le siège de la conversion d'une énergie lumineuse en énergie électrique. Ce phénomène se déroule suivant les quatre étapes décrites précédemment (Paragraphe 2). La structure générale d'une cellule photovoltaïque organique est présentée ci-dessous (Figure 1.8).

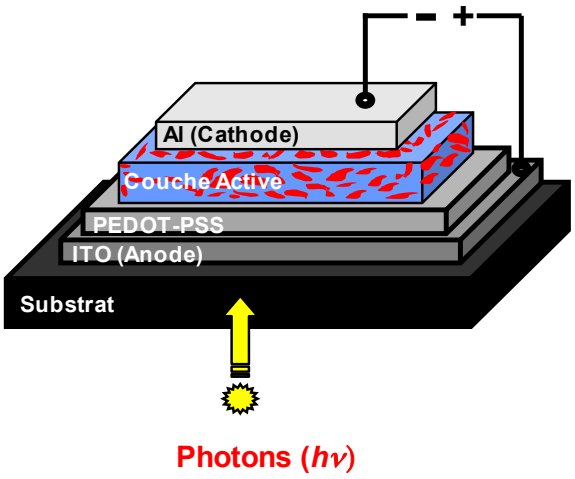


Figure 1.8 : Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique dont la couche active est sous forme de réseaux interpénétrés.

Elle est composée, dans l'ordre, en partant du bas vers le haut :

- d'un *substrat transparent* (en verre ou en plastique flexible de type PET),
- d'une *anode* généralement à base *d'oxyde d'étain et d'indium (***ITO)** (épaisseur d'environ 110 nm) également transparente afin de s'assurer que la lumière incidente pénètre bien la couche active. Son travail d'extraction est de l'ordre de 4,5-5,1 eV,
- d'une *couche d'interface* à base de *poly(3,4-éthylènedioxythiophène)* **(PEDOT)** *dopé avec du poly(styrènesulfonate)* **(PSS)** (épaisseur d'environ 40 nm). Cette couche a pour rôle de réduire la rugosité de la surface et d'augmenter l'efficacité de la collecte des charges depuis le semi-conducteur organique, rendant ainsi l'ITO sélectif aux trous. Ce polymère étant conducteur, son travail d'extraction, ainsi que sa résistivité sont supérieures à celles de l'ITO,
- d'une *couche active* (épaisseur d'une centaine de nanomètres) pouvant se structurer de différentes manières,

- d'une *cathode métallique* (épaisseur d'environ 120 nm) qui est évaporée sur la couche active. Elle est généralement à base d'aluminium, de calcium ou encore de magnésium.

En fonction de l'architecture de la couche active, nous avons pris le parti de classer les cellules photovoltaïques organiques en 3 familles :

1) les hétérojonctions planes (structure en bicouche)
2) les hétérojonctions à réseaux interpénétrés ou "bulk heterojunction" (BHJ)
3) hétérojonctions à réseaux interdigités (couche active nano-structurée)

Dans la suite de ce chapitre, nous allons décrire les principales morphologies des couches actives de cellules photovoltaïques organiques (Figure 1.9) en citant pour chacune d'elles les meilleures performances obtenues à ce jour aussi bien pour les polymères conjugués que pour les semi-conducteurs moléculaires. Une attention toute particulière sera portée sur les couches actives à réseaux interdigités étant donné l'intérêt qu'elles présentent pour ce travail de thèse.

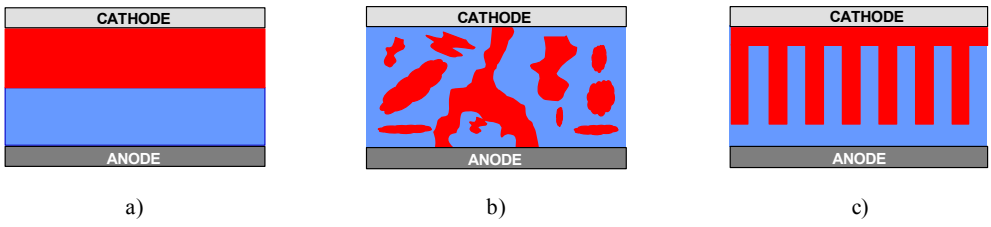


Figure 1.9 : Illustration des principales morphologies de couche active : a) structure en bicouche, b) réseaux interpénétrés c) réseaux interdigités.

5.2 Structure en bicouche

Les structures bicouches sont composées d'une jonction planaire séparant une couche de semi-conducteur donneur et une couche de semi-conducteur accepteur (Figure 1.9.a). Cette jonction est appelée *jonction hétérogène* ou *hétérojonction*.

Le concept d'hétérojonction entre un matériau donneur (D) et un matériau accepteur (A) a été mis en évidence pour la première fois par Tang *et al.*[38] (1985). Ils ont élaboré une structure bicouche à base de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et de 3,4,9,10-pérylènetetracarboxylique-bis-benzimidazole (PTCBI) (Figure 1.10). La cellule de structure ITO/CuPc/PTCBI/Ag a atteint un rendement de conversion de l'ordre de 1% (J_{sc} = 2,3 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,45 V, FF = 0,65). Ce rendement prometteur est interprété par la dissociation efficace des excitons à l'interface CuPc/PTCBI où règne un important champ électrique.

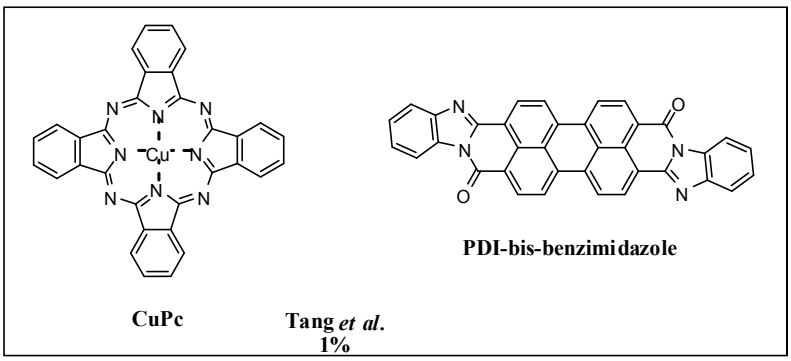


Figure 1.10 : Premier exemple de structure en bicouche par **Tang** *et al.*[38].

Dans les années 2000, Peumans et Forrest (2001) ont réussi à améliorer fortement le rendement de conversion de ce type de structure par l'ajout d'une couche bloqueuse d'excitons (bathocuproine BCP) entre la cathode et la couche active. Cette couche a permis d'atteindre un rendement de 2,4% pour une structure de type ITO/PEDOT/CuPc/PTCBI/BCP/Al[39] puis de 3,6% (J_{sc} = 18,8 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,45 V, FF = 0,52) sous AM 1,5G en remplaçant le PTCBI par un dérivé de fullerène, le PCBM-C_{61} (ITO/PEDOT/CuPc/C_{61}/Al)[40].

Encore plus récemment, Ajeian *et al*. (2013) ont publié un rendement de 0.6% (J_{sc} = 3,36 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,46 V, FF = 0,40) pour une structure de type ITO/PEDOT/CuPc/BCP/Ag[41]. Ils ont amélioré ce rendement jusqu'à 1,9% (J_{sc} = 7,75 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,47 V, FF = 0,52) par l'utilisation d'une cathode en cuivre (diminution LUMO) et par l'encapsulation du dispositif avec YF_3 (ITO/PEDOT/CuPc/BCP/Cu/YF_3)[42].

D'autres études portant sur l'utilisation de polymères plutôt que de semi-conducteurs moléculaires ont été publiées notamment par Sariciftci *et al.*[43] (1993) (0,04%). Il est intéressant de noter que cette publication est souvent utilisée comme référence pour la mise en évidence de la rapidité du processus de transfert d'électrons photo-induits entre un dérivé du PPV et du PCBM-C_{61}).

Enfin, Park *et al.* (2011) ont publié un rendement de 2,18% pour une structure bicouche à base de P3HT et de PCBM-C_{61}[44]. Dans leurs travaux, les auteurs ont comparé l'évolution de la morphologie de surface et du rendement photovoltaïque en fonction i) du type de dispositifs (structure en bicouche ou réseaux interpénétrés), ii) de la température de recuit de la cellule (jusqu'à 80°C) et iii) de la durée de vie du dispositif (analyses après 0, 100 et 200 heures).

De nombreuses études ont ainsi été réalisées sur des structures de type bicouche, cependant les résultats sont bien souvent limités par la faible dimension de l'interface D/A et par

l'épaisseur minimale des couches D et A requise; largement supérieure à la longueur de diffusion des excitons (typiquement de 3 à 30 nm[45]). De ce fait, seuls les excitons générés à proximité de l'interface D/A peuvent être dissociés, ce qui a pour effet de considérablement diminuer le rendement de conversion. C'est pour contrebalancer ces deux limitations que les scientifiques se sont tournés vers l'étude d'une autre architecture de couche active : les réseaux interpénétrés.

5.3 Hétérojonction à réseaux interpénétrés (ou "bulk-heterojonction", BHJ)

Dans une *hétérojonction à réseaux interpénétrés* (ou "bulk heterojonction", BHJ), la couche active est composée d'un mélange en volume de deux semi-conducteurs (immiscibles), l'un à caractère donneur (D) et l'autre à caractère accepteur (A) d'électrons (Figure 1.9.b). Le mélange des deux composés (déposée à la tournette ou par co-évaporation) est distribué sur l'ensemble du volume de la couche active et présente par conséquent une interface D/A beaucoup plus grande que pour une structure en bicouche. Idéalement, le mélange doit être composé de domaines de dimensions (d) inférieurs au double de la longueur de diffusion de l'exciton ($d \leq 2L_{diff}$). Il doit également offrir des chemins de percolation des domaines D et A continus jusqu'aux électrodes. Si nous sommes effectivement en présence de ce cas de figure, les excitons photogénérés auront de fortes chances de pouvoir rejoindre une interface D/A, quelle que soit la position de l'exciton créé, et les charges qui en découleront seront à même de rejoindre rapidement leurs électrodes respectives.

Ainsi, les premières études de structures à réseaux interpénétrés (BHJ) ont été publiées par Heeger, Wudl, Yu *et al.*[46](1995). Un rendement de conversion de 2,9% sous un éclairage monochromatique de 20 $mW.cm^{-2}$ est présenté pour une cellule basée sur un mélange de polymère (MEH-PPV) et de fullerène (PCBM-C_{61}). Depuis ces premiers résultats prometteurs, de nombreuses équipes ont entrepris l'étude de structures de type BHJ en utilisant aussi bien des polymères semi-conducteurs que des semi-conducteurs moléculaires.

En 2003, Sariciftci *et al.*[47] ont montré que le rendement photovoltaïque de cellules composées d'un mélange interpénétré de poly(3-hexylthiophène) P3HT et de PCBM-C_{61} dépassaient les rendements observés pour les dérivés du PPV (Figure 1.11.a) du fait de l'absorption décalée vers les grandes longueurs d'ondes du P3HT. Dès lors, l'utilisation du mélange P3HT/PCBM-C_{61} s'est généralisé (plus de 1000 publications entre 2003 et 2010)[48] pour devenir un mélange "modèle" dans le domaine des polymères conjugués pour le BHJ. Le succès de ce mélange provient de sa grande efficacité en cellule (souvent plus de 3% de conversion) et de la

possibilité d'accroître son rendement photovoltaïque en jouant sur de nombreux paramètres chimiques (régiorégularité[49], poids moléculaire[50] du P3HT) et physiques (architecture de la cellule[51,52], épaisseur de la couche active[53], ratio D/A[54,55]). L'optimisation et le contrôle de la morphologie de la couche active jouent également des rôles majeurs dans le bon fonctionnement d'une cellule à base de P3HT et de PCBM-C_{61}. Il a ainsi été démontré que les performances de ces cellules peut être améliorées par un choix judicieux de solvant[56], par des recuits thermiques[57,58] ou encore par des traitements de vapeur de solvant[59,60]. A l'heure actuelle, le meilleur rendement de conversion pour ce matériau est de 6,5% (J_{sc} = 15,3 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,64 V, FF = 0,66), publié par Lee *et al.*[61,62] (2009). Cependant, ce rendement est contesté par les spécialistes du domaine. Un rendement plus récent de 6,2% a été publié en 2012 par Kippelen *et al.* en utilisant le P3HT dans une structure inverse, ainsi qu'en remplaçant le fullerène par de l'indène-C_{60} bi-adduit (ICBA) et le PEDOT-PSS par du polyéthylènimine éthoxylate (PEIE)[63].

Toutes les études effectuées sur ce système modèle ont par la suite pu être adaptées à l'optimisation de dispositifs à base d'autres polymères (ou copolymères) conjugués. Parmi les meilleurs rendements de conversion récemment publiés, nous pouvons citer les travaux de Takimaya *et al.*[64](2013) qui ont récemment atteint un PCE de 8,2% (J_{sc} = 15,6 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,82 V, FF = 0,64 : polymère donneur d'électrons à base de naphtodithiophene et de naphtobisthiazole en mélange avec du PCBM-C_{71}, Figure 1.11.b), Beaujuge *et al.*[65] (2013) avec 8,5% (J_{sc} = 12,5 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,97 V, FF = 0,70 : polymère à base de benzodithiophène et de thiénopyrrole en mélange avec du PCBM-C_{71}, Figure 1.11.c) ou encore Cao *et al.*[66] (2012) avec 9,2% (Figure 1.11.d) sur la base d'un polymère incorporant du thiéno[3,4-*b*]thiophène et du benzodithiophène publié précédemment par Yu *et al.*[67] (2010) à 7,4%.

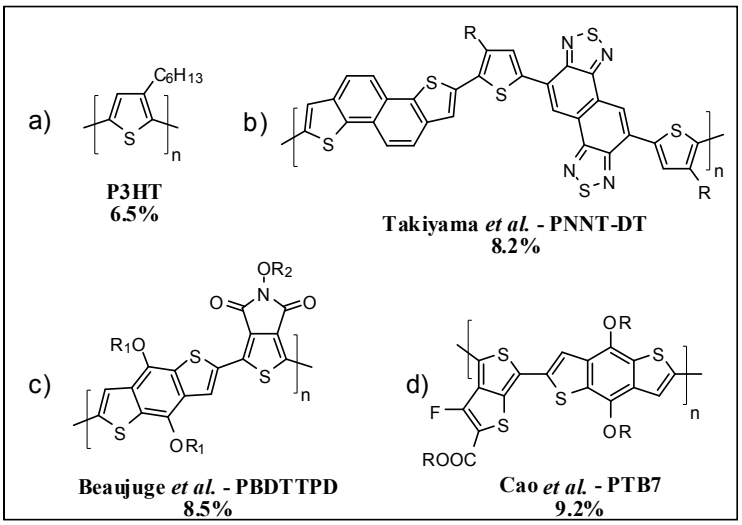


Figure 1.11 : Structure des polymères donneurs d'électrons D ayant conduit à des rendements de conversion photovoltaïque élevés.

Dans l'objectif d'offrir une alternative au fullerène, quelques exemples de polymères accepteurs ont été répertoriés ces dernières années avec des rendements compris entre 0,1 et 2% sous une illumination AM 1.5G[68]. Nous pouvons citer notamment les travaux de Neher *et al.*[69] (2005) qui ont obtenu un rendement de 1,7% (I_{cc} = 3,57 mA, V_{oc} = 1,36 V, FF = 0,35) avec un mélange de M3EH-PPV (D) et de CN-ether-PPV (A) (Figure 1.12.a) ou les travaux de **Miyake** *et al.*[70] (2011) qui ont publié un rendement de 2% (J_{sc} = 3,94 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 1,19 V, FF = 0,42) pour un mélange de P3HT (D) avec un dérivé du benzothiadiazole, le PF12TBT (A) (Figure 1.12.b). Par ailleurs, l'entreprise Polyera a annoncé un rendement record certifié de 6,4% en début d'année 2013 pour un mélange polymère donneur-polymère accepteur[71].

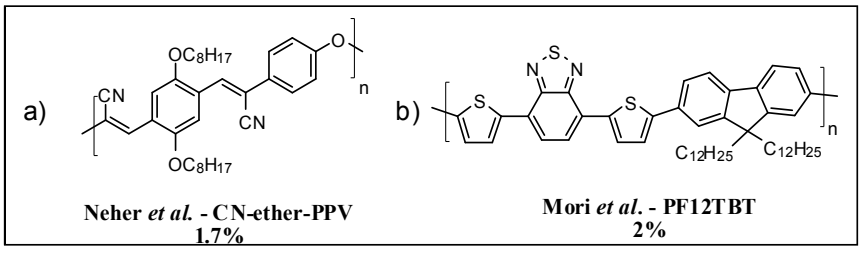


Figure 1.12 : Structure des polymères accepteurs A ayant conduit à des rendements de conversion photovoltaïque élevés.

En parallèle aux travaux sur les polymères conjugués, une attention particulière a été portée sur l'étude de semi-conducteurs moléculaires (c'est-à-dire de "petites molécules"). Le grand intérêt pour ce type de composés provient du fait qu'ils possèdent une structure et un poids moléculaire parfaitement définis, une pureté mieux contrôlée et par conséquent une meilleure

reproductibilité d'un lot à l'autre[72]. Depuis 2009, ce domaine connaît une forte croissance de sa popularité et les rendements de conversion concurrencent aujourd'hui ceux des polymères (entre 7 et 9% en cellule simple).

Parmi les groupes les plus actifs dans le domaine, Darling *et al.*[73] (2012) ont publié un rendement de 6,6% (J_{sc} = 13,4 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,93 V, FF = 0,53) pour une molécule à base de dicyanovinylène et de benzothiadiazole en mélange avec du PCBM-C_{71} (Figure 1.13.a). Bäuerle *et al.*[74,75] ont mené plusieurs études sur des petites molécules à base d'oligothiophènes et/ou d'oligosélénophènes fonctionnalisés par deux dicyanovinylène terminaux. Ils ont obtenu un rendement maximal de 6,9% (J_{sc} = 11,5 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,95 V, FF = 0,63) pour un mélange PCBM-C_{61}-DCV5T-Me-3[76] (Figure 1.13.b). En 2013, Chen *et al.* ont publié des rendements records de 7,38% (J_{sc} = 12,2 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,93 V, FF = 0,65)[77] puis 8,12% (J_{sc} = 13,2 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,93 V, FF = 0,66)[78] pour une petite molécule, à base de benzodithiophène et de thiophène pour le bloc électro-donneur central entouré d'éthylrhodamines comme blocs électro-déficients (Figure 1.13.c) mélangé à du PCBM-C_{71}.

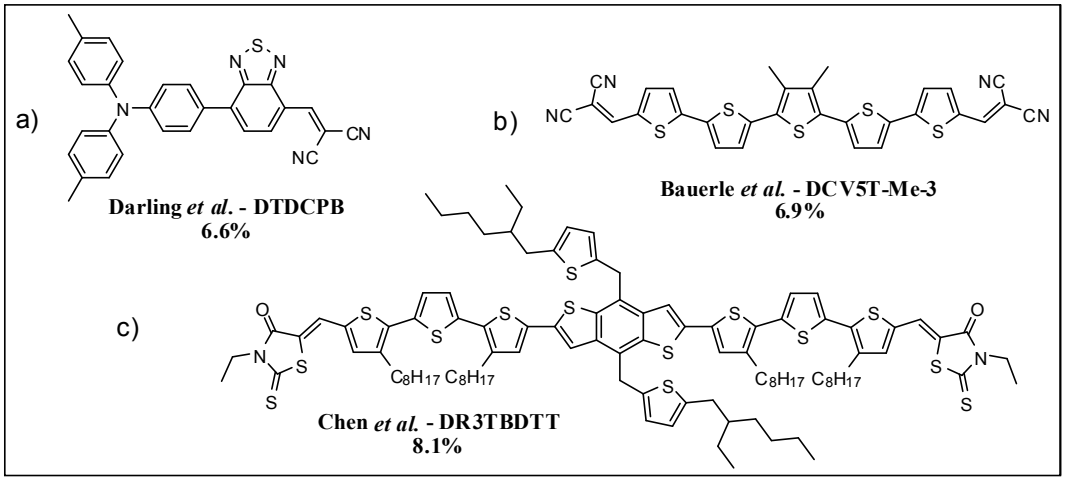


Figure 1.13 : Structure de petites molécules à caractère donneur d'électrons ayant donné les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque

Actuellement, les résultats les plus remarquables dans le domaine des semi-conducteurs conjugués pour des applications photovoltaïques proviennent de plusieurs équipes appartenant à l'Université de Californie à Santa-Barbara (UCSB). Bazan, Heeger *et al.*[79] (2011) ont notamment publiés un article dans Nature Materials rapportant un rendement de 6,7% (J_{sc} = 14,4 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,97 V, FF = 0,59) pour une petite molécule à base de thiophène, de thiadiazolopyridine et de diéthylhexylsilylène-bithiophène (p-DTS($PTTh_2$)$_2$) (Figure 1.14.a). Leur meilleur résultat est obtenu avec un mélange de p-DTS($PTTh_2$)$_2$ avec du PCBM-C_{71} en

présence de 1,8-diodooctane (DIO), molécule utilisée lors de la mise en forme du film pour réduire la taille des domaines dans la couche active. Ce composé donneur a par la suite été largement étudié (rôle des impuretés[80] et des recuits thermiques[81] dans le phénomène de photoconversion, influence de la concentration du fullerène sur la recombinaison[82]) et a notamment subi une modification de structure qui a permis d'améliorer ses rendements de conversion. C'est en 2012 que Nguyen, Bazan *et al.*[83] ont publié un rendement de 7% (J_{sc} = 12,8 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,81 V, FF = 0,68) avec une molécule "cousine" dans laquelle le thiadiazolopyridine a été remplacé par un dérivé benzothiadiazole portant un atome de fluor en position 5 (p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$) (Figure 1.14.b). Par la suite, des rendements de 7,88% (J_{sc} = 15,2 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,77 V, FF = 0,67)[84] en cellule inverse, puis de 8,01% (J_{sc} = 14,2 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,77 V, FF = 0,73)[85] en collaboration avec Heeger ont été publiés pour cette même molécule. Finalement, Nguyen, Bazan, Heeger *et al.*[86] ont publié en juillet 2013 un nouveau PCE record en BHJ de 8,94% (J_{sc} = 15,5 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,80 V, FF = 0,72) pour ce composé. Cette amélioration a été rendue possible par la modification de l'architecture de la cellule suite à l'ajout d'un espaceur optique. En effet, ils ont inséré une couche métallique de nanoparticules (ZnO) entre la cathode en aluminium et la couche active organique (p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ en mélange avec du PCBM-C$_{71}$) afin i) d'améliorer la collecte des charges, ii) d'augmenter le blocage des trous au niveau de la cathode et iii) de diminuer la recombinaison des charges. Par ailleurs, un rendement supérieur à 10% pour ce même composé a été annoncé par T. Nguyen lors de la conférence Fpi11 (Juin 2013, Arcachon) ce qui correspondrait à un nouveau record d'efficacité pour une cellule solaire simple à base de semi-conducteurs organiques conjugués.

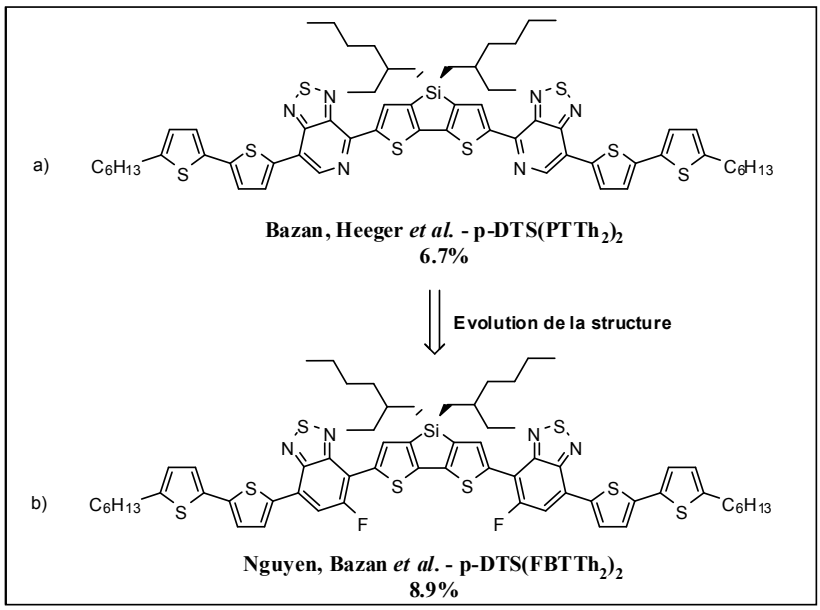


Figure 1.14 : Structures de semi-conducteurs moléculaires étudiés par Nguyen, Bazan, Heeger *et al.*

Enfin, pour conclure sur cette partie concernant les hétérojonctions à réseaux interpénétrés, il est indispensable de présenter également les différentes familles de semi-conducteurs moléculaires à caractère accepteur d'électrons. La plus connue et la plus utilisée concerne bien évidemment les dérivés de fullerène (PCBM-C_{61} et PCBM-C_{71}), mais d'autres types de matériaux tels que les rylènes diimides ou certains dérivés du benzothiadiazole sont actuellement à l'étude. Parmi les résultats les plus marquants, il est important de citer Nguyen *et al.*[87] (2013) qui ont publié un rendement de 3% (J_{sc} = 7,4 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,78 V, FF = 0,52) pour le mélange du composé p-DTS(FBTTh$_2$)$_2$ (Figure 1.14) avec du pérylène diimide dialkylé (PDI). Brédas, McGehee, Sellinger *et al.*[88] (2011) ont publié quant à eux un rendement de 2,54% (J_{sc} = 4,7 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,96 V, FF = 0,56) pour un mélange de P3HT avec un dérivé du benzothiadiazole (PI-BT) comme accepteur (Figure 1.15).

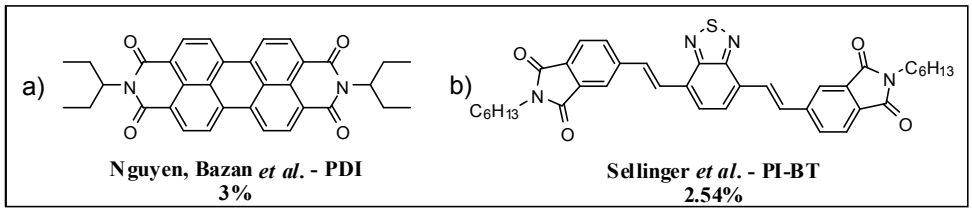


Figure 1.15 : Exemple de semi-conducteurs moléculaires accepteur d'électrons utilisés en remplacement du PCBM

Par ailleurs, le record absolu de conversion photovoltaïque a été présenté début 2013 par l'entreprise Héliatek. Elle a rapporté un rendement de 12% pour une structure tandem déposée par co-évaporation[89]. En d'autres termes, il s'agit d'un dispositif multi-couches (au minimum 5) incorporant au moins deux couches actives sous forme de réseaux interpénétrés possédant des propriétés d'absorption complémentaires (pour un meilleur recouvrement spectral avec le spectre solaire). Cette architecture extrêmement complexe est évidemment plus facile à contrôler lorsque les couches sont superposées les unes aux autres par des évaporations successives.

Les exemples de cellules photovoltaïques comprenant une couche active de type BHJ sont très nombreux dans la littérature. Cependant, même si les réseaux interpénétrés sont aujourd'hui les plus performants, ils présentent des limitations, telles que l'absence du contrôle de la taille et de la nanostructuration des domaines D/A, ou encore le manque de stabilité thermodynamique de la couche active une fois optimisée. C'est pour tenter de pallier à ces limitations qu'un troisième type de morphologie a été proposé : les réseaux interdigités.

5.4 Hétérojonction à réseaux interdigités

Une *hétérojonction à réseaux interdigités* correspond à une structure volumique contrôlée dont la couche active, composée de blocs donneur et accepteur d'électrons, se nanostructure de manière à former un réseau alterné D/A. De telles structures peuvent être obtenues en recourant à des procédés de micro-lithographie, ou plus directement, en jouant sur les propriétés d'auto-assemblage spontané de matériaux constitués de deux blocs (de nature chimique différente) liés de façon covalente et qui tendent à se ségréger l'un de l'autre.

Quelques exemples de réseaux interdigités obtenus à partir d'un mélange deux composés D et A ont été publiés dans la littérature notamment par Müllen *et al.*[90] (2001). Même si les premiers résultats en cellule solaire étaient plutôt encourageants; former une nanostructure organisée présentant une alternance D/A reste très compliquée dans le cas d'un mélange de deux matériaux. En fait, les réseaux interdigités ont surtout été explorés à partir d'un système moléculaire unique, c'est-à-dire que les blocs D et A sont contenus dans une seule et même (macro)molécule liée de manière covalente. De ce fait, nous obtenons ici une cellule solaire organique mono-composante ou "single material organic cell" (SMOC). La morphologie de la couche active correspond idéalement à un réseau de colonnes ou de lamelles D/A orientées perpendiculairement à la surface du substrat de manière à former un réseau nano-structuré sur toute l'épaisseur de la couche active. La dimension latérale des colonnes et des lamelles doit

être de l'ordre de 10 à 20 nm, ce qui correspond à la longueur de diffusion (L_{diff}) des excitons dans un milieu organique classique. De manière idéale encore, la cellule présente deux couches minces intermédiaires bloquantes pour les électrons (couche de D) au niveau de l'anode et bloquante pour les trous (couche de A) au niveau de la cathode.

L'utilisation de SMOCs présente de nombreux avantages tels que i) la simplification de la fabrication des cellules photovoltaïques, ii) la stabilisation de la morphologie de la couche active, iii) l'augmentation de la taille de l'interface D/A, ou encore iv) l'apparition de domaines continus de D et A jusqu'aux électrodes. Pourtant, en dépit d'un concept relativement simple, la conception de la couche active des SMOCs est en réalité très complexe. Au-delà des exigences en termes de propriétés (absorption et niveaux énergétiques) similaires à celles des BHJs, une couche active de type SMOC se doit d'être parfaitement organisée et orientée pour espérer fonctionner efficacement. Dans le cas d'une organisation menant à une mauvaise percolation des domaines, la recombinaison des charges géminées devient un problème important dans la mesure où ces charges se trouvent à proximité l'une de l'autre. Au même titre qu'une couche active de type BHJ, la couche active SMOC doit présenter un caractère ambipolaire équilibré pour permettre une évacuation rapide et efficace des charges photogénérées. Afin de former des empilements homogènes des blocs D et A, les forces coulombiennes (D-A) doivent être rompues au profit des interactions moléculaires homogènes (D-D et A-A), a priori moins favorables.

De nombreux systèmes (macro)moléculaires uniques D-A ont été publiés dans la littérature pour des applications photovoltaïques, cependant rares sont ceux qui conduisent à une nanostructuration idéale, et plus rares encore ceux qui conduisent à un effet photovoltaïque. Comme mentionné précédemment, il est très difficile de combiner dans le même système une bonne morphologie de la couche active avec une absorption adéquate et un transport de charges efficaces.

Les systèmes A-D publiés dans la littérature présentent des architectures et des structures chimiques variées. Cependant, le bloc accepteur est représenté en grande majorité par un dérivé du fullerène (PCBM-C_{61} ou PCBM-C_{71}) ou du perylène diimide (PDI). Pour la suite de cette partie, nous présenterons les réseaux nano-structurés obtenus à partir de (macro)molécules uniques, essentiellement à base de fullerène et de PDI. Ces matériaux peuvent être classés en 3 familles :

- les systèmes pi-conjugués "double câbles"

- les copolymères à blocs
- les systèmes moléculaires

5.4.1 Les systèmes pi-conjugués "double-câbles"

Dans un système pi-conjugué double-câble[91,92], la structure du matériau s'apparente à un câble (polymère conjugué) le long duquel est accroché, à intervalles faibles et réguliers, des groupements chimiques différents de ceux du câble, formant ainsi une route à deux chemins. Chaque chemin est capable de transporter un type de porteurs de charges. Ce type de polymères est schématiquement présenté sur la figure suivante (Figure 1.16) dans le cas d'une chaîne double-câble idéale (b) et d'une chaîne tenant compte des interactions moléculaires (c). Par rapport aux systèmes interpénétrés BHJ classiques, les polymères double-câbles sont supposés offrir une plus grande interface D/A et minimiser les phénomènes de séparation de phase et d'agglomération (Figure 1.16.a)

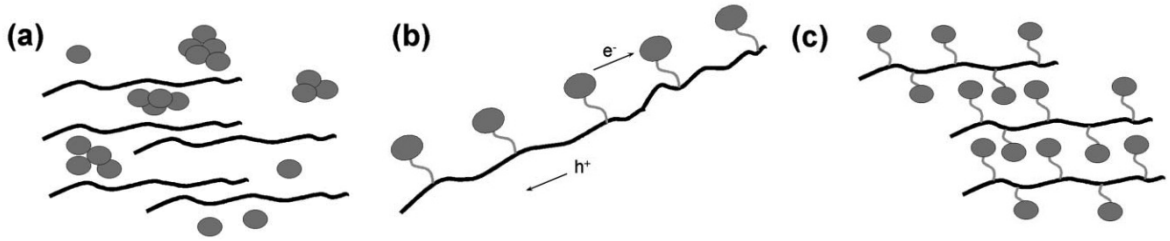


Figure 1.16 : a) Représentation schématique d'un BHJ avec une agrégation des unités fullerènes, b) Structure de polymère double-câble idéal, c) Vue plus réaliste prenant en considération les interactions entre chaînes[91].

Des polymères "double-câbles" ont pu être synthétisés par électro-polymérisation (premier exemple rapporté par Benicori *et al.*[93] (1996)) et par des synthèses chimiques classiques (premier exemple publié par Hmyene *et al.*[94] (1998)). Pour que ce type de polymères soit efficace pour des applications en photovoltaïque organique, il est nécessaire de trouver un bon compromis dans la longueur du lien covalent entre le câble principal et le groupement "pendant", afin que celui-ci puisse être indépendant en terme de propriétés optoélectroniques mais suffisamment proche pour permettre la dissociation de l'exciton à l'interface. Beaucoup d'études ont été publiées sur des polymères conjugués "double-câble" mais très peu d'exemples ont conduit à des résultats de conversion photovoltaïque. L'organisation à longue distance de telles structures est très compliquée à obtenir et la grande proximité entre les deux constituants D et A implique une grande vitesse de recombinaison de charges au cas où

celles-ci ne seraient pas extraites rapidement du lieu de dissociation de l'exciton. Néanmoins, la chimie développée dans ce contexte, et les études photophysiques associées sont intéressantes et méritent d'être citées.

L'un des premiers exemples de ce type de composés a été publié par Inganäs *et al.*[95] (2001). Ils ont copolymérisé un monomère dérivé du thiophène avec un bloc à base de fullerènepyrrolidine (Figure 1.17.a). Les systèmes bi-phasiques obtenus ont conduit à un rendement de 0,6% (J_{sc} = 0,1 mA.cm^{-2}, FF = 0,25) sous une illumination monochromatique (505 nm) à 0,1 mW.cm^{-2}.

La même année, Janssen *et al.*[96] (2001) ont préparé un polymère conjugué par une réaction entre un dérivé diiodobenzène sur lequel est attaché une molécule de PCBM-C_{61} et un oligophénylènevinylène comprenant des chaînes alkyles terminales (Figure 1.17.b). Le composé final est obtenu avec un ratio théorique d'un fullerène pour 4 cycles benzéniques. Sous illumination par lumière blanche à 100 mW.cm^{-2}, un rendement de 0,1% (J_{sc} = 0,42 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,83 V, FF = 0,29) a été mesuré.

Plus récemment, Li *et al.*[97] (2007) ont publié la synthèse d'un polythiophène porteur (via un espaceur flexible) de dérivés de fullerène (Figure 1.17.c). Sous illumination par lumière blanche, ce polymère a donné un rendement de conversion de 0,52% (J_{sc} = 2,42 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,75 V, FF = 0,29) en cellule solaire mono-composante.

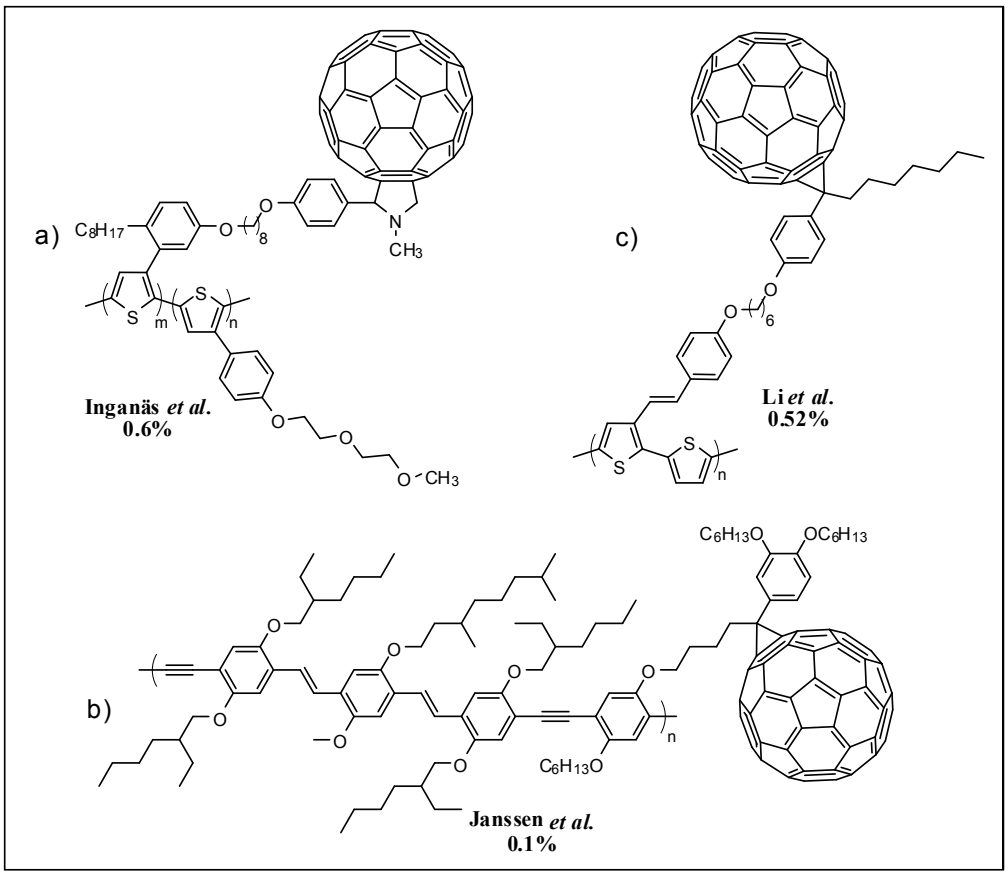


Figure 1.17 : Exemple de polymères "doube-câbles".

Par ailleurs, très peu d'exemples de polymères "double-câbles" à base de perylène diimide présentant une efficacité photovoltaïque ont été mentionnés dans la littérature. Nous pouvons néanmoins citer les travaux d'Icli *et al.*[98] (2009) ou encore d'Iraqi *et al.*[99](2010) pour des PDIs greffés sur une chaîne à base de polycarbazole, mais des rendements de conversion compris entre 0,01 et 0,02% ont seulement pu être mesurés.

Les polymères "double-câbles" ont conduit à des résultats intéressants aussi bien en termes de transport de charges (amipolarité[100]) que de stratégies de synthèse[101,102] et d'organisation[103]. Cependant, à la vue des résultats photovoltaïques peu concluants, les chercheurs se sont vite tournés vers l'étude d'autres types de systèmes mono-composants sous forme de copolymères à blocs ou d'hétérojonctions moléculaires.

5.4.2 Réseaux interdigités à base de copolymères à blocs (A-D)

La synthèse de copolymères à blocs (A-D) représente une autre approche potentielle pour la réalisation de SMOCs nano-structurés D/A. Les polymères de nature chimique différente présentent souvent une forte immiscibilité entre eux. Ainsi, lorsqu'ils sont liés de manière

covalente, ils forment en général une séparation de phase dont les caractéristiques physiques des domaines vont dépendre de la taille des blocs D et A, ainsi que de leur paramètre d'interaction[104,105,106]. En plus de ces deux paramètres, d'autres critères doivent être pris en compte pour les applications photovoltaïques, comme par exemple la valeur des niveaux énergétiques ou encore les propriétés d'absorption des différents constituants.

Parmi les premiers exemples de copolymères à blocs synthétisés pour des applications photovoltaïques, il est important de citer les travaux d'Hadziioannou *et al.*[107] (2001) sur des systèmes "rod-coil" présentant i) une séquence aliphatique souple sur laquelle est rattachée un dérivé de fullerène et ii) une séquence rigide conjuguée d'oligo(phénylènevinylène) (Figure 1.18). Ces premiers essais de copolymères à blocs en cellule mono-composante ont abouti à des rendements de 0,3% sous un spectre d'illumination AM 1.5G. Le faible rendement de ces premiers tests provient principalement du faible transport de charges dans les matériaux.

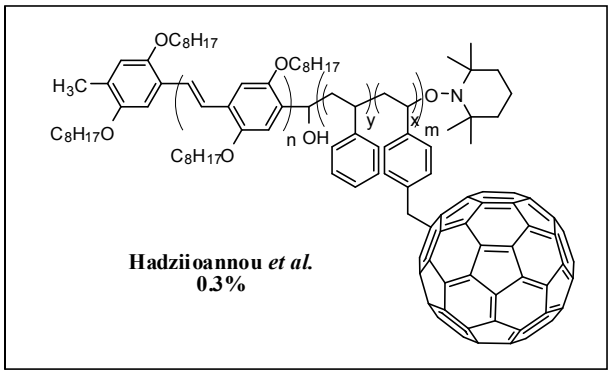


Figure 1.18 : Exemple du premier copolymère (A-D) publié par Hadziioannou *et al.*[107].

Par la suite, Thelakkat et ses collaborateurs (2006) ont synthétisé plusieurs familles de copolymères à blocs par une technique de polymérisation radicalaire contrôlée par la présence de nitroxydes (NMP)[108]. Une première série de 3 copolymères (Figure 1.19, Th_1, Th_2 et Th_3) a fait l'objet d'études. Ils sont composés d'un bloc accepteur à base de PDI attaché à un squelette de polyacrylate (PA) comprenant différents motifs arylamines, utilisés comme conducteurs de trous. En microscopie électronique à transmission (TEM), tous les copolymères montrent une séparation de phase sous la forme de lamelles D/A d'une épaisseur d'environ 15 nm, correspondant à la longueur de diffusion des excitons estimée dans ces matériaux. Pour le premier exemple, Th_1, le bloc donneur est un dérivé triphénylamine[109]. Un rendement photovoltaïque de 0,07% (J_{sc} = 0,2 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,86 V) est obtenu en cellule mono-composante suite à des mesures courant/intensité sous une illumination AM 1.5G à 77 mW.cm^{-2}. Pour améliorer l'efficacité de leurs systèmes, ils ont renforcé le caractère donneur

en introduisant deux méthoxys sur le groupe triphénylamine (Th_2) ou en utilisant un autre dérivé triphénylamine (Th_3)[110]. Cette simple modification chimique a permis d'améliorer la performance des SMOCs sous illumination AM 1.5G jusqu'à 0,32% (J_{sc} = 1,14 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,69 V, FF = 0,32) pour Th_2 et 0,26% (J_{sc} = 1,2 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,53 V, FF = 0,31) pour Th_3.

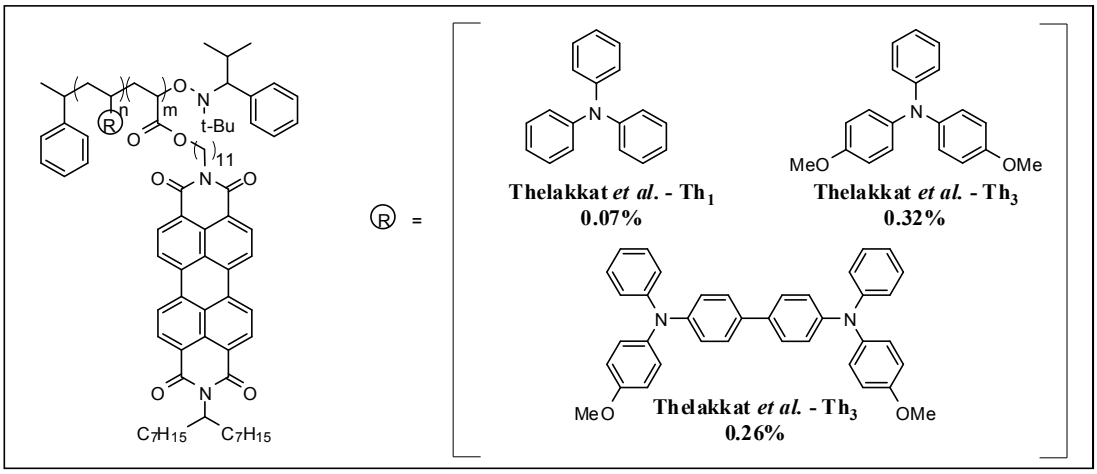


Figure 1.19 : Exemple de copolymères (A-D) (Th_1, Th_2 et Th_3) publiés par Thelakkat *et al.*[108-110].

Plus récemment (2009), le même groupe a synthétisé un copolymère à blocs à base de P3HT (poly(3-hexylthiophène)) comme bloc donneur et de perylène diimide comme bloc accepteur d'électrons, présentant une cristallisation bien spécifique des deux domaines[111]. L'influence du poids moléculaire sur la conversion photovoltaïque et le transport des charges de ces copolymères a été étudié pour deux matériaux de masse moléculaire de 16,1 (Th_4) et 29,5 (Th_5) kDa (Figure 1.20, Th_4 et Th_5). Dans les deux cas, les meilleurs résultats sont obtenus pour les copolymères possédant le plus haut poids moléculaire. En effet, Th_5 présente une mobilité de trous environ deux fois supérieure à Th_4, de même qu'un rendement de conversion photovoltaïque en SMOC beaucoup plus élevé, 0,2% (J_{sc} = 1,50 mW.cm-2, V_{oc} = 0,44 V, FF = 0,25) pour Th_5 contre 0,007% pour Th_4, sous une illumination AM 1.5G (100 mW.cm^{-2})[112]. Ce résultat s'explique par une meilleure séparation de phase dans le cas de copolymères ayant une masse moléculaire plus élevée, ce qui a pour effet d'augmenter la taille des domaines D/A[113]. De plus, la présence d'un nombre plus important de motifs P3HT améliore fortement la cristallinité du matériau, facilitant ainsi le transport des charges.

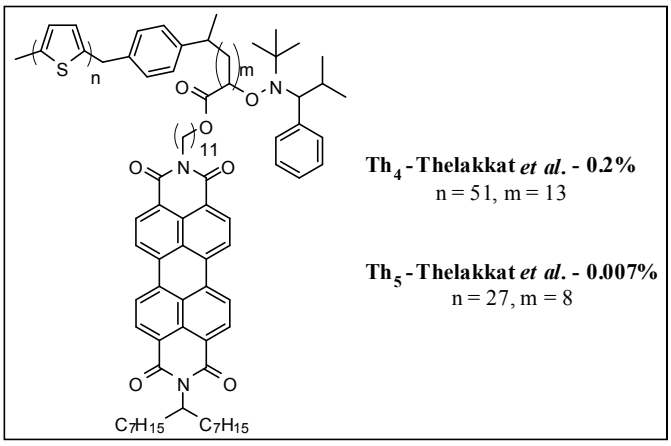


Figure 1.20 : Exemple de copolymères (A-D) (Th_4 et Th_5) publiés par Thelakkat *et al.*[111-113].

La même année, Emrick *et al.*[114] (2009) ont synthétisé un copolymère à base de polythiophène et de perylène diimide (Figure 1.21) présentant une structure très proche de ceux publiés précédemment par Thelakkat. La modification qu'ils ont apportée à leur structure est l'insertion d'un espaceur éthylène conjugué entre le P3HT et le bloc portant le perylène. Les premières mesures en SMOC sur le film brut ont conduit à un rendement de 0,11% (J_{sc} = 0,67 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,59 V, FF = 0,28). Celui-ci est amélioré jusqu'à 0,49% (J_{sc} = 2,57 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,51 V, FF = 0,37) sous illumination AM 1.5G à 100 mW.cm^{-2} suite à un recuit thermique de la couche active pendant 20 min à 150°C. L'augmentation du rendement de conversion et de la densité de court-circuit est attribuée à une amélioration de la micro-séparation de phase par l'obtention de micro-fibrilles qui facilitent le transport de charges.

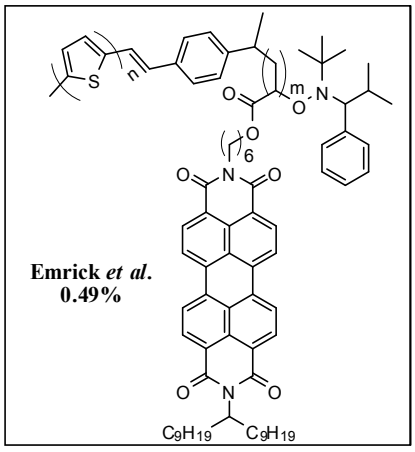


Figure 1.21 : Exemple du copolymère (A-D) publiés par Emrick *et al.*[114].

Plus récemment, Hashimoto *et al.*[115] (2010) ont publié la synthèse d'un copolymère à blocs à partir de 3-hexylthiophène et de 3-(6-bromohexyl)thiophène par polycondensation quasi-

vivante de type Grignard Métathèse (GRIM) (Figure 1.22). Le polymère obtenu présente un poids moléculaire de 24,3 kDa avec une polydispersité inférieure à 1,1. Les groupements bromés libres sur le squelette polymère sont ensuite convertis en azides pour greffer (via une cycloaddition 1,3 de Huisgen[116]) un dérivé fullerène possédant une longue chaine. Le ratio de thiophène/thiophène portant le PCBM-C_{61} est estimé à 89:11, ce qui correspond à une teneur en fullerène d'environ 38%. Le copolymère A-D ainsi obtenu est par la suite caractérisé en cellule photovoltaïque mono-composante. Après recuit thermique à 130°C, un rendement de conversion de 1,70% (J_{sc} = 6,15 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,54 V, FF = 0,51) est mesuré sous une illumination AM 1.5G. Cette valeur de PCE correspond pour le moment au meilleur rendement photovoltaïque reporté pour un SMOC à base de copolymère à blocs.

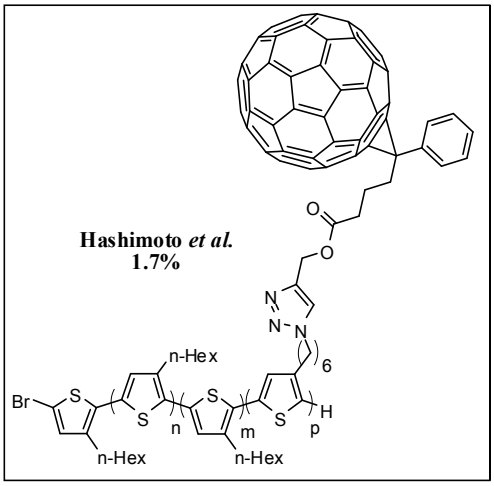


Figure 1.22 : Exemple du copolymère (A-D) publié par Hashimoto *et al.*[115].

Enfin, la dernière famille de systèmes mono-composants susceptibles de conduire à des couches actives nanostructurées D/A correspond aux semi-conducteurs moléculaires A-D liés de manière covalente.

5.4.3 Réseaux interdigités à base de systèmes moléculaires (A-D)

Plusieurs exemples de molécule ou de co-oligomères à blocs susceptibles de conduire à des nanostructures D/A ont été mentionnés dans la littérature. Le plus souvent, ils se présentent sous la forme de diades (A-D) ou de triades (D-A-D). Ces molécules offrent l'avantage de présenter une structure chimique mieux définie que les copolymères à blocs, ce qui rend l'analyse des relations structure/propriétés plus facile du fait d'une meilleure reproductibilité. En contrepartie, travailler avec des molécules de faible masse risque de limiter, voire d'empêcher la ségrégation des parties donneur et accepteur, diminuant ainsi les performances

photovoltaïques. Les blocs donneurs utilisés pour ce type de systèmes moléculaires sont très variés, ce qui n'est pas forcément le cas pour les blocs accepteurs qui sont essentiellement à base de fullerène et de PDI. Cependant, quelques exemples présentant une partie A différente (comme la triphénylamine) ont été répertoriés, notamment par Krebs *et al.*[117] (2006) (rendement inférieur à 10^{-4}%), Ye *et al.*[118] (2006) (0,002%), Zhu *et al.*[119] (2005) (0,03%) ou encore Roncali *et al.*[120] (2006) (0,4%), mais ils restent rares. De ce fait, nous allons plutôt nous intéresser aux systèmes à base de perylène et de fullerène.

Le premier exemple d'hétérojonction moléculaire mono-composante spécifiquement conçue pour le photovoltaïque a été publié dès 1999 par Nierengarten *et al.*[121,122]. La molécule est constituée d'un oligo(phénylène-vinylène) attaché à son extrémité à un dérivé fullerènepyrrolidine (Figure 1.23.a). Etudié en cellule photovoltaïque mono-composante (film déposé par spin coating entre une couche d'ITO et une cathode en aluminium), ce composé a conduit à un rendement de 0,03% (J_{sc} = 10 μA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,46 V) sous illumination mono-chromatique (400 nm à 12 mW.cm^{-2}). Ce rendement limité est attribué aux faibles mobilités de transport des électrons et des trous (aux alentours de 10^{-7} cm^2.V^{-1}s^{-1}) dans ces systèmes[123].

Janssen *et al.*[124] (2000) ont publié quasiment la même année l'étude d'une molécule possédant une structure très proche de celle publiée par Nierengarten. Ils ont synthétisé un composé à base de PCBM-C_{61} et de dérivés de PPV portant des chaînes éthylhexyloxy (Figure 1.23.b). Un rendement de 0,06% (J_{sc} = 235 μA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,65 V) a été mesuré sous une illumination à 65 mW.cm^{-2}.

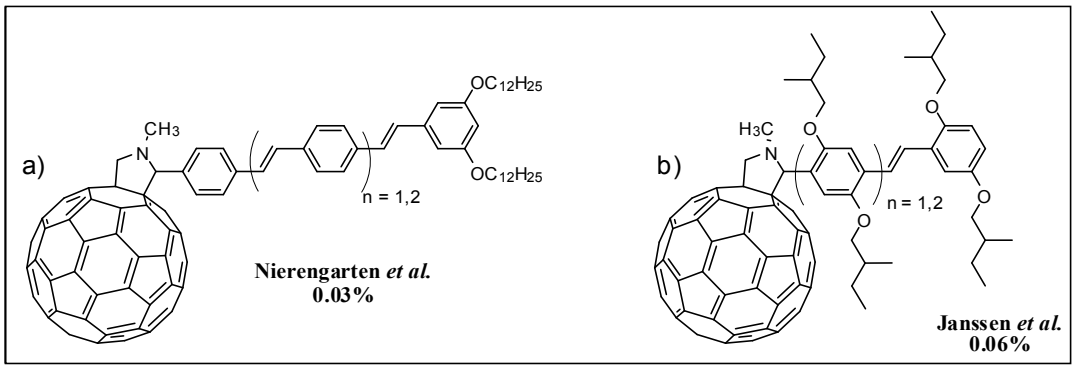


Figure 1.23 : Structure des systèmes moléculaires (A-D) publiées par Nierengarten *et al.*[121-123] et Janssen *et al.*[124].

Deux années plus tard, Corvaja *et al.*[125] (2002) ont synthétisé une diade à base de fullerène et d'azothiophène (Figure 1.24). Le composé a été déposé par spin-coating entre une couche d'ITO/PEDOT-PSS et une cathode en aluminium. Un rendement de conversion de 0,37% (J_{sc} = 1,6 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,66, FF = 0,28) a été mesuré sous une illumination à 80 mW.cm^{-2}. Il a été mis en évidence dans ce travail l'importance de l'épaisseur de la couche active. Lorsque celle-ci augmente (de 45 nm à 105 nm), les valeurs de V_{oc} et de FF restent similaires tandis que la valeur de J_{sc} diminue (de 1,6 mA.cm^{-2} à 0,6 mA.cm^{-2}) ce qui a pour effet de réduire fortement le rendement de conversion photovoltaïque (de 0,37% à 0,12%).

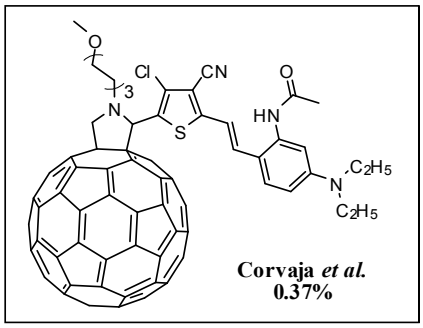


Figure 1.24 : Structure du système moléculaire (A-D) publié par Corvaja *et al.*[125].

Quelques exemples de molécules (A-D) utilisées en SMOCs ont par la suite été publiés mais dans la plupart des cas, les rendements de conversion photovoltaïque restent très faibles (compris entre 0,015 % et 0,2%). Nous pouvons ainsi citer les travaux i) de Nierengarten *et al.*[126] (2002) avec 0,02% de rendement (diade à base de fullerene-oligo(phenylèneéthylène) possédant des groupes dibutylamine terminaux), ii) de Sariciftci *et al.*[127] (2002) avec 0,2% (diade à base de PCBM-C_{61} et de PPV), iii) de Torres *et al.* [128] (2003) avec 0,02% (diade à base de PCBM-C_{61} et de phtalocyanine de zinc), iv) de Guldi *et al.* [129] (2007) avec 0,03% (molécule composée de deux unités de PCBM-C_{61} connectées à une unité centrale quinoïde), v) de Martin *et al.* [130] (2008) avec un rendement de 0,015% (structure composée de 4 unités de PCBM-C_{61} attachées à un squelette contenant du PPV) ou encore vi) de Chevrot *et al.*[131] (2008) (molécule à base de PDI et de carbazole).

Plus récemment, Geng *et al.* (2009) ont publié un rendement photovoltaïque record pour un réseau interdigité organique à base de perylène diimide. Les diades sont composées d'un bloc donneur sous la forme d'oligo(fluorène-bithiophène) de longueur variable et d'un bloc accepteur à base de périylène dissymétrique[132]. Des films nanostructurés très ordonnés[133] ont été obtenus après alignement par traitement de la couche active sous vapeur de solvant ou par

recuit thermique (Figure 1.25.b). Une augmentation des performances a été observée avec l'allongement du bloc D pour conduire à un rendement de 0,5% pour un film sans traitement puis 0,7% après recuit thermique. Suite à un traitement sous vapeur de solvant, un rendement maximal de 1,50%[134] (J_{sc} = 4,49 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,87 V, FF = 0,38) sous illumination AM 1.5G (100 mW.cm^{-2}) a été mesuré pour le bloc donneur le plus long, c'est-à-dire avec quatre unités répétitives du motif thiénofluorène (Figure 1.25.a).

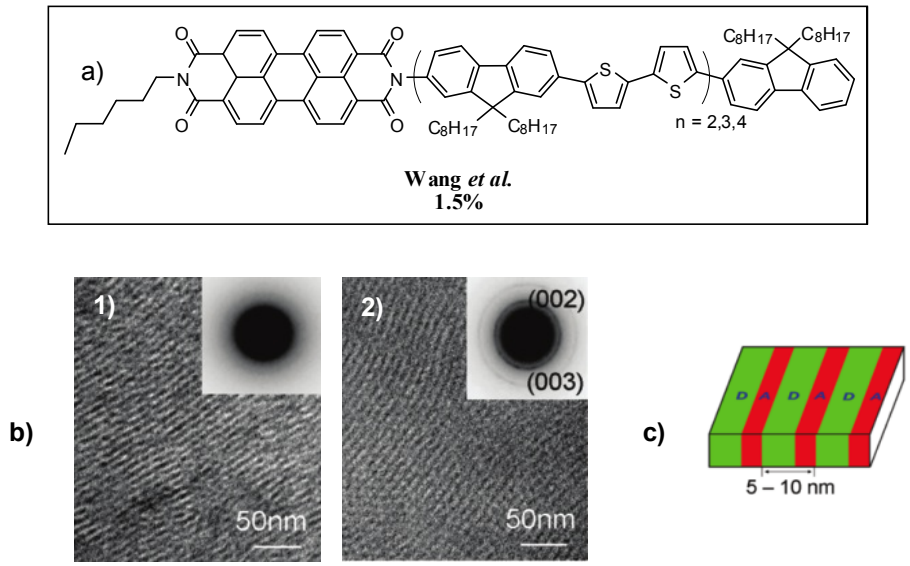


Figure 1.25 : a) Structure de la molécule (A-D) à base de PDI publiée par Wang *et al.*[132-134]; b) Image MET du composé n = 4 après alignement par recuit thermique (1) ou sous vapeur de solvant (2), c) organisation schématique des couches D et A.

Les meilleurs résultats obtenus à ce jour pour des systèmes moléculaires D/A ont été mesurés par Hashimoto *et al.*. En 2007, ils ont montré un effet photovoltaïque dans une nanostructure supramoléculaire obtenue à partir d'une diade composée d'un dérivé de fullerène (A) accroché latéralement à un oligothiophène comprenant 7 unités thiophène (Figure 1.26, Ha_1). Le système s'organise pour conduire à une structure lamellaire de type cristal-liquide (SmA) avec une ségrégation des PCBM-C_{61} dans les sous-couches. Dans les conditions standard d'illumination (AM 1.5G, 100 mW.cm^{-2}), les cellules photovoltaïques réalisées avec cette diade ont conduit à un rendement de 0,15%[135] (J_{sc} = 0,93 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,70 V, FF = 0,23). Par la suite, cette diade a fait l'objet d'études complémentaires en présence de dopants, représentés par les blocs D et A élémentaires[136]. Les résultats montrent qu'il est possible d'augmenter le facteur de forme ainsi que la cristallisation des parties D, conduisant ainsi à une amélioration sensible des performances photovoltaïques du système.

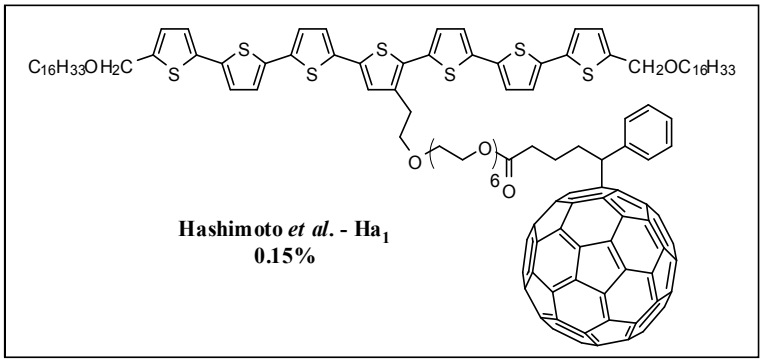


Figure 1.26 : Structure de la molécule (A-D) (Ha_1) publiée par Hashimoto *et al.*[135,136].

Quelques années plus tard, les mêmes auteurs ont publié la synthèse de composés légèrement différents dans lesquels un bloc donneur à faible largeur de bande interdite est introduit dans la chaîne oligothiophène (du diketopyrrolopyrole, DPP), de manière à décaler la gamme de longueurs d'ondes d'absorption du matériau. Les trois diades publiées dans cette étude sont constituées d'une unité accepteur d'électrons PCBM-C_{61} attachée à un bloc donneur contenant quatre (Ha_2), six (Ha_3) ou huit (Ha_4) unités thiophènes (Figure 1.27). Dans leur dispositif, la couche active est prise en sandwich entre une couche de PEDOT-PSS et une cathode à base de calcium et d'aluminium. Sous illumination AM 1.5G (100 mW/cm^{-2}), Hashimoto *et al.* ont montré l'influence de la longueur du bloc donneur sur les rendements de conversion[137]. En effet, seulement 0,1% (J_{sc} = 0,69 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,60 V, FF = 0,25) de rendement de conversion a été mesuré pour Ha_2 alors que pour Ha_3 et Ha_4 des rendements respectifs de 0,56% (J_{sc} = 3,17 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,56 V, FF = 0,33) et de 1,1% (J_{sc} = 4,79 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,51 V, FF = 0,46) ont été obtenus. La modification chimique effectuée sur Ha_1 (remplacement d'une unité thiophène par du DPP) a ainsi permis de multiplier le rendement de conversion par 4, passant de 0,15% à 0,56%.

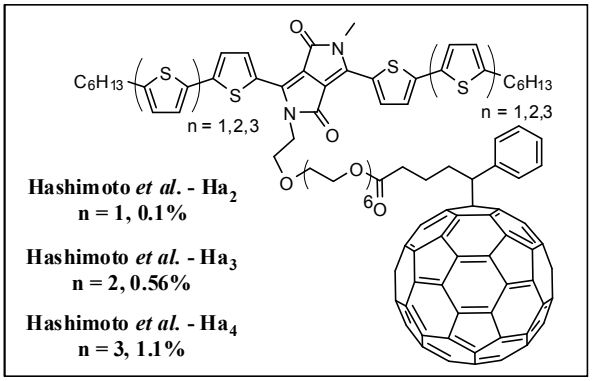


Figure 1.27 : Structure des molécules (A-D) (Ha_2, Ha_3 et Ha_4) publiées par Hashimoto *et al.*[137].

Le composé Ha_3 (bloc donneur composé au total de six thiophènes autour du DPP) a fait l'objet d'études complémentaires, dont les résultats sont apparus dans une publication fin 2012[138]. Dans ces travaux, les auteurs ont montré l'influence des chaînes alkyles latérales du bloc donneur (R_n) et du type de fullerène (PCBM-C_{61} ou PCBM-C_{71}) sur le rendement de conversion photovoltaïque (Figure 1.28). Ils ont ainsi synthétisé une diade A-D possédant la même structure chimique que Ha_3 mais dans laquelle les chaînes hexyles terminales sont substituées par des méthyles (Ha_4). Cette simple modification a permis d'améliorer le rendement de conversion photovoltaïque jusqu'à 0,72% (J_{sc} = 3,8 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,59 V, FF = 0,32) sous illumination AM 1.5G (100 mW.cm^{-2}). Une amélioration de rendement a également été mesurée suite à la substitution du PCBM-C_{61} par du C_{71}, pour conduire dans ce dernier cas (Ha_6) à un PCE de 0,84% (J_{sc} = 4,5 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,57 V, FF = 0,33).

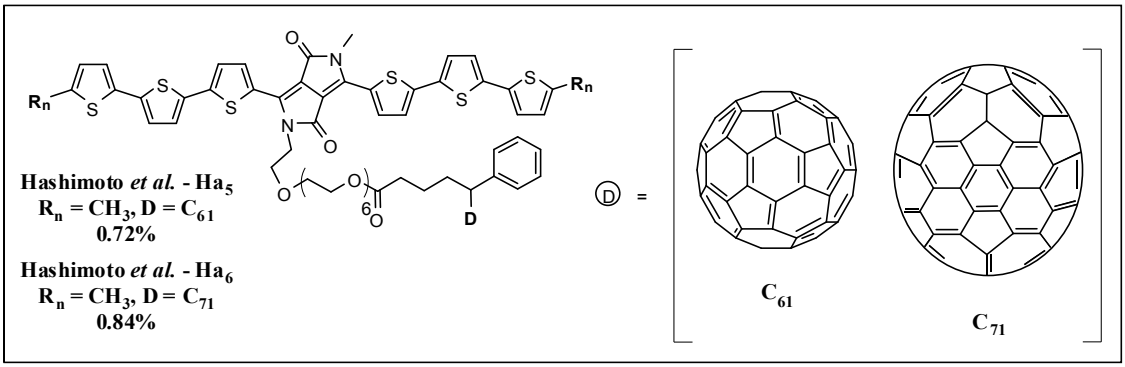


Figure 1.28 : Structure des molécules (A-D) (Ha_5 et Ha_6) publiées par Hashimoto *et al.*[138].

Enfin, Hashimoto *et al.* (2009) ont synthétisé une diade associant un dérivé de fullerène (PCBM-C_{61}) et un oligo(phénylène-vinylène) (OPV) à l'aide d'un long espaceur éthylène glycol (Figure 1.29, Ha_7). Après recuit pendant une minute à 150°C sous atmosphère inerte, ce système est capable de se micro-ségréger et de conduire à une cristallisation partielle des parties oligomères entre-elles. Sous conditions standard d'illumination (AM 1.5G à 100 mW.cm^{-2}), le rendement a atteint une valeur de 1,28%[139] (J_{sc} = 3,3 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,88 V). Ce résultat très encourageant est attribué au transport de charges efficace dans les empilements π-aromatiques des blocs donneurs organisés. Plus récemment (2012), les auteurs ont publié un PCE record pour le même matériau composé cette fois-ci d'un bloc accepteur à base de PCBM-C_{71} (Figure 1.29, Ha_8). Un rendement de 1,92%[140] (J_{sc} = 4,6 mA.cm^{-2}, FF = 0,46) est ainsi mesuré pour cette diade, ce qui constitue actuellement le record pour un composé utilisé en cellule mono-composante (SMOC) nano-structurée. Cette augmentation est principalement due à une amélioration de l'absorption du mélange lorsque l'on utilise un

PCBM-C_{71} puisque celui-ci contribue à l'absorption dans les basses longueurs d'ondes, contrairement à son homologue C_{61}. En outre, les auteurs montrent que dans le cadre de cette molécule, l'utilisation du dérivé C_{71} a permis d'améliorer la stabilité de la couche active, même en cas de recuit thermique prolongé.

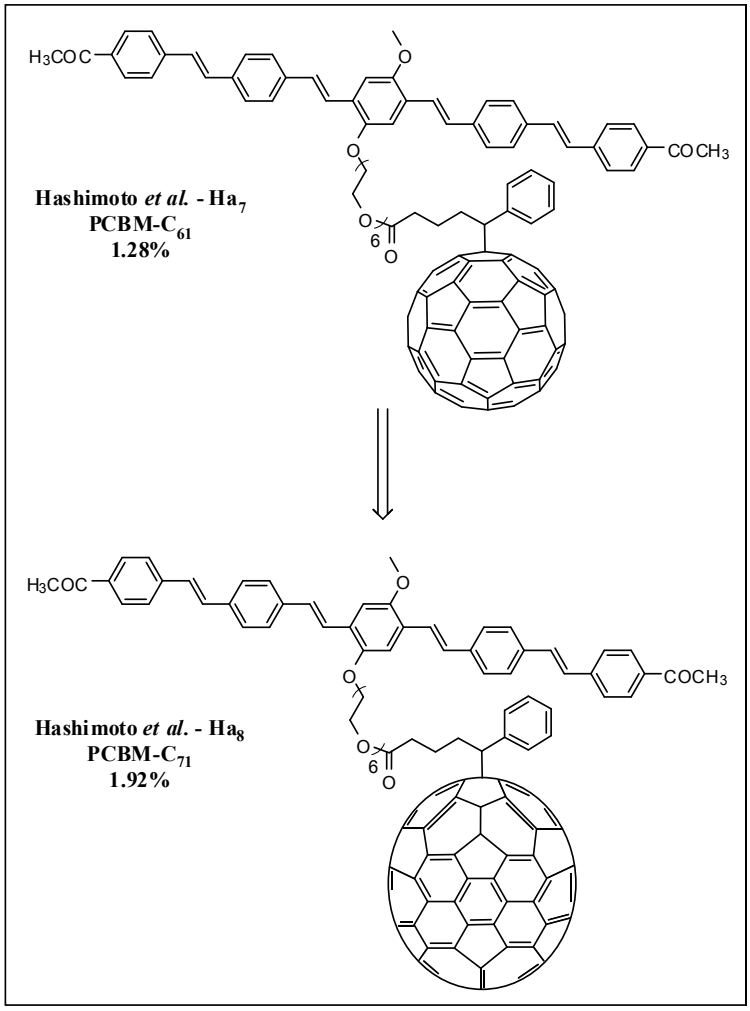


Figure 1.29 : Structure des molécules (A-D) (Ha_7 et Ha_8) publiées par Hashimoto *et al.*[139-140].

Ces derniers résultats sont très encourageants et prometteurs. Ils démontrent que des systèmes A-D peuvent s'auto-organiser pour conduire à des réseaux interdigités présentant de bonnes caractéristiques photovoltaïques.

Cependant, l'ensemble des travaux sur ces matériaux montre la difficulté que l'on rencontre encore à réunir dans les systèmes mono-composants, tous les paramètres nécessaires à l'obtention de réseaux nano-structurés efficaces pour le photovoltaïque. La réussite d'un tel défi passe par la conception et la synthèse de matériaux A-D capables i) de s'organiser de manière à avoir une juxtaposition de canaux D et A orientés perpendiculairement aux

électrodes, ii) d'absorber une grande partie du spectre solaire, iii) de dissocier efficacement les excitons formés tout en limitant au maximum la recombinaison géminée et iv) de présenter un transport ambipolaire (électrons et trous) équilibré. C'est dans l'optique de concevoir et d'étudier ce type de matériaux que s'inscrit ce travail de thèse dont l'objectif est décrit ci-après.

6. Objectif de la thèse

L'objectif de cette thèse consiste à préparer et étudier des co-oligomères donneur/accepteur (A-D) à séparation de charge contrôlée, capable de s'auto-organiser en couches alternées D/A pour des applications photovoltaïques.

Au démarrage de ce projet en octobre 2010, les cellules photovoltaïques à structure D/A interdigitées sont considérées comme étant des "structures idéales" puisqu'elles offrent i) une grande dimension de l'interface D/A, ii) un contrôle de la taille des canaux D et A de l'ordre d'une dizaine de nanomètres (≈ L_{diff} excitons), iii) des chemins de conduction continus jusqu'aux électrodes et enfin, à priori, iv) une stabilité de structure (Chapitre 1, paragraphe 5.4). Les premiers exemples de copolymères et de molécules D/A pour des dispositifs mono-composants ont été publiés au début des années 2000 mais ce n'est que très récemment que des résultats marquants ont été obtenus, notamment suite aux travaux de Wang *et al.*[134] ou de Hashimoto *et al.*[140]. Les résultats publiés dans la littérature restent cependant bien inférieurs à ceux des systèmes classiques de structure BHJ ainsi qu'aux performances attendues pour de tels systèmes nano-structurés. Ce constat montre bien qu'il est encore intéressant de chercher encore à comprendre et à optimiser ces systèmes mono-composants à structure D/A interdigitée.

Les molécules conçues dans ce travail de thèse sont des diades de type "donneur-accepteur" (A-D), des triades de type "donneur-accepteur-donneur" (D-A-D) et "accepteur-donneur-accepteur" (A-D-A). Ces architectures constituent le point de départ de l'étude des relations architecture moléculaire/organisation moléculaire/structuration du matériau. La taille du bloc donneur constitue un paramètre moléculaire variable. Par ailleurs, dans le but de chercher à contrôler la formation de charges libres photogénérées, nous avons introduit au sein du bloc donneur un gradient de densité électronique (effet "push-pull") de force variable. Il est obtenu par l'introduction d'une unité déficiente en électrons (δ^+) et/ou riche en électrons (δ^-) aux deux extrémités du bloc donneur. Cet effet "push-pull" vise spécifiquement à augmenter la durée de

vie des charges libres photogénérées et à diminuer la recombinaison géminée de ces charges. A notre connaissance, le concept de gradient de densité électronique est nouveau dans le domaine du photovoltaïque organique. Il a cependant été inspiré par des travaux réalisés sur les colorants dans les cellules électrochimiques de "Grätzel", pour lesquelles l'effet "push-pull" a montré son efficacité pour faciliter l'injection des électrons dans la couche de TiO_2 et pour réduire la recombinaison géminée de plusieurs ordres de grandeurs[141,142].

Concrètement, les molécules visées dans ce travail sont présentées dans la figure ci-dessous (Figure 1.30).

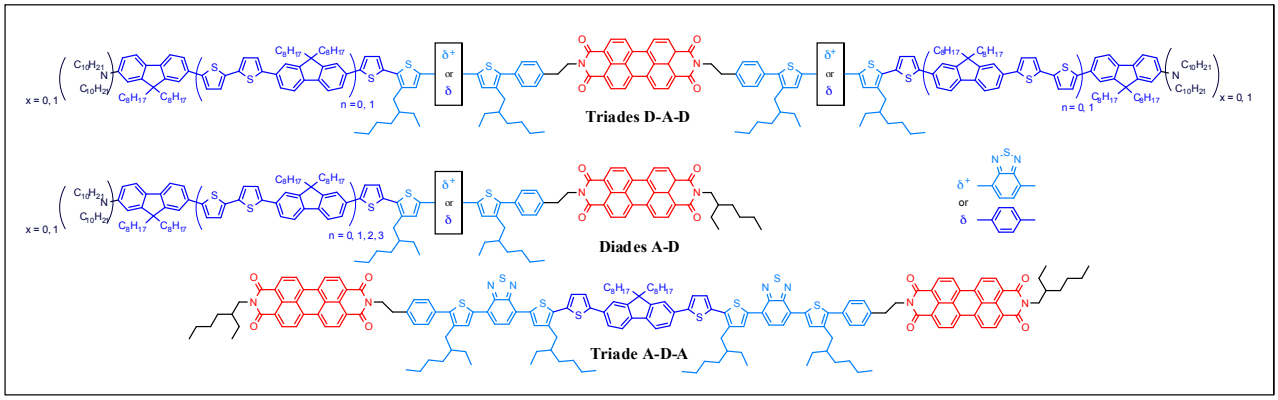


Figure 1.30 : Structure générale des diades et des triades visés.

Sur la Figure 1.30, nous remarquons que les blocs D (en bleu) et A (en rouge) sont liés de façon covalente par un court espaceur éthylène. Celui-ci a pour objectif d'introduire une certaine flexibilité pour aider à l'organisation des blocs moléculaires en couches minces. Par modélisation moléculaire, nous avons montré que sa longueur, limitée à deux motifs $–CH_2-$, permettait d'éviter le repliement intermoléculaire des blocs D et A l'un sur l'autre, observé lorsque nous augmentons cette longueur.

Nous avons choisi comme bloc accepteur (**A**) de nos matériaux le perylène diimide (PDI) (Figure 1.31). Le PDI est un accepteur d'électrons bien connu pour son aptitude à former des empilements moléculaires stables et sa capacité à conduire à des mobilités électroniques proches de l'unité. Dans le cas des architectures A-D et A-D-A, le PDI a fait l'objet d'une dissymétrisation par l'introduction d'une chaîne éthylhexyl à une extrémité.

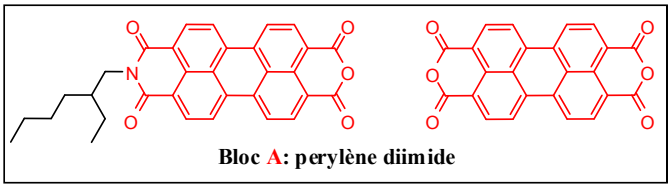


Figure 1.31 : Bloc accepteur de nos matériaux à base de perylène.

Le bloc donneur D est composé d'une association de différents motifs permettant de faire varier sa longueur ainsi que la force du gradient de densité électronique :

- le motif de base est le groupement thiénofluorène (**d_n**) (répétitions du motif fluorène-bithiophène (F-BT)) qui s'inspire des travaux publiés par **Wang** *et al.*[132]. La longueur du bloc varie en fonction du nombre du motif de répétition F-BT allant jusqu'à 3 répétitions (n = 0, 1, 2, 3) (Figure 1.32.a).
- entre (**A**) et (**d_n**) est inséré un groupement électro-déficient (**δ^+**) (à base de benzothiadiazole et de thiophène) dans le cas où nous souhaitons introduire un gradient de densité électronique ou alors un groupement électro-neutre (**δ**) (à base de benzène et de thiophène) (Figure 1.32.b).
- enfin, un groupement électro-donneur terminal (**δ^-**) (une dialkylamine) peut être rajouté à la fin du groupement thiénofluorène de manière à renforcer le gradient de densité électronique (effet "push-pull") du matériau (Figure 1.32.c). En définitive, la présence (ou non) des unités (δ^+) et (δ^-) permet de moduler la force du gradient de densité électronique des molécules.

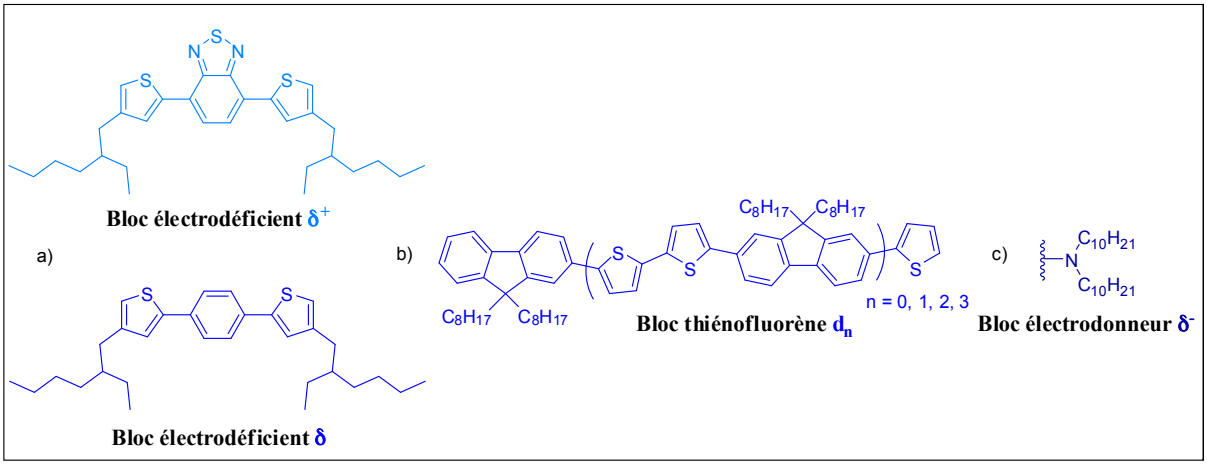


Figure 1.32 : Structures des différentes unités pouvant constituer le bloc donneur.

La première partie de ce travail consiste à préparer les différents matériaux A-D sous forme de diades (A-D) et de triades (D-A-D et A-D-A) (Figure 1.30). Nous avons fait varier de façon systématique la longueur du bloc thiénofluorène ainsi que la force du gradient de densité électronique afin d'étudier les relations structures/propriétés. Ainsi, nous avons conçu puis synthétisé 17 co-oligomères nécessitant entre 15 à 25 étapes chacun. Les méthodes de synthèse et les résultats des caractérisations chimiques des molécules sont décrites dans le Chapitre 2, alors que les modes opératoires sont présentés en annexe.

La seconde partie du travail porte sur la caractérisation et l'étude des matériaux. Les propriétés optiques et électrochimiques ont d'abord été caractérisées en solution et sous la forme de film mince. Une étude approfondie par spectroscopie ultra-rapide a ensuite été entreprise en solution par l'équipe de S. Haacke (DON, IPCMS) dans le but d'étudier l'influence du gradient de densité électronique sur la dynamique des états excités et les temps associés. La diffraction des rayons X a également été utilisée dans le but de caractériser les propriétés structurales des matériaux et de préciser les paramètres influençant l'organisation moléculaire. La préparation et l'étude des films minces nano-structurés ont ensuite été effectuées par l'équipe de M. Brinkmann (ICS). L'utilisation de la microscopie électronique à transmission, de la diffraction électronique ou encore de la diffraction des rayons X sous incidence rasante a notamment permis de corréler les paramètres de dépôt et de traitement des films avec la morphologie. Les meilleures conditions de structuration des films ont finalement été exploitées par l'équipe de T. Heiser (iCube) pour la réalisation de transistors et de dispositifs photovoltaïques à structures interdigitées. Les transistors ont ainsi permis de mesurer les mobilités de transport de charges. Par la suite, les premières études des propriétés photovoltaïques ont été réalisées, afin de préciser l'intérêt de ces systèmes et de mettre en avant les difficultés restant encore à surmonter avant d'avoir une optimisation complète de la couche active. Tous les résultats de caractérisation et l'étude des matériaux sont décrits dans le Chapitre 3.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous intéressons également aux relations structure/propriétés des semi-conducteurs moléculaires à caractère donneurs d'électrons D, utilisables en mélange avec un composé accepteur A dans des dispositifs photovoltaïques en structure classique de BHJ. Les molécules ont été synthétisées à partir d'unités constitutives des diades et des triades. L'étude porte sur l'influence de l'architecture moléculaire du semi-conducteur D sur les propriétés photovoltaïques au sein d'une structure interpénétrée avec du

PCBM-C_{61} comme molécule accepteur. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Chapitre 4.

Enfin, la conclusion générale permet d'apporter une réponse quant à l'intérêt du concept de gradient de densité électronique sur les différents temps caractéristiques associés aux charges libres (temps de formation, durée de vie et de recombinaison). Elle permet également d'appréhender les paramètres moléculaires pertinents sur l'organisation moléculaire en réseaux interdigités D/A. Enfin et surtout, elle permet de préciser l'intérêt de nos diades et triades pour la réalisation de couches actives mono-composantes nanostructurées D/A pour des applications photovoltaïques.

Références bibliographiques

[1] Chiang, C.K.; Druy, M.A.; Gau, S.C.; Heeger, A.J.; MacDiarmid, A.G.; Louis, E.J.; Park, Y.W.; Shirakawa, H. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098-1101.
[2] Cheng, Y-J.; Yang, S-H.; Hsu, C-S. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868-5923.
[3] Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4245-4272.
[4] Coropceanu, J.; Cornil, J.; da Silva Filho, D.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Bredas, J-L. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 926-952.
[5] Hasegawa, T.; Takeya, J. Sci. *Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10, 024314.
[6] McGarry, K.A.; Xie, W.; Sutton, C.; Risko, C.; Wu, Y.; Young, V.G.; Brédas, J-L.; Frisbie, S.D.; Douglas, C.J. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2254-2263.
[7] Li, X; Chen, Y.; Sang, J.; Mi, B-X.; Mu, D-H.; Li, Z-G.; Zhang, H.; Gao, Z-Q.; Huang, W. *Org. Elec.* **2013**, 14, 250-254.
[8] Li, J.; Lee, C-S.; Lee, S. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3268-3271.
[9] Li, C.; Liu, M.; Pschirer, N.G.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6817-6855.
[10] Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, R.N.; Mackay, K.; Friend, R.H.; Burns, P.L.; Holmes, A.B. *Nature*, **1990**, 347, 539-541.
[11] Li, J.; Kastler, M.; Pisula, W.; Robertson, J.W.F.; Wasserfallen, D.; Grimsfale, A.C.; Wu, J.; Müllen, K. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2528-2533.
[12] Wong, W.W.H.; Ma, C-Q.; Pisula, W.; Yan, C.; Feng, X.; Jones, D.J.; Müllen, K.; Janssen, R.A.J.; Bauerle, P.; Holmes, A.B. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 457.
[13] Inganaes, O.; Svensson, M.; Zhang, F.; Gadisa, A.; Persson, N.K.; Wang, X.; Andersson, M.R. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, 79, 31-35.
[14] Pisula, W.; Mishra, A.K.; Li, J.; Baumgarten, M.; Müllen, K. *Org. Photovoltaics,* **2008**, 93.
[15] Zou, Y.; Gendron, D.; Badrou-Aich, D.; Najari, A.; Tao, Y.; Leclerc, M.; *Macromolecules,* **2009**, 21, 4055-4059.
[16] Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletete, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 732-742.
[17] Kao, P-C.; Chu, S-Y.; Huang, H-H.; Tseng, Z-L.; Chen, Y-C. *Thin Solid Films* **2009**, 5301-5304.
[18] Katz, H.E.; Lovinger, A.J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Dobadalapur, A. *Nature* **2000**, 404, 478-481.
[19] Zhou, E.; Cong, J.; Wei, Q.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2799-2803.
[20] McNeill, C.R.; Abrusci, A.; Zaumseil, J.; Wilson, R.; McKiernan, M.J.; Burroughes, J.H.; Halls, J.M.J.; Greenham, N.C.; Friend, R.H. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 193506.
[21] Hudhomme, P.; Cousseau, J. "*Fullerene derivatives for organic photovoltaics"* in Fullerene, principles and applications (2nde édition) RSC publishing F. Langa et J.F. Nieregarten, Chapter 20, 416-461.
[22] Neutebooms, E.E.; Meskers, S.; van Hal, P.A.; van Duren, J.; Meijer, E.W.; Janssen, R.A.J.; Dupin, H.; Pourtois, G.; Cornil, J.; Lazzaroni, R.; Bredas, J-L.; Beljonne, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8625-8638.
[23] Dössel, L.F.; Kamm, V.; Howard, I.A.; Laquai, F.; Pisula, W.; Feng, X.; Li, C.; Takase, M.; Kudernac, T.; De Feyter, S.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5876-5886.
[24] Nunzi, J-M. *C. R. Physics* **2002**, 3, 523-542.
[25] Kittel, C. *Physique de l'état solide, Dunod Université, 5ème édition* **1994**, 335.
[26] Hill, I.G.; Kahn, A.; Soos, Z.G.; Pascal Jr, R.A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 181, 3-4.
[27] Chin, C.; Im, C. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 024907.

[28] Pettersson, L.A.A.; Roman, L.S.; Inganäs, J. *J. Appl. Phys.***1999**, 86, 487.
[29] Kerp, H.R.; Donker, H.; Koehorst, R.B.M.; Schaafsma, T.J.; van Faassen, E.E. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 298, 302.
[30] Kim, K.; Kim, B.H.; Joo, S.H.; Park, J.S.; Joo, J.; Jin, J.I. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 464.
[31] Markovitsi, D.; Marguet, S.; Bondkowski, J.; Kumar, S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1299-1306.
[32] Cisse, L.; Destruel, P.; Archambeau, S.; Seguy, I.; Jolinat, P.; Bock, H. Grelet, E. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 476, 89-91.
[33] Yeargan, J.R.; Taylor, H.L. *J. Appl. Phys.* **2009**, 39, 5900.
[34] Blom, P.W.M.; Mihailetchi, V.D.; Koster, J.A.; Markov, D.E. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1551-1566.
[35] Scharber, M.C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A.J.; Brabec, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789-794.
[36] Deibel, C.; Strobel, T.; Dyakonov, V. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4097-4111.
[37] Peters, C.H.; Sachs-Quitana, I.T.; Kastrop, J.P.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; McGehee, M.D. *Adv. Energy. Mater.* **2011**, 1, 491-494.
[38] Tang, C.W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 2
[39] Peumans, P.; Bulovic, V.; Forrest, S.R. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2650-2652.
[40] Peumans, P.; Forrest, S.R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 126-130.
[41] Ardestani, S.S.; Ajeian, R.; Badrabadi, M.N.; Tavakkoli, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells,* **2013**, 111, 107-111.
[42] Ghorashi, S.M.B.; Behjat, A.; Ajeian, R. *Solar Energy Materials and Solar Cells,* **2012**, 96, 50-57.
[43] Sariciftci, N.S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V.I.; Heeger, A.J. Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 585-587.
[44] Wang, D.H.; Kim, J.K.; Park, O.O.; Park, J.H. *Energy Environ. Sci.,* **2011**, 4, 1434-1439.
[45] Halls, J.J.M; Walsh, C.A.; Greenham, N.C.; Marseglia, E.A.; Friend, R.H. *Nature,* **1995**, 376,498.
[46] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J.C.; Wudl, F.; Heeger, A.J. *Science,* **1995**, 270, 1789-1791.
[47] Padinger, F.; Rittberger, R.S.; Sariciftci, N.S. *Adv. Funct. Mat.* **2003**, 13, 85-88.
[48] Trung Dang, M.; Hirsch, L.; Wantz, G. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3597-3602.
[49] Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S.M.; Choulis, S.A.; Nelson, J.; Durrant, J.R.; Bradley, D.C.C.; Giles, McCullough, I.; Ha, C-S.; Ree, M. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 197.; Mauer, R.; Kastler, M.; Laquai, F. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 2085.
[50] Verilhac, J-M.; LeBlevennec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Couiki, M.; Travers, J-P.; Pron, A. *Synth. Met.* **2006**, 156, 815
[51] Sahin, Y.; Alem, S.; Debettignies, R.; Nunzi, J-M. *Thin Solid Film,* **2005**, 476, 340.
[52] Hau, S.K.; Yip, H-L, Baek, N.S.; Zou, J.; O'Malley, K.; Jen, A.K-Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 253301.
[53] Nam, Y.M.; Huh, J.. Jo, W.H. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells* **2010**, 94, 1118.
[54] Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A.J. *Adv. Funct. Mater.***2005**, 15, 1617.
[55] Müller, C.; Ferenczi, T.; Campoy-Quiles, M.; Frost, J.M.; Bradley, D.C.C.; Smith, P.; Stingelin-Stutzmann, N.; Neslon, J. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 3510.
[56] Moulé, A.J.; Meerholtz, K. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 240.
[57] Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D.L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083506.
[58] Ma, W.; Gopinathan, A.; Heeger, A.J. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3656.
[59] Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, 4, 864.
[60] Miller, S.; Fanchini, G.; Lin, Y-Y.; Li, C.; Chen, C-W.; Su, W-F.; Chhowalla, M.J. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 306.

[61] Lee, S-H.; Kim, J-H.; Shim, T-H.; Park, J-G. *Electron. Mater. Lett.* **2009**, 5,47.
[62] Lee, S-H.; Kim, D-H.; Kim, J-H.; Lee, G-S.; Park, J-G. *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 21915.
[63] Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J.; Meyer, J.; Giordano, A.J.; Li, H.; Winget, P.; Papadopoulos, T.; Cheun, H.; Kim, J.; Fenoli, M.; Dindar, A.; Haske, W.; Najafabadi, E.; Khan, T.M.; Sojoudi, H.; Barlow, S.; Graham, S.; Brédas, J-L.; Marder, S.R.; Kahn, A.; Kippelen, B. *Science* **2012**, 336, 327-332.
[64] Osaka, I.; Kakara, T.; Takemura, N.; Koganezawa, T.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8834-8837.
[65] Cabanetos, C.; El Labban, A.; Bartelt, J.A.; Douglas, J.D.; Mateker, W.R.; Frechet, J.M.J.; McGehee, M.D.; Beaujuge, P.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4656-4659.
[66] He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. *Nat. Photonics* **2012**, 6, 591-595.
[67] Liang, Y.; Xu, Z.; Xi, J.; Tsai, S-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, 22, E135-E138.
[68] Facchetti, A. *Materials Today* **2013**, 16, 123-132.
[69] Kietzke, T.; Horhold, H-H.; Neher, D. *Chem. Mater.***2005**, 17, 6532.
[70] Mori, D.; Benten, H.; Kosaka, J.; Ohkita, H.; Ito, S.; Miyake, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 8, 2924-2927.
[71] http://www.polyera.com/newsflash/polyera-achieves-6-4-all-polymer-organic-solar-cells
[72] Zhu, X-H.; Peng, J.; Cao, Y.; Roncali, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3059.
[73] Chen, Y-H.; Lin, L-Y.; Lu, C-W.; Lin, F.; Huang, Z-Y.; Lin, H-W.; Wang, P-H.; Liu, L-Y.; Wong, K-T.; Wen, J.; Miller, D.J.; Darling, S.B. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13616-13623.
[74] Haid, S.; Mishra, A.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M.; Bauerle, P. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4435-4444.
[75] Fitzner, R.; Reinold, E.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Ziehlke, H.; Korner, C.; Leo, K.; Weil, M.; Tsaryova, O.; Weiss, A.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M. Bauerle, P. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 897-910.
[76] Fiztner, R.; Mena-Osteritz, E.; Mishra, A.; Schulz, G.; Reinold, E.; Weil, M.; Korner, C.; Ziehlke, H.; Elschner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Pfeiffer, M.; Uhrich, C.; Bauerle, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11064-11067.
[77] Zhou, J.; Wan, X.; Liu, Y.; Zuo, Y.; Li, Z.; He, G.; Long, G.; Ni, W.; Li, C.; Su, X.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16345-16351.
[78] Zhou, J.; Zuo, Y.; Wan, X.; Long, G.; Zhang, Q.; Ni, W.; Liu, Y.; Li, Z.; He, G.; Li, C.; Kan, B.; Li, M.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8484-8487.
[79] Sun, Y.; Welch, G.C.; Leong, W.L.; Takacs, C.J.; Bazan, G.C.; Heeger, A.J. *Nature Materials* **2011**, 11, 44-48.
[80] Leong, W.L.; Welch, G.C.; Kaake, L.G.; Takacs, C.J.; Sun, Y.; Bazan, G.C.; Heeger, A.J. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2103-2109.
[81] Leong, W.L.; Welch, G.C.; Seifter, J.; Seo, J.H.; Bazan, G.C.; Heeger, A.J. *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 356-363.
[82] Kaake, L.G.; Sun, Y.; Bazan, G.C.; Heeger, A.J. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 133302.
[83] Van der Poll, T.S.; Love, J.A.; Nguyen, T-Q.; Bazan, G.C. *Adv. Mater.* **2012**, 24, 3646-3649.
[84] Kyaw, A.K.K.; Wang, D.H.; Gupta, V.; Zhang, J.; Chand, S.; Bazan, G.C.; Heeger, A.J. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2397-2402.
[85] Kyaw, A.K.K.; Wang, D.H.; Gupta, V.; Leong, W.L.; Ke, L.; Bazan, G.C.; Heeger, A.J. *ACS Nano* **2013**, 7, 5, 4569-4577.
[86] Kyaw, A.K.K.; Wang, D.H.; Wynands, D.; Zhang, J.; Nguyen, T-Q.; Bazan, G.C.; Heeger, A.J. *Nano Lett.* **2013**, dx.doi.org/10.1021/nl401758g

[87] Sharenko, A.; Proctor, C.M.; Van der Poll, T.S.; Henson, Z.B.; Nguyen, T-Q.; Bazan, G.C. *Adv. Mater.* **2013**, DOI: 10.1002/adma.201301167.
[88] Bloking, J.T.; Han, X.; Higgs, A.T.; Kastrop, J.P.; Pandey, L.; Norton, J.E.; Risko, C.; Chen, C.E.; Bredas, J-L.; McGehee, M.D.M.; Sellinger, A. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 5484.
[89] http://www.heliatek.com/
[90] Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen K.; Moons, E.; Friend, R.H.; MacKenzie, J.D. *Science*, **2001**, 293, 1119-1122.
[91] Cravino, A.; Sariciftci, N.S. *J. Mat. Chem.***2002**, 12, 1931-1943.
[92] Cravino, A. *Polym. Int.* **2007**, 56, 943-956.
[93] Benincori, T.; Brenna, E.; Sannicolo, F.; Trimarco, L.; Zotti, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 108, 718.
[94] Ferraris, J.P.; Yassar, A.; Loveday, D.C.; Hmyene, M. *Optical Materials* **1998**, 9, 34.
[95] Zhang, F.; Svensson, M.; Andersson, M.R.; Maggini, M.; Bucella, S.; Menna, E.; Inganäs, O. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1871-1874.
[96] Marcos Ramos, A.; Rispens, M.T.; Van Duren, K.J.; Hummelen, J.C.; Janssen, R.A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6714.
[97] Tan, Z.; Hou, J.; He, Y.; Zhou, E.; Yang, C.; Li, Y. *Macromolecules* **2007**, 40, 1868-1873.
[98] Mohamad, D.K.; Fischereder, A.; Yi, H.; Cadby, A.J.; Lidzey, D.G.; Iraqi, A. *J. Mat. Chem.* **2011**, 21, 851-862.
[99] Koyuncu, S.; Zafer, C.; Koyuncu, F.B.; Aydin, B.; Can, M.; Sefer, E.; Ozdemin, E.; Ichi, S. *J. Polym. Sci. A* **2009**, 47, 6280-6291.
[100] Balberg, I.; Naidis, R.; Lee, M-K.; Shinar, J.; Fonseca, L.F. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 197-199.
[101] Rispens, M.T.; Sanchez, L.; Knool, J.; Hummelen, J.C. *Chem. Comm.* **2001**, 161-162.
[102] Alsame, A.M.; Alghamdi, A.A.B.; Al-Baradi, A.M.; Iraqi, A. *Int.J. Electrochem. Sci.* **2013**, 8, 5575-5593.
[103] Jenekhe, S.; Chen, X.L. *Science* **1998**, 279, 1903-1906.
[104] Skoulios, A. *J. Phys. Coll.* **1971**, 293, C5.
[105] Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. *Block copolymers: synthetic strategies, physical properties and applications* **2003**, Wiley.
[106] Bates, F.S.; Fredrickson, F.H. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 525.
[107] De Boer, B.; Stalmach, U.; Melzer, C.; Kraznikov, V.V.; Hadziioannou, G. *Polymer* **2001**, 42, 9097-9109.
[108] Lindner, S.M.; Thelakkat, M. *Macromolecules* **2004**, 37, 8832-888835.
[109] Lindner, S.M.; Hüttner, S.; Chiche, A.; Thelakkat, M.; Kraush, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3364-3368.
[110] Sommer, M.; Lindner, S.M.; Thelakkat, M. *Adv. Func. Mat.* **2007**, 17, 1493-1500.
[111] Sommer, M.; Lang, A.S.; Thelakkat, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7901-7904.
[112] Sommer, M.; Lang, A.S.; Thelakkat, M. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 183308.
[113] Huettner, S.; Hodkiss, J.M.; Sommer, M.; Friend, R.H.; Steiner, U.; Thelakkat, M. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 10070-10078.
[114] Zhang, Q.; Cirpan, A.; Russel, T.P.; Emrick, T. *Macromolecules* **2009**, 42, 1079-1082.
[115] Miyanishi, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem. Comm.* **2010**, 46, 6723-6725.
[116] Huisgen, R. *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357-396.
[117] Hageman, O.; Jorgensen, M.; Krebs, F.C. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 5546-
[118] He, C.; He, Q.; He, Y.; Li, Y.; Bai, F.; Yang, C.; Ding, Y.; Wang, L.; Ye, J. *Solar Energy and Material Solar Cells* **2006**, 90, 1815-1827.

[119] Sun, X.; Liu, Y.; Xu, X.; Yang, C.; Yu, G.; Chen, S.; Zhao, Z.; Qiu, W.; Li, Y.; Zhu, D. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 10786-10792.
[120] Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3033-3037.
[121] Nierengarten, J-F.; Eckert, J-F.; Nicoud, J-F.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *Chem. Comm.* **1999**, 617-618.
[122] Eckert, J-F.; Nicoud, J-F.; Nierengarten, J-F.; Liu, S-G.; Echegoyen, L.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7467-7479.
[123] Nirengarten, J-F. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, 83, 187-199.
[124] Peeters, E.; Van Hal, P.A.; Knol, J.; Brabec, C.J.; Sariciftci, N.S.; Hummelen, J.C.; Janssen, R.A.J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10174-10190.
[125] Maggini, M.; Possamai, G.; Menna, E.; Scorrano, G.; Camaioni, N.; Ridolfi, G.; Casalbore-Miceli, G.; Franco, L.; Ruzzi, M.; Corvaja, C. *Chem. Comm.* **2002**, 20028-2029.
[126] Gu, T.; Tsamouras, D.; Melzer, C.; Kranikov, V.; Gisselbrecht, J-P.; Gross, M.; Hadziioannou, G.; Nierengarten, J-F. *Chem. Phys. Chem.* **2002**, 1, 124-127.
[127] Guldi, D.M.; Luo, C.; Swartz, A.; Gomez, R.; Segura, J.L.; Martin, N.; Brabec, C.; Sariciftci, N.S. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1141-1152.
[128] Loi, M.A.; Denk, P.; Hoppe, H.; Neugebauer, H.; Winder, C.; Meissner, D.; Brabec, C.; Sariciftci, N.S.; Gouloumis, A.; Vasquez, P.; Torres, T. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 700-704.
[129] Martin, N.; Sanchez, L.; Herranz, M.A.; Illesscas, B.; Guli, D.M. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1015-1024.
[130] Fernandez, G.; Sanchez, L.; Veldman, D.; Wienck, M.M.; Atienza, C.; Guldi, D.M.; Janssen, R.A.J.; Martin, N. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3189-3196.
[131] Aïch, R.; Ratier, B.; Tran-Van, F.; Goubard, F.; Chevrot, C. *Thin Solid Film* **2008**, 516, 7171-7175.
[132] Zhang, X.; Qu, Y.; Bu, L.; Tian, H.; Zhang, J.; Wang, L.; Geng, Y.; Wang, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6238-6248.
[133] Bu, L.; Guo, X.; Yu, B.; Fu, Y.; Qu, Y.; Xie, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *Polymer* **2011**, 52, 4253-4260.
[134] Bu, L.; Guo, X.; Yu, B.; Qu, Y.; Xie, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13242-13243.
[135] Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2440-2445.
[136] Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Nanotechnology* **2008**, 19, 424017.
[137] Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Chem. Comm.* **2011**, 47, 6365-6367.
[138] Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Synthetic Metals* **2012**, 162, 2201-2205.
[139] Nishizawa, T.; Lim, H.K.; Tajima, K.; Hashimoto, F. *Chem. Comm.* **2009**, 2469-2471.
[140] Izawa, S.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 16138-16142.
[141] Nattestad, A.; Mozer, A.J.; Fischer, M.K.R., Cheng, Y-B.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Bach, U. *Nature Materials* **2010**, 9, 31-35.
[142] Ooyama, Y.; Harima, Y. *ChemPhysChem.* **2012**, 13, 4032-4080.

CHAPITRE 2 : Synthèse des matériaux

Introduction **73**

1. Synthèse du groupement accepteur A **77**

2. Synthèse des groupements (δ^+) et (δ) **78**

2.1 Synthèse du groupement électro-déficient (δ^+) **78**

2.2 Synthèse du groupement neutre (δ) **81**

3. Synthèse des blocs thiénofluorènes d_n **82**

3.1 1ère voie de synthèse **82**

3.2 2nde voie de synthèse **83**

3.2.1 Bloc thiénoflurène (d_0) (F-T) **83**

3.2.2 Bloc thiénoflurène (d_1) (F-TT-F-T) **84**

3.2.3 Bloc thiénofluorène (d_2) (F-TT-F-TT-F-T) **85**

3.2.4 Bloc thiénofluorène (d_3) (F-TT-F-TT-F-TT-F-T) **86**

3.3 Synthèse des groupements thiénofluorène-aminés (d_n-δ^-) **87**

3.3.1 Synthèse du bloc thiénofluorène (d_0-δ^-) (T-F-N_{C10}) **87**

3.3.2 Synthèse du bloc thiénofluorène-aminé (d_1-δ^-) (T-F-TT-F- N_{C10}) **88**

3.4 Synthèse du bloc thiénofluorène (d) pour la triade A-D-A **89**

4. Synthèse des groupements donneurs (D) **89**

4.1 Blocs donneurs (D) pour les diades A-D et les triades D-A-D **89**

4.2 Bloc donneur (D) pour la triade de type A-D-A **92**

5. Synthèse des matériaux finaux **93**

5.1 Triades de type D-A-D **94**

5.2 Diades de type A-D **95**

5.3 Triade de type A-D-A **97**

Conclusion **98**

Références bibliographiques **100**

Introduction

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les matériaux visés dans cette thèse sont des triades de type "donneur-accepteur-donneur" (D-A-D) ou "accepteur-donneur-accepteur" (A-D-A) et des diades de type "donneur-accepteur" (A-D). Ces systèmes sont susceptibles de conduire à une nanostructuration en lamelles alternées des blocs D et A. De plus, l'introduction dans le bloc donneur D d'un gradient de densité électronique devrait permettre une meilleure séparation des charges et une durée de vie des charges libres plus longue. Les systèmes conçus dans ce travail peuvent être schématisés de la façon suivante (Figure 2.1) :

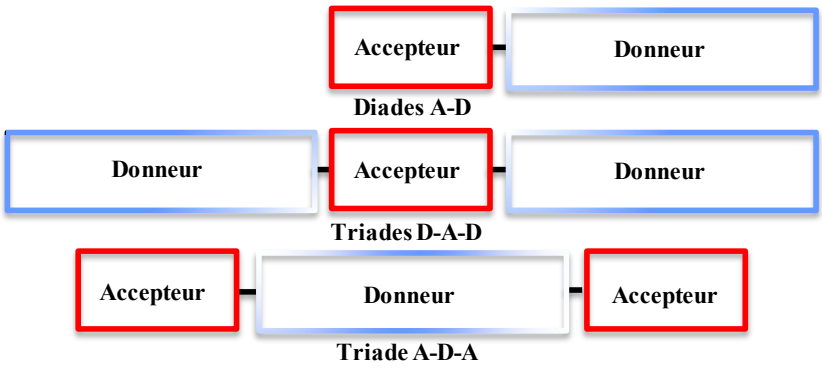


Figure 2.1 : Structure générale des systèmes D-A-D, A-D et A-D-A visés.

Afin de pouvoir comparer les différentes architectures moléculaires, les blocs D et A qui composent les co-oligomères doivent être de nature identique, quelle que soit l'architecture visée. Dans tous les cas, le groupement accepteur A est un dérivé du pérylène diimide (PDI) (Figure 2.2), bien connu dans le domaine des semi-conducteurs organiques pour ses propriétés de transport d'électrons[143,144]. Ces composés de type-n ont une géométrie plane, ce qui conduit généralement à des empilements à fort recouvrement orbitalaire (π-stacking très important), permettant ainsi d'assurer un très bon transport d'électrons avec des mobilités élevées[145,146,147]. En outre, la forte stabilité thermique, chimique et photochimique des PDIs, de même que leur bonne absorbance dans le domaine du visible, en font des matériaux de choix pour l'élaboration de dispositifs photovoltaïques[148,149].

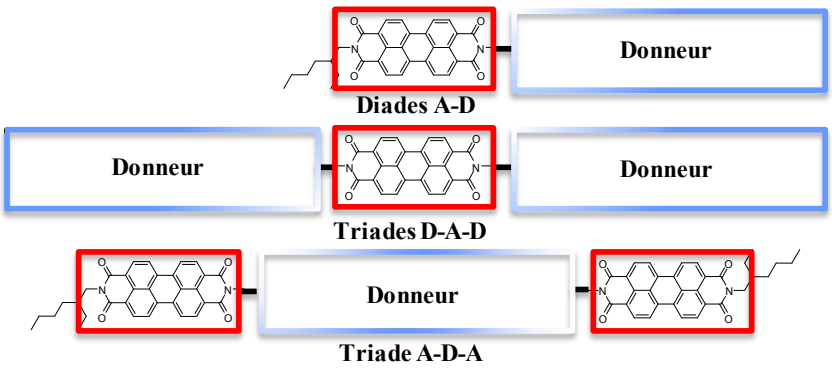


Figure 2.2 : Le pérylène diimide, groupement accepteur de nos matériaux.

Pour le choix du bloc donneur D, nous nous sommes orientés vers l'utilisation de motifs possédant un fort caractère donneur d'électrons : le fluorène (F) et le thiophène (T). Ces composés occupent à l'heure actuelle une place de choix dans le développement technologique de composants et de dispositifs à base de semi-conducteurs organiques[150,151]. En addition à ces deux motifs, le benzothiadiazole a également été incorporé au segment D. Ayant un caractère accepteur plus prononcé que (F) et (T), il est ajouté dans le bloc donneur pour y introduire un gradient de densité électronique. Le benzothiadiazole a été largement étudié ces dernières années dans des composés à base de fluorène et/ou de thiophène, aussi bien en copolymères (Figure 2.3 (a)), quelques exemples : P 2.1[152], P 2.2[153], P 2.3[154], P 2.4[155], P 2.5[156], P 2.6[157]) qu'en semi-conducteurs moléculaires[158] (Figure 2.3 (b)). Sa présence modifie significativement les niveaux d'énergies HOMO/LUMO des matériaux (principe de l'alternance D/A), en diminuant la valeur de bande interdite et en permettant ainsi de décaler leur spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes.

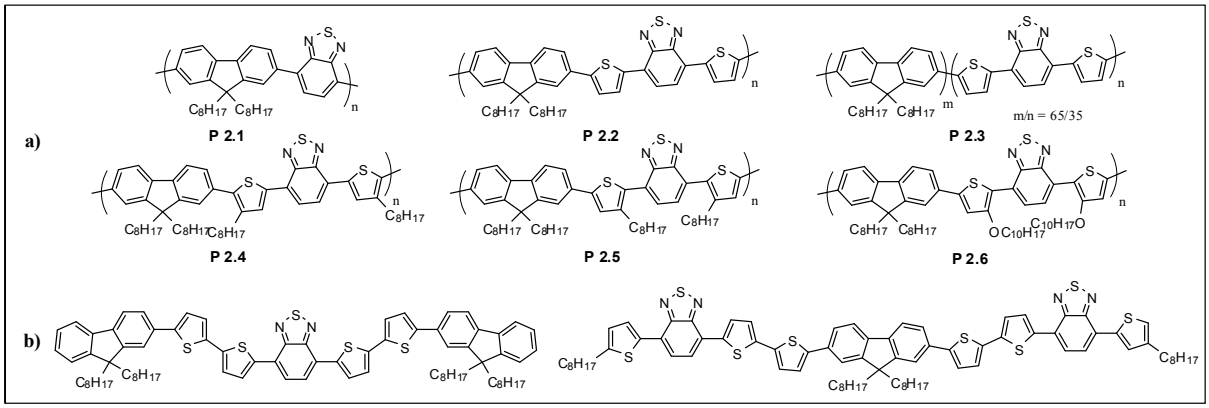


Figure 2.3 : Quelques exemples de composés à base de fluorène et thiophène, incluant le motif benzothiadiazole.

Pour nos matériaux, nous avons choisi de synthétiser des groupements D composés d'un enchaînement de motifs fluorène-bithiophène (d_n, n = 0, 1, 2 ou 3 répétitions). Dans les cas où nous souhaitons introduire un gradient de densité électronique dans le bloc D, le benzothiadiazole (groupement électro-déficient, δ^+) et éventuellement une alkylamine terminale (groupement électro-donneur, δ^-) viennent s'ajouter au bloc donneur d'électrons (Figure 2.4). Pour l'étude des matériaux sans gradient, nous substituons simplement le benzothiadiazole par une unité benzène (groupement électro-neutre, δ), de manière à perdre le caractère électro-déficient sans modifier significativement la structure moléculaire.

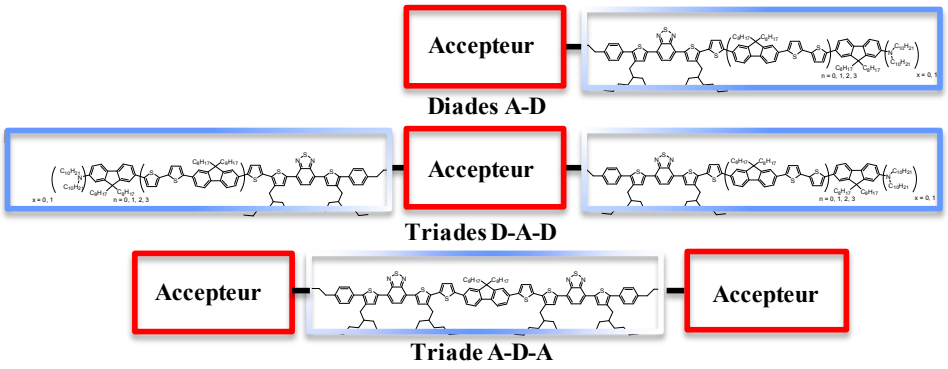


Figure 2.4 : Groupement donneur composé de fluorène, thiophène, benzothiadiazole et dialkylamine suivant la force du gradient de densité (plus électro-donneur en bleu foncé).

Ce chapitre est dédié à la synthèse des triades D-A-D, A-D-A et des diades A-D, ainsi qu'à leurs caractérisations chimiques. Les molécules sont synthétisées de manière convergente (Figure 2.5). La méthodologie consiste à greffer en dernière étape l'amine primaire terminale sur un dérivé mono- ou di-anhydride de l'acide pérylène 3,4,9,10-tétracarboxylique. Elle est obtenue par une synthèse multi-étapes (entre 14 et 25 étapes) qui est décrite dans la suite du chapitre. La stratégie de synthèse pour la triade A-D-A n'est pas présentée sur la Figure 2.5, puisqu'elle diffère légèrement de celle des diades A-D et des triades D-A-D. Ce chapitre est composé de 5 parties distinctes :

- préparation du bloc accepteur PDI (A) dissymétrique,
- synthèse des groupements électro-déficient (δ^+) et électro-neutre (δ),
- synthèse des blocs thiénofluorène (d_n),
- synthèse des blocs donneurs D incluant les groupements électro-déficient (δ^+), électro-neutre (δ) et électro-donneur (δ^-) (δ-d_n, δ^+-d_n, δ-d_n-δ^- et δ^+-d_n-δ^-),
- Préparation et caractérisations chimiques des systèmes D-A-D, A-D et A-D-A.

Molécules Visées

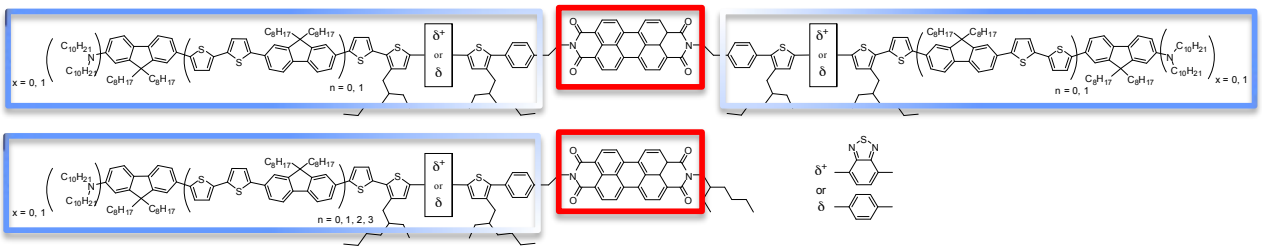


Schéma général

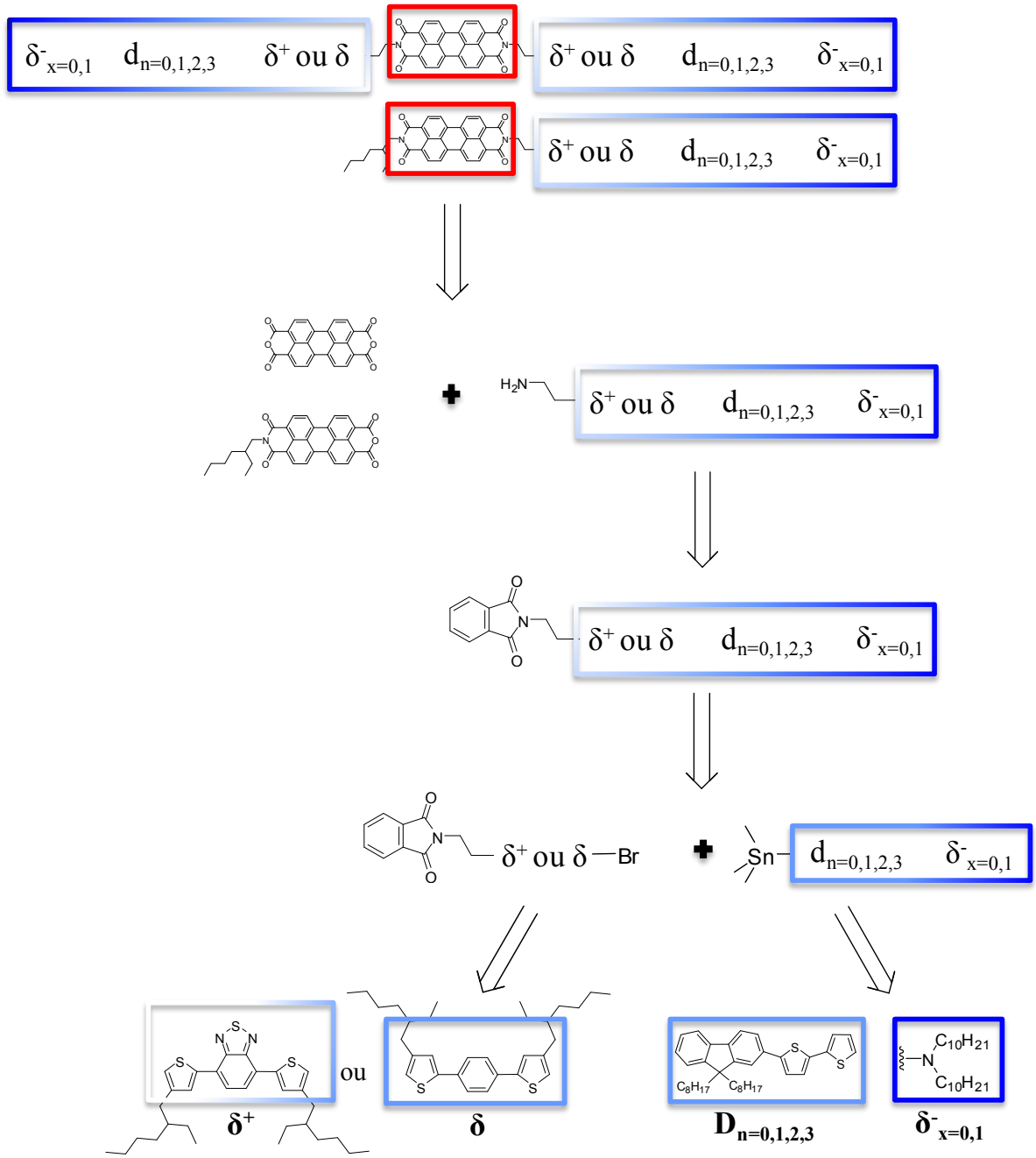


Figure 2.5 : Schéma de rétro-synthèse des systèmes D-A-D et A-D.

1. Synthèse du groupement accepteur A

La stratégie de synthèse des diades et des triades repose dans un premier temps sur l'obtention du bloc accepteur. Pour les triades de type D-A-D, la molécule utilisée est un produit commercial, le dianhydride d'acide pérylène-3,4,9,10-tetracarboxylique (PTCDA). Pour la synthèse des diades A-D et de la triade A-D-A, la dissymétrisation du (PTCDA) commercial s'est avérée indispensable. L'obtention de ce type de composés dissymétriques est très délicate du fait de la grande différence de solubilité entre le (PTCDA) de départ et les mono- et di-adduits dans les solvants classiquement utilisés pour les réactions d'imidation (quinoline, imidazole fondu). Malgré cela, cette étape a été réalisée avec succès en collaboration avec le Dr Elena Zaborova (ICPEES) et selon les travaux publiés par l'équipe de H. Bock[159]. Cette synthèse s'effectue en deux étapes bien distinctes (Figure 2.6).

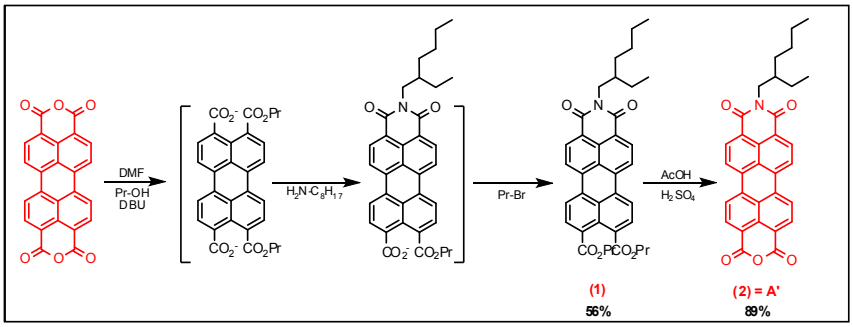


Figure 2.6 : Synthèse du groupement perylène mono-imide **(2)**.

L'imido-diester **(1)** est synthétisé par une réaction "one-pot" en trois étapes. Dans la première étape, nous avons joué sur la solubilité du (PTCDA) dans les solvants polaires aprotiques comme le DMF, lorsqu'il est en présence d'une base lipophile (diazabicycloundécène, DBU) et d'un alcool primaire (propanol). En effet, si l'alcool est suffisamment court pour conserver le caractère polaire du milieu, le pérylène diacide-diester formé se dissout totalement à température ambiante. Cela permet donc de s'affranchir des problèmes de différence de solubilité entre le produit de départ et le mono-adduit. Par la suite, l'ajout d'une quantité stœchiométrique d'éthylhexylamine, puis de bromopropane conduit à l'obtention du composé **(1)** après plusieurs purifications sur colonnes chromatographiques sur silice. Malgré la grande difficulté de cette purification, l'imido-diester **(1)** est obtenu avec un rendement d'environ 56%. Par la suite, une hydrolyse sélective est effectuée sur le composé **(1)** en présence d'acide sulfurique concentré dans de l'acide acétique à reflux. Le pérylène dissymétrique **(2)** est finalement obtenu sous la

forme d'un solide collant rouge vif (rendement proche de 90%) après purification par de nombreux lavages aqueux.

2. Synthèse des groupements (δ^+) et (δ)

La seconde partie de cette synthèse multi-étapes repose sur la préparation du groupement électro-déficient (δ^+) et du groupement électro-neutre (δ). Ces deux groupements sont complémentaires et sont intégrés à tour de rôle au bloc donneur D, à proximité du perylène A. Le groupement δ^+ a pour rôle d'introduire dans le bloc D un motif électro-déficient, précurseur du gradient de densité électronique. Le groupement dit "électro-neutre" (δ) a une structure chimique voisine du δ^+ et ne présente aucun caractère électro-déficient. Ces synthons sont composés de motifs éthylhexyl-thiophène (Teh) et de benzothiadiazole (Bz) pour le groupement δ^+ (Teh-Bz-Teh) ou de motifs éthylhexylthiophène et de benzene (B) pour le groupement δ (Teh-B-Teh). Les schémas réactionnels correspondants sont présentés dans les Figures 2.7, 2.9 et 2.10.

2.1 Synthèse du groupement électro-déficient (δ^+)

La synthèse du groupement électro-déficient (δ^+) commence par la préparation du trimère thiophène(eh)-benzothiadiazole-thiophène(eh) **(6)** (Teh-Bz-Teh) avec les chaînes en position 4 des thiophènes (Figure 2.7).

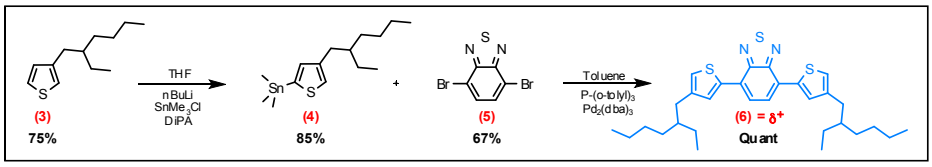


Figure 2.7 : Synthèse du trimère Teh-Bz-Teh **(4)**.

La première étape réside dans la préparation du 3-(2-éthylhexyl)thiophène **(3)** (Figure 2.2). Elle consiste à greffer une chaîne alkyle sur un 3-bromothiophène commercial par un couplage de type Kumada[160]. Nous avons tout d'abord synthétisé le réactif de Grignard du bromoéthylhéxyl que nous avons transféré par la suite dans une solution de THF contenant le dérivé 3-bromothiophène en présence de catalyseur au nickel. Le produit obtenu a été purifié par distillation sous vide avec un rendement de 75%. Ce dernier a été ensuite utilisé dans une réaction de stannilation afin de synthétiser le dérivé (4-(2-éthylhexyl)thiophen-2-yl)trimethylstannane **(4)** (Figure 2.7). Pour ce faire, la réaction doit être régiosélective pour permettre d'attaquer uniquement la position 2 du thiophène et non la position 5. Afin d'activer sélectivement cette position, il est nécessaire d'utiliser un dérivé lithié (un complexe de

diisopropylamidure de lithium LDA) qui est plus encombré et moins nucléophile que le *n*-butyllithium (*n*-BuLi) seul. La LDA va pouvoir sélectivement déprotoner la position 2 du thiophène pour former l'éthylhexylthiophène mono-stannylé **(4)** après réaction du carbanion formé avec le chlorure d'étain. Pour ce dérivé, nous avons préféré faire réagir le chlorure de triméthylétain ($SnMe_3Cl$) plutôt que le chlorure de tributylétain ($SnBu_3Cl$). Malgré une toxicité plus importante, les dérivés triméthyles sont beaucoup plus réactifs et bien souvent plus cristallins que les dérivés tributyles. En outre, les sous-produits de réaction, souvent solubles dans l'eau, sont plus facilement éliminés par de simples lavages aqueux. En revanche, la purification d'un dérivé triméthylstannylé par chromatographie sur colonne est quasiment impossible du fait du clivage rapide de la fonction stannyle sur la silice. Il est donc préférable d'utiliser ces composés en sortie de manipulation ou de les purifier par d'autres méthodes telles que la distillation ou la recristallisation. Parallèlement à la préparation du composé stannylé **(4)**, le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole **(5)** est synthétisé selon la voie décrite dans la littérature à partir d'un mélange de 2,1,3-benzothiadiazole, d'acide bromhydrique et de brome[161]. Le (4-(2-éthylhexyl)thiophen-2-yl)trimethylstannane **(4)** et le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole **(5)** sont ensuite couplés par une réaction de couplage de Stille[162] pour former le trimère Teh-Bz-Teh **(6)** (Figure 2.7). Pour ce type de réaction, nous avons utilisé un complexe de palladium (0), le tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (0) (Pd_2dba_3) comme catalyseur et du tri(o-tolyl)phosphine ($P(o\text{-}tolyl)_3$) comme ligand. Ce couple catalyseur/ligand est efficace et largement utilisé dans la littérature pour la réaction de Stille. La manipulation s'effectue dans le toluène à reflux et sous atmosphère inerte. Un bullage d'argon d'environ une heure du milieu réactionnel est nécessaire pour ôter toutes traces d'oxygène. D'un point de vue théorique, le couplage de Stille se déroule en 3 étapes successives : une addition oxydante du palladium au sein de la liaison carbone/halogène (R^2-X), suivi d'une étape de transmétallation et d'une élimination réductrice du palladium pour former le produit de couplage R^1-R^2 (Figure 2.8).

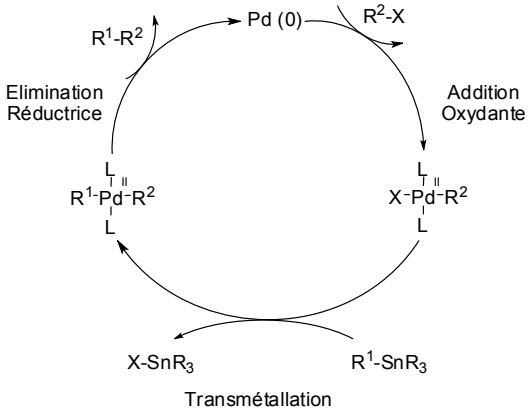


Figure 2.8 : Cycle catalytique général des réactions de Stille.

Le trimère (Teh-Bz-Teh) **(6)** est obtenu sous la forme d'aiguilles orange avec un rendement d'environ 95%. Il est ensuite mono-stannylé pour obtenir la version réactive du trimère (Figure 2.9).

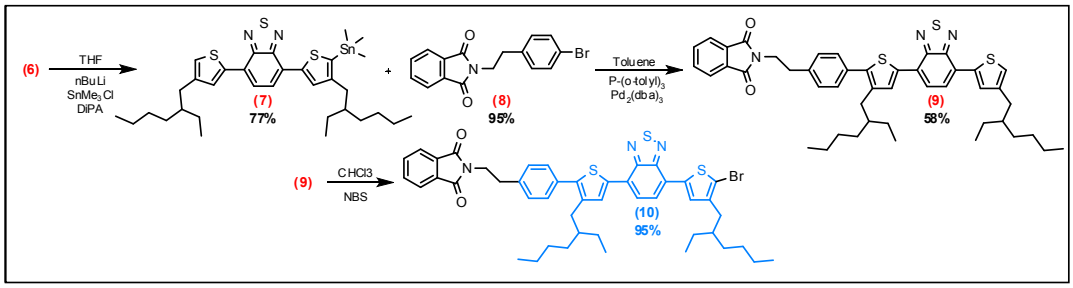


Figure 2.9 : Synthèse du groupement électro-déficient (δ^+).

Cette réaction s'avère compliquée du fait i) de la présence des chaînes alkyles sur le thiophène rendant la position 5 moins accessible et ii) de l'obligation d'utiliser du LDA (base plus encombrée mais moins nucléophile) sous peine d'ouvrir le cycle du benzothiadiazole. Toutefois, le composé Teh-Bz-Teh mono-stannylé **(7)** a pu être synthétisé avec un bon rendement (fonctionnalisation d'environ 60%) sous la forme d'une huile rouge. Pour pouvoir former le composé suivant, il est nécessaire de préparer au préalable le dérivé N-(4-bromophénéthyl)phtalimide **(8)**. Ce dérivé phtalimide est le précurseur des amines, indispensables pour la dernière étape de synthèse des matériaux. Il est préparé par une réaction de Mitsunobu[163] entre le phtalimide et le 4-bromophénéthol, tous deux commerciaux. Le dérivé phtalimide **(8)** ainsi synthétisé est ensuite couplé au trimère Teh-Bz-Teh mono-stannylé **(7)** par un couplage de Stille pour former le composé **(9)** sous la forme d'un solide collant rouge. Tout comme pour la stannylation du trimère, l'encombrement important de la position portant le groupement triméthylétain limite le rendement de cette réaction à des taux qui ne dépassent pas

58%. Finalement la dernière étape de cette suite réactionnelle va consister en la bromation du dérivé PhtN-Teh-Bz-Teh **(9)** par du *N*-bromosuccinimide (NBS) pour former le composé PhtN-Teh-Bz-Teh-Br **(10)**. Cette réaction s'effectue quasiment quantitativement mais n'est pas totalement sélective. Pour synthétiser uniquement le composé **(9)**, il est indispensable de se placer en milieu très dilué, à basse température (-40°C jusqu'à 0°C) et en présence d'un léger défaut de NBS. Le cas échéant, un produit secondaire apparaît par analyse MALDI-TOF mettant en évidence une di-bromation de la molécule, probablement en position 5 d'un éthylhexylthiophène terminal. La synthèse du groupement électro-déficient phtalimide mono-bromé **(10)** se fait ainsi en 8 étapes avec un rendement global de l'ordre de 17%. Ce produit est par la suite couplé avec les différentes entités thiénofluorène pour former le bloc donneur D.

2.2 Synthèse du groupement neutre (δ)

Dans le but de pouvoir étudier l'influence du groupement électro-déficient (δ^+) sur la séparation des charges de nos matériaux, il s'est avéré nécessaire de synthétiser des blocs donneurs D sans ce groupement. Le synthon benzothiadiazole y est remplacé par un simple benzène, ce qui donne un caractère électro-neutre au bloc δ tout en conservant a priori une structure moléculaire similaire ce qui ne devrait pas modifier significativement l'organisation des systèmes finaux (Figure 2.10).

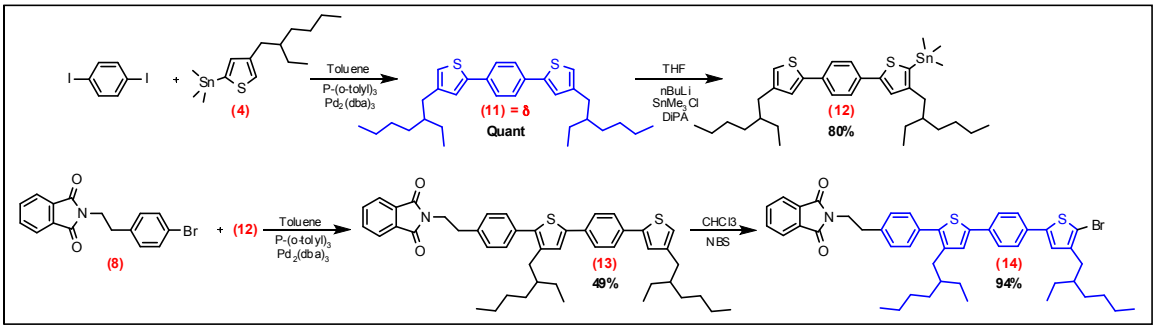


Figure 2.10 : Synthèse du groupement électro-neutre (δ).

Le schéma réactionnel du composé PhtN-Teh-B-Teh-Br **(14)** est quasiment similaire à celle décrit précédemment pour le groupement δ^+. L'unique différence réside dans l'utilisation du diiodobenzene comme produit de départ à la place du 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole **(5)**. Par conséquent, la suite réactionnelle n'est que brièvement décrite. Tout d'abord un couplage de Stille entre le diiodobenzène et le (4-(2-éthylhexyl)thiophen-2-yl)triméthylstannane **(4)** est effectué dans le but d'obtenir le trimère thiophène(eh)-benzène-thiophène(eh) (Teh-B-Teh) **(11)** correspondant. Celui-ci est ensuite monostannylé par action de la LDA suivi d'une addition avec

du $SnMe_3Cl$ pour donner le composé **(12)**. Un nouveau couplage de Stille entre la molécule **(12)** et le dérivé N-(4-bromophénéthyl)phtalimide **(8)** forme le composé (PhtN-Teh-B-Teh) **(13)**. Enfin, la bromation de la molécule **(13)** par action du NBS a conduit au groupement électro-neutre (δ) (PhtN-Teh-B-Teh-Br) **(14)** sous la forme d'une huile de couleur jaune. Son rendement global est d'environ 23% sur les 7 étapes.

3. Synthèse des blocs thiénofluorènes d_n

Après la préparation du bloc accepteur A et des groupements éléctrodéficient (δ^+) et électro-neutre (δ), la stratégie de synthèse consiste maintenant à préparer le bloc thiénofluorène. Composé d'un enchaînement de motifs fluorène (F) et bithiophène (TT), ce bloc est la base de notre partie donneur D d'électrons. Il est constitué de 1 à 4 unités fluorène-bithiophène (d_n avec n = 0, 1, 2, 3) dans le but d'étudier l'influence de la longueur du bloc donneur D.

3.1 1ère voie de synthèse

Pour la synthèse du bloc thiénofluorène, nous nous sommes dans un premier temps inspirés des travaux publiés en 2007 par l'équipe de F. Wang sur la synthèse et la caractérisation d'oligo-(fluorène-bithiophène) monodisperses[164] (Figure 2.11).

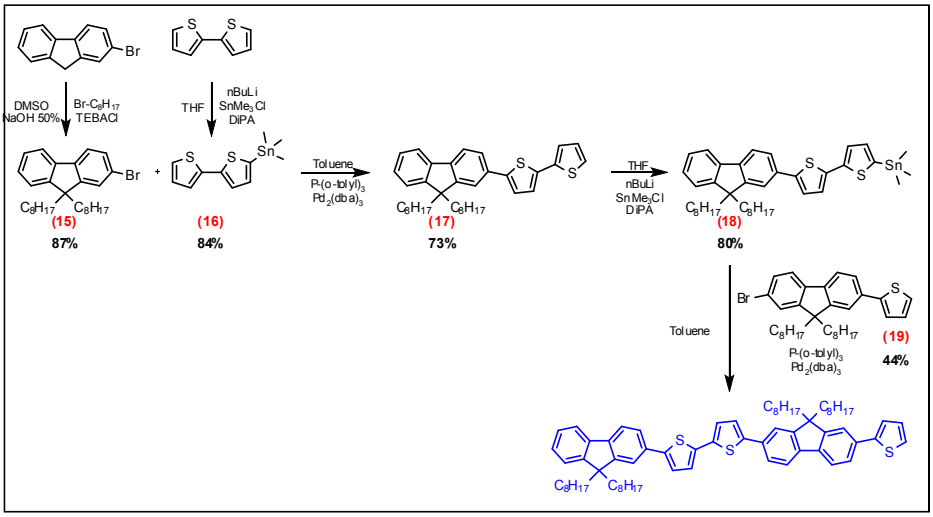


Figure 2.11 : Synthèse du groupement thiénofluorène (d_1) par la méthode de **Wang** *et al*[17].

La première molécule visée est le 2-bromo-9,9-dioctylfluorene **(15)**. Elle est obtenue par une réaction de dialkylation à température ambiante pendant 5 heures du 2-bromofluorène commercial en présence de 1-bromooctane en milieu basique[165]. En parallèle, le composé bithiophène monostannylé **(16)**[166] est synthétisé par action de la LDA puis de $SnMe_3Cl$ sur un

bithiophène commercial. Par la suite le motif fluorène-bithiophène **(17)** est formé par un couplage de Stille entre le 2-bromo-9,9-dioctylfluorène **(15)** et le 2,2'-bithiophen-5-yltriméthylstannane **(16)** dans des conditions classiques (toluène à reflux, Pd_2dba_3, $P(o\text{-}tolyl)_3$). Finalement, le composé fluorène-bithiophène **(17)** est à son tour mono-stannylé **(18)**, puis utilisé dans un couplage de Stille avec le 2-(7-bromo-9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophene **(19)** pour former le motif fluorène-bithiophène-fluorène-thiophène (d_1) visé. Notons que l'intermédiaire **(19)** est préalablement préparé à partir du 9,9-dioctyl-2,7-dibromofluorène commercial et du thiophène mono-stannylé **(20)**. Le composé (d_1) semble bien être le produit majoritairement formé à l'issu de la réaction, comme l'a démontré l'analyse du mélange par chromatographie sur couche mince. Cependant, les multiples tentatives de purification par chromatographie sur colonne de silice se sont soldées par des échecs du fait du nombre trop important de produits secondaires ayant une polarité similaire à celle du produit attendu. Ce résultat nous a conduit à repenser notre stratégie de synthèse pour élaborer une nouvelle voie de préparation de nos blocs thiénofluorènes.

3.2 2nde voie de synthèse

Le nouveau schéma réactionnel permet notamment de s'affranchir de l'étape de dissymétrisation par couplage de Stille du dibromofluorène (précurseur du composé **(19)**) qui était l'étape limitante de la première voie de synthèse du fait de la grande réactivité de ses positions 2 et 7. Cette seconde voie est présentée dans la suite de cette partie (Figure 2.12, Figure 2.13, Figure 2.14 et Figure 2.16).

3.2.1 Bloc thiénofluorène (d_0) (F-T)

La seconde voie de synthèse passe tout d'abord par la préparation du synthon possédant la plus petite répétition de motifs fluorène-thiophène (d_0) **(21).** Ce dernier est obtenu en 3 étapes (Figure 2.12).

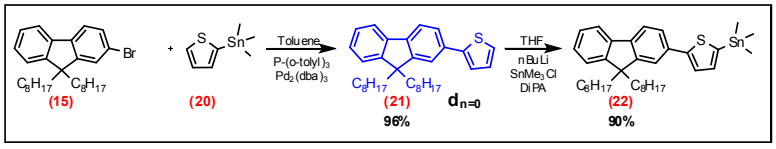


Figure 2.12 : Synthèse du bloc thiénofluorène (d_0).

Sa synthèse démarre par une réaction de stannylation du thiophène commercial en présence de *n*-BuLi 2.5 M et de $SnMe_3Cl$ menant à la formation du 2-(triméthylstannyl)thiophène **(20)**. Ce

composé **(20)** est ensuite utilisé en couplage de Stille avec le 2-bromo-9,9-dioctylflyuorène **(15)** dans le but d'obtenir le bloc thiénofluorène (d_0) (F-T) **(21)** avec un rendement global de 74% sur les trois étapes de synthèse. Enfin, le 2-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophène **(21)** est à nouveau stannylé par action du *n*-BuLi sur la position 2 du thiophène terminal, suivi d'un ajout de $SnMe_3Cl$. La version monostannylée du motif F-T **(22)** est ainsi synthétisée sous la forme d'une huile brunâtre avec un taux de conversion d'environ 90%.

3.2.2 Bloc thiénoflurène (d_1) (F-TT-F-T)

Une fois le bloc thiénofluorène (d_o) synthétisé, l'objectif suivant consiste en son allongement par répétition du motif fluorène-bithiophène (F-TT). Le bloc (d_1) **(26)** correspond à une molécule qui possède une répétition de ce motif (Figure 2.13).

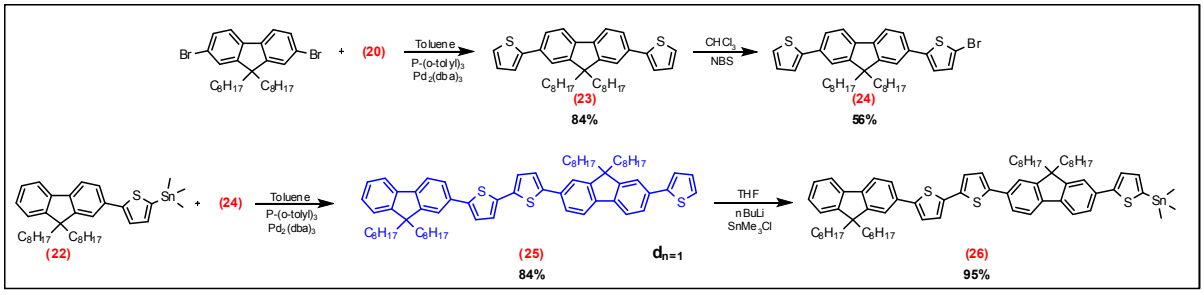


Figure 2.13 : Synthèse du bloc thiénofluorène (d_1).

Cette nouvelle suite réactionnelle démarre par l'obtention du 2-bromo-5-(9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-yl)thiophène **(24)**. Cette molécule constitue l'unité de base utilisée par la suite de manière itérative pour allonger le bloc thiénofluorène de 0 à 3 motifs fluorène-bithiophène (F-TT). Pour cela, un couplage de Stille entre le 2,2'-dibromo-9,9'-dioctylfluorène et le thiophène mono-stannylé **(20)** est nécessaire. Le produit de ce couplage est le composé 2,2'-(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)dithiophene (T-F-T) **(23)** préparé avec un rendement de 84%. Ce dérivé (T-F-T) **(23)** subit ensuite une étape de bromation par réaction avec un équivalent de NBS à basse température dans le $CHCl_3$. Le rendement de cette étape se situe autour de 50%. Obtenir sélectivement la version mono-bromée de ce motif est impossible du fait de la réactivité équivalente des deux protons situés en position 5 (α du soufre) des thiophènes. La synthèse s'accompagne ainsi toujours des versions di- et non-bromée à hauteur de 25% chacune. La séparation des 3 dérivés s'avère compliquée du fait de leur polarité équivalente et de leur très grande affinité pour les solvants apolaires. Nous avons toutefois pu isoler par chromatographie sur silice le composé thiophène-fluorène-thiophène mono-bromé **(24)** avec une bonne pureté (huile verte possédant un point de fusion proche de la température ambiante). Ce composé est

ensuite couplé au bloc fluorène-thiophène (d_0) mono-stannilé **(22)** par un couplage de Stille dans des conditions classiques. Le composé (d_1) (F-TT-F-T) **(25)** est ainsi obtenu sous la forme d'aiguilles jaune avec un rendement global d'environ 34% pour les 7 étapes. Finalement, la stannylation de la molécule (F-TT-F-T) **(25)** est réalisée en présence de *n*-BuLi 2.5 M et de $SnMe_3Cl$ pour donner le dérivé mono-stannylé correspondant **(26)** sous la forme d'un solide collant doré.

3.2.3 Bloc thiénofluorène (d_2) (F-TT-F-TT-F-T)

Le bloc thiénofluorène (d_2) correspond quant à lui à une molécule possédant deux répétitions du motif de base, c'est-à-dire deux unités fluorène-bithiophène (F-TT) (Figure 2.14).

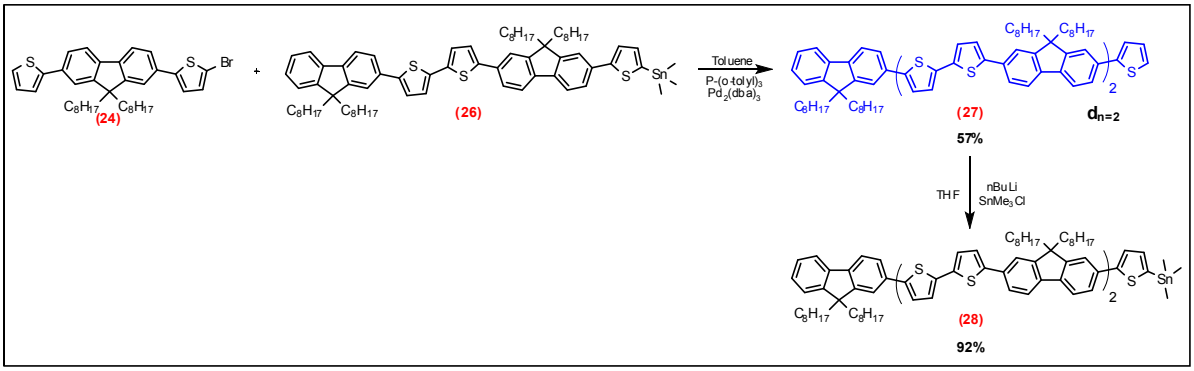


Figure 2.14 : Synthèse du bloc thiénofluorène (d_2).

Il est obtenu par un couplage de Stille entre le dérivé thiophène-fluorène-thiophène mono-bromé **(24)** et le composé (d_1) mono-stannylé (F-TT-F-T-Sn) **(26)**. La purification de cette molécule est extrêmement complexe car de nombreux produits secondaires dus à des réactions parasites telles que du mono-couplage (obtention des molécules T-F-TT-F-T et F-TT-F-TT-F-TT-F), de la débromation (T-F-T) ou de la déstannylation (F-TT-F-T) ont été mis en évidence lors de la purification. La polarité très proche de tous ces composés, de même que leur capacité à stagner sur une colonne chromatographique rend l'obtention du bloc (d_2) longue et compliquée (Figure 2.15).

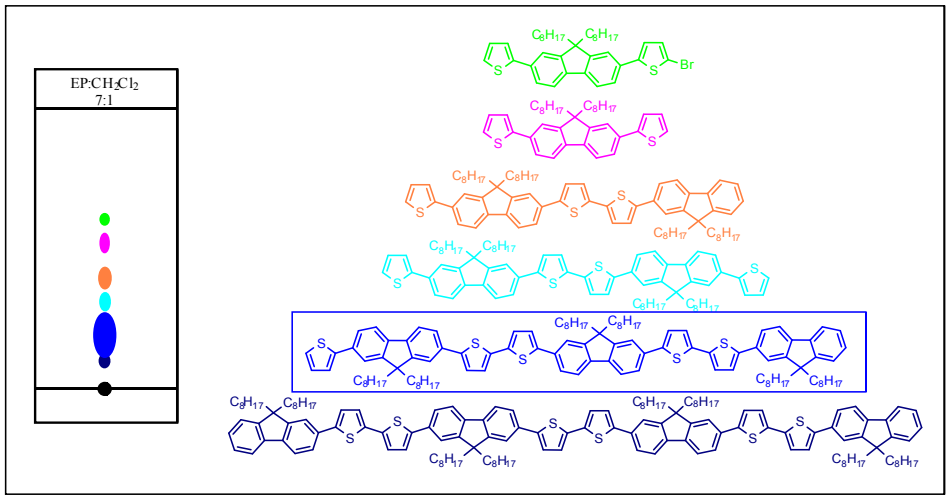


Figure 2.15 : Exemple de TLC de la synthèse du bloc thiénofluorène (d_2), mise en évidence des produits secondaires.

Cependant, nous avons toutefois pu isoler le composé (d_2) sous la forme d'aiguilles jaunes avec un rendement de 57% pour le couplage final et d'environ 20% pour les 9 étapes. Ce motif (F-TT-F-TT-F-T) **(27)** est ensuite stannylé en présence de *n*-BuLi et de $SnMe_3Cl$ dans le THF. La maîtrise de cette étape a été très longue. En effet, les nombreuses tentatives de stannylation basées sur les conditions standards connues pour ce type de réactions se sont soldées par des échecs. Elle a finalement été rendue possible en remontant brusquement la température du milieu réactionnel (de -40°C à 40°C) juste après addition du *n*-BuLi. Ces conditions brutales aident à l'activation de la position 5 du thiophène terminal, ce qui conduit après addition rapide de $SnMe_3Cl$, à la formation du composé mono-stannylé (F-TT-F-TT-F-T-Sn) **(28)** correspondant.

3.2.4 Bloc thiénofluorène (d_3) (F-TT-F-TT-F-TT-F-T)

La dernière longueur de bloc thiénofluorène visée (d_3) correspond à une molécule possédant trois répétitions du motif fluorène-bithiophène (F-TT) (Figure 2.16).

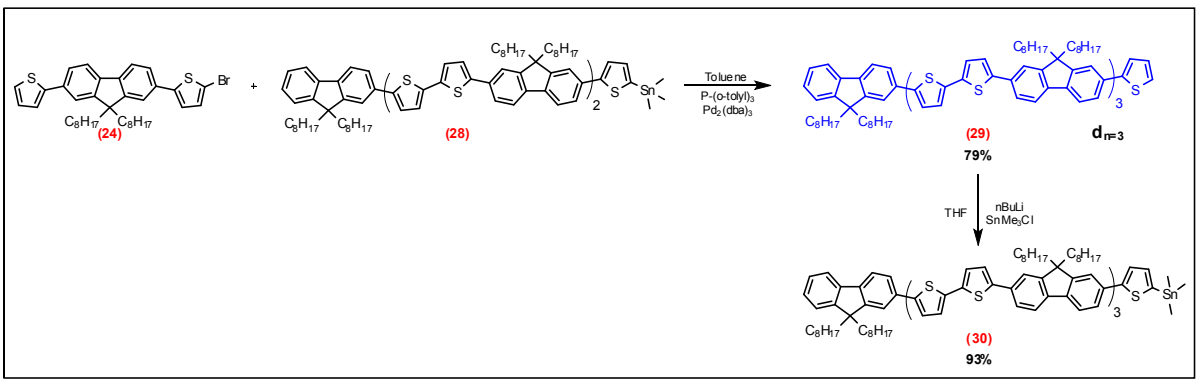


Figure 2.16 : Synthèse du bloc thiénofluorène (d_3).

Le motif thiénofluorène (d_3) (F-TT-F-TT-F-TT-F-T) **(29)** est synthétisé de manière similaire au composé (d_2) **(27)**, c'est-à-dire par une étape de couplage de Stille. Les matériaux de départ sont cette fois-ci la molécule thiophène-fluorène-thiophène mono-bromé **(24)** et le dérivé (d_2) mono-stannylé **(28)**. Ici encore, la grande difficulté de cette étape repose sur la purification du produit de couplage. Cette synthèse a été réalisée avec un rendement global d'environ 15% sur 11 étapes. Par la suite, le motif (F-TT-F-TT-F-TT-F-T) **(30)** est à son tour stannylé par action du *n*-BuLi à chaud (40°C) suivi d'une addition de $SnMe_3Cl$ à plus basse température.

3.3 Synthèse des groupements thiénofluorène-aminés (d_n-δ^-)

L'idée de synthétiser des blocs thiénofluorènes aminés à leur extrémité (d_n-δ^-) repose sur le prolongement du concept de gradient de densité électronique le long du bloc D. Cette dialkylamine terminale joue le rôle de motif électro-donneur (δ^-) en accentuant, par effet "push pull", la force du gradient lorsque le groupement électro-déficient (δ^+) est présent, ou tout simplement en créant un gradient lorsque le groupe électro-neutre (δ) est utilisé. Pour cela, nous avons choisi de recourir à une amine secondaire possédant deux chaînes alkyles (décyles) rattachées à l'extrémité du bloc (d_n). La position 2 du fluorène n'étant pas sélectivement réactive une fois les blocs formés, il est indispensable d'incorporer cette amine au début du schéma réactionnel (Figure 2.17 et Figure 2.18).

3.3.1 Synthèse du bloc thiénofluorène (d_0-δ^-) (T-F-N_{C10})

La synthèse du bloc thiénofluorène-aminé le plus court (d_0-δ^-) **(33)** commence par la préparation du motif fluorène aminé (Figure 2.17).

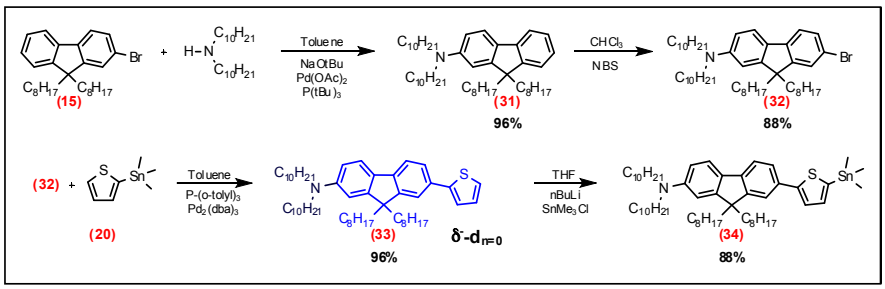


Figure 2.17 : Synthèse du bloc thiénofluorène (d_0-δ^-).

L'amine est introduite sur le fluorène par une réaction de Buchwald-Hartwig[167] entre le 2-bromo-9,9-dioctylfluorène **(15)** et le didécylamine commercial en présence de *tert*-butanolate de sodium, du catalyseur acétate de palladium et du ligand tri-*tert*-butylphosphine. Le produit de ce couplage est le N,N-didécyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine **(31)** synthétisé avec un rendement de

93%. Une bromation par NBS est ensuite réalisée, permettant la formation de la version mono-bromée du fluorène aminé **(32)**. Le 7-bromo-N,N-didecyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine **(32)** est par la suite couplé au 2-(triméthylstannyl)- thiophène **(20)** par un couplage de Stille, formant ainsi le composé (T-F- N_{C10}) **(33)** avec un rendement global de 55% sur les 4 étapes. Enfin, le composé **(34)** est stannylé en présence de *n*-BuLi et de $SnMe_3Cl$ pour former le dérivé thiophène-fluorène aminé mono-stannylé **(34)** avec un rendement de 88%.

3.3.2 Synthèse du bloc thiénofluorène-aminé (d_1-δ^-) (T-F-TT-F- N_{C10})

Le second bloc thiénofluorène-aminé visé est le bloc (d_1-δ^-) **(33)** (Figure 2.18).

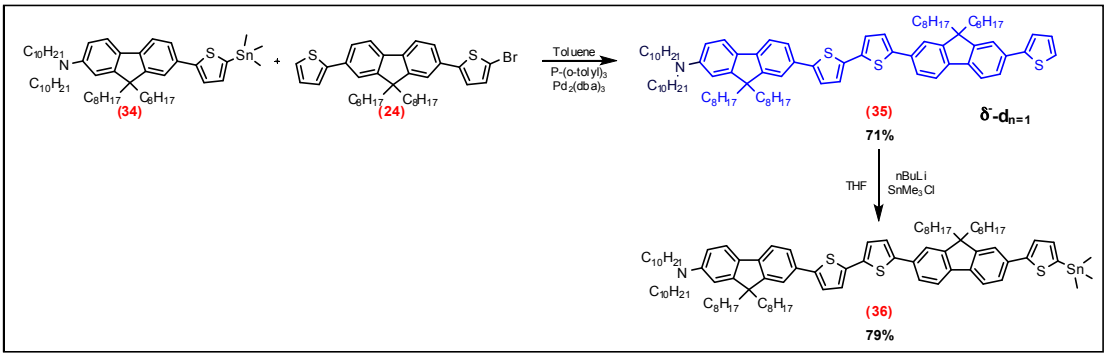


Figure 2.18 : Synthèse du bloc thiénofluorène (d_1-δ^-).

Il est obtenu par une réaction de couplage de Stille entre le dérivé thiophène-fluorène-thiophène mono-bromé **(24)** et le composé (d_0-δ^-) mono-stannylé **(34)**. A l'image de la synthèse des blocs (d_n) (sans groupement électro-donneur), la purification de cette molécule s'est avérée très compliquée. De nombreuses colonnes de chromatographie sont nécessaires pour obtenir le composé **(29)** avec un grand degré de pureté. Une fois synthétisé, ce motif est stannylé, en utilisant des conditions de remontée en température similaires à celles effectuées pour la stannylation des groupements (d_2) **(27)** et (d_3) **(29)**. La molécule (d_1-δ^-) **(36)** est ainsi synthétisée sous la forme d'un solide jaune avec un rendement global de 30% pour les 6 étapes. Ce composé est repris par la suite pour un couplage avec le dérivé thiophène-fluorène-thiophène mono-bromé **(24)**. Ce couplage a semble-t-il bien fonctionné à la vue des plaques de chromatographie sur couche mince (tache intense pouvant correspondre au produit attendu), cependant la purification (aussi bien sur colonne de chromatographie sur silice, alumine ou par exclusion stérique) s'est avérée impossible du fait d'un grand nombre de produits secondaires ayant une polarité quasi similaire ou une différence de volume hydrodynamique pas suffisamment marquée. Le développement de ce motif a donc été mis de côté au profit de la synthèse d'une triade A-D-A.

3.4 Synthèse du bloc thiénofluorène (d) pour la triade A-D-A

Pour la synthèse de la triade de type A-D-A, un groupement thiénofluorène légèrement différent a été synthétisé (Figure 2.19).

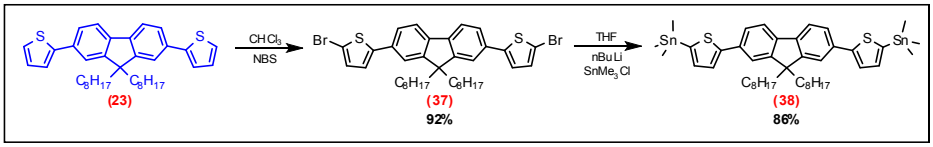


Figure 2.19 : Synthèse du bloc thiénofluorène (d) pour la triade A-D-A.

Tout d'abord, une réaction de di-bromation par NBS du 2,2'-(9,9-dioctylfluorène-2,7-diyl)dithiophène **(23)** a donné accès au dérivé thiophène-fluorène-thiophène di-bromé **(37)** correspondant. La présence des deux atomes de brome sur le composé **(37)** va permettre de rendre plus réactive les positions 5 des thiophènes terminaux et ainsi faciliter la distannylation **(38)** de la molécule. Cette étape de stannylation s'effectue dans des conditions standards par action de *n*-BuLi suivi d'un ajout de $SnMe_3Cl$. Ce groupement thiophène-fluorène-thiophène di-stannilé **(38)** constituera par la suite le cœur de la triade A-D-A.

4. Synthèse des groupements donneurs (D)

Cette partie décrit la synthèse des groupements donneurs D à partir des synthons présentés précédemment : les dérivés thiénofluorène (d_n et d_n-δ^-), électro-déficient (δ^+) et électro-neutre (δ). Ces groupements D vont varier en fonction des motifs chimiques qui les composent et de la "force" du gradient de densité électronique qui en découle. Deux types de blocs donneurs sont visés suivant que l'on soit dans l'optique de synthétiser une triade D-A-D et une diade A-D ou une triade A-D-A.

4.1 Blocs donneurs (D) pour les diades A-D et les triades D-A-D

Pour les triades de type D-A-D et les diades de type A-D, 4 familles de blocs donneurs D sont recensés :

- 1ère Famille **(D = δ-d_n)** : C'est la famille qui possède le gradient de densité électronique le plus faible. Les composés y sont constitués de groupements thiénofluorène (d_n) (avec une répétition du motif fluorène-bithiophène variant de 0 à 1) et d'un bloc électro-neutre (δ). Les groupements électro-déficient (δ^+) et électro-donneur (δ^-) sont absents de ces molécules.

- 2nde Famille **(D = δ^+-d_n)** : La seconde famille de blocs donneurs correspond aux molécules de base de ce projet de thèse. Le gradient de densité y est modéré du fait de la présence du seul groupement électro-déficient (δ^+) accolé au groupement thiénofluorène (d_n). Pour ces composés, la longueur de (d_n) va varier de 0 à 3 répétitions du motif fluorène-bithiophène.

- 3ème Famille **(D = δ-d_n- δ^-)** : La troisième famille possède un gradient de densité électronique modéré comme pour la famille précédente. Pour ces molécules, le groupement thiénofluorène (d_n) (variant de 0 à 1) est borné aux deux extrémités par un groupement électro-neutre (δ) et un groupement électro-donneur (δ^-).

- 4ème Famille **(D = δ^+-d_n- δ^-)** : Enfin, la dernière famille est celle dont le gradient de densité électronique est le plus fort. Le bloc thiénofluorène (d_n) (variant de 0 à 1) présente à ses deux extrémités un groupement électro-déficient (δ^+) et un groupement électro-donneur (δ^-), conférant un vrai caractère "push-pull" au bloc D.

La synthèse de toutes ces différentes molécules s'effectue de manière similaire selon le schéma réactionnel général (Figure 2.20).

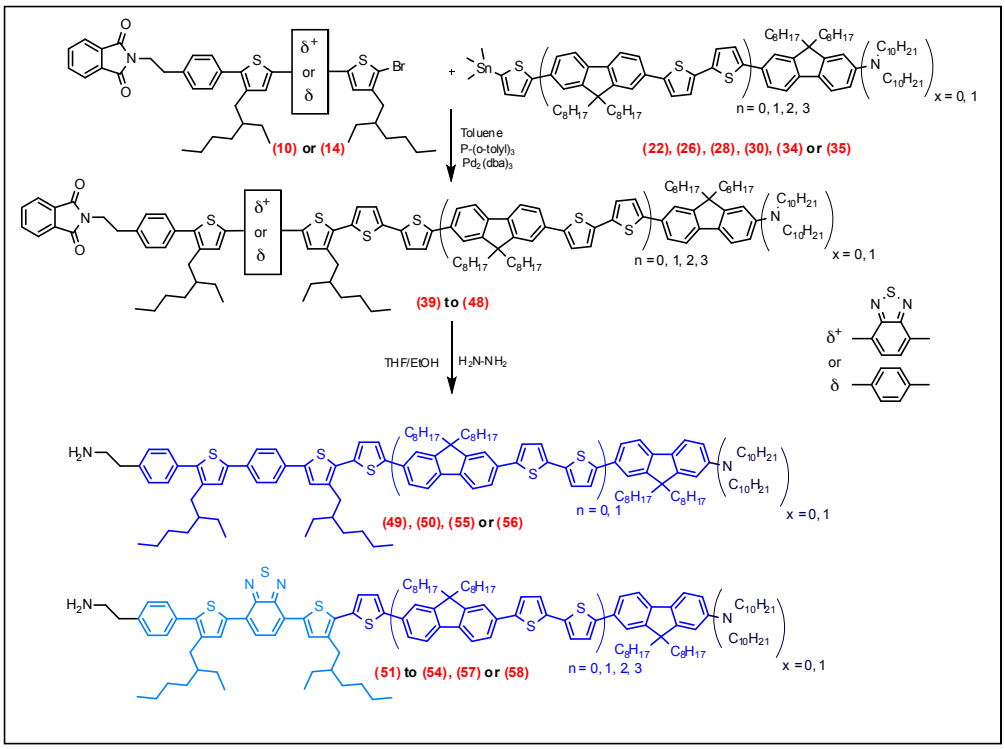


Figure 2.20 : Schéma général de synthèse des blocs donneurs D.

La synthèse du bloc donneur D possédant une amine primaire terminale s'effectue en deux étapes. Tout d'abord a lieu un couplage de Stille entre un groupement électro-déficient (δ^+) **(10)** ou électro-neutre (δ) **(14)** et un bloc thiénofluorène (d_n ou d_n- δ^-). Cette synthèse est conduite dans des conditions standards pour ce type de couplage, c'est-à-dire en présence d'un catalyseur de palladium (0) (Pd_2dba_3) et d'un ligand ($P(o\text{-}tolyl)_3$) dans du toluène à reflux. Les molécules synthétisées ainsi que les rendements obtenus sont renseignés dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.1). Les composés **(38)** à **(48)** sont répertoriés selon leur famille et la longueur du bloc thiénofluorène (n).

	n=0	**n=1**	**n=2**	**n=3**
PhtN-d_n	**38** (88 %)	**39** (93 %)		
PhtN-δ^+-d_n	**40** (78 %)	**41** (90 %)	**43** (66 %)	**44** (50%)
PhtN-d_n-δ^-	**45** (84 %)	**46** (84 %)		
PhtN-δ^+-d_n-δ^-	**47** (77 %)	**48** (89 %)		

Tableau 2.1 : Tableau récapitulatif des différents blocs phtalimides (rendement entre parenthèses).

Lors de cette étape, 10 blocs donneurs ont été synthétisés. Les rendements de réaction sont très bons pour les plus courtes longueurs de bloc thiénofluorène (de 75 à 95 % pour n = 0 et n = 1), mais diminuent nettement pour les grandes longueurs (n = 2, 3). Par ailleurs, il est intéressant de souligner que les produits de couplage contenant du benzothiadiazole (δ^+) sont des solides de couleur violette alors qu'ils sont huileux et jaunes pour les molécules contenant le bloc électro-neutre (δ). Cette différence de couleur met d'ores et déjà en évidence une meilleure délocalisation des électrons dans les molécules contenant le groupement électro-déficient (δ^+). On peut noter en revanche que la présence du groupement électro-donneur (δ^-) ne modifie pas la couleur des composés.

Une fois que les différents groupements donneurs D (associant les différents motifs d_n, d_n-δ^-, δ et/ou δ^+) à terminaison phtalimide ont été synthétisés, l'étape suivante consiste à retirer le groupe phtalimide pour former l'amine primaire réactive. Une réaction classique de déprotection est réalisée sur l'ensemble des 10 blocs donneurs D (Figure 2.20). Elle est réalisée par action d'hydrazine monohydratée sur les composés **(38)** à **(48)** en milieu EtOH/THF (5/1) à 75°C pendant 3 heures. Une évaporation suivie d'un lavage par une solution aqueuse basique permet d'éliminer le phtalhydrazide (produit secondaire de la réaction) pour récupérer les amines correspondantes **(49)** à **(58)** (Tableau 2.2).

	n=0	n=1	n=2	n=3
H_2N-d_n	**49** (Quant)	**50** (Quant)		
H_2N-δ^+-d_n	**51** (93 %)	**52** (Quant)	**53** (Quant)	**54** (Quant)
H_2N-d_n-δ^-	**55** (96 %)	**56** (Quant)		
H_2N-δ^+-d_n-δ^-	**57** (Quant)	**58** (Quant)		

Tableau 2.2 : Tableau récapitulatif des différents blocs donneurs aminés (rendement entre parenthèses).

L'étude des spectres de RMN ^{1}H a permis de confirmer la déprotection totale des phtalimides en amines correspondantes. En effet, même s'il n'est pas toujours possible de constater la disparition totale des pics des protons caractéristiques du groupe phtalimide (deux doublets dédoublés à 7,5 et 7,7 ppm), la perte de deux protons au niveau de chacune des intégrales de ces doublets est bien marquée. Quasiment toutes les amines ont été obtenues de manière quantitative et dans des quantités de matière s'approchant du gramme. Elles ont ensuite été utilisées sans aucune autre purification dans l'étape suivante du fait de leur mauvaise polarité.

4.2 Bloc donneur (D) pour la triade de type A-D-A

Une cinquième famille de bloc donneur D apparaît pour la synthèse de la triade de type A-D-A. En effet, dans ce cas de figure le motif central thiophène-fluorène-thiophène est encadré par deux groupements électro-déficients (δ^+) **(D = δ^+-d_0- δ^+)** (Figure 2.21).

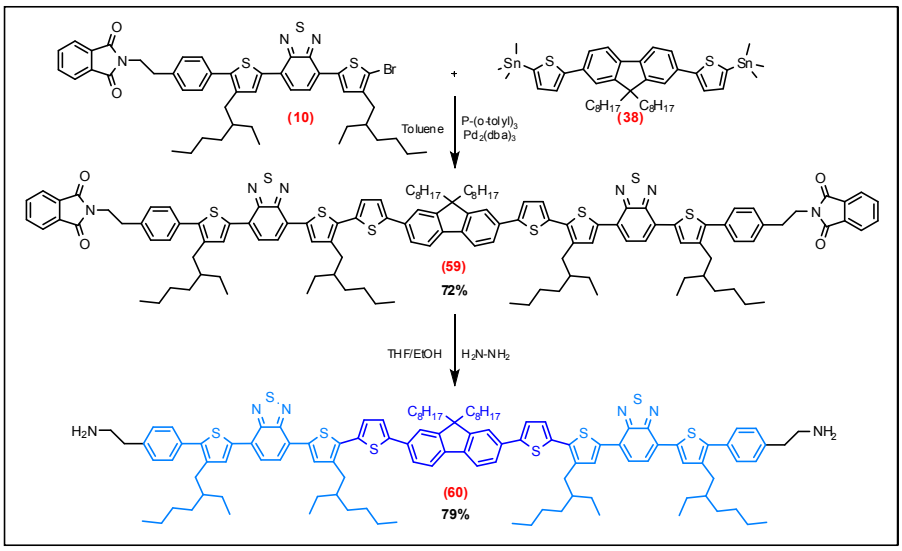


Figure 2.21 : Schéma général de synthèse du bloc donneur (δ^+-d_n- δ^+) pour la triade A-D-A.

Cette synthèse utilise les mêmes conditions réactionnelles que celles décrites précédemment. Le composé thiophène-fluorène-thiophène di-stannylé **(38)** est couplé par un couplage de Stille à 2 équivalents de PhtN-Teh-Bz-Teh-Br **(10)** pour former le composé PhtN-Teh-Bz-Teh-T-F-T-Teh-Bz-Teh-NPht **(59)** avec un rendement d'environ 70%. Par la suite, la déprotection des deux fonctions phtalimides par hydrazinolyze permet de libérer les amines correspondantes pour conduire à la diamine (rendement d'environ 80%) sous la forme d'une huile collante rouge.

5. Synthèse des matériaux finaux

La dernière étape de préparation de nos systèmes consiste en la réaction d'imidation entre le groupement perylène mono ou di-anhydride et les différents blocs donneurs. La réaction est conduite de la même manière pour tous les matériaux (D-A-D, A-D-A et A-D) (Figure 2.22).

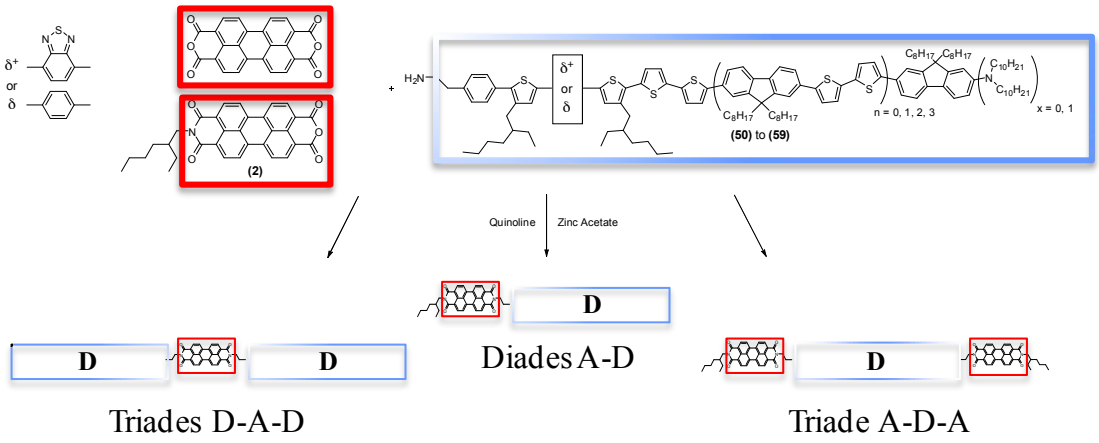


Figure 2.22 : Schéma général de synthèse des triades D-A-D et A-D-A, ainsi que des diades A-D.

L'imidation est effectuée dans la quinoline en présence d'acétate de zinc à 200°C pendant 48 heures. La difficulté de cette réaction réside principalement dans la purification des matériaux obtenus du fait de leur faible solubilité dans les solvants organiques classiques à température ambiante. Pour la plupart d'entre eux, plusieurs colonnes chromatographiques sur silice ont été nécessaires pour récupérer les composés finaux avec une bonne pureté.

Les systèmes ainsi synthétisés sont caractérisés chimiquement de différentes manières. Tout d'abord la RMN s'est avérée très utile pour confirmer la structure des intermédiaires réactionnels et estimer ainsi leur degré de pureté. En pratique, la RMN ^{1}H a systématiquement été utilisée pour analyser les composés même si le grand nombre de protons aussi bien au niveau des aromatiques que des aliphatiques rend impossible l'attribution de tous les pics. La RMN ^{13}C a quant à elle été utilisée dans les cas où la solubilité des matériaux était suffisante pour effectuer

la mesure. Cependant il est très compliqué de tirer des conclusions concernant la structure et la pureté de certaines composés en RMN ^{13}C du fait du nombre trop important d'atomes de carbone. De ce fait, nous préférons nous baser sur les analyses MALDI-TOF des molécules pour valider, en complément de la RMN ^{1}H, la structure chimique des molécules attendues et leur pureté.

Dans la suite de cette partie seront présentée les triades D-A-D, A-D-A et les diades A-D.

5.1 Triades de type D-A-D

La première série de matériaux finaux concerne les triades de type D-A-D. Elles contiennent un cœur PDI A substitué de part et d'autre par un groupement donneur D. Leur synthèse, schématisée ci-dessus (Figure 2.22) est réalisée en utilisant les conditions décrites précédemment. Au total, 6 triades différentes ont été synthétisées en 14 à 19 étapes. Elles sont récapitulées dans le tableau suivant (Tableau 2.3).

	n = 0	**n = 1**
d_n-A-d_n	**61** (71 %)	**62** (65 %)
d_n-δ^+-A-δ^+-d_n	**63** (79 %)	**64** (65 %)
δ^--d_n-δ^+-A-δ^+-d_n-δ^-	**65** (67 %)	**66** (40 %)

Tableau 2.3 : Tableau récapitulatif des triades D-A-D synthétisées (rendement entre parenthèses).

Les rendements de cette dernière étape, se situent entre 40% (pour la triade possédant le groupement donneur le plus long (δ^+-d_n-δ^-)) et 80%. Les composés sont caractérisés chimiquement par ^{1}H RMN, ^{13}C RMN et MALDI-TOF. Ces analyses ont confirmé l'obtention des matériaux visés avec un très bon degré de pureté (Tableau 2.3).

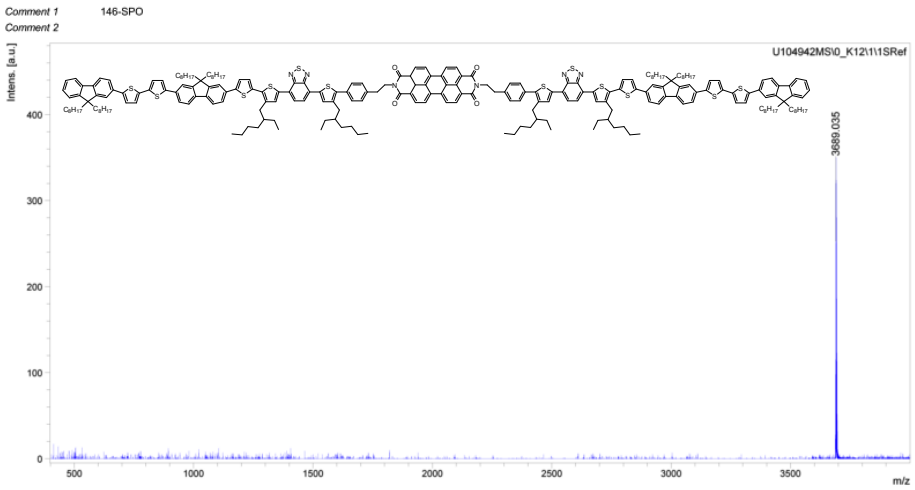


Figure 2.23 : Exemple du spectre MALDI-TOF de la triade D_1- δ^+-A-δ^+-D_1.

Pour toutes les triades sans groupement électro-donneur (δ^-), la présence d'une molécule unique est validée par les spectres de masse. En effet, la valeur m/z des pics correspond bien aux masses théoriques attendues pour les composés **(61)** à **(64)**. Par ailleurs, il est intéressant de noter l'apparition de plusieurs pics à plus faibles valeurs de masse pour les composés **(65)** et **(66)**. Ils sont attribués à la fragmentation de la molécule au niveau des chaînes alkyles décyles de l'amine terminale durant l'analyse. Pour finir avec les triades D-A-D, les structures chimiques des 3 familles synthétisées sont classées ci-dessous en fonction de la force du gradient de densité électronique (Figure 2.24).

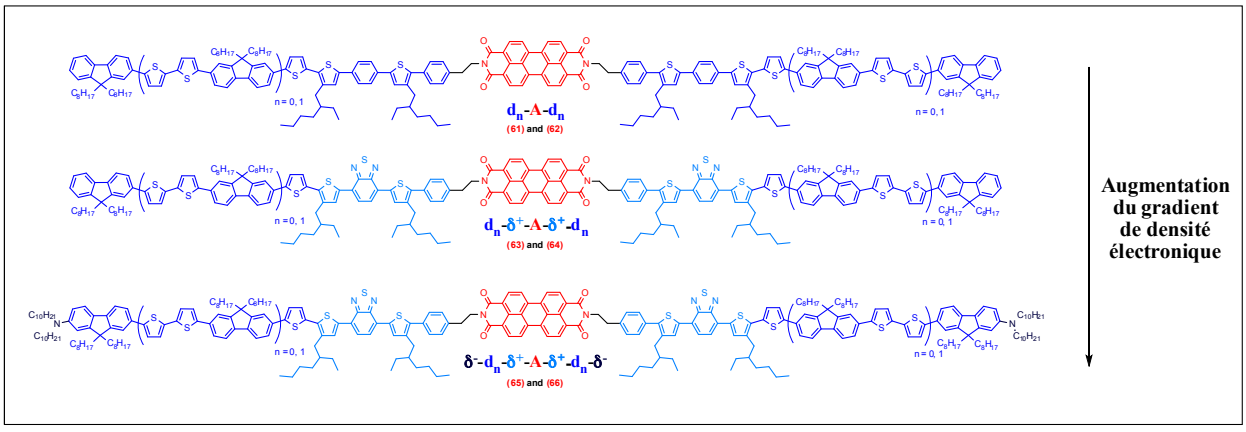


Figure 2.24 : Schéma général des triades D-A-D synthétisées.

5.2 Diades de type A-D

La seconde série de matériaux obtenus dans ce projet sont les diades de type A-D. Elles contiennent un groupement donneur D à une extrémité et un perylènediimide dissymétrique **(2)** à

l'autre extrémité. La dernière étape de synthèse (imidation) est schématisée dans la partie précédente (Figure 2.22). Au total, 10 diades différentes ont été synthétisés au sein de 4 familles différentes. Elles sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2.4).

	n = 0	**n = 1**	**n = 2**	**n = 3**
A-d_n	**67** (81 %)	**68** (80 %)		
A-δ^+-d_n	**69** (80 %)	**70** (80 %)	**71** (92 %)	**72** (70 %)
A-d_n-δ^-	**73** (92 %)	**74** (81 %)		
A-δ^+-d_n-δ^-	**75** (78 %)	**76** (78 %)		

Tableau 2.4 : Tableau récapitulatif des diades A-D synthétisées (rendement entre parenthèses).

Toutes les molécules sont synthétisées en 16 à 25 étapes chacune. Le rendement de la dernière étape se situe entre 70 et 90% quelque soit le groupement donneur (D) utilisé. Comme pour les triades, tous les composés sont caractérisés chimiquement par ^{1}H RMN, ^{13}C RMN et MALDI-TOF afin de s'assurer de leur pureté (Figure 2.25).

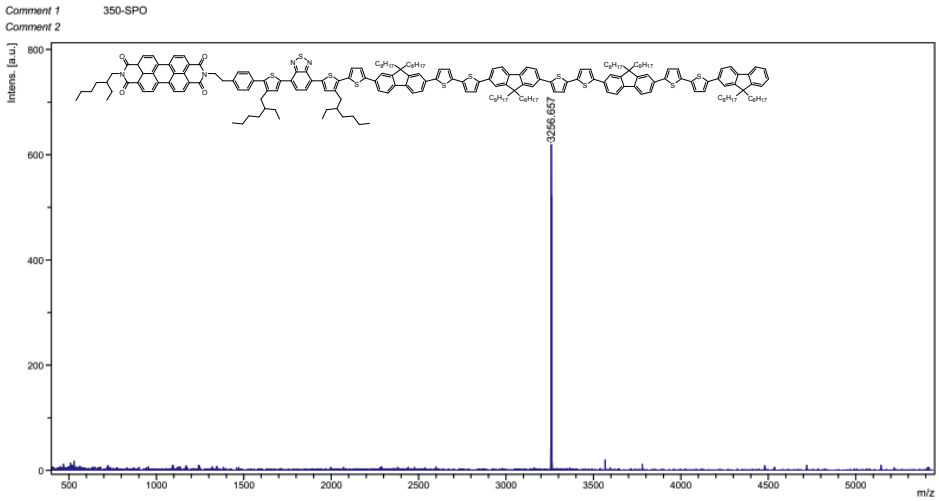


Figure 2.25 : Exemple du spectre MALDI-TOF de la diade A-δ^+-D_3.

Une fois encore, les analyses de spectrométrie de masse ont validé la présence de molécules uniques, hormis pour les diades comportant le groupement électro-donneur (δ^-) qui possèdent elles aussi des pics à plus faibles valeurs de masse résultant de la dégradation des chaînes décyles terminales lors de l'analyse (voir annexe). La structure chimique des 4 familles de diades A-D synthétisées est présentée ci-dessous (Figure 2.26).

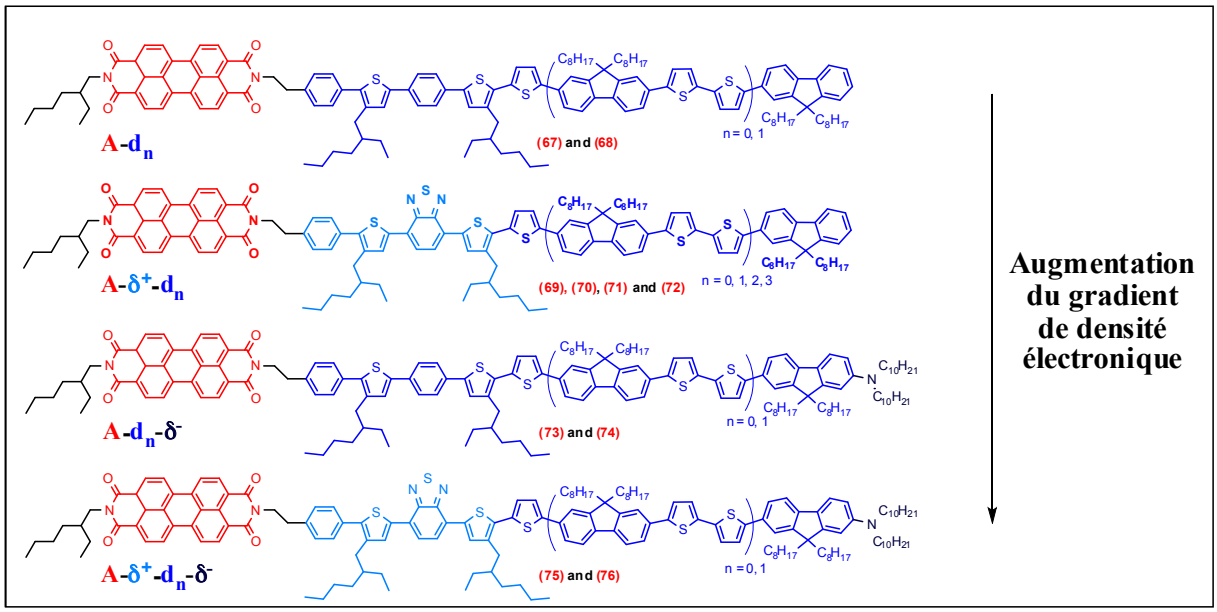


Figure 2.26 : Schéma général des diades A-D synthétisées.

5.3 Triade de type A-D-A

La dernière molécule synthétisée est la triade A-D-A. Le groupement donneur (δ^+-d_n- δ^+) est localisé entre deux dérivés dissymétriques du pérylènediimide **(2)** (Figure 2.27).

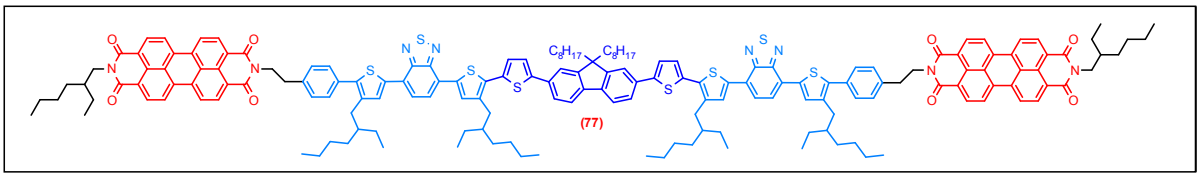


Figure 2.27 : Triade A-D-A synthétisée.

Le schéma général de synthèse de cette dernière molécule est présenté au début de cette partie (Figure 2.22). L'obtention de ce composé **(77)** avec un bon degré de pureté a nécessité de nombreuses purifications notamment par chromatographie sur colonne de silice et par précipitation. Cependant sa très mauvaise solubilité dans tous les solvants organiques n'a permis d'isoler qu'une très faible quantité de produit (50 mg) et a rendu sa caractérisation particulièrement difficile. L'analyse par RMN ^{1}H a pu être effectuée, cependant l'abondance de pics n'a pas permis de conclure sur le degré de pureté du composé obtenu. La RMN ^{13}C n'a pas pu être réalisée du fait de la trop faible solubilité de la triade. L'analyse par spectrométrie de masse (MALDI-TOF) a toutefois permis de mettre en évidence l'obtention du composé **(77)** visé, avec a priori un bon niveau de pureté (Figure 2.28).

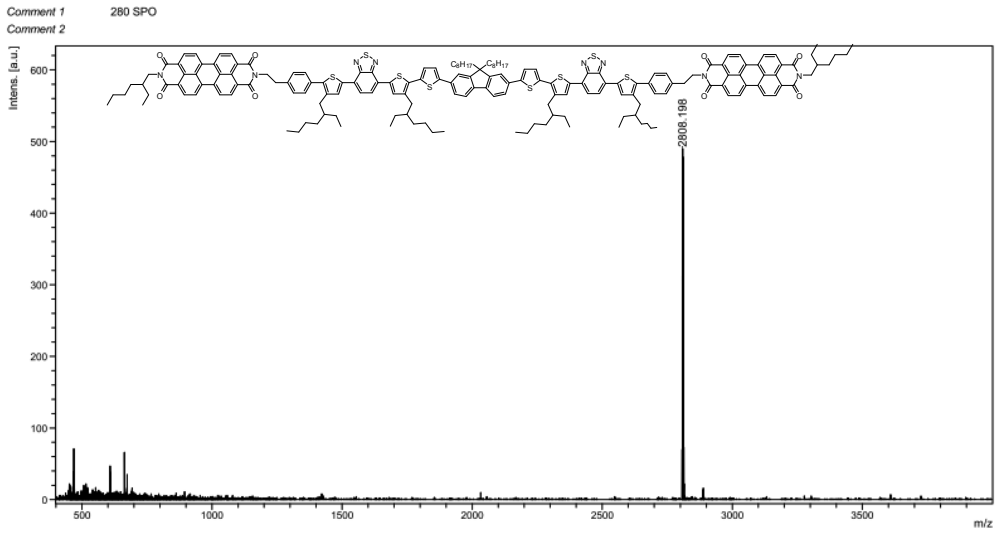


Figure 2.28 : Exemple du spectre MALDI-TOF de la triade A-D-A.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté la stratégie de synthèse utilisée pour obtenir nos différents co-oligomères à blocs D/A. Au total, 17 diades (A-D) ou triades (D-A-D et A-D-A) ont ainsi été synthétisées en 14 à 25 étapes chacune et avec de bons rendements globaux, permettant la préparation de 300 à 1500 mg de chaque co-oligomères. L'ensemble des systèmes est constitué d'un pérylènediimide symétrique ou dissymétrique comme bloc accepteur A et d'un bloc donneur D à base de thiénofluorène variable. Le groupement D inclut par ailleurs des motifs électro-neutre (δ), électro-déficient (δ^+) et électro-donneur (δ^-) (représentés respectivement par des dérivés thiophène-phényl-thiophène, thiophène-benzothiadiazole-thiophène et didécylamine), judicieusement placés aux deux extrémités du bloc dans le but de moduler la force du gradient de densité électronique du groupement D. Tous les matériaux ont été caractérisés par RMN ^{1}H, RMN ^{13}C et MALDI-TOF. Ils ont été obtenus avec un très bon degré de pureté malgré la grande complexité de purification de certains composés.

Nous sommes désormais en possession de 17 co-oligomères dont nous allons maintenant étudier les propriétés, en particulier spectroscopiques et structurales, avant d'aborder les propriétés de transport de charge et de conversion photovoltaïque. La comparaison de tous les résultats devrait nous permettre d'établir des relations structure/propriétés nécessaires pour appréhender ces nouveaux systèmes. Au final, il s'agira notamment de i) vérifier l'aptitude des oligomères à s'organiser pour former des réseaux nanostructurés D/A, ii) de préciser le rôle du gradient de densité électronique sur la dynamique des états excités et les temps de réponse associés, et enfin

iii) de vérifier si les systèmes s'avèrent être de bons candidats pour rentrer dans la composition de cellules solaires mono-composants. L'étude des propriétés des matériaux est présentée dans le prochain chapitre.

Références bibliographiques

[143] Popovic, Z.D.; Loutfy, R.O.; Hor, A.M. *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 134-139.
[144] Malenfant, P.R.; Dimitrakopoulos, C.D.; Gelorme, J.D.; Kosbar, L.L.; Graham, T.O.; Curionni, A.; Andreoni, W. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2517-2521.
[145] Marcon, V.; Breiby, D.W.; Pisula, W.; Dahl, J.; Kirkpatrick, J.; Patwardhan, S.; Grozema, F.; Andrienko, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11426-11432.
[146] An, Z.; Yu, J.; Jones, S.C.; Barlow, S.; Yoo, S.; Domercq, B.; Prins, P.; Siebbeles, L.D.A.; Kippelen, B.; Marder, S. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 2580-2583.
[147] Struijk, C. W.; Sieval, A.B.; Dakhorst, J.E.J.; Van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R.B.M.; Donker, H., Schaafsma, T.J.; Picken, S.J.; Van de Craats, A.M.; Warman, J.M.; Zuilhof, H.; Sudhölter; E.J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11057-11066.
[148] Neuteboom, E.E.; Meskers, S.C.J.; Van Hal, P.A.; Van Duren, J.K.J.; Meijer, E.W.; Janssen, R.A.J.; Dupin, H.; Pourtois, G.; Cornil, J.; Lazzaroni, R.; Brédas, J.L.; Beljonne, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8625-8638.
[149] Sharma, G.D.; Roy, M.S.; Mikroyannidis, J.A.; Justin Thomas, K.R. *Org. Elec.* **2012**, 3118-3129.
[150] Mc Cullouch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W.; Chabinyc, M.L.; Kline, R.J.; McGehee, M.D; Toney, M.F. *Nature Materials*, **2006**, 5, 328-333.
[151] Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A.M.Z; Vignau, L. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11328-1134.
[152] Arias, A.C.; MacKenzie, J.D.; Stevenson, R.H.; Halls, J.J.; Inbasekaran, M.; Woo, E.P.; Richards, D.; Friend, R.H. *Macromolecules* **2001**, 34, 6005-6013.
[153] Zhang, F.; Jespersen, K.G.; Björström, C.; Svensson, M.; Andersson, M.R.; Sundström, V.; Magnusson, K.; Moons, E.; Yartsev, A.; Inganäs, O. *Adv. Func. Mater.* **2006**, 16, 667-674.
[154] Zhou, Q.; Hou, Q.; Zheng, L.; Deng, X.; Yu, G.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 1653-1655.
[155] McNeil, C.R.; Halls, J.J.M.; Wilson, R.; Whiting, G.L.; Berkebile, S.; Ramsey, M.G.; Friend, R.H.; Greenham, N.C. *Adv. Funct. Mat.* **2008**, 18, 2309-2321.
[156] Hou, Q.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; Yang, W.; Yang, R.; Cao, Y. *Macromolecules* **2004**, 37, 6299-6305.
[157] Shi, C.; Yao, Y.; Yang, Y.; Pei, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 114, 8980-8986.
[158] Schwartz, P.O.; Zaborova, E.; Bechara, R.; Heiser, T.; Mery, S.; Leclerc, N. *New J. Chem.*, **2013,** 37, 2317-2323.
[159] Kelber, J.; Bock, H.; Thiebaut, O.; Grelet, E.; Langhals, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 707-712.
[160] Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94 (12), 4375-4376.
[161] Pilgram, K.; Zuan, M.; Skile, R. *Heterocyclic Chem.* **1970**, 7, 629-633.
[162] Stille, J.K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508-524.
[163] Mitsunobu, O. *Synthesis*, **1981**, 1, 1-28.
[164] Zhang, X.; Qu, Y.; Bu, L.; Tian, H.; Zhang, J.; Wang, L.; Geng, Y.; Wang, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6238-6248.
[165] Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barrière, F.; Vignau, L. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14031-14046.
[166] Bilge, A.; Zen, A.; Forster, M.; Li, H.; Galbrecht, F.; Nehls, B.S.; Farrell, T.; Neher, D.; Scherf, U. *J. Mater.Chem.* **2006**, 16, 3177-3182.
[167] Guram, A.S.; Rennels, R. A.; Buchwald S.L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1348-1350.

CHAPITRE 3 : Caractérisations-Relations structures/propriétés

Introduction **103**

1. Etude de l'influence de l'architecture **105**

1.1 Absorption et propriétés d'oxydoréduction **106**

1.2 Propriétés de structure **113**

1.3 Conclusion **121**

2. Etude de l'influence du gradient de densité électronique **122**

2.1 Absorption et propriétés d'oxydoréduction **124**

2.2 Propriétés de structure **132**

2.3 Photophysique **136**

2.4 Propriétés photovoltaïques **141**

2.5 Conclusion **143**

3. Etude de l'influence de la longueur du bloc donneur **145**

3.1 Absorption et propriétés d'oxydoréduction **146**

3.2 Propriétés de structure **152**

3.3 Photophysique **155**

3.4 Propriétés optoélectroniques **156**

3.4.1 Transport de charges **156**

3.4.2 Propriétés photovoltaïques **158**

3.5 Conclusion **160**

Conclusion **161**

Références Bibliographiques **165**

Introduction

Ce troisième chapitre est entièrement consacré à la caractérisation des propriétés optiques, électrochimiques et structurales, ainsi qu'à l'étude des états excités, des propriétés de transport de charges et enfin à la caractérisation photovoltaïque de nos matériaux. Ces caractérisations ont pour objectif l'établissement de relations structure-propriétés permettant de comprendre et maitriser le design de ce type de matériaux pour l'application photovoltaïque.

Il est important de rappeler ici le contexte de cette étude. En effet, ma thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR (PICASSO) dans lequel interviennent de nombreux groupes de recherche strasbourgeois d'origines diverses et de compétences complémentaires. J'ai personnellement effectué, ou du moins contribué, à une bonne partie de ces études. En effet, j'ai été amené à participer à l'analyse et à la synthèse des résultats. Mon degré d'implication dans les différentes études est spécifié tout au long de ce chapitre.

Tout d'abord, les propriétés optiques de nos composés, mesurées par spectroscopie UV-visible et fluorescence, ont été réalisées à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Les propriétés électrochimiques ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique. Ces mesures de potentiel d'oxydoréduction ont été réalisées à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, ECPM, Strasbourg) en collaboration avec N. Leclerc et E. Zaborova. L'ensemble des mesures d'absorption et d'électrochimie a permis de calculer la position des niveaux énergétiques HOMO/LUMO et ainsi de préciser le diagramme d'énergie de nos diades et triades.

Les études de structure ont été réalisées en parallèle à l'Institut Charles Sadron (ICS, Strasbourg), en collaboration avec L. Biniek et M. Brinkmann et dans le Département des Matériaux Organiques (DMO) de l'IPCMS en collaboration avec B. Heinrich et D. Burger. Au sein de notre institut, des analyses thermogravimétriques (ATG), de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ainsi que des mesures de diffraction de rayons X sur poudre (DRX) et sur film orientés ont été réalisées. L'orientation des films ainsi que leurs analyses par microscopie électronique à transmission (MET) et par diffraction électronique ont été réalisées par les collègues de l'ICS.

Les phénomènes de photophysique ultra-rapides ont été étudiés par une technique de spectroscopie résolue en temps, dans le but de mesurer les temps de formation caractéristiques des états excités et chargés. Ces mesures ont été réalisées au sein du Département de

Nanophotonique et d'Optique ultra-rapide de notre institut (DON, IPCMS, Strasbourg) par T. Roland, J. Léonard et S. Haacke.

Enfin, l'analyse des propriétés de transport de charges et la caractérisation des propriétés photovoltaïques se sont déroulées au sein du laboratoire iCube (Strasbourg) en collaboration avec R. Bechara (O-FET), T. Regrettier, P. Lévêque (OPV) et T. Heiser.

Comme discuté précédemment dans le chapitre 2, nous avons fait varier les structures chimiques de nos matériaux de façon à pouvoir mettre en évidence différentes relations structures-propriétés. Ainsi, l'influence des différents paramètres moléculaires sur les propriétés optiques, photophysiques, structurales et optoélectroniques est décrite dans la suite de cette thèse. Etant donné le grand nombre de molécules synthétisées, toutes n'ont pas encore pu faire l'objet d'une étude approfondie. De ce fait, ce chapitre s'articule autour de trois études basées sur les variations suivantes :

- l'architecture des matériaux (molécules de type A-D-A, D-A-D ou A-D),
- la force du gradient de densité électronique pour les composés présentant une longueur de bloc thiénofluorène (d_n) unique (n = 1) correspondant à une répétition du motif fluorène-bithiophène,
- la longueur du bloc donneur dans le cas des composés de type A-δ^+-d_n (d_n avec n = 0, 1, 2 et 3 répétitions du motif fluorène-bithiophène).

La synthèse de ces trois études devrait permettre de répondre aux trois principaux objectifs de cette thèse, à savoir :

- préciser le rôle des paramètres moléculaires qui régissent l'organisation des co-oligomères à blocs en lamelles alternées D/A,
- répondre si le concept de gradient de densité électronique permet d'augmenter significativement le temps de vie des espèces chargées,
- préciser si nos matériaux s'avèrent être de bons candidats pour la préparation de dispositifs photovoltaïques organiques mono-composants.

Pour commencer ce chapitre, nous allons aborder la première grande étude, c'est à dire l'influence de l'architecture moléculaire sur l'organisation des matériaux et notamment sur leur capacité à former des lamelles alternées D/A.

1. Etude de l'influence de l'architecture

Dans ce premier paragraphe, nous allons discuter de l'influence de l'architecture moléculaire sur les propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux. Du point de vue de la synthèse chimique, nous disposons de 17 co-oligomères à blocs synthétisés en 14 à 25 étapes chacun. Ils se présentent sous la forme de trois structures différentes : diades A-D, triades D-A-D ou triade A-D-A. Pour pouvoir bien comparer l'influence de l'architecture sur l'organisation, nous allons nous focaliser sur l'étude d'une molécule de chaque type de structure possédant une longueur de bloc donneur quasiment identique (D_0). Ces composés présentent le même type de groupement donneur et accepteur. Le bloc A est un pérylène diimide (PDI) mono- ou di-substitué selon qu'il se situe à l'extrémité ou au cœur de la molécule. Le bloc D est constitué d'un groupement thiénofluorène (une unité fluorène avec un ou deux motifs thiophènes) associé à un ou deux groupements électro-déficients (Teh-Bz-Teh) (δ^+). Les trois co-oligomères étudiés dans ce paragraphe (Figure 3.1) sont donc :

- une diade A-D : **A-δ^+-d_0** (ou **A-D_0**) qui comporte un PDI mono-alkylé, un groupement électro-déficient (δ^+) à base de benzothiadiazole entouré par deux motifs thiophène(eh) et un bloc thiophène-fluorène,
- la triade A-D-A : **A-δ^+-d_0-δ^+-A** (ou **A-D_0-A**) qui présente un coeur thiénofluorène central (T-F-T) entouré par deux groupements électro-déficients (δ^+) et deux PDIs mono-alkylés,
- une triade D-A-D : **d_0-δ^+-A-δ^+-d_0** (ou **D_0-A-D_0**) qui contient un cœur PDI central entouré de part et d'autre par deux unités Teh-Bz-Teh-TF.

La structure des matériaux étudiés est rappelée ci-dessous (Figure 3.1). Par soucis de clarté, le code couleur utilisé ici est conservé tout au long du paragraphe. Ainsi les données relatives à **A-D_0** seront en noir, celles de **A-D_0-A** en rouge et enfin celles de **D_0-A-D_0** en violet.

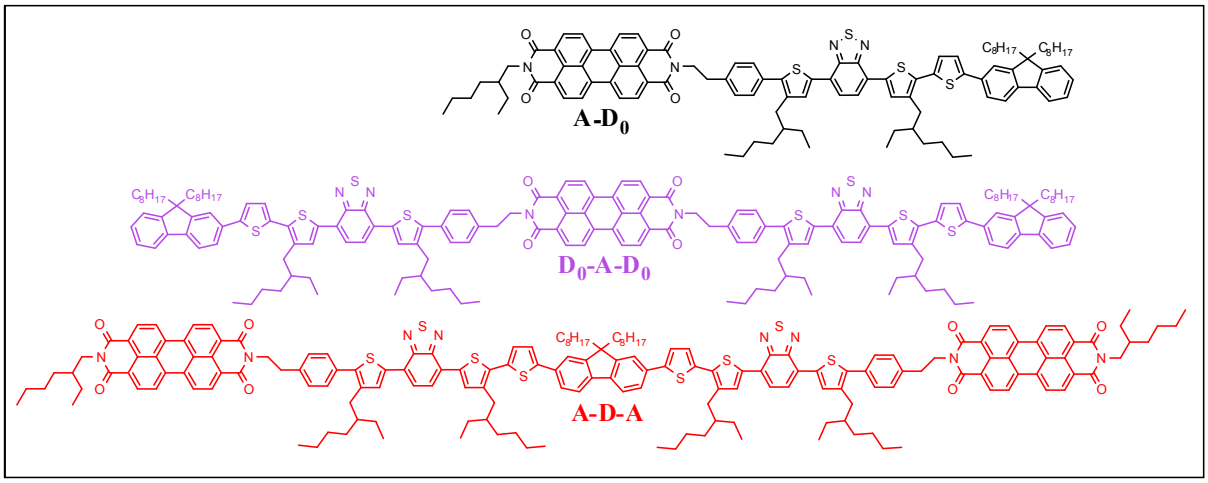


Figure 3.1 : Structures chimiques des co-oligomères utilisés pour l'étude de l'architecture.

Les propriétés thermiques et structurales, de même que les caractéristiques optiques et électrochimiques vont maintenant être discutées.

1.1 Absorption et propriétés d'oxydoréduction

Des études d'absorption UV-visible ont tout d'abord été réalisées sur les trois matériaux. Les spectres des composés en solution dans le $CHCl_3$ à une concentration de 10^{-5} M sont présentés ci-dessous (Figure 3.2).

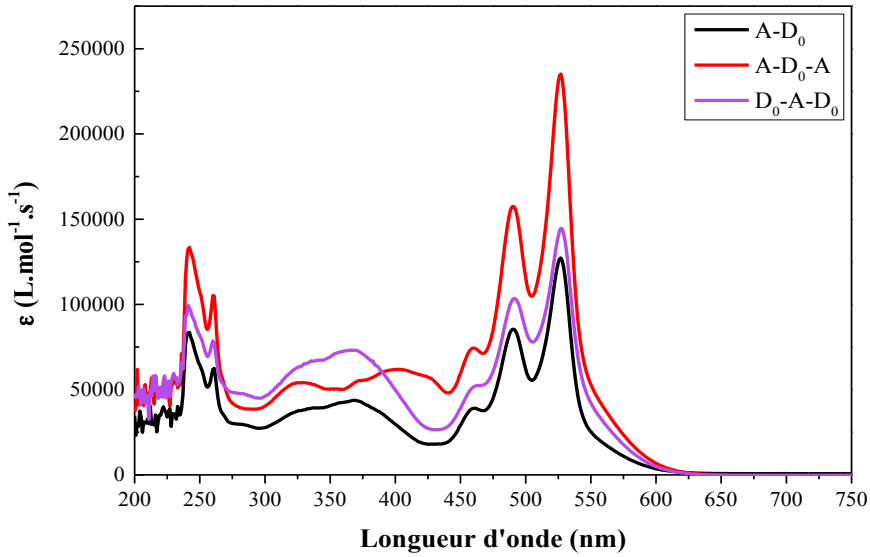


Figure 3.2 : Spectres UV-Visible **A-D$_0$**, **D$_0$-A-D$_0$** et **A-D$_0$-A** en solution dans le $CHCl_3$.

Quelque soit le type d'architecture étudiée (A-D, A-D-A ou D-A-D), nous constatons de grandes similitudes dans les spectres. Nous notons également une absorption sur des gammes de longueur d'ondes couvrant une grande partie du domaine du visible.

Tout d'abord, le spectre de référence du perylène diimide A est logiquement présent pour tous les composés avec ses trois bandes vibrationnelles spécifiques situées à 460, 488 et 526 nm. Le PDI est également responsable des bandes UV-visibles autour de 250 nm. Le bloc donneur (D_0 ou d_0-δ^+) affiche quant à lui deux bandes d'absorbance. La première est assimilée à une transition de type π-π* et est comprise entre 300 et 400 nm. La seconde bande, de type ICT (transfert de charges internes), se cache sous la bande d'absorption du perylène diimide (PDI), c'est-à-dire entre 440 et 600 nm. Le détail de la composition de ces deux bandes sera décrit ultérieurement (Paragraphe 2.1).

Le spectre relatif au composé **A-D$_0$** présente un coefficient d'extinction molaire (au pic le plus grand) de 127000 L.mol^{-1}.cm^{-1}. La molécule **D$_0$-A-D$_0$** affiche la même signature spectrale mais avec un coefficient d'extinction molaire supérieur (ε = 142000 L.mol^{-1}.cm^{-1}). Cette différence s'explique par l'additivité des bandes du PDI et de la bande ICT des deux blocs donneurs, ce qui augmente sensiblement son absorption générale. Enfin, le spectre d'**A-D$_0$-A** est également très proche, avec toutefois quelques légères différences. Tout d'abord un léger décalage bathochrome de la transition de type π-π* est perceptible. Cela est dû à la longueur de conjugaison un peu plus importante de l'unité donneuse d'électrons centrale (cinq groupements aromatiques successifs apportent une plus grande délocalisation que les trois unités aromatiques de la diade **A-D$_0$** et de la triade **D$_0$-A-D$_0$**). En outre, le coefficient d'absorption molaire mesuré autour des grandes longueurs d'ondes (450 < λ < 600) a quasiment doublé par rapport à la diade **A-D$_0$** (ε = 250000 L.mol^{-1}.cm^{-1}) du fait de la présence de deux blocs accepteurs sur la molécule, combinée à la présence des bandes ICT des deux groupements électro-déficients.

Par rapport aux spectres enregistrés en solution, les spectres des films (préparés à la tournette, avec ou sans recuit) présentent un habituel décalage bathochrome de l'absorption ainsi qu'un élargissement des bandes (Figure 3.3). Ce phénomène est lié aux interactions π (ou π stacking) qui résultent de l'organisation des molécules à l'état solide. De plus, l'apparition d'un épaulement après 600 nm est perceptible après recuit pour **A-D$_0$** et **A-D$_0$-A**, mais pas pour **D$_0$-A-D$_0$**. Celui-ci est généré par une agrégation de type "J" des parties A, c'est-à-dire un empilement face à face des PDIs[168,169]. Ce phénomène d'agrégation est un critère *a priori* favorable à la formation de films nano-structurés à canaux séparés D et A[170]. L'absence de cet épaulement dans la triade de

type D_0-A-D_0 est une première indication concernant son comportement singulier au regard des deux autres composés. Cette différence d'absorption entre solution et film est illustrée (Figure 3.3) à travers l'exemple de la diade **A-D$_0$**.

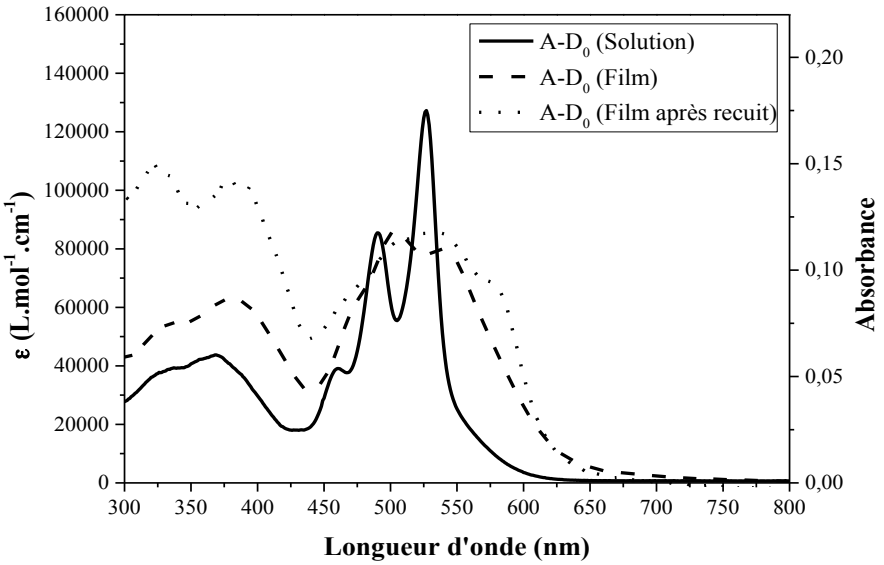


Figure 3.3 : Comparaison des spectres UV-visible d'**A-D$_0$** en solution et en film avec ou sans recuit.

Par ailleurs, avant recuit, les trois systèmes **A-D$_0$**, **A-D$_0$-A** et D_0-A-D_0 présentent tous une absorption identique à l'exception de la triade de type A-D-A pour laquelle nous observons une absorbance légèrement décalée vers le rouge (Figure 3.4).

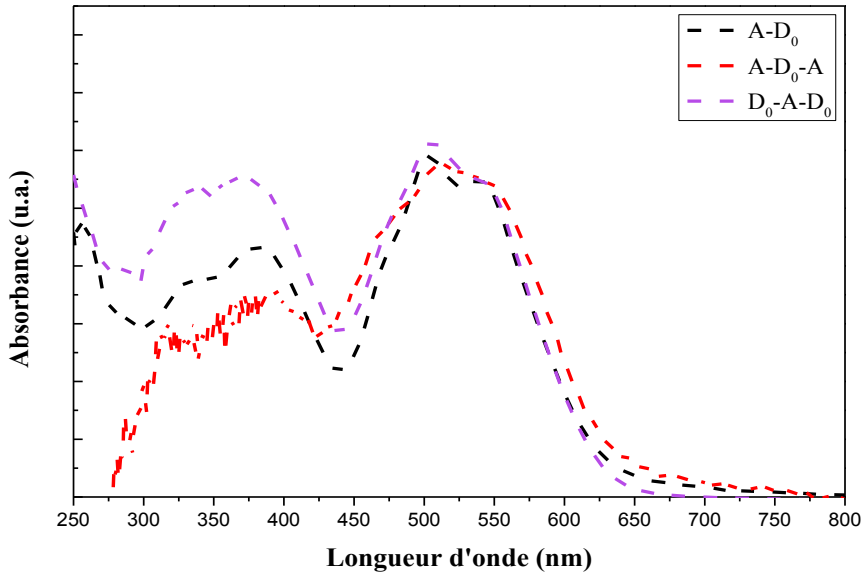


Figure 3.4 : Spectres UV-Visible **A-D$_0$**, D_0-A-D_0 et **A-D$_0$-A** en film avant recuit.

Toutes les valeurs de longueur d'onde d'absorption limite (λ_{lim}) et de gap optique en film et en solution (E_g^{opt}) sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.1). Ces résultats ont été obtenus selon une méthode classique décrite dans l'annexe de ce manuscrit (Annexes 1.4). Comme noté précédemment, les valeurs de λ_{lim} en film sont plus élevées qu'en solution du fait d'une meilleure organisation. Cette différence se répercute dans les gaps optiques qui sont naturellement plus faibles à l'état solide de 0,15-0,2 eV.

Molécule	En solution		A l'état solide	
	λ_{lim} (nm)	E_g^{opt} (eV)	λ_{lim} (nm)	E_g^{opt} (eV)
A-D$_0$	602	2,06	628	1,97
A-D$_0$-A	599	2,07	633	1,96
D$_0$-A-D$_0$	596	2,08	627	1,97

Tableau 3.1 : Propriétés d'absorption **A-D$_0$**, **D$_0$-A-D$_0$** et **A-D$_0$-A** en solution et en film avant recuit.

D'une manière générale, peu de différences sont à noter d'un composé à l'autre puisque les trois matériaux sont constitués des mêmes unités chimiques de base.

Dans le but d'estimer les niveaux d'énergie HOMO/LUMO des oligomères, les propriétés électrochimiques de nos composés ont été caractérisées par une technique de voltampérométrie cyclique (VC). Les potentiels d'oxydoréduction ainsi obtenus ont permis par la suite d'estimer les valeurs énergétiques des orbitales HOMO et LUMO à partir d'une méthode classique décrite en annexe de ce manuscrit (Annexes 1.5). Des analyses par VC en solution (dans le CH_2Cl_2 à une concentration de 10^{-4} M) et en film (dans l'acétonitrile) ont donc été réalisées pour une gamme de potentiels comprise entre -1,5 et 1,5 V, avec des vitesses de balayage de 20 ou 50 mV.s^{-1}.

La première analyse effectuée en solution correspond au bloc accepteur. Le voltampérogramme du PDI montre la présence de deux vagues de réduction réversibles (E_{red1} = -0,60 et E_{red2} = -0,95 V) qui correspondent à la formation respectivement du radical monoanion $A^{\bullet -}$ et du dianion A^{2-} (Figure 3.5)[171]. Ces valeurs de potentiel sont en accord avec celles publiées dans la littérature pour des systèmes analogues[172,173].

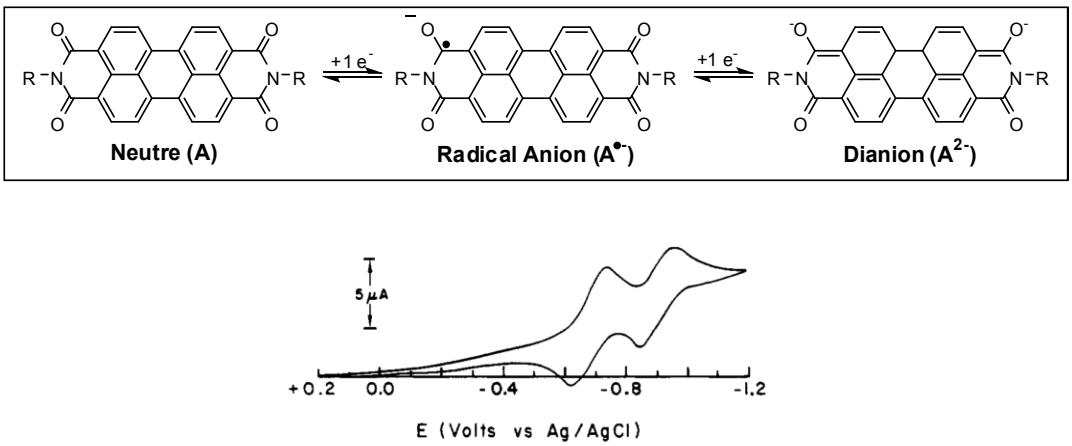


Figure 3.5 : Structures des espèces formées durant la réduction du PDI (en haut). Voltampérogramme cyclique du PDI en solution (en bas).

Les voltampérogrammes suivants sont ceux de la diade **A-D$_0$** et de la triade **D$_0$-A-D$_0$** en solution dans le CH_2Cl_2 (Figure 3.6). La triade **A-D$_0$-A** n'a pas pu être étudiée en solution du fait de sa très mauvaise solubilité dans ce solvant.

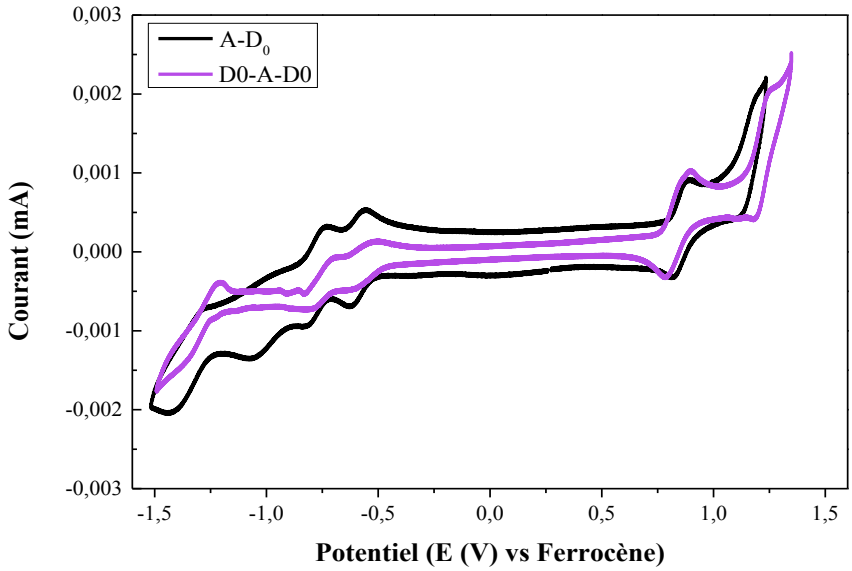


Figure 3.6 : Voltampérogrammes **A-D$_0$**, **D$_0$-A-D$_0$** en solution (10^{-4} M).

En solution, les voltampérogrammes des deux co-oligomères présentent des vagues d'oxydation et de réduction réversibles. Dans le cas de **A-D$_0$**, deux pics sont visibles dans la région des potentiels positifs (E_{ox1} = 0,80 V et E_{ox2} = 1,03 V) correspondant à l'oxydation du bloc donneur. Dans la région des potentiels négatifs, quatre vagues de réduction sont présentes. Les deux premières (E_{red1} = -0,50 V et E_{red2} = -0,71 V) sont attribuées aux PDIs, alors que les deux autres vagues (E_{red3} = -0,90 V et E_{red4} = -1,23 V) correspondent aux potentiels de réduction du

groupement donneur, avec tout de même un doute concernant E_{red3} qui semble plutôt provenir d'un artéfact de mesure. En ce qui concerne **D_0-A-D_0**, nous distinguons deux vagues d'oxydation (E_{ox1} = 0,78 V et E_{ox2} = 1,10 V) et une vague de réduction (E_{red3} = -1,13 V) attribuées au bloc donneur, ainsi que les deux vagues de réduction (E_{red1} = -0,51 V et E_{red2} = -0,71 V) liées au PDI. A partir de ces valeurs de potentiels d'oxydoréduction et des équations présentées en annexe (Annexes 1.5), les valeurs des orbitales HOMO et LUMO de nos matériaux ont pu être calculées. Par ailleurs, pour des raisons d'homogénéité avec les résultats de voltampérométrie cyclique présentés dans la suite de ce chapitre, les valeurs des orbitales LUMO de D sont systématiquement déterminées à partir du gap optique en solution (ou en film) des blocs donneurs seuls. Tous les potentiels et les valeurs des orbitales HOMO/LUMO des co-oligomères **A-D_0** et **D_0-A-D_0** en solution sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.2). Les valeurs calculées à partir des résultats d'UV-visible sont notées en italique.

Molécule	E_{ox} (V) **D**	E_{red} (V) **D**	E_{red} (V) **A**	E_g^{opt} (eV) Bloc **D**	HOMO (eV) **D**	LUMO (eV) **D**	LUMO (eV) **A**
A-D_0	0,80 1,03	-1,23	-0,50 -0,71	*2,06*	-5,20	*-3,14*	-3,90
D_0-A-D_0	0,78 1,10	-1,24	-0,51 -0,71	*2,08*	-5,18	*-3,12*	-3,89

Tableau 3.2 : Propriétés électrochimiques en solution des co-oligomères.

Pour les mesures de VC en film mince, les voltampérogrammes de **A-D_0**, **A-D_0-A** et **D_0-A-D_0** sont présentés de manière décalé sur la figure ci-dessous (Figure 3.7).

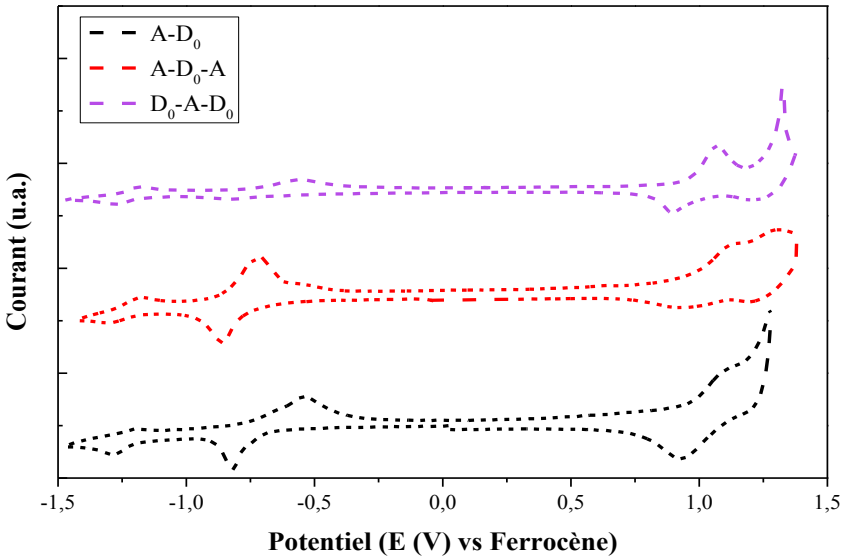


Figure 3.7 : Voltampérogrammes **A-D_0**, **D_0-A-D_0** et **A-D_0-A** en film.

Pour les trois molécules, les deux vagues de réduction réversibles du cœur PDI en solution apparaissent sous la forme d'une seule vague à l'état solide avec $E_{red1} \approx -0,70$ V, correspondant à la seconde vague de réduction du PDI. La valeur énergétique de l'orbitale LUMO est ici comprise entre -3,69 et -3,71 V. Dans le cas du bloc donneur, il est possible de déterminer graphiquement un potentiel d'oxydation compris entre 0,96 et 0,99 eV, ce qui correspond à une valeur d'orbitale HOMO proche de -5,40 V pour tous les composés. Un potentiel de réduction pour D est également observable pour tous les composés (vers -1,18 V). Cependant, et comme précédemment, nous retiendrons les valeurs des orbitales LUMO de D calculées à partir du gap optique du bloc donneur seul. Elles se situent aux alentours de -3,40 eV pour tous les composés. Toutes les valeurs des potentiels d'oxydoréduction en film sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.3). Le diagramme énergétique des co-oligomères qui en résulte est présenté sur la Figure 3.8.

Molécule	E_{ox} (V) **D**	E_{red} (V) **D**	E_{red} (V) **A**	E_g^{opt} (eV) Bloc **D**	HOMO (eV) **D**	LUMO (eV) **D**	LUMO (eV) **A**
A-D_0	0,98	-1,18	-0,70	*1,97*	-5,38	*-3,41*	-3,70
A-D_0-A	0,99	-1,17	-0,71	*1,96*	-5,39	*-3,43*	-3,69
D_0-A-D_0	0,96	-1,17	-0,69	*1,97*	-5,36	*-3,39*	-3,71

Tableau 3.3: Propriétés électrochimiques des films de co-oligomères.

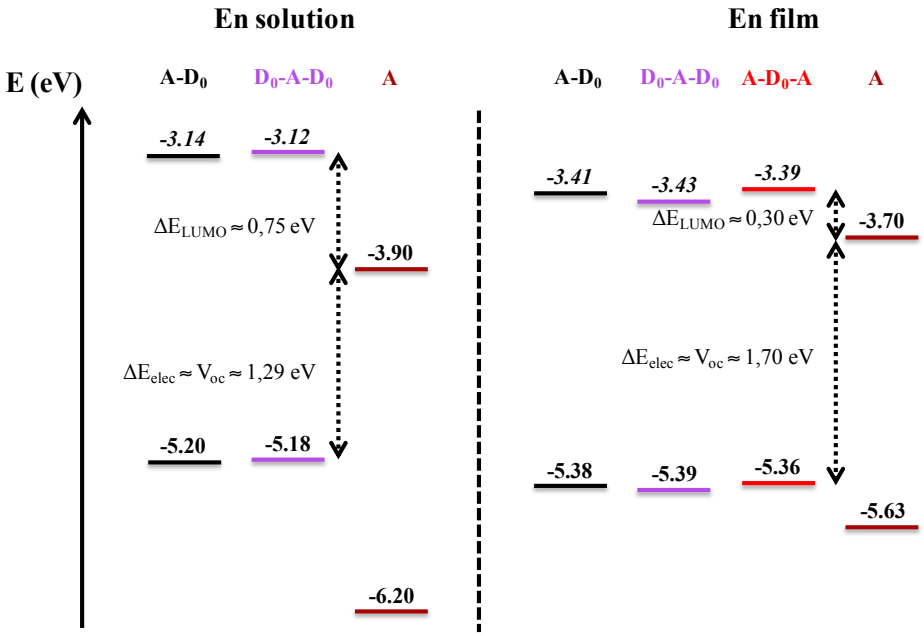


Figure 3.8 : Diagramme énergétique en solution et en film. Les valeurs des niveaux HOMO/LUMO des blocs D ont été mesurées à partir des diades. La valeur des niveaux du bloc A correspond à la moyenne des valeurs mesurées pour les composés.

Une lecture approfondie du diagramme énergétique met en évidence que, aussi bien en solution qu'en film, l'architecture moléculaire n'a pas vraiment d'influence sur la position des niveaux HOMO/LUMO des trois composés. La différence d'énergie entre l'orbitale HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur (ΔE_{elec}) est d'environ 1,30 eV en solution et 1,70 eV en film, ce qui donne des valeurs de tension de circuit ouvert (V_{oc}) théoriques intéressantes pour une application en photovoltaïque organique[174]. Cependant, il est important de pondérer cette dernière valeur du fait du comportement particulier du motif PDI à l'état solide dans nos systèmes D/A. Par ailleurs, la différence entre la valeur des LUMO de A et de D (ΔE_{LUMO}) est d'environ 0,75 eV en solution et de 0,3 eV en film, ce qui apparaît suffisant pour dissocier les excitons (ΔE_{LUMO} doit être supérieur ou égal à 0,3 V)[175]. Ici encore, le grand écart de ΔE_{LUMO} entre la solution et le film est lié à l'absence de la première vague de réduction théorique du PDI pour tous les composés en film.

1.2 Propriétés de structure

Avant d'entreprendre la caractérisation des propriétés structurales, nos matériaux ont fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique (ATG) afin d'évaluer leur stabilité thermique. La perte de masse des trois composés a été enregistrée pour une rampe de chauffage de 10°C.min^{-1} entre 20 et 600°C sous air. Les thermogrammes ainsi obtenus ont permis de déterminer la température de dégradation de nos composés (arbitrairement fixée pour une perte de masse de 5%). Le résultat montre un comportement très similaire pour l'ensemble des échantillons. En effet, les deux triades sont stables jusqu'à environ 350°C et la diade affiche une stabilité proche de 400°C. Toutes les valeurs de perte de masse sont récapitulées dans le Tableau 3.4.

Une fois que leur bonne stabilité thermique a été démontrée, nos matériaux ont été caractérisés par une technique de calorimétrie différentielle à balayage (où "differential scanning calorimetry, DSC) avec des cycles de chauffage (vitesse de 5°C.min^{-1}) et de refroidissement (vitesse de 2°C.min^{-1}) dans une gamme de température allant de 0 à 320°C. Les thermogrammes obtenus sont présentés dans la figure ci-dessous (Figure 3.9).

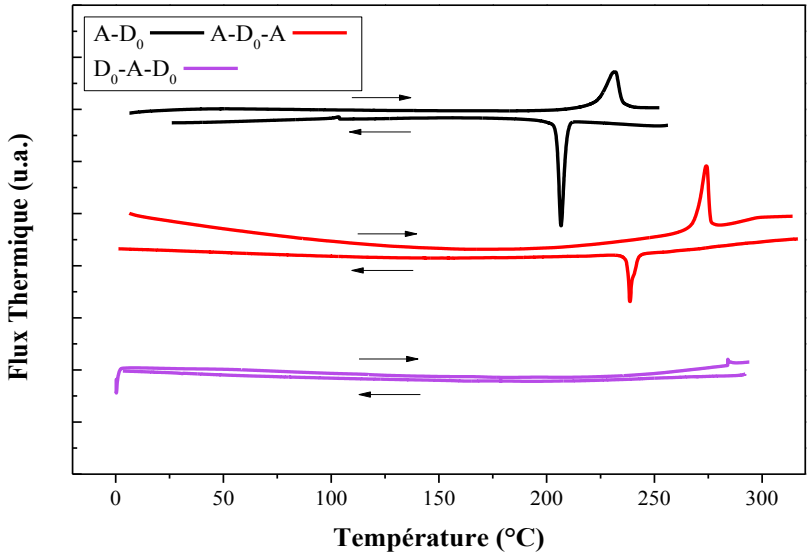


Figure 3.9 : Thermogrammes de la diade **A-D$_0$** et des triades **D$_0$-A-D$_0$** et **A-D$_0$-A** obtenus en montée et descente de température à des vitesses respectives de 5 et 2 °C.min^{-1}.

Tout d'abord, il est intéressant de noter qu'aucune température de transition vitreuse n'a été observée pour les trois types de composés. Ensuite, nous remarquons que la molécule **D$_0$-A-D$_0$** se distingue des deux autres en ne présentant aucun événement thermique dans la large plage de température étudiée. Le matériau est par conséquent amorphe, et ce malgré la présence en son cœur d'un groupement PDI connu pour sa forte capacité d'empilement. Cette observation a été également effectuée pour toutes les autres triades de type D-A-D synthétisées durant ce travail de thèse. La triade **A-D$_0$-A** affiche quant à elle un caractère mésomorphe dès l'ambiante, avec une température d'isotropisation (T_{iso}) élevée d'environ 275°C et une température de cristallisation (T_{crist}) de 240°C. Ce caractère mésomorphe avait au préalable été mis en évidence par une observation en microscopie optique polarisée. La courbure présente lors des montées en température est d'ailleurs caractéristique d'une évolution progressive de l'organisation moléculaire dans la phase. Enfin, la diade **A-D$_0$** est amorphe à température ambiante, mais s'organise rapidement au chauffage pour donner une phase mésomorphe très organisée, avec des températures $T_{iso} \approx 230$°C et $T_{crist} \approx 210$°C. Toutes les diades synthétisées dans ce travail de thèse présentent des thermogrammes similaires avec des températures de fusion très voisines (Paragraphe 2 et 3). Pour ce qui concerne les trois matériaux étudiés dans cette partie, les résultats de caractérisation des propriétés thermiques sont récapitulés dans le Tableau 3.4 ci-dessous.

Molécule	T_{iso} (°C)	ΔH_{iso} (J/g)	T_{crist} (°C)	ΔH_{crist} (J/g)	Perte de masse 5% (°C)
A-D$_0$	232	17,62	207	19,16	405
A-D$_0$-A	274	15,26	239	15,70	348
D$_0$-A-D$_0$	/	/	/	/	350

Tableau 3.4 : Tableau récapitulatif des valeurs obtenues en ATG et en DSC.

Dans l'objectif de caractériser en détails les organisations structurales des composés, nous avons entrepris des analyses par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre. Les clichés de diffraction des trois échantillons après recuit à une température de 180°C sont présentés ci-dessous (Figure 3.10).

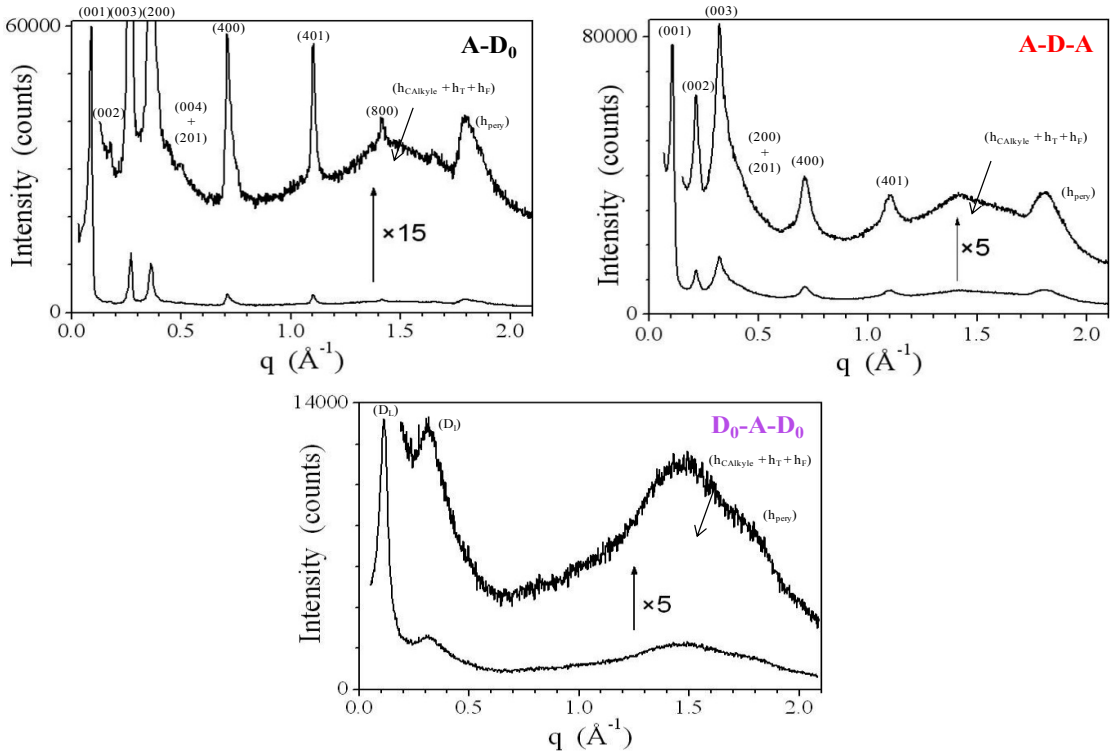


Figure 3.10 : Diffractogrammes obtenus pour la diade **A-D$_0$** et des triades **D$_0$-A-D$_0$** et **A-D$_0$-A**.

Comme nous pouvions nous y attendre, le cliché de diffraction de la triade **D$_0$-A-D$_0$** ne montre pas d'organisation à longue distance. Aux petits angles nous observons la présence de deux pics de réflexion, pouvant correspondre respectivement à des embryons de lamelles de molécules parallèles (D_L) et à une périodicité latérale alternée de chaînes aliphatiques et de fragments fondus des parties rigides (D_l). Aux grands angles, nous observons deux bandes diffuses, notées ($h_{Calkyl} + h_T + h_F$) et (h_{PDI}). La première ($h_{Calkyl} + h_T + h_F$) est reliée aux interactions entre les

thiophènes, les fluorènes et les chaînes alkyles. La seconde (h_{PDI}), à peine perceptible sur le cliché, correspond aux interactions π-π entre les PDIs. Le caractère amorphe de la triade **D_0-A-D_0** est donc bien confirmée mais avec toutefois la présence d'une organisation très localisée, ne faisant intervenir que quelques molécules. Ce comportement explique l'absence de structure vibronique du spectre d'absorption à l'état solide de la molécule **D_0-A-D_0** après recuit. Cette même observation a pu être effectuée pour toutes les triades d'architecture de type D-A-D.

Les clichés de diffraction de la diade **A-D_0** et de la triade **A-D_0-A** (Figure 3.10) présentent quant à eux de fortes similitudes. Tout d'abord, des pics de réflexion allant jusqu'au troisième ordre et correspondant à l'indexation (hkl) = (001), (002) et (003) sont visibles. Cela confirme la présence d'interactions lamellaires à longue portée, avec une distance interlamellaire de 70,8 Å pour **A-D_0** et de 58,8 Å pour **A-D_0-A**. La distance entre les lamelles est plus grande pour la diade malgré une taille moléculaire plus petite du fait de la présence de deux molécules dans une maille, contre une seule pour la triade. Par ailleurs, les deux pics situés dans la région centrale ((400) et (410)) sont caractéristiques d'une organisation latérale de nos composés. Enfin, la bande diffuse (h_{PDI}) est beaucoup plus marquée que pour la triade **D_0-A-D_0**, signe d'une interaction entre les PDIs beaucoup plus forte. La formation de monocouches de PDI et de lamelles est associée au développement d'une superstructure 3D, assimilée à une maille cristallographique de type orthorhombique ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$). Le tableau récapitulant les distances interlamellaires, l'indexation de Miller (h k l) ainsi que les paramètres de maille est reporté en annexe de ce manuscrit (Annexe 3).

Pour conclure cette partie, les trois composés étudiés présentent une bonne stabilité thermique avec des températures de dégradation dépassant les 350°C. L'architecture moléculaire semble jouer un rôle primordial dans l'organisation de nos matériaux puisque toutes les triades de type D-A-D sont amorphes, alors que la triade A-D-A et les diades D-A sont mésomorphes. Par diffraction RX, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une organisation lamellaire sur de longues distances pour les composés **A-D_0** et **A-D_0-A**. Afin d'illustrer cette affirmation, une image prise en microscopie électronique à transmission (MET) de la triade **A-D_0-A** est présentée ci-dessous. Cette image a été obtenue après un simple dépôt à la raclette d'une solution de **A-D_0-A** dans de l'ortho-dichlorobenzène à chaud (180°C) sur un substrat de verre (Figure 3.11).

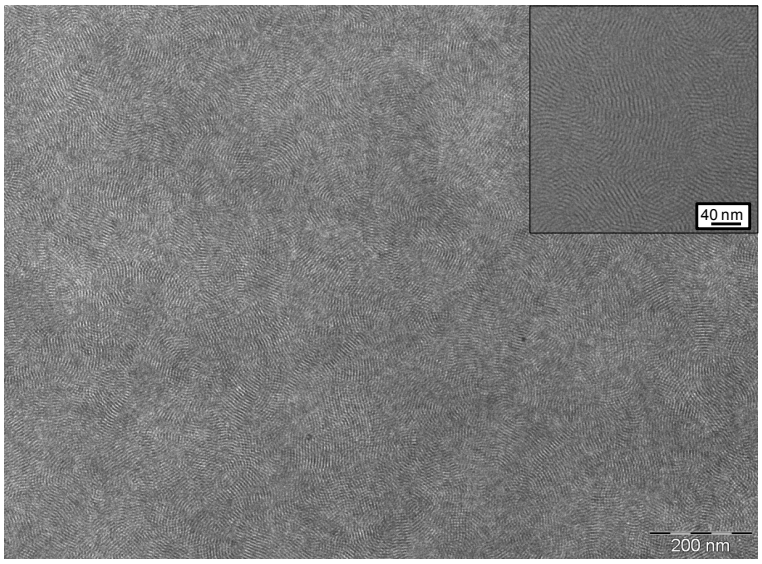


Figure 3.11 : Image MET de la triade ADA après simple dépôt à chaud sur un substrat de verre (collaboration M.Brinkmann et L.Biniek, ICS).

Une organisation lamellaire à longue distance (sur plusieurs centaines de nanomètres) est effectivement présente, avec une ségrégation de phase de A et D bien visible. Le contraste plus sombre est ainsi attribué à l'empilement des PDIs les uns avec les autres, alors que la partie plus claire correspond aux blocs donneurs. Cette première constatation faite, l'idée suivante a été de voir s'il était possible de contrôler l'assemblage moléculaire de nos matériaux en lamelles alternées "debout" ou "à plat" (Figure 3.12) de manière à contrôler l'orientation des lamelles. Maîtriser cette organisation afin de stabiliser les chemins de percolation pour les charges positives et négatives entre les électrodes est une condition essentielle pour l'utilisation de ces composés dans des dispositifs optoélectroniques mono-composants (OFET et plus particulièrement OPV). Pour cela, deux méthodes ont été mises au point par L. Biniek et M. Brinkmann à l'ICS pour contrôler l'orientation en structure lamellaire des composés **A-D_0-A** et **A-D_0**.

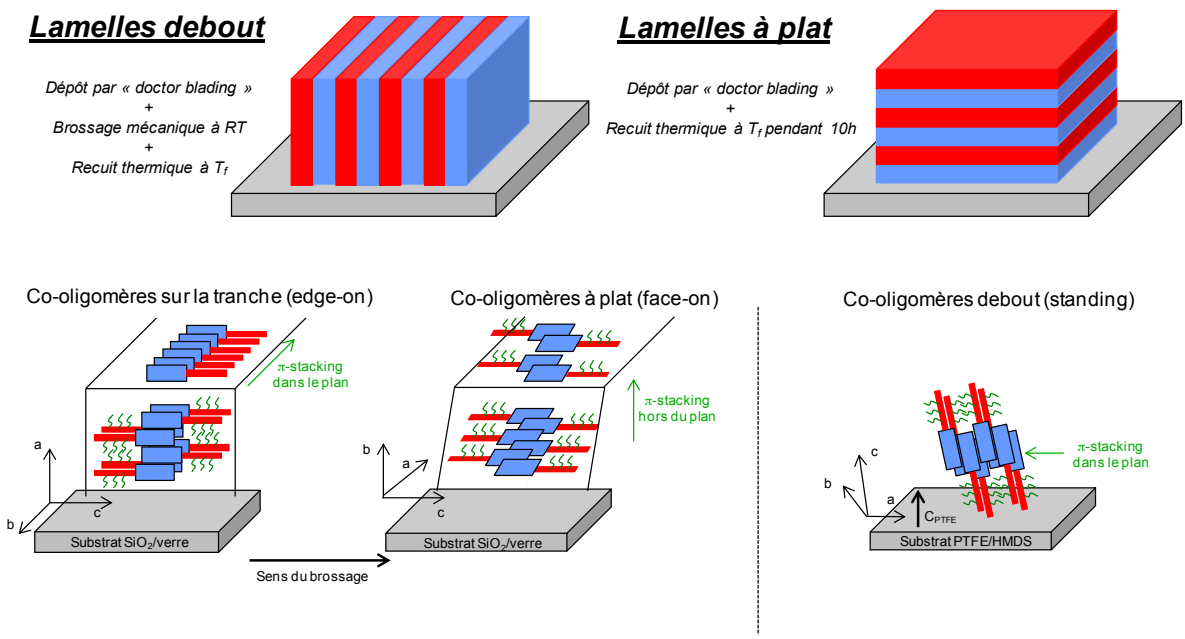


Figure 3.12 : Méthodes de mise en forme de la couche organique de manière à obtenir des lamelles debout ou à plat, et illustration de l'orientation possible des molécules au sein des lamelles.

La première méthode conduit à l'obtention de lamelles debout, c'est-à-dire perpendiculaires au substrat. Elle consiste en un dépôt par "doctor blading" de nos composés sur un substrat de verre, suivie d'un brossage mécanique (par un rouleau recouvert de velours) à température ambiante, puis d'un recuit thermique à la température d'isotropisation. Les images MET obtenues pour les co-oligomères **A-D$_0$-A** et **A-D$_0$** confirment bien la présence d'une organisation en lamelles debout (Figure 3.13), avec les plans orientées perpendiculairement à la direction du brossage. Par ailleurs, les clichés de diffraction électronique de ces deux molécules sont relativement similaires. Il est possible de distinguer des réflexions caractéristiques, telles que celles situées aux grands angles, relatives au π-stacking des PDIs. Aux petits angles, différentes taches de diffraction, caractéristiques d'une structure lamellaire, sont présentes au niveau de l'équateur. L'ensemble de ces réflexions témoigne de la présence de molécules orientées parallèlement au substrat, positionnées sur la tranche (edge-on) avec un π-stacking dans le plan. Une analyse plus fine de ces clichés de diffraction montre qu'une seconde orientation des molécules au sein des lamelles est également présente. Les molécules, toujours orientées parallèlement au substrat, sont cette fois-ci positionnées à plat (face-on) avec π-stacking hors du plan (Figure 3.12). Par ailleurs, aussi bien l'image MET que le cliché de diffraction confirment l'absence d'organisation de la triade **D$_0$-A-D$_0$**.

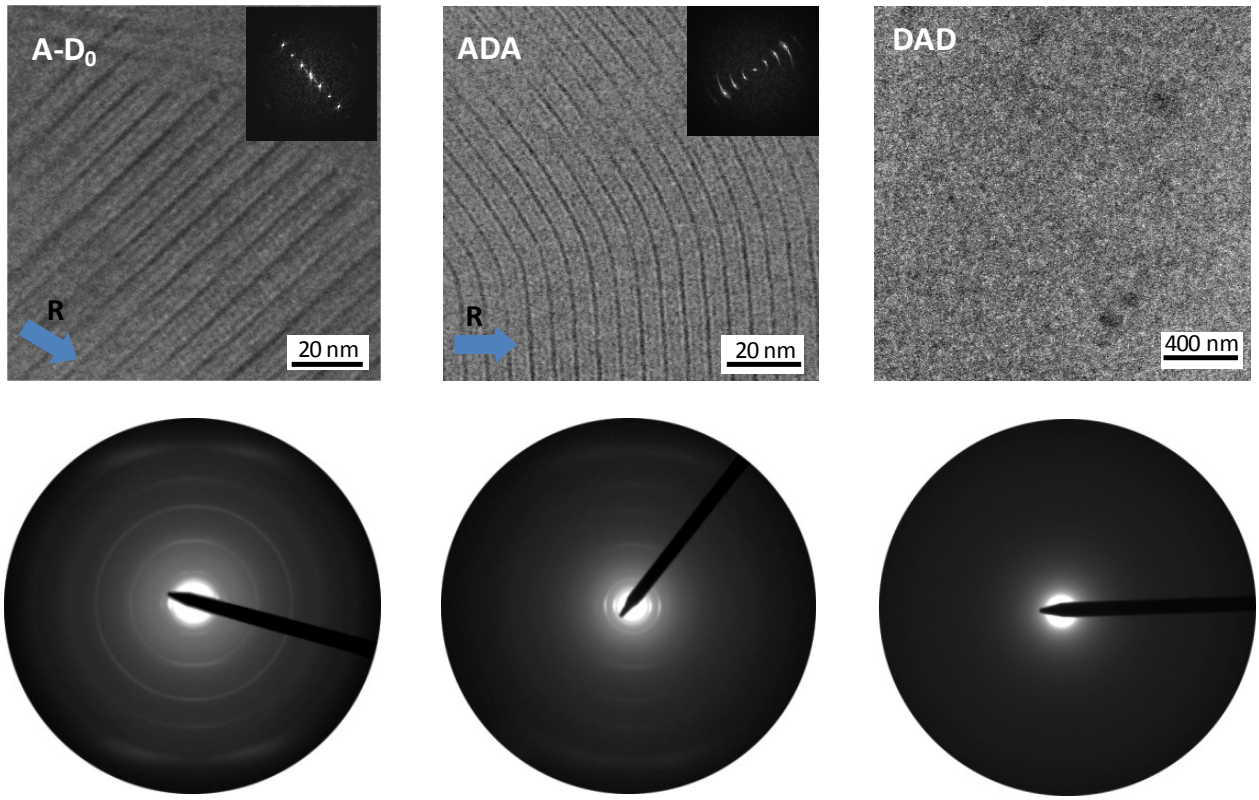


Figure 3.13 : Images MET des films brossés avec recuits des différents co-oligomères et clichés de diffraction électronique pour les composés **A-D$_0$**, **A-D$_0$-A** et **D$_0$-A-D$_0$**. La transformée de Fourrier dans le cas des structures en lamelles est présentée en encart. La direction du brossage est indiquée par la flèche bleue.

La seconde méthode permet d'obtenir des lamelles à plat, c'est-à-dire parallèles au substrat. Pour cela, deux paramètres ont été modifiés : le type de substrat (utilisation d'un substrat en teflon ou traité au HMDS à la place du verre nu) et le post-traitement. La couche organique est déposée par "doctor blading" suivi par un recuit direct à la température de fusion (sans l'étape du brossage mécanique au préalable). Cette méthode a ainsi permis d'observer des lamelles à plat, obtenues avec les co-oligomères debout. Dans ce cas de figure, le π-stacking s'établit dans le plan. Cette orientation lamellaire est confirmée par la présence de terrasses sur l'image MET ci-dessous (Figure 3.14).

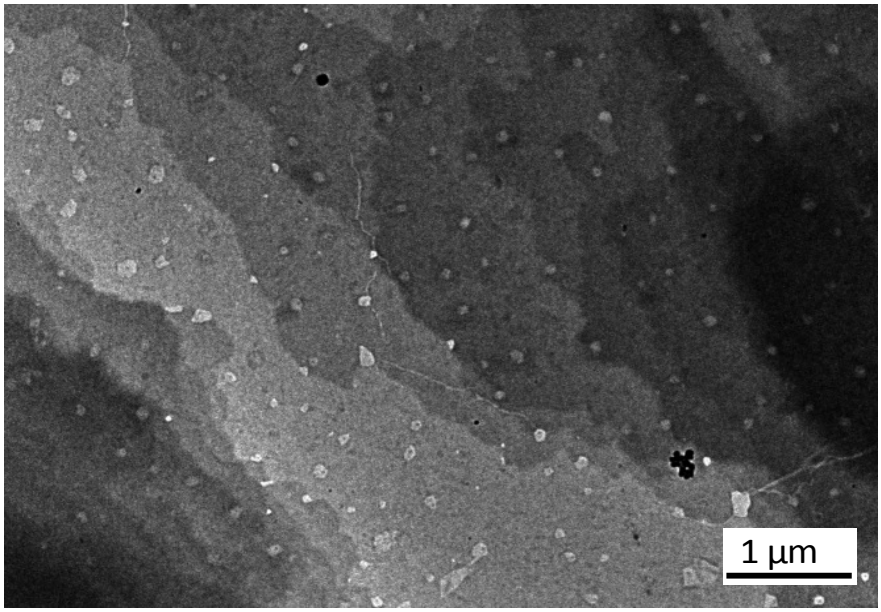


Figure 3.14 : Image MET de lamelles à plat.

A partir de l'étude de l'ensemble des clichés de diffraction électronique et de diffraction de rayons X, il a été possible de déterminer les paramètres de maille, les distances réticulaires et un groupe d'espace possible pour la molécule **A-D$_0$**. Cela nous permet de proposer le modèle ci-dessous pour l'organisation des molécules entre elles (Figure 3.15).

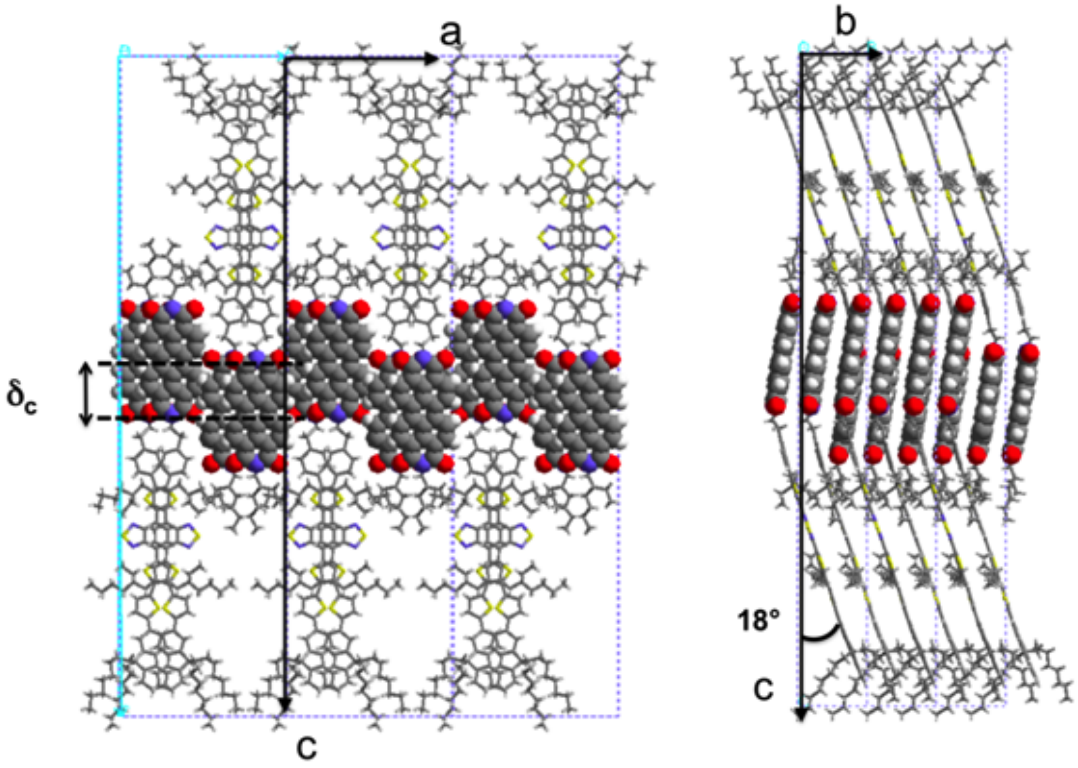


Figure 3.15 : Modèle d'organisation moléculaire proposé pour la molécule A-δ^+-d_0.

Par ce modèle, nous confirmons la présence d'une bonne ségrégation des unités PDIs et des blocs donneurs. Selon l'axe a (le long des chaînes alkyles), les molécules se retrouvent à plat avec un empilement des PDIs entre deux molécules voisines orientées de façon tête bèche. Un léger décalage des PDIs est observé (zig-zag) du fait de l'encombrement stérique au voisinage du perylène d'une part et de l'affinité à se rassembler des chaînes éthylhexyl du perylène et du thiophène adjacent du benzothiadiazole d'autre part. Par ailleurs, l'ensemble des chaînes alkyles des blocs donneurs vont avoir tendance à se regrouper pour former des sous-parties aliphatiques (selon l'axe a, en alternance avec les empilements D). Selon l'axe b, les PDIs s'empilent entre-eux avec une distance entre chaque PDI de 3,5 Å, ce qui est favorable pour un bon transport de charges. Enfin, toutes les molécules sont coplanaires selon les axes a et b, mais un angle de torsion d'environ 18° est observé (selon l'axe c) entre le PDI et le bloc donneur.

1.3 Conclusion

La première partie de ce chapitre a consisté à étudier l'influence de l'architecture moléculaire des co-oligomères à blocs sur leurs propriétés thermiques et structurales. L'étude a porté sur trois composés de structure moléculaire bien distincte : une diade de type A-D (**A-D$_0$**), une triade de type D-A-D (**D$_0$-A-D$_0$**) et une triade de type A-D-A (**A-D$_0$-A**).

Par spectroscopie UV-visible, tous les composés présentent un spectre d'absorption en solution similaire. En film, un décalage bathochrome est observé de même qu'un élargissement des bandes dû au phénomène de π-stacking. Après recuit thermique des films, un épaulement apparaît pour les diades A-D et la triade A-D-A du fait d'un empilement "face à face" des PDIs, signe d'une organisation. Les niveaux énergétiques HOMO/LUMO déterminés par voltampérométrie cyclique sont identiques pour tous les systèmes avec une valeur de ΔE_{LUMO} (> 0,3 eV) favorable à une dissociation efficace des charges et un V_{oc} théorique (≥ 1,3 V) suffisamment élevé pour viser de bons rendements photovoltaïques.

La stabilité thermique de tous les composés (supérieure à 350°C) a été validée par des analyses ATG. Des études par DSC et DRX ont permis d'apporter certaines réponses concernant l'organisation de nos matériaux. En effet, les triades D-A-D (à travers l'exemple de **D$_0$-A-D$_0$**) ont toutes affiché un caractère amorphe avec une organisation à très courte échelle, malgré la présence des PDIs. La triade A-D-A (**A-D$_0$-A**) et les diades A-D (à travers l'exemple du composé **A-D$_0$**) donnent, quant à elles, des mésophases lamellaires ordonnées, comparables pour les deux systèmes. Il s'agit de phases organisées à 3 dimensions, quasi-cristallines, pour lesquelles les chaînes aliphatiques restent désordonnées. Ces mésophases lamellaires

s'organisent à très longue distance comme l'a démontré les études par DRX sur poudre, diffraction électronique et microscopie électronique à transmission (MET). Nous avons par ailleurs montré qu'il était possible de contrôler l'orientation de ces assemblages moléculaires, selon le type de substrat et les traitements post-dépôts utilisés. Nous avons pu ainsi stabiliser les deux orientations limites, c'est-à-dire les lamelles alternées D/A "debout" (oligomères parallèles au substrat, soit "à plat", soit "sur la tranche") ou "à plat "(oligomères perpendiculaires au substrat), intéressantes pour une future utilisation en O-FET et OPV. Notons enfin que cette organisation en lamelles alternées D/A a pu être visualisée par des images MET.

En définitive, parmi les trois architectures moléculaires étudiées dans cette partie, seules les diades de type A-D et la triade A-D-A s'avèrent prometteuses en vue d'une application en optoélectronique. Du fait de la très mauvaise solubilité de la triade A-D-A dans les solvants organiques (notamment à cause de la présence de deux groupements PDIs), sa synthèse et surtout sa purification s'avèrent très compliquées. De ce fait, nous avons choisi pour la suite de ce chapitre de nous focaliser uniquement sur les diades A-D, également très complexes à synthétiser, mais plus solubles et donc plus faciles à obtenir avec un grand degré de pureté. Les deux sous-chapitres suivants portent ainsi sur deux séries de diades. La première vise à étudier l'influence de la variation du gradient de densité électronique au sein du bloc donneur sur les propriétés des matériaux. La seconde vise à préciser l'influence de la longueur du bloc thiénofluorène sur ces mêmes propriétés.

2. Etude de l'influence du gradient de densité électronique

L'objectif de cette seconde partie est d'étudier l'influence du gradient de densité électronique présent au sein du bloc donneur, sur la dynamique des états excités, en particulier sur le temps de formation et de vie des espèces chargées. Pour cette étude, nous avons choisi de nous focaliser sur les diades (A-D). Afin de bien comprendre l'influence des modifications chimiques apportées au système, il est désormais nécessaire d'utiliser la nomenclature éclatée des diades, c'est-à-dire A-δ^+-d_n-δ^-, pour laquelle A est le bloc accepteur PDI, d_n est le cœur du bloc donneur contenant un certain nombre (n) d'unités fluorène-bithiophène (0 à 3 répétitions du motif) et δ^+ et δ^- sont respectivement les unités électro-déficiente et électro-donneur. La présence (ou non) de ces deux types de groupement peut varier selon la force du gradient de densité électronique souhaitée.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que nous disposions d'une dizaine de diades, présentant une longueur de bloc fluorène-bithiophène(n) variable, et contenant ou non les unités δ^+ et/ou δ^- (Tableau 3.5).

	$d_{n=0}$	$d_{n=1}$	$d_{n=2}$	$d_{n=3}$
A-d_n	×	×		
A-δ^+-d_n	×	×	×	×
A-d_n-δ^-	×	×		
A-δ^+-d_n-δ^-	×	×		

Tableau 3.5 : Structure générale des diades synthétisées durant ce travail de thèse avec en rouge les composés qui seront étudiés dans ce paragraphe.

Nous avons toutefois choisi de circonscrire cette étude à une seule série de diades, de longueur de bloc constant, $d_{n=1}$. Les quatre composés ainsi étudiés (Tableau 3.5, colonne rouge) présentent un gradient de densité électronique (effet "push-pull") au sein du bloc donneur, plus ou moins intense. Ce bloc donneur peut contenir les unités suivantes :

- un groupement électro-déficient (δ^+) à base de benzothiadiazole,
- un groupement électro-neutre (δ) où le benzothiadiazole est remplacé par un simple noyau benzénique, de manière à perdre le caractère électro-déficient tout en conservant une structure moléculaire similaire,
- un groupement électro-donneur (δ^-) à base de N-dialkylamine.

Ainsi les quatre diades présentes dans cette étude sont :

- **A-d_1** qui possède le gradient de densité électronique le plus faible avec uniquement la présence d'un bloc électro-neutre,
- **A-δ^+-d_1** qui présente un gradient de densité électronique modéré du fait de la présence du seul groupement électro-déficient,
- **A-d_1-δ^-** qui affiche également un gradient de densité électronique modéré avec la présence des blocs électro-neutre et électro-donneur,
- **A-δ^+-d_1-δ^-** qui possède le gradient de densité électronique le plus fort du fait de la présence des groupements électro-déficient et électro-donneur.

Les structures chimiques des co-oligomères à blocs sont rappelées ci-dessous (Figure 3.16). Pour la suite de ce paragraphe, le code couleur restera le même pour toutes les molécules, c'est-à-dire du brun pour **A-d_1**, du bleu pour **A-δ^+-d_1**, de l'orange pour **A-d_1-δ^-** et du vert pour **A-δ^+-d_1-δ^-**.

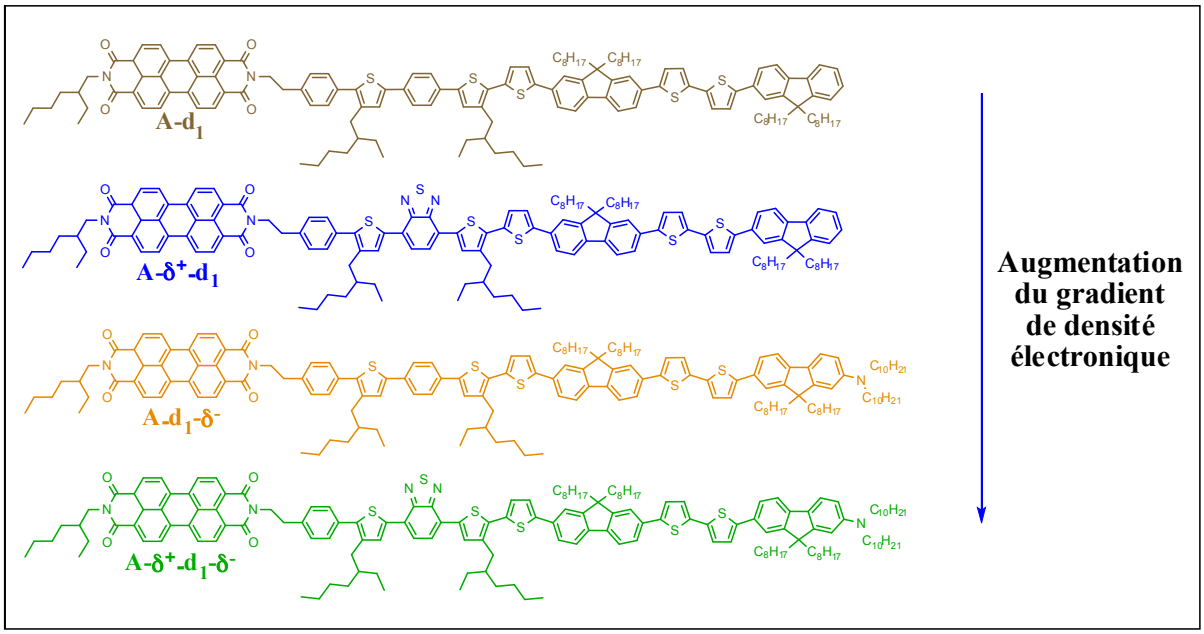


Figure 3.16 : Structures chimiques des co-oligomères utilisés pour étudier l'influence du gradient de densité électronique.

Dans la suite de ce travail sont présentés pour ces quatre diades, les résultats de caractérisation des propriétés thermiques, structurales, optiques (absorption et fluorescence) et photophysiques, de même que les premiers résultats de caractérisation des propriétés photovoltaïques.

2.1 Absorption et propriétés d'oxydoréduction

Des études d'absorption UV-visible ont été réalisées sur tous les matériaux. Afin de bien comprendre comment se décomposent les spectres d'absorption de nos quatre diades, nous avons d'abord étudié séparément les différentes précurseurs (d_n, δ^+, d_n-δ^+ et A) de la molécule **A-δ^+-d_1**. Attardons-nous tout d'abord sur le spectre d'absorption des blocs d_1 (pointillés), δ^+ (traits pleins et pointillés) et d_1-δ^+ (trait plein) seuls (Figure 3.17).

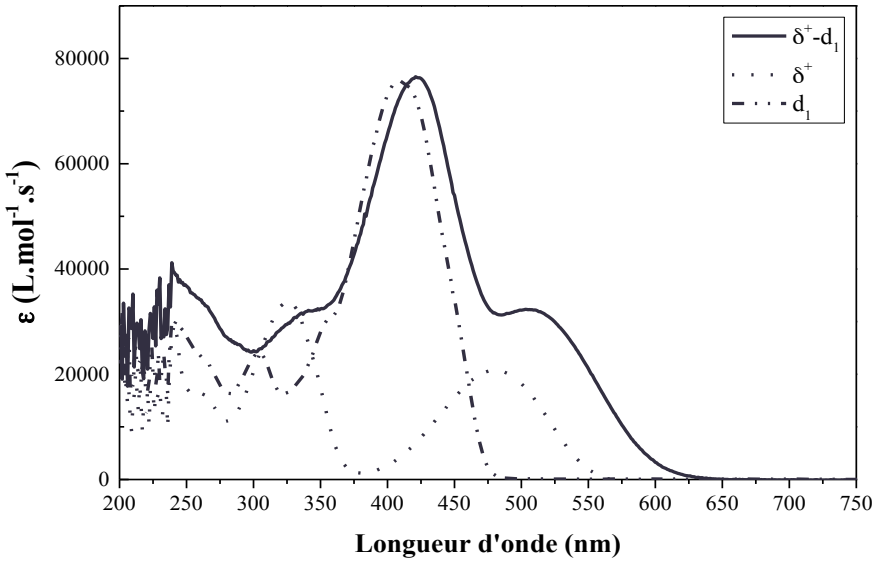


Figure 3.17 : Spectres UV-visible en solution dans le $CHCl_3$ présentant la non additivité des groupements d_1 et δ^+.

Le groupement thiénofluorène en d_1 présente une seule bande d'absorption comprise entre 330 et 480 nm avec un maximum à 412 nm. Cette bande unique est caractéristique des oligomères ne possédant pas une alternance de groupements donneur-accepteur. A l'inverse, du fait de la présence du benzothiadiazole dans le bloc électro-déficient (thiophène-benzothiadiazole-thiophène), le spectre UV-visible de δ^+ affiche deux bandes d'absorption situées entre 280 et 360 nm (maximum à 329 nm), ainsi qu'entre 390 et 550 nm (maximum à 487 nm). D'après la littérature, la bande la plus haute en énergie est assignée à une transition de type π-π* (confirmée par les travaux de **Jespersen** *et al.*[176]) alors que celle à plus basse énergie correspond au transfert de charge interne entre les unités donneur et accepteur, soit entre le benzothiadiazole et les deux thiophènes adjacents (travaux de **Salzner** *et al.*[177,178]). La signature du spectre d'absorption du bloc d_1-δ^+ est, quant à elle, sensiblement différente et ne correspond pas exactement à l'addition des spectres des deux unités d_1 et δ^+. En effet, un décalage bathochrome des bandes caractéristiques du motif thiénofluorène (+ 10 nm) et surtout du bloc électro-déficient (+ 28 nm) est observé. Ce déplacement vers les grandes longueurs d'ondes prouve que le bloc donneur fonctionne bien comme une entité unique et non pas comme l'addition des deux motifs élémentaires. Il y a donc bien une augmentation de la conjugaison de D lorsque d_1 et δ^+ sont liés chimiquement.

Suite à cette première constatation, il est maintenant intéressant de vérifier l'additivité des spectres des deux précurseurs de la diade **A-δ^+-d_1** : A et d_1-δ^+ (Figure 3.18).

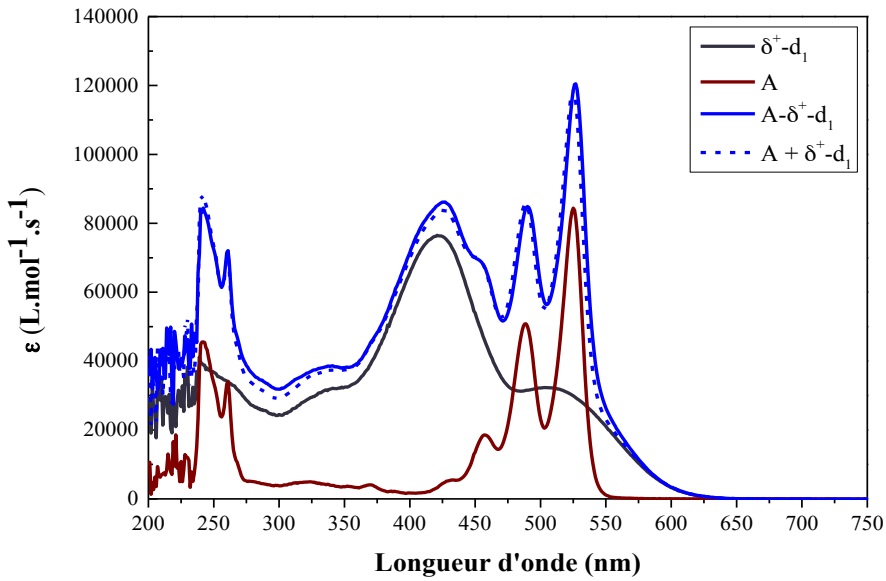


Figure 3.18 : Spectres UV-visible en solution dans le $CHCl_3$ présentant l'additivité des groupements d_1-δ^+ et A en comparaison avec A-δ^+-d_1.

Comme nous l'avions déjà noté précédemment, le spectre de référence du PDI présente bien trois bandes vibrationnelles à 460, 490 et 530 nm (ε = 19000, 52000 et 86000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$). L'addition de ce spectre avec celui du bloc donneur (d_1-δ^+) donne la signature exacte de la diade **A-δ^+-d_1**, sans bande d'absorption supplémentaire. Cette additivité des deux spectres initiaux confirme que les deux segments (ou blocs) sont électroniquement indépendants. Le même résultat a pu être observé pour toutes les diades, et ce quelle que soit la composition chimique du bloc donneur. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où nous recourons précisément à un espaceur covalent non conjugué pour lier ensemble les deux blocs des co-oligomères.

Pour en revenir à la série des quatre diades à gradient variable, les études d'absorption UV-visible en solution ont été réalisées dans le $CHCl_3$ à une concentration de 10^{-5} M et sont présentées ci-dessous (Figure 3.19).

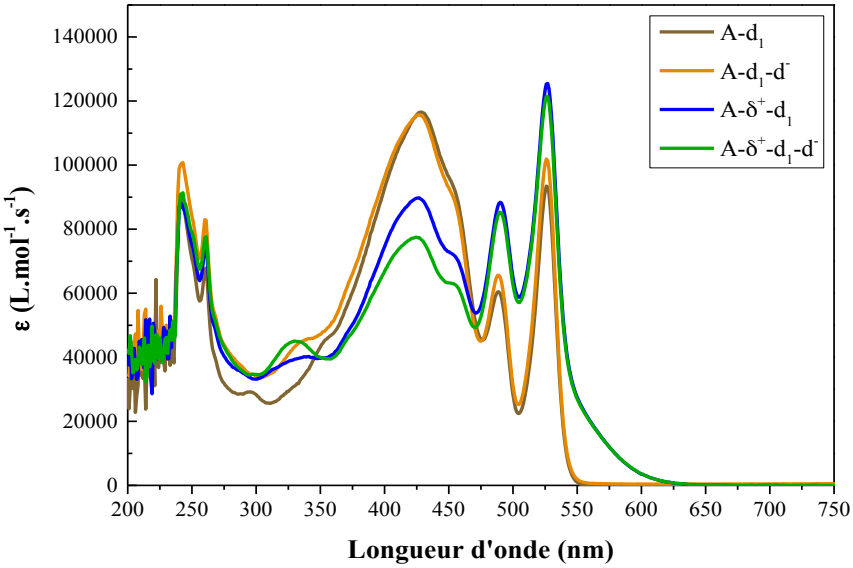


Figure 3.19 : Spectres UV-visible **A-d_1**, **A-δ^+-d_1**, **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-** en solution dans le $CHCl_3$.

Au niveau de l'absorbance du PDI, une diminution du coefficient d'extinction molaire et de la longueur d'onde limite pour les composés **A-d_1** et **A-d_1-δ^-** est observée. Ce résultat est attribué à l'absence du groupement électro-déficient (δ^+) dans le bloc donneur, qui, comme nous l'avons décrit précédemment, présente une bande d'absorption dans cette gamme de longueurs d'ondes. Celle-ci s'additionne naturellement à celle du PDI et est à l'origine de cette queue d'absorption dans les grandes longueurs d'ondes. A l'inverse, dans la région où le bloc donneur absorbe, une valeur d'ε moins élevée est mesurée pour **A-δ^+-d_1** et **A-δ^+-d_1-δ^-** (environ 80000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour **A-δ^+-d_1** et **A-δ^+-d_1-δ^-** contre 120000 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ pour **A-d_1** et **A-d_1-δ^-**). Ce résultat peut s'expliquer par la localisation des orbitales HOMO/LUMO des quatre matériaux. En effet, le bloc donneur contenant un groupement électro-déficient va agir comme un système donneur-accepteur. Or pour ce type de composés, une dissymétrie est généralement observée dans la localisation des orbitales HOMO et LUMO, ce qui rend le passage d'un électron de l'une à l'autre moins probable et diminue par conséquent leur coefficient d'extinction molaire. A l'inverse, les orbitales HOMO et LUMO sont plus délocalisées de façon symétrique tout le long de la molécule dans le cas d'un bloc sans groupement électro-déficient, ce qui augmente la valeur du coefficient d'extinction molaire. De façon surprenante au regard de l'explication ci-dessus, l'ajout d'un motif électro-donneur à l'extrémité des matériaux ne modifie en rien son absorption en solution.

A l'image des résultats observés précédemment pour l'étude de l'architecture moléculaire, les quatre matériaux présentent un décalage des maximas d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes par passage de la solution à l'état solide (Figure 3.20).

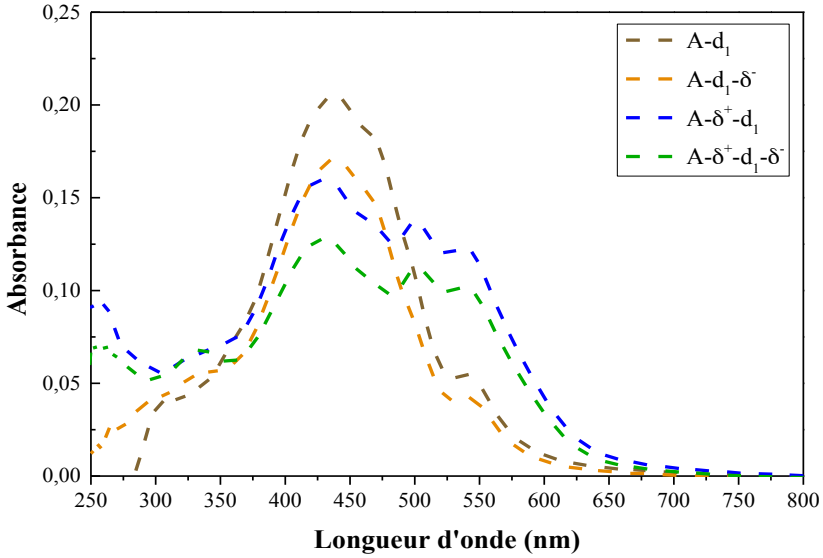


Figure 3.20 : Spectres UV-visible **A-d_1**, **A-δ^+-d_1**, **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-** en film avant recuit.

Comme pour les résultats en solution, la présence du groupement électro-déficient influe sur l'absorption des composés en diminuant l'absorbance entre 350 et 500 nm puis en l'augmentant entre 500 et 650 nm. Par ailleurs, la présence du groupement N-didécylamine terminal modifie très légèrement le spectre d'absorption en film puisqu'un décalage d'environ 5 nm vers les plus faibles longueurs d'ondes est visible. Ceci pourrait être dû à une moins bonne organisation à l'état solide du fait de la présence de longues chaînes N-alkyles terminales. Toutes les valeurs de longueur d'onde limite (λ_{lim}) et de gap optique (E_g^{opt}) correspondantes sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.6).

Molécule	En solution		A l'état solide	
	λ_{lim} (nm)	E_g^{opt} (eV)	λ_{lim} (nm)	E_g^{opt} (eV)
A-d_1	541	2,29	596	2,08
A-δ^+-d_1	602	2,06	632	1,96
A-d_1-δ^-	541	2,29	600	2,07
A-δ^+-d_1-δ^-	602	2,06	631	1,96

Tableau 3.6 : Propriétés d'absorption des diades **A-d_1**, **A-δ^+-d_1**, **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-** en solution et en film.

Pour compléter ces résultats, les propriétés électrochimiques des co-oligomères ont été étudiées par voltampérométrie cyclique (VC). Des analyses par VC en solution (dans le CH_2Cl_2 à une concentration de 10^{-4} M) et en film (dans l'acétonitrile) ont ainsi été réalisées sur **A-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-d$_1$-δ$^-$** et **A-δ$^+$-d$_1$-δ$^-$** pour une gamme de potentiels comprise entre -1,5 et 1,5 V, avec des vitesses de balayage de 20 ou 50 mV.s^{-1}.

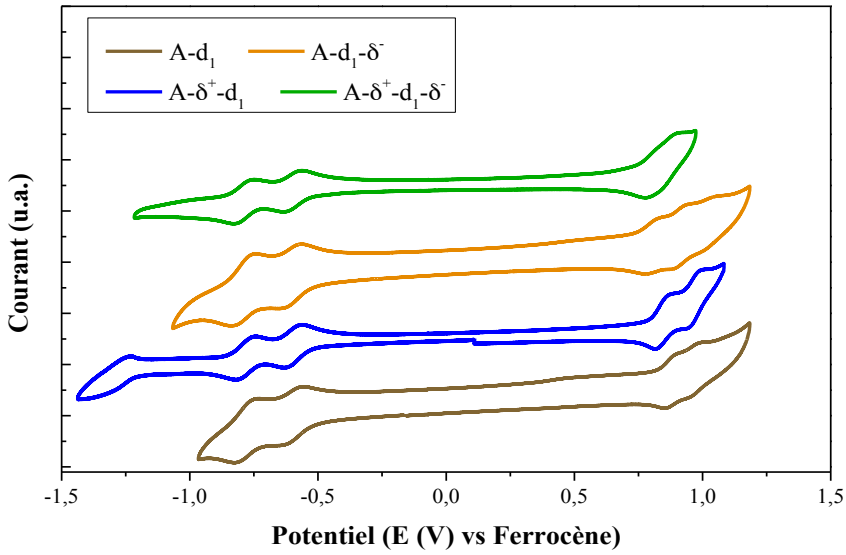


Figure 3.21 : Voltampérogrammes en solution (10^{-4} M) pour **A-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-d$_1$-δ$^-$** et **A-δ$^+$-d$_1$-δ$^-$**.

En solution, tous les voltampérogrammes présentent des vagues d'oxydation et de réduction réversibles. Dans la région des potentiels positifs, une à deux vagues d'oxydation du donneur sont visibles. La première apparaît à 0,79 V pour les composés sans groupement électro-donneur et à 0,71 V pour les composés avec δ$^-$, ce qui correspond à une valeur d'orbitale HOMO du bloc donneur à respectivement -5,19 et -5,11 eV. Une seconde vague d'oxydation est observable pour **A-d$_1$** (E_{ox1} = 0,93 V), **A-δ$^+$-d$_1$** (E_{ox1} = 0,92 V) et **A-d$_1$-δ$^-$** (E_{ox1} = 0,89 V) mais pas pour **A-δ$^+$-d$_1$-δ$^-$**. Dans la région des potentiels négatifs, les deux vagues de réduction du PDI sont à nouveau présentes à -0,50 V et -0,70 V. Par ailleurs, la réduction du bloc donneur est uniquement visible pour **A-δ$^+$-d$_1$**. De ce fait le niveau énergétique LUMO du bloc donneur est systématiquement calculé à partir des valeurs de gaps optiques mesurées en solution des différents blocs donneurs seuls (d$_1$, δ$^+$-d$_1$, d$_1$-δ$^-$, δ$^+$-d$_1$-δ$^-$). Tous les potentiels d'oxydo-réduction, ainsi que les valeurs du gap optique des blocs donneurs seuls et les niveaux énergétiques HOMO/LUMO sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.7) et dans le diagramme énergétique (Figure 3.23).

Molécule	E_{ox} (V) **D**	E_{red} (V) **D**	E_{ox} (V) **A**	E_g^{opt} (eV) Bloc **D**	HOMO (eV) **D**	LUMO (eV) **D**	LUMO (eV) **A**
A-d_1	0,79 0.93	/	-0,50 -0,71	*2,58*	-5,19	*-2,61*	-3,90
A-δ^+-d_1	0,79 0,92	-1,21	-0,51 -0,74	*2,06*	-5,19	*-3,13*	-3,91
A-d_1-δ^-	0,71 0,89	/	-0,49 -0,71	*2,58*	-5,11	*-2,53*	-3,89
A-δ^+-d_1-δ^-	0,71	/	-0,52 -0,73	*2,06*	-5,11	*-3,05*	-3,92

Tableau 3.7 : Propriétés d'oxydo-réduction et valeurs des énergies HOMO/LUMO obtenues en solution pour les quatre diades.

Pour les mesures de VC en film mince, les voltampérogrammes de **A-d_1**, **A-δ^+-d_1**, **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-** sont présentés de manière décalée sur la figure ci-dessous (Figure 3.22).

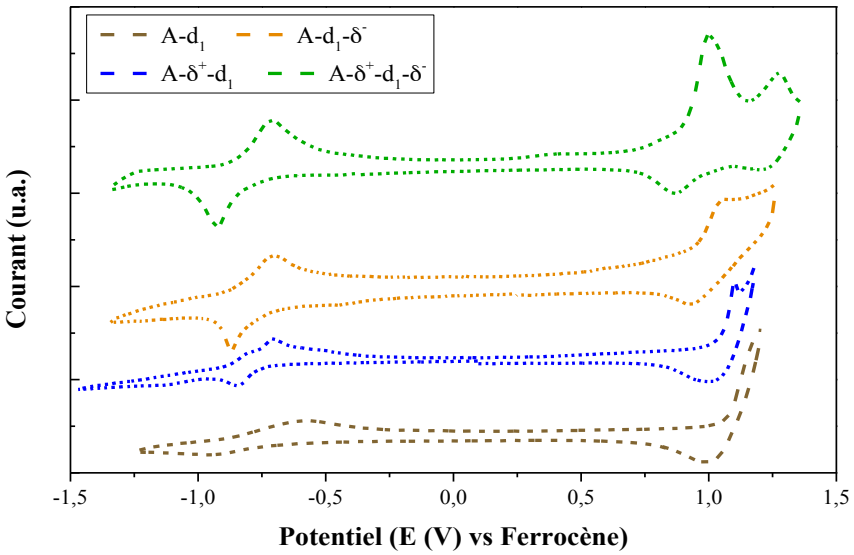


Figure 3.22 : Voltampérogrammes en film pour **A-d_1**, **A-δ^+-d_1**, **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-**.

Comme pour la triade **A-D_0-A** et la diade **A-δ^+-d_0**, nous n'observons qu'une seule vague de réduction du PDI. Elle se situe vers -0,70 V, ce qui correspond à une valeur d'orbitale LUMO de A d'environ -3,75 eV. De même, à l'image de ce que nous avions déjà observé en solution, seul le composé **A-δ^+-d_1** possède une vague de réduction visible du bloc donneur. De ce fait, les valeurs de LUMO des blocs donneurs sont à nouveau systématiquement calculées à partir du E_g^{opt} des blocs donneurs seuls en film (LUMO = HOMO - E_g^{opt}). Dans la région des potentiels positifs, tous les composés présentent une vague d'oxydation réversible du bloc donneur avec la même tendance que celle observée en solution, à savoir un potentiel légèrement supérieur pour les molécules sans groupement électro-donneur (environ 1,05 V contre 0,90 V). Cela a pour effet

d'abaisser légèrement la valeur de l'orbitale HOMO, celle-ci passant de -5,31 eV sans δ^- à -5,23 eV avec δ^-. Tous les potentiels d'oxydation et de réduction, les valeurs de gap optique en film des groupements donneurs, ainsi que les valeurs de niveaux énergétiques HOMO/LUMO sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.8) et sur le diagramme énergétique qui suit (Figure 3.23).

Molécule	E_{ox} (V) **D**	E_{red} (V) **D**	E_{ox} (V) **A**	E_g^{opt} (eV) Bloc **D**	HOMO (eV) **D**	LUMO (eV) **D**	LUMO (eV) **A**
A-d_1	1,05	/	-0,67	*2,43*	-5,45	*-3,02*	-3,73
A-δ^+-d_1	1,03	-1,16	-0,68	*1,96*	-5,43	*-3,47*	-3,72
A-d_1-δ^-	0,88	/	-0,65	*2,45*	-5,28	*-2,83*	-3,75
A-δ^+-d_1-δ^-	0,92	/	-0,64	*1,98*	-5,32	*-3,34*	-3,76

Tableau 3.8 : Propriétés d'oxydo-réduction et valeurs des énergies HOMO/LUMO obtenues en film pour les quatre diades.

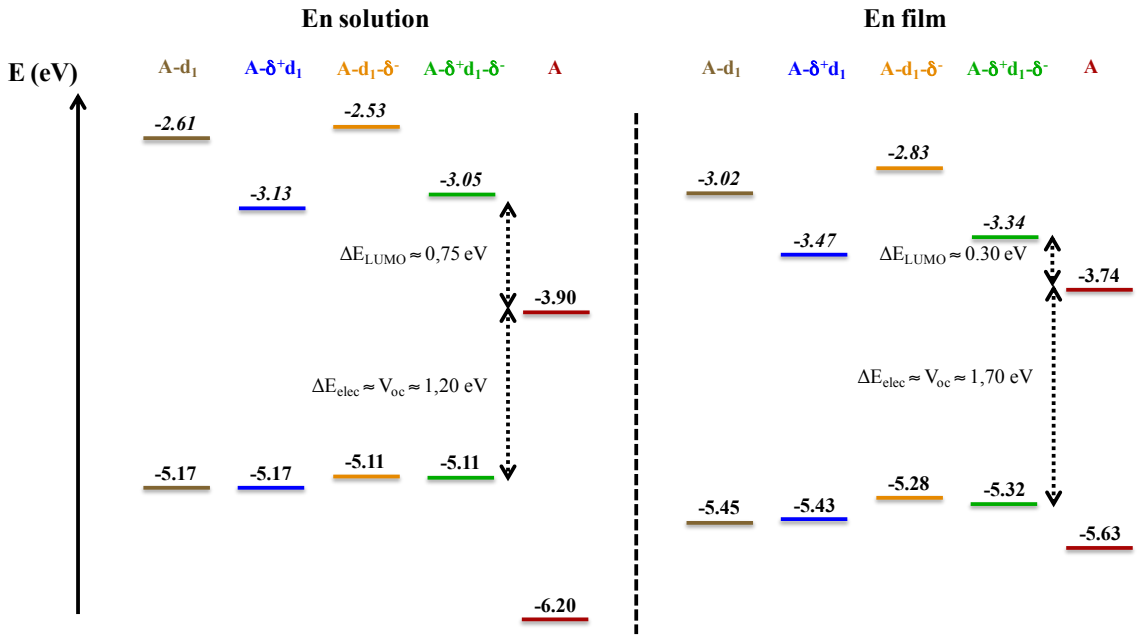


Figure 3.23 : Diagrammes énergétiques en solution et en film. Les valeurs des niveaux HOMO/LUMO des blocs D ont été mesurées à partir des diades. La valeur des niveaux du bloc A correspond à la moyenne des valeurs mesurées pour les composés.

Un examen plus détaillé des diagrammes énergétiques permet de confirmer le fait qu'aussi bien en solution qu'en film, la présence du groupement électro-donneur δ^- sur nos molécules va avoir pour effet d'augmenter très légèrement la valeur de l'énergie de l'orbitale HOMO (≈ 0,1 eV). Ceci s'explique aisément par la plus grande facilité d'oxydation de ces matériaux due au caractère

très électro-donneur de la N-dialkylamine terminale. Par ailleurs et de manière plus flagrante, les orbitales LUMO sont nettement plus basses en énergie (≈ 0,4 eV) pour les composés possédant un groupement électro-déficient δ^+. Ce résultat s'explique par le fort décalage bathochrome de l'absorption pour les composés avec le δ^+; la LUMO étant en effet calculée à partir du gap optique (E_g^{opt}).

2.2 Propriétés de structure

Avant d'étudier leur organisation, nos matériaux ont fait l'objet d'une analyse ATG afin d'évaluer leur stabilité thermique. La perte de masse a été enregistrée pour une rampe de chauffage de 10°C.min^{-1} allant de 20 à 600°C sous air. La bonne stabilité thermique de nos composés a ainsi été confirmée puisque les deux molécules sans unité N-didécylamine terminale sont stables jusqu'à 350°C, alors que les composés δ^- ont une température de dégradation proche de 280°C (Tableau 3.9).

Par la suite, tous les composés ont été étudiés par DSC, soumis à des cycles de chauffage (vitesse de 5°C.min^{-1}) et de refroidissement (vitesse de 2°C.min^{-1}) dans une gamme de température allant de 0 à 250°C (Figure 3.24).

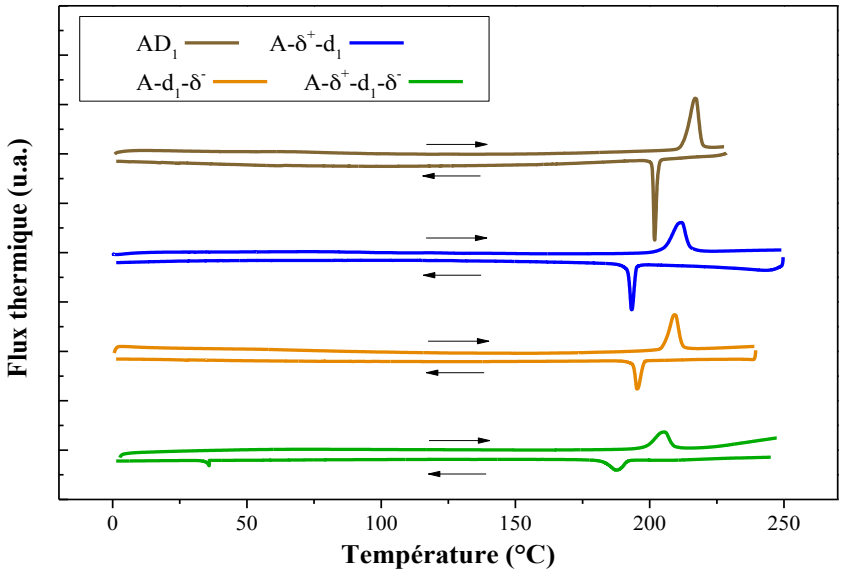


Figure 3.24 : Thermogrammes des diades **A-d_1**, **A-δ^+-d_1**, **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-** obtenus en montée et descente de température à des vitesses respectives de 5 et 2 °C.min^{-1}.

Les thermogrammes des quatre matériaux affichent de fortes similitudes avec un passage à la phase isotrope lors de la montée en température qui se situe aux alentours de 205-215°C et une température de cristallisation comprise entre 190 et 200°C. De ce fait, tous nos matériaux

possèdent un caractère cristallin (ou mésomorphe ordonné) et ce, quelle que soit la force du gradient de densité électronique présent dans le bloc donneur. Par ailleurs, comme en atteste les enthalpies d'isotropisation et de cristallisation, l'énergie à apporter pour atteindre les différentes phases n'est pas identique pour toutes les molécules. En effet, si nous nous attardons sur les valeurs de ΔH_{iso}, nous remarquons qu'il faut apporter beaucoup plus d'énergie à **A-d_1** (11,70 J/g) qu'à **A-δ^+-d_1-δ^-** (6,63 J/g) pour atteindre la phase isotrope, signe d'un π-stacking plus fort et donc d'une meilleure organisation en absence de N-dialkylamine. Cela se confirme pour la valeur de ΔH_{crist} puisque celle-ci diminue de près de 5 à 6 $J.g^{-1}$ lorsque la molécule possède un groupement δ^-. Ces résultats sont en accord avec le faible décalage bathochrome observé en absorption UV-visible lorsque nous passons de la solution à l'état solide sur les matériaux comprenant un groupement électro-donneur. Tous les résultats obtenus par ATG et DSC sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.9).

Molécule	T_{iso} (°C)	ΔH_{iso} (J/g)	T_{crist} (°C)	ΔH_{crist} (J/g)	Perte de masse 5% (°C)
A-d_1	214	11,70	202	13,37	342
A-δ^+-d_1	210	10,39	193	12,04	349
A-d_1-δ^-	210	9,22	195	8,59	282
A-δ^+-d_1-δ^-	205	6,63	187	7,50	265

Tableau 3.9 : Tableau récapitulatif des valeurs obtenues en ATG et en DSC.

Pour confirmer le caractère mésomorphe ordonné de nos matériaux, des études de diffraction de rayons X sur poudre ont été réalisées (Figure 3.25).

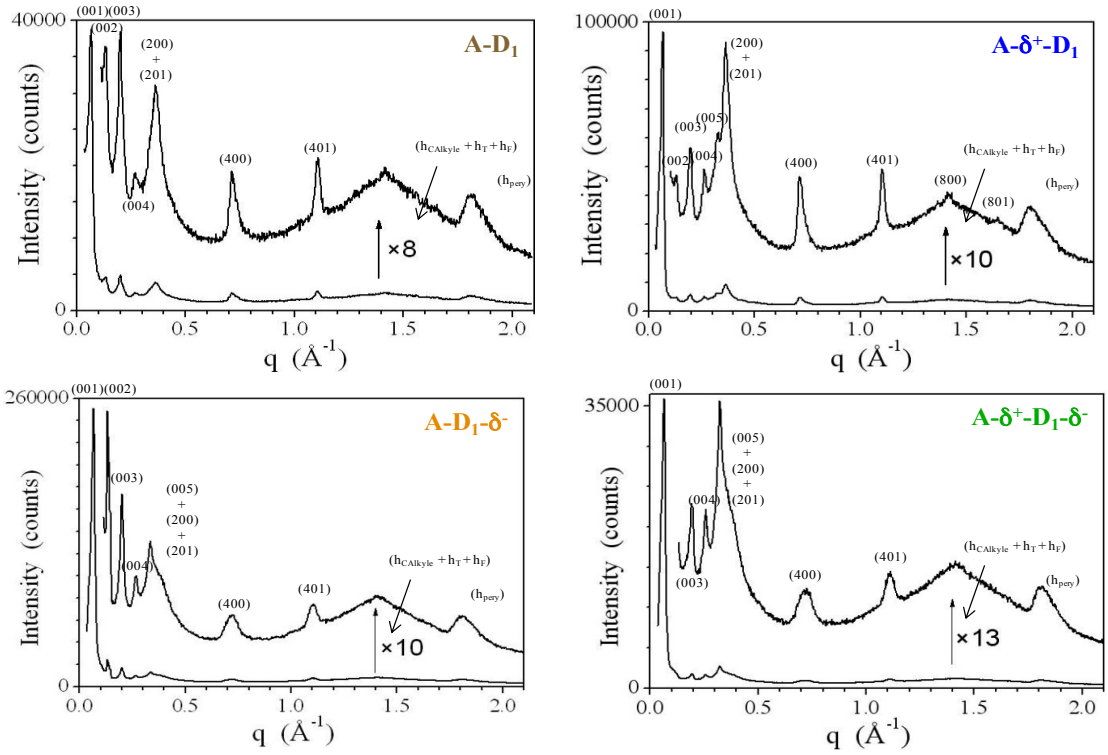


Figure 3.25 : Diffractogrammes sur poudre obtenus pour les composés **A-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-d$_1$-δ$^-$** et **A-δ$^+$-d$_1$-δ$^-$**.

Les clichés de diffraction de rayons X sur poudre (DRX) des molécules **A-d$_1$** et **A-δ$^+$-d$_1$** présentent de fortes similitudes. Les pics de réflexion de type (0 0 l) situés aux petits angles de diffraction sont visibles jusqu'au 5ème ordre, ce qui confirme la présence d'une organisation lamellaire sur de longues distances. La distance interlamellaire déterminée pour **A-d$_1$** est de 96,8 Å et celle de **A-δ$^+$-d$_1$** est de 97,4 Å. Les deux pics fins de la région centrale se trouvant à environ 0,7 et 1,1 Å^{-1} (notés respectivement (4 0 0) et (4 0 1)) correspondent à l'organisation latérale des blocs. La large bande diffuse vers 1,4 Å^{-1} est quant à elle attribuée aux interactions entre les chaînes alkyles, les thiophènes et les fluorènes ($h_{Calkyl} + h_T + h_F$). Cette bande diffuse confirme ainsi le caractère mésomorphe de l'ensemble des composés. Enfin, le pic de réflexion (h_{PDI}) met en évidence la présence d'un empilement des PDIs. La formation de monocouches de PDIs et de lamelles est associée, comme pour le composé **A-δ$^+$-d$_0$** (**A-D$_0$**) étudié précédemment (Paragraphe 113), à une superstructure 3D correspondant à une maille cristallographique de type orthorhombique ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$). A l'inverse, les clichés de diffraction des deux molécules **A-d$_1$-δ$^-$** et **A-δ$^+$-d$_1$-δ$^-$** sont légèrement différents. Pas tant au niveau des pics de réflexion (0 0 1) aux petits angles qui sont toujours caractéristiques d'une organisation lamellaire sur de longues distances (distance interlamellaire de 98,6 Å pour les deux composés), ni même pour les bandes diffuses ($h_{Calkyl} + h_T + h_F$) et (h_{PDI}). Cette différence s'observe plutôt au niveau

des deux pics centraux (4 0 0) et (4 0 1) caractéristiques de l'organisation latérale des chaînes alkyles. En effet, ces deux pics y sont beaucoup moins fins que pour les composés sans groupement électro-donneur δ^-. Du fait de la forte inclinaison des molécules les unes par rapport aux autres, l'empaquetage latéral est différent. Les chaînes N-dialkylamine vont avoir tendance à se ségréger ce qui apporte plus de mobilité aux molécules. La maille cristallographique associée à ces molécules ne sera cette fois-ci plus orthorhombique, mais monoclinique ($a \neq b \neq c$; $\alpha \neq 90°$; $\beta = \gamma = 90°$). Le tableau récapitulant les distances interlamellaires, l'indexation de Miller (h k l) ainsi que les paramètres de maille est présenté en annexe de ce manuscrit (Annexes 3).

De manière à confirmer leur organisation à longue distance, nos composés ont été étudiés par microscopie électronique à transmission (MET), à partir d'un dépôt de la couche organique par "doctor blading", suivi d'un brossage mécanique à température ambiante et d'un recuit thermique à la température d'isotropisation. Les lamelles s'orientent perpendiculairement au sens du brossage. Nous obtenons ainsi des lamelles perpendiculaires au substrat, ce qui correspond à des molécules dans le plan, positionnées à plat et/ou sur la tranche (Figure 3.12). Les clichés obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous (Figure 3.26).

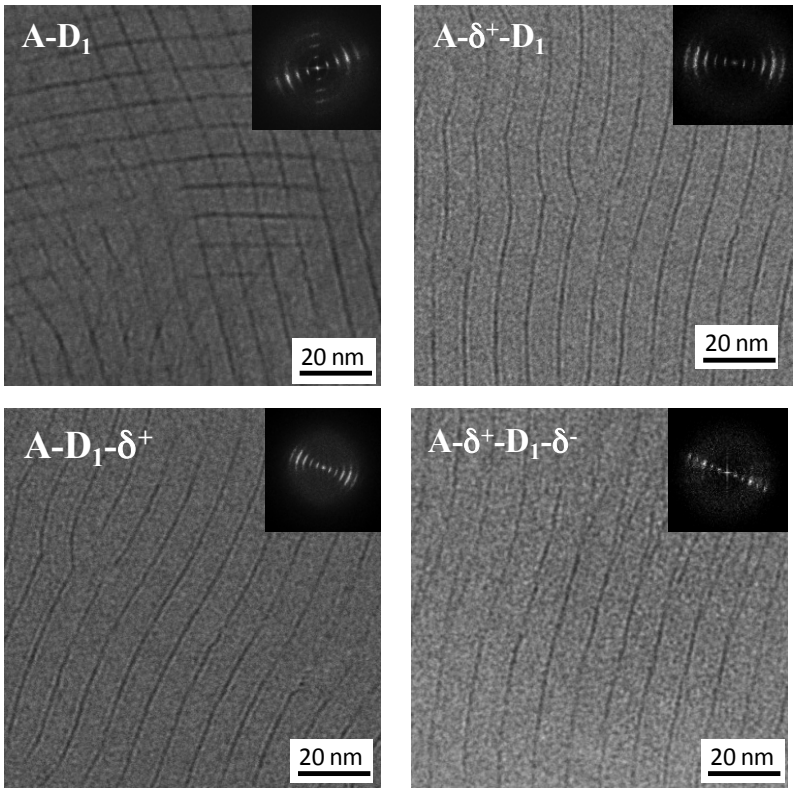


Figure 3.26 : Images MET des films brossés puis recuits des différents co-oligomères **A-d_1**, **A-δ^+-d_1**, **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-**, avec les transformées de Fourrier correspondantes en encart.

Sur les quatre images, il est possible d'observer une belle organisation en lamelles alternées sur des centaines de nanomètres, avec une périodicité lamellaire analogue pour l'ensemble des composés (8,6 nm pour **A-d_1**, **A-δ^+-d_1** et **A-d_1-δ^-** et 9,3 nm pour **A-δ^+-d_1-δ^-**). A nouveau, la distance interlamellaire déterminée pour chaque diades est plus grande que la longueur de la molécule. Cette constatation traduit l'organisation tête-bêche des molécules, déjà mise en évidence pour la diade **A-δ^+-d_0** (**A-D_0**) dans le paragraphe 113, et qui a abouti au modèle décrit sur la Figure 3.15.

2.3 Photophysique

Les études de photophysique ont débuté par une étude classique de fluorescence en solution, dans le but d'examiner la possibilité d'un transfert d'énergie ou d'électrons entre les parties A et D de nos composés. Ces analyses de fluorescence ont été effectuées en solution ($CHCl_3$ à une concentration de 10^{-6}M), d'abord sur les différents blocs seuls (d_1, d_1-δ^+ et A), puis sur deux triades représentatives (d_1-A-d_1 et d_1-δ^+-A-δ^+-d_1). Le choix des triades plutôt que des diades vient tout simplement du fait que chronologiquement, les triades de type D-A-D ont été synthétisées en premier et ont donc fait l'objet des premières études. Sur le graphique présenté ci-dessous (Figure 3.27), nous avons représenté les spectres d'émission de tous les composés dans le cas d'une excitation à 400 nm (uniquement sur le bloc donneur D). Le spectre d'absorption du bloc accepteur PDI est également présent.

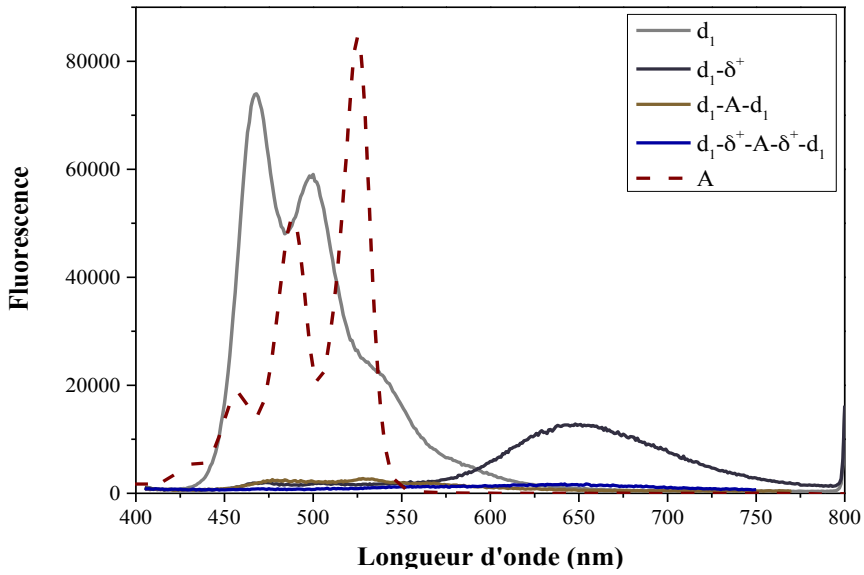


Figure 3.27 : Spectres d'émission des composés d_1, d_1-δ^+, **d_1-A-d_1** et **d_1-δ^+-A-δ^+-d_1** pour une excitation à 400 nm et spectre d'absorption du bloc PDI seul.

Pour une excitation à 400 nm, le spectre d'émission du bloc thiénofluorène seul (d_1) donne la courbe gris clair, caractérisée par une fluorescence bien marquée. Lorsqu'un groupement électro-déficient est rajouté à cette unité (d_1-δ^+, courbe gris foncé) et que nous excitons toujours à la même longueur d'onde, un transfert d'énergie du d_1 vers le δ^+ apparait (émission centrée à 650 nm). Enfin, l'examen des spectres de photoluminescence de **d_1-A-d_1** et **d_1-δ^+-A-δ^+-d_1** met en évidence une annihilation (extinction) de fluorescence presque totale (autour de 98%) pour les deux triades. Par ailleurs, une extinction de fluorescence est également présente après excitation des composés au niveau de l'absorption du groupement PDI (à 530 nm). Puisque les deux blocs pris indépendamment fluorescent convenablement lorsqu'ils sont excités (en solution) à la longueur d'onde adéquate, l'extinction totale de fluorescence suggère une étape de transfert de charge d'un bloc vers l'autre à un moment donné du processus photophysique. Cependant, une étude de fluorescence aussi basique ne permet en aucun cas de déterminer les étapes photophysiques impliquées dans ce processus de transfert électronique et encore moins d'appréhender les constantes de temps correspondantes. Il est en effet probable, étant donné les différentes caractéristiques des spectres de fluorescence entre d_1-A-d_1 (recouvrement du spectre d'émission de d_1 et du spectre d'absorption du PDI) et d_1-δ^+-A-δ^+-d_1 (décalage bathochrome du spectre d'émission de d_1-δ^+ par rapport au spectre d'absorption de l'accepteur, interdisant un transfert d'énergie de D vers A), que les chemins photophysiques de l'extinction de fluorescence soient différents d'une molécule à l'autre. C'est donc dans l'optique d'avoir une signature précise de la dynamique des états excités que nous avons entrepris une étude de nos composés par spectroscopie ultra-rapide résolue en temps.

L'objectif de l'étude consiste à suivre les processus de désexcitation des matériaux immédiatement après leur photoexcitation à 400 nm (longueur d'onde pour laquelle seul le bloc donneur absorbe). Elle a uniquement été réalisée pour le moment en solution dans le $CHCl_3$, l'étude de film sera effectuée ultérieurement. Dans l'expérience pompe-sonde, présentée en annexe (Annexe 3, Paragraphe 1.6), le donneur absorbe l'impulsion pompe et passe instantanément à un état excité D* (D*-A-D ou A-D*). Un second faisceau frappe ensuite la solution contenant la molécule excitée avec un décalage temporel par rapport à la première impulsion variable. Cela permet de générer des spectres d'absorptions différentiels à partir de la comparaison entre le spectre d'absorption de la molécule à l'état excité et son spectre à l'état fondamental. Ainsi, il est possible de suivre les différentes étapes du phénomène de désexcitation. Celui-ci peut s'effectuer sous la forme d'un transfert d'énergie ou de charges, d'une émission de photons ou encore d'une relaxation vibrationnelle.

Lorsqu'une molécule est excitée, une partie de sa population électronique passe d'un état fondamental S_0 à un état excité S_1. De ce fait, la probabilité d'observer des transitions de type S_0-Sn est beaucoup plus faible, ce qui se traduit au niveau du spectre différentiel par une absorption statique se trouvant au niveau des valeurs négatives (Figure 3.28). C'est ce que l'on appelle le photoblanchiment ou "Ground State Bleaching". Les électrons se trouvant dans l'état excité S_1 peuvent ensuite, soit retourner à l'état fondamental sous forme d'émission stimulée, soit réaliser de nouvelles transitions vers des états plus hauts en énergie. Cela donne ainsi lieu à une contribution positive des spectres différentiels et à l'apparition de l'absorption d'espèces chargées ou excitées (Figure 3.28). Pour pouvoir suivre cette évolution et bien identifier les différents photoproduits, les spectres d'absorption des espèces chargées ont été au préalable mesurés par une technique de spectroélectrochimie. Ce type de caractérisation a été réalisé à l'aide d'un dispositif de cyclovoltamétrie couplé à un spectrophotomètre (300-1000 nm). Cela permet de suivre l'évolution du spectre d'absorption en fonction du potentiel appliqué. Le photoblanchiment, ainsi que l'émission stimulée de A et de D doit être visible dans la région des valeurs négatives, alors que la signature de l'absorption induite est observée dans les régions positives. Un exemple de spectre d'absorption différentielle obtenu pour la triade **d_1-A-d_1** à 32 ps par cette méthode est présenté Figure 3.28.

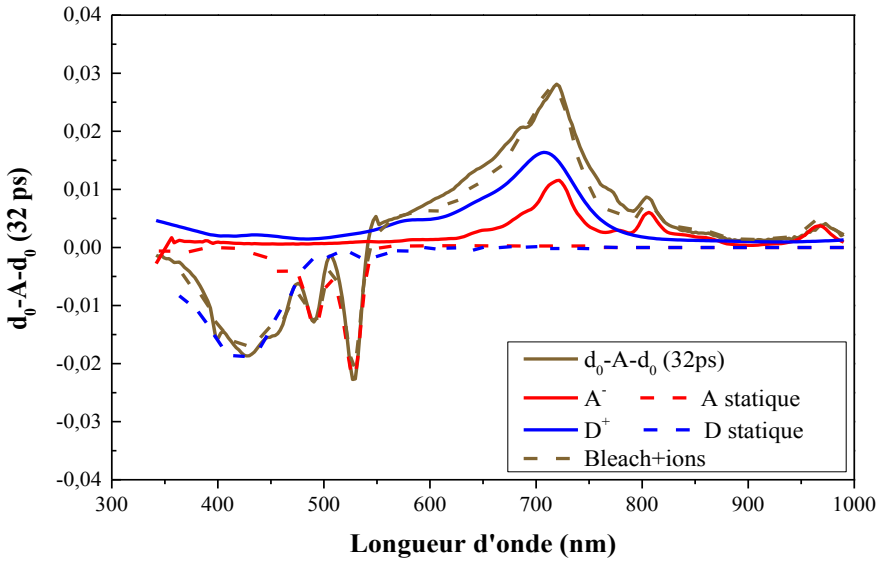


Figure 3.28 : Spectre d'absorption différentielle de la triade **d_1-A-d_1**.

L'examen de la figure dans la région des valeurs négatives (située pour des longueurs d'ondes comprises entre 300 et 550 nm) montre que l'addition du photoblanchiment (pointillés marron) de D (pointillés bleus) et de A (pointillés rouges) correspond exactement à celui de **d_1-A-d_1** (trait

plein marron). Il n'y a donc pas besoin d'introduire d'émission stimulée à 32 ps. Cela indique que si l'état fondamental est effectivement dépeuplé, les espèces ne se trouvent pas dans un état excité (pas de A* ni D*). L'absorption au-delà de 550 nm n'est quant à elle plus attribuée aux espèces D et A statiques mais aux espèces chargées D^+ (trait plein bleu) et A^- (trait plein rouge). Par l'étude de ces spectres au cours du temps, nous avons pu en déduire les temps de formation et les durées de vie de l'état transfert de charges pour ce composé (respectivement 15 et 380 ps). Tous les résultats obtenus pour les triades sont identiques à ceux obtenus pour les diades correspondantes.

Partant de ce résultat et afin d'évaluer l'intérêt de notre gradient de densité électronique, des études de spectroscopie femto-seconde pompe-sonde ont été réalisées en solution sur les quatre diades **A-d_1**, **A-δ^+-d_1**, **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-**. Les résultats peuvent se résumer par l'étude du tracé obtenu à 719 nm, qui est dominé par l'absorbance de l'anion après quelques picosecondes (Figure 3.29).

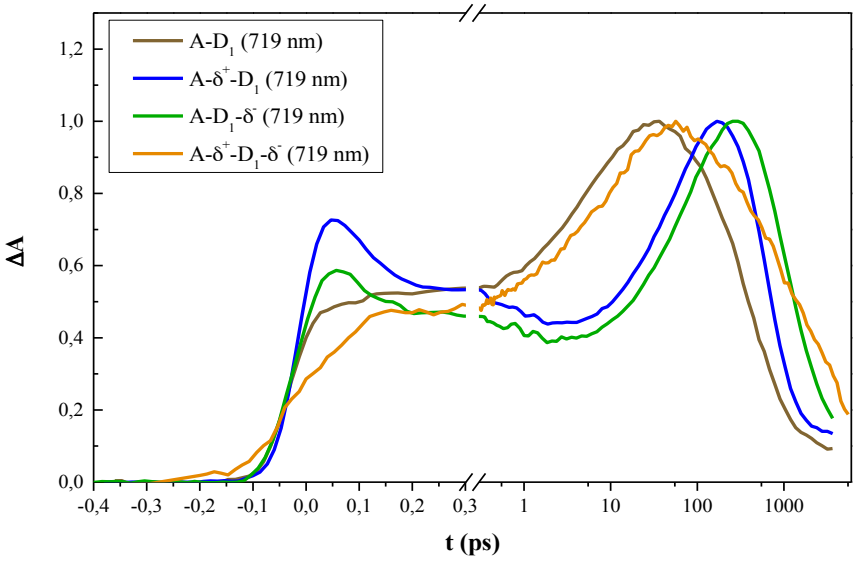


Figure 3.29 : Tracé cinétique des composés **A-d_1**, **A-δ^+-d_1**, **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-** à une longueur d'onde de 719 nm.

Immédiatement après photoexcitation de D (400 nm), il est possible d'observer un premier pic qui correspond à la présence d'espèces excitées (D*-A). Celui-ci atteint un maximum vers 0,05 ps et décroît ensuite assez rapidement. Les pics qui apparaissent après 1 ps correspondent aux espèces chargées. D'une manière générale, le temps de montée de ce pic va correspondre au temps de formation de l'état transfert de charges, alors que la durée de la descente est attribuée à la durée de vie des charges libres. Pour les deux composés possédant un groupement électro-

déficient (**A-δ$^+$-d$_1$** et **A-δ$^+$-d$_1$-δ$^-$**), le temps de formation de l'état transfert de charge est plus long que pour **A-d$_1$** et **A-d$_1$-δ$^-$**, ce qui n'est pas forcément positif pour les applications visées. Par contre, pour les molécules contenant un groupement électro-donneur (**A-δ$^+$-d$_1$-δ$^-$** et **A-d$_1$-δ$^-$**), la durée de vie de l'état transfert de charge semble plus long, c'est-à-dire que les espèces A^- et D^+ vivent plus longtemps sous la forme d'espèces chargées. Ces résultats de temps de formation de l'état transfert de charge, ainsi que la durée de vie de l'état excité sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.10).

	Temps de formation de l'état transfert de charges (ps)	**Durée de vie de l'état transfert de charges (ps)**
A-d$_1$	14	380
A-δ$^+$-d$_1$	90	480
A-d$_1$-δ$^-$	15	770
A-δ$^+$-d$_1$-δ$^-$	120	1 ns

Tableau 3.10 : Temps de formation et durée de vie de l'état transfert de charges.

Ces résultats montrent ainsi l'influence du groupement électro-donneur sur la durée de vie des charges libres et confirment ce que nous avions observé au préalable par modélisation moléculaire (Figure 3.30). Cette étude théorique a été réalisée sur des diades de type A-δ$^+$-d$_2$ avec ou sans groupement N-alkylamine terminal (δ$^-$).

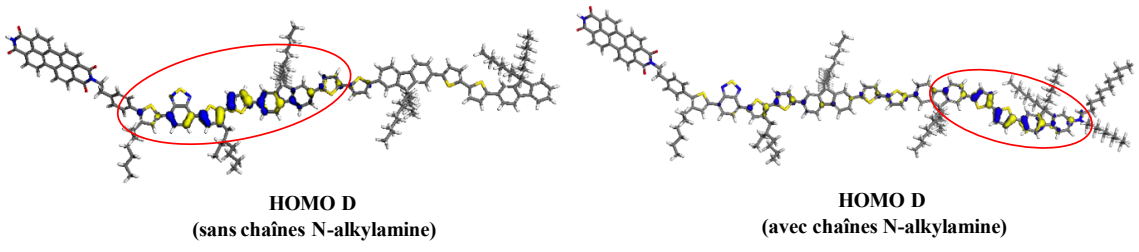


Figure 3.30 : Modélisation moléculaire des composés A-δ$^+$-d$_2$ et A-δ$^+$-d$_2$-δ$^-$ présentant la localisation de l'orbitale HOMO du bloc donneur.

Si nous nous attardons tout d'abord sur la diade sans amine terminale (molécule de gauche), nous remarquons que la localisation de l'orbitale HOMO du bloc donneur se situe au niveau du groupement électro-déficient (δ$^+$) et du motif thiophène-fluorène adjacent. Celle-ci se trouve donc à une distance réduite du bloc PDI, ce qui en opposition avec l'idée que nous nous faisions

de l'intérêt du groupement δ^+. A l'inverse, la présence d'un groupement électro-donneur (molécule de droite) a pour effet de décaler la densité énergétique. En effet, l'orbitale HOMO du donneur est cette fois-ci localisée à l'extrémité du bloc thiénofluorène, au niveau de la chaîne N-alkylamine et du motif fluorène-bithiophène terminal. Du fait de la distance plus importante avec le PDI (et donc de sa LUMO), la probabilité d'observer un phénomène de recombinaison de charges est plus faible et par conséquent il en résulte logiquement une augmentation de la durée de vie des charges libres.

En conclusion, l'étude spectroscopique ultra-rapide a permis de mettre en évidence la formation d'un exciton (D^+-A^-) pour toutes les diades étudiées après photoexcitation à 400 nm. La présence du groupement électro-déficient (δ^+) dans nos composés ne semble pas avoir d'impact positif sur la formation de l'état transfert de charges, puisqu'il a pour effet d'augmenter son temps de formation. Nous pouvons noter cependant que le temps de vie de cet état augmente sensiblement lorsque ce groupement est présent. A l'inverse, la présence du groupement électro-donneur (δ^-) terminal semble très intéressante puisqu'il permet d'augmenter notablement la durée de vie de l'état transfert de charge et ainsi la durée de vie de l'exciton.

2.4 Propriétés photovoltaïques

Pour conclure ce travail, des tests préliminaires en cellule photovoltaïque organique mono-composant ont été réalisés sur les diades **A-d_1** et **A-δ^+-d_1**. Ces travaux ont été effectués sur des couches actives simplement déposées à la tournette et recuites thermiquement, pour lesquelles nous n'avons pas cherché à orienter orthogonalement les lamelles sur le substrat. Ces mesures ne sont donc que très préliminaires, elles ont simplement pour but de vérifier la présence d'un effet photovoltaïque. De surcroît, ces travaux ne permettent pas de commenter l'influence du gradient de densité électronique, notamment parce que nous n'avons exploré pour le moment que les deux systèmes (avec ou sans δ^+), dans lesquels le groupement électro-donneur (δ^-) est absent. Cependant, nous pouvons avancer le fait que la présence de l'unité électro-déficiente (δ^+) devrait certainement contribuer à la performance photovoltaïque simplement du fait du décalage bathochrome de son absorption. La performance des cellules a été évaluée à partir de l'enregistrement de leur caractéristique courant-tension I(V) sous illumination. Les tests ont été réalisés à l'aide d'un simulateur Keithley 2400, délivrant une gamme de rayonnement standard correspondant au spectre solaire AM 1.5G (100 $mW.cm^{-2}$).

La première étude a ainsi été réalisée sur la diade **A-δ^+-d_1** à partir d'une structure de dispositif de type Substrat/ITO/PEDOT:PSS/Couche active/Ca/Al. Les résultats obtenus montrent bien

l'apparition d'un photocourant (0,15%) qu'il a été possible d'augmenter sensiblement après un recuit thermique à 140°C (0,23%). Afin d'essayer d'améliorer le rendement de conversion photovoltaïque, une couche bloqueuse de trous a été placée au sein du dispositif, entre la couche active et la cathode. Lorsque celle-ci se trouve être du PDI avec une cathode de type LiF/Al, les performances s'améliorent tout d'abord nettement (0,30%) puis chutent ensuite considérablement après recuit à 140°C du fait de la diffusion de LiF dans la couche active. Quand cette couche bloqueuse est du PCBM-C_{61} avec une cathode en calcium/aluminium, l'efficacité de la cellule devient bien meilleure (0,25%) et cette fois-ci un recuit de 10 minutes à 140°C permet d'augmenter le rendement jusqu'à 0,32% ; meilleure performance obtenue à ce jour pour **A-δ$^+$-d$_1$**. Ainsi la présence de la couche bloqueuse de trous semble améliorer sensiblement la conversion photovoltaïque, notamment lorsque du PCBM-C_{61} est utilisé. Dans cette configuration de cellule (C_{60}/Ca/Al), la diade **A-d$_1$** a donné un résultat très prometteur de 0,50% avant recuit et de 0,37% après recuit à 140°C. Toutes les valeurs de tension de circuit ouvert, de courant court-circuit, de facteur de forme et de rendement de conversion pour les deux co-oligomères sont répertoriées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.11).

Molécule	Cathode	Recuit	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)
A-δ$^+$-d$_1$	Ca/Al	Non	0,21	2,05	35,57	**0,15**
		140°C	0,44	1,97	26,14	**0,23**
A-δ$^+$-d$_1$	PDI/LiF/Al	Non	0,48	2,04	30,18	**0,30**
		140°C	0,42	0,90	21,60	**0,08**
A-δ$^+$-d$_1$	C_{61}/Ca/Al	Non	0,32	2,48	31,10	**0,25**
		140°C	0,48	2,10	31,51	**0,32**
A-d$_1$	C_{61}/Ca/Al	Non	0,58	2,66	32,59	**0,50**
		140°C	0,57	2,00	30,97	**0,37**

Tableau 3.11 : Caractéristiques photovoltaïques des diades **A-d$_1$** et **A-δ$^+$-d$_1$**, sans contrôle préalable de l'orientation des lamelles par rapport au substrat.

Tous ces résultats préliminaires sont encourageants dans la mesure où ils ont été obtenus sans que nous puissions pour le moment transposer le contrôle de l'orientation de la couche organique, mise au point par nos collaborateurs de l'ICS, au dispositif OPV. En effet, nous avons vu précédemment que toutes nos diades étaient mésomorphes très organisées (quasi-cristallines) et qu'il était possible de contrôler l'organisation des lamelles perpendiculairement au substrat grâce à différentes méthodes de post-traitements dont un recuit thermique à la température de fusion (au moins 200°C). Or le recuit d'un dispositif photovoltaïque à une température aussi élevée n'est

pas envisageable du fait de la présence du PEDOT:PSS qui semble changer d'état ou se dégrader vers 140-160°C[179]. Ces changements entraînent ainsi une diminution du photocourant et donc une chute des performances.

En conclusion de cette partie, les premiers résultats ont permis de montrer que nos matériaux généraient bien un photocourant en dispositif mono-composant. Les premiers résultats sont prometteurs puisqu'un rendement de conversion photovoltaïque de 0,32% pour **A-δ^+-d_1** et surtout de 0,50% avant recuit pour la diade **A-d_1** ont été obtenus, sans contrôle de l'organisation, ni de l'orientation de la couche active organique. Beaucoup de travail reste donc à faire, à commencer par la transposition de la structuration des composés à la couche active au sein du dispositif photovoltaïque. Ensuite, il sera intéressant d'étudier les deux diades (**A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-**), afin de préciser le rôle du gradient de densité électronique sur les propriétés OPV.

2.5 Conclusion

En conclusion de cette seconde partie, nous avons étudié une série de quatre diades, présentant chacune un gradient de densité électronique d'intensité variable : **A-d_1**, **A-δ^+-d_1**, **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-**. Nous avons caractérisé plus particulièrement leurs propriétés optiques, électrochimiques et structurales. Nous avons également étudié leurs propriétés photophysiques en solution et entrepris les premiers tests de caractérisation de leurs propriétés photovoltaïques.

Par spectroscopie UV-visible, nous constatons que seule l'introduction du groupement électro-déficient (δ^+) modifie significativement l'allure des spectres d'absorption. Aussi bien en solution qu'en film, la contribution de δ^+ provoque un léger décalage bathochrome de l'absorption de D et surtout fait apparaître une bande supplémentaire au niveau du PDI, conduisant à un λ_{lim} au-delà de 630 nm à l'état solide. Par ailleurs, les analyses par voltampérométrie nous montrent que la présence du groupement électro-donneur (δ^-) facilite sensiblement l'oxydation du système qui se traduit par une augmentation de la valeur de l'orbitale HOMO d'environ 0,1 eV en solution et en film. A l'inverse, le groupement δ^+ entraîne une forte diminution de la valeur énergétique de l'orbitale LUMO, de l'ordre de 0,4 eV. Au final, quelle que soit la composition du bloc donneur, toutes les diades présentent un diagramme énergétique favorable à une utilisation en dispositif photovoltaïque, avec une différence ΔE_{LUMO} supérieure à 0,3 eV et une différence HOMO(D)-LUMO(A) (≈Voc théorique) de l'ordre de 1,2 eV, à l'état solide.

La stabilité thermique jusqu'à environ 300°C de tous les composés a été validée par ATG avec une température de dégradation légèrement plus basse pour les molécules avec le groupement N-

alkylamine terminal. Par DRX, nous avons montré que toutes les diades présentent une organisation lamellaire à très longue distance. Il s'agit d'une phase mésomorphe (quasi-cristalline) du fait du caractère fondu des chaînes alkyles. La maille cristallographique déterminée pour ces molécules est orthorhombique pour **A-d_1** et **A-δ^+-d_1** et monoclinique pour **A-d_1-δ^-** et **A-δ^+-d_1-δ^-**. L'orientation de ces lamelles (debout ou à plat) peut être contrôlée grâce à l'utilisation de différents substrats et de méthodes post-traitements. L'organisation en lamelles alternées D/A a pu ainsi être confirmée par microscopie électronique à transmission.

Les études par spectroscopie ultra-rapide résolue en temps ont permis de préciser le rôle des groupements δ^+ et/ou δ^- en solution sur la dynamique des états excités et les temps associés des diades. Nous avons tout d'abord confirmé la formation d'un exciton (D^+-A^-) pour toutes les diades étudiées après une photoexcitation à 400 nm. L'ensemble des résultats nous apprend que la présence du groupement δ^+ dans nos composés semble plutôt préjudiciable puisqu'il a pour effet d'augmenter le temps de formation de l'état transfert de charge, tout en augmentant que très légèrement la durée de vie de cet état. Le groupement δ^- terminal apparaît par contre très intéressant puisqu'il permet d'augmenter significativement la durée de vie de l'état transfert de charge et ainsi la durée de vie de l'exciton. Il est donc possible d'influer sur les temps de formation des états excités, ainsi que sur la vitesse de dissociation et la durée de vie des charges libres, par la présence (ou non) aux deux extrémités du bloc donneur, d'un groupement électro-donneur et/ou d'un groupement électro-déficient. Tous ces résultats ont été obtenus suite à des études en solution. A l'état solide, nous pouvons nous attendre à ce que les mêmes tendances soient observées, avec cependant de grandes variations au niveau des temps caractéristiques du fait des interactions intermoléculaires

Enfin, les premières études en cellule photovoltaïque mono-composant ont permis de mesurer un photocourant pour les deux diades testées. Pour le moment, les rendements de conversion restent très modestes (maximum de 0,50% pour la diade **A-d_1**). La cathode utilisée est de type calcium/aluminium avec la présence d'une couche bloqueuse de trous (PCBM-C_{61}) entre l'électrode et la couche active. Ces résultats préliminaires sont encourageants car ils ont été obtenus sans contrôle de l'organisation de la couche active. Beaucoup de travail reste donc encore à réaliser, notamment en ce qui concerne l'orientation des lamelles dans les dispositifs photovoltaïques.

3. Etude de l'influence de la longueur du bloc donneur

Comme nous l'avions mis en évidence lors de la première étude de ce chapitre, les meilleures architectures pouvant conduire à des organisations en lamelles alternées D/A sont les diades A-D et la triade A-D-A. Du fait de la très mauvaise solubilité d'A-D-A qui engendre une difficulté de synthèse supplémentaire, toutes nos études ont été conduites sur les molécules de type A-D. Dans le second chapitre de ce manuscrit de thèse, nous avons décrit la structure chimique des 10 diades synthétisées (récapitulées Tableau 3.12), qui diffèrent par la longueur du bloc thiénofluorène et par la présence (ou non) des groupements électro-déficient (δ^+) et électro-donneur (δ^-). Après avoir étudié l'influence du gradient de densité électronique sur des diades possédant une longueur de bloc thiénofluorène fixe ($d_{n=1}$), l'idée consiste ensuite à explorer le rôle de l'allongement de ce bloc sur les propriétés physiques et physico-chimiques. Dans ce paragraphe, nous allons donc nous focaliser sur l'étude de diades de type A-δ^+-d_n, c'est-à-dire des composés contenant un groupement δ^+ et présentant une longueur de bloc thiénofluorène variant de 0 à 3 unités répétitives du motif fluorène-bithiophène (ligne encadrée en rouge).

	$d_{n=0}$	$d_{n=1}$	$d_{n=2}$	$d_{n=3}$
A-d_n	×	×		
A-δ^+-d_n	×	×	×	×
A-d_n-δ^-	×	×		
A-δ^+-d_n-δ^-	×	×		

Tableau 3.12 : Récapitulatif des diades synthétisées durant ce travail de thèse, avec en rouge les composés étudiés dans ce paragraphe**.**

Les quatre composés étudiés dans ce paragraphe présentent tous une structure chimique identique avec un bloc accepteur à base de perylène diimide mono-alkylé et un bloc donneur composé d'un groupement électro-déficient (δ^+) à base de thiophène(eh)/benzothiadiazole sur lequel est greffé un dérivé thiénofluorène possédant un allongement qui diffère en fonction du nombre de répétitions de l'unité fluorène-bithiophène. Ainsi, les quatre co-oligomères sont :

- **A-δ^+-d_0** qui ne présente aucune répétition du motif fluorène-bithiophène.
- **A-δ^+-d_1** qui possède une répétition du motif. Ce composé est important puisqu'il se situe à l'interface entre nos deux études (influence longueur de bloc donneur/influence gradient de densité électronique).

- **A-δ$^+$-d$_2$** qui affiche un bloc donneur avec deux répétitions du motif fluorène-bithiophène.
- **A-δ$^+$-d$_3$** qui est le composé le plus long avec trois répétitions du motif F-TT.

La structure chimique des matériaux est rappelée ci-dessous (Figure 3.31). Pour la suite de cette partie, le code couleur restera le même pour toutes les molécules, à savoir du noir pour **A-δ$^+$-d$_0$**, du bleu pour **A-δ$^+$-d$_1$**, du bleu turquoise pour **A-δ$^+$-d$_2$** et enfin du bleu clair pour **A-δ$^+$-d$_3$**.

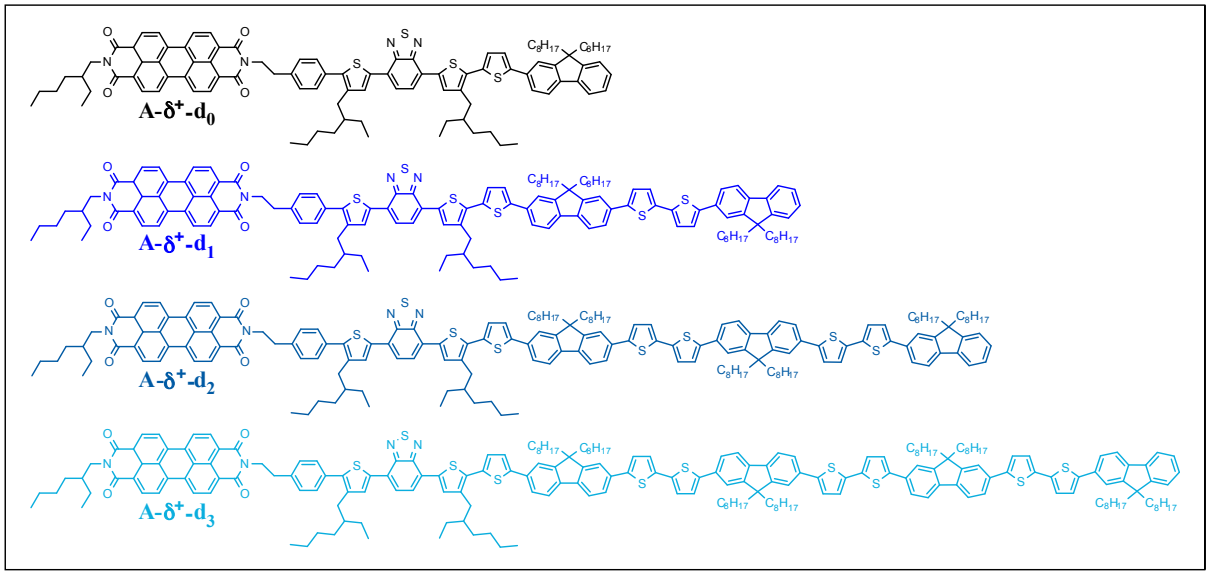


Figure 3.31 : Structures chimiques des co-oligomères utilisés pour étudier l'influence de la longueur du bloc donneur.

Les propriétés thermiques et structurales, ainsi que le résultat des caractérisations optiques, électrochimiques, photophysiques et optoélectroniques des matériaux sont présentées dans la suite de cette partie.

3.1 Absorption et propriétés d'oxydoréduction

Comme pour les deux études précédentes, les spectres d'absorption des quatre composés **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$** en solution dans le $CHCl_3$ et à une concentration de 10^{-5} M (Figure 3.32) ont tout d'abord été déterminés par spectroscopie UV-visible.

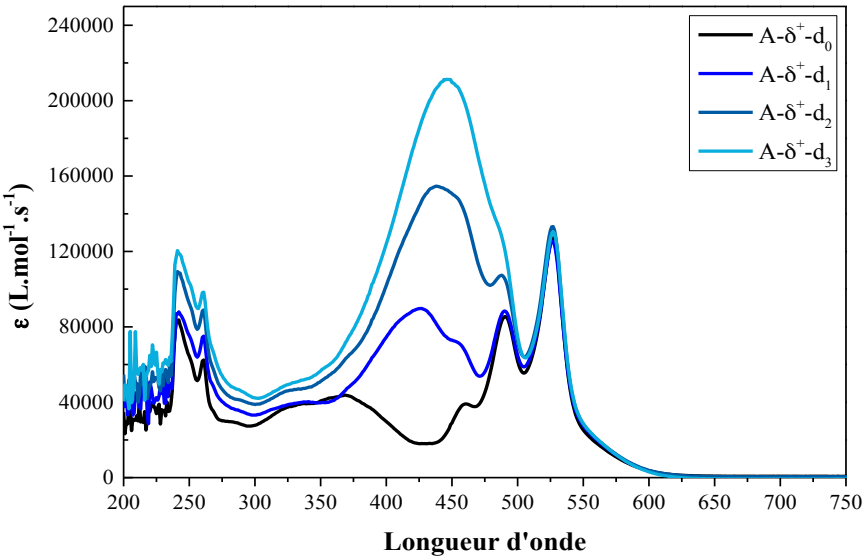


Figure 3.32 : Spectres UV-visible **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$** en solution dans le $CHCl_3$.

L'allongement du bloc thiénofluorène (d_n) a une très grande influence sur les propriétés d'absorption des matériaux. En effet, plus le bloc donneur est long, plus sa bande d'absorption π-π* est intense et présente un décalage vers les grandes longueurs d'ondes. En passant de la diade **A-δ$^+$-d$_0$** au composé **A-δ$^+$-d$_1$**, le spectre d'absorption subit un décalage bathochrome très marqué d'environ 62 nm entre les deux pics maximas (de 368 à 430 nm). Ce déplacement vers les plus faibles énergies est ensuite beaucoup moins important lorsqu'on s'intéresse à **A-δ$^+$-d$_2$** (442 nm, + 10 nm) et **A-δ$^+$-d$_3$** (450 nm, + 8 nm). De plus, le coefficient d'extinction molaire est multiplié par quatre lorsque l'on passe de d_0 (45000 L.mol^{-1}.cm^{-1}) à d_3 (210000 L.mol^{-1}.cm^{-1}). Cette tendance résulte de l'accroissement du caractère conjugué des groupes donneurs par l'insertion d'une, deux ou trois unités fluorène-bithiophène supplémentaires. En ce qui concerne le bloc accepteur, son absorbance reste bien évidemment constant, aussi bien en terme de position des bandes que de coefficient d'extinction molaire.

A l'image de ce que nous avions déjà noté précédemment, tous les matériaux présentent un décalage bathochrome des maximums d'absorption par passage de la solution à l'état solide avant recuit thermique (Figure 3.33). En film, la tendance est la même, à savoir un décalage vers les grandes longueurs du maximum d'absorption. Par ailleurs, il est possible d'observer, après recuit, l'apparition d'un épaulement bien visible vers 600 nm qui correspond à l'empilement des PDIs face à face (notamment pour **A-δ$^+$-d$_0$**).

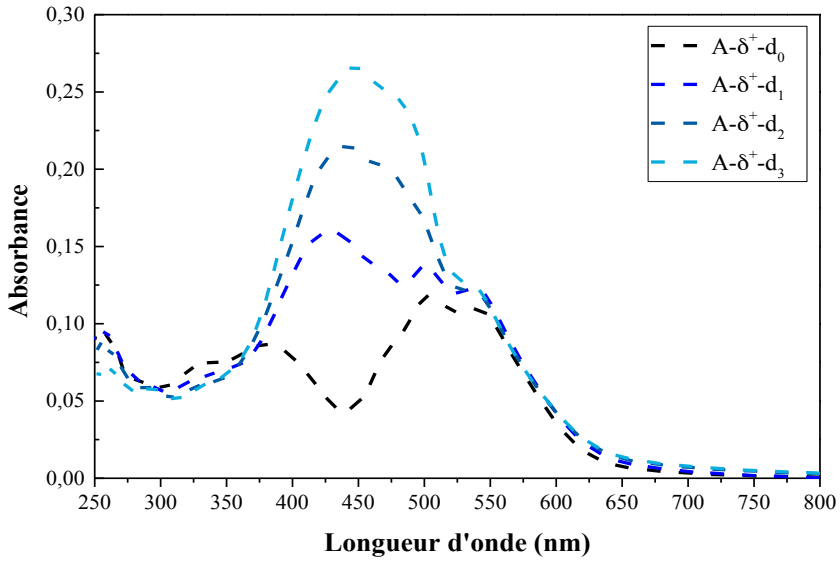


Figure 3.33 : Spectres UV-visible des diades **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$** à l'état solide.

Toutes les valeurs de longueur d'onde limite (λ_{lim}) et de gap optique (E_g^{opt}) en film et en solution sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.13). Une fois encore, les valeurs de λ_{lim} en film sont plus élevées et témoignent de l'organisation moléculaire à l'état solide. Cette différence se répercute sur les valeurs de gaps optiques qui sont plus faibles à d'environ 0,1 eV.

Molécule	En solution		A l'état solide	
	λ_{lim} (nm)	E_g^{opt} (eV)	λ_{lim} (nm)	E_g^{opt} (eV)
A-δ$^+$-d$_0$	602	2,06	628	1,97
A-δ$^+$-d$_1$	602	2,06	632	1,96
A-δ$^+$-d$_2$	602	2,06	631	1,96
A-δ$^+$-d$_3$	602	2,06	629	1,97

Tableau 3.13 : Propriétés d'absorption des diades **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$** en solution et en film.

Pour compléter cette étude de spectroscopie UV-visible, les propriétés électrochimiques des diades en solution et en film ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique. Tous les co-oligomères présentent des pics d'oxydoréduction pseudo-réversibles et relativement stables au cours du temps. Les voltamogrammes en solution dans le CH_2Cl_2 (10^{-4} M) des matériaux sont présentés sur la Figure 3.34 qui suit.

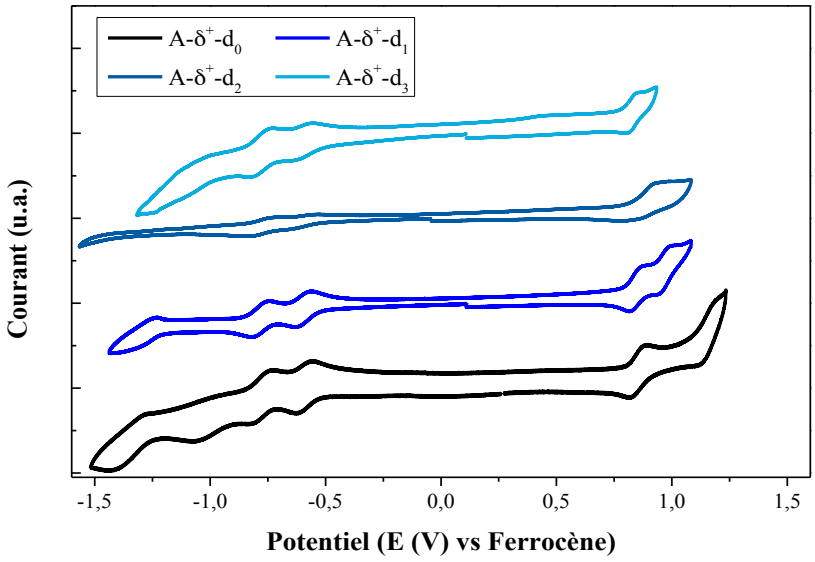


Figure 3.34 : Voltampérogrammes enregistrés pour **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$** en solution (10^{-4} M).

Les potentiels d'oxydation du bloc D des quatre diades sont constants, quelle que soit le nombre de répétitions du motif thiénofluorène. Ils se situent aux alentours de 0,79 V, ce qui correspond à une valeur d'orbitale HOMO de -5,19 eV. L'absence de décalage de ce premier potentiel d'oxydation en fonction de la longueur du bloc, et donc de sa délocalisation, s'explique par la présence dans tous les cas de l'unité δ^+ qui s'oxyde vraisemblablement en premier. Ce résultat est en accord avec la modélisation moléculaire montrée plus haut (paragraphe 2.3) dans laquelle nous observons clairement qu'en absence de groupement δ^- à l'autre extrémité, l'orbitale HOMO se situe au voisinage de l'unité δ^+. Une seconde vague d'oxydation du bloc donneur est visible sur les voltampérogrammes de **A-δ$^+$-d$_0$** et **A-δ$^+$-d$_1$**. Celle-ci semble évoluer en fonction de la longueur du bloc thiénofluorène puisqu'elles se décalent vers les plus faibles potentiels quand D augmente, jusqu'à rejoindre la première vague pour **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$**. Par ailleurs, aucune vague de réduction du bloc donneur n'a été observée pour **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$** alors que **A-δ$^+$-d$_0$** et **A-δ$^+$-d$_1$** présentent des pics respectivement vers -1,23 et -1,21 eV. Par conséquent, du fait de cette absence de données, les orbitales LUMO sont à nouveau calculées à partir de la différence entre la valeur de la HOMO et le gap optique en solution des composés (Tableau 3.14). Enfin, les deux vagues caractéristiques de la réduction du PDI sont également visibles pour toutes les molécules (pics à environ -0,50 et -0,70 V).

Molécule	E_{ox} (V) **D**	E_{red} (V) **D**	E_{ox} (V) **A**	E_g^{opt} (eV) Bloc **D**	HOMO (eV) **D**	LUMO (eV) **D**	LUMO (eV) **A**
A-δ⁺-d₀	0,79 1,03	-1,23	-0,50 -0,71	*2,06*	-5,19	*-3,13*	-3,90
A-δ⁺-d₁	0,79 0,90	-1,21	-0,51 -0,70	*2,06*	-5,19	*-3,13*	-3,91
A-δ⁺-d₂	0,80	/	-0,49 -0,71	*2,06*	-5,20	*-3,14*	-3,89
A-δ⁺-d₃	0,78	/	-0,51 -0,71	*2,06*	-5,18	*-3,12*	-3,91

Tableau 3.14 : Propriétés électrochimiques en solution des co-oligomères à blocs.

A l'état solide, les potentiels d'oxydoréduction affichent la même tendance que celle observée en solution (Figure 3.35).

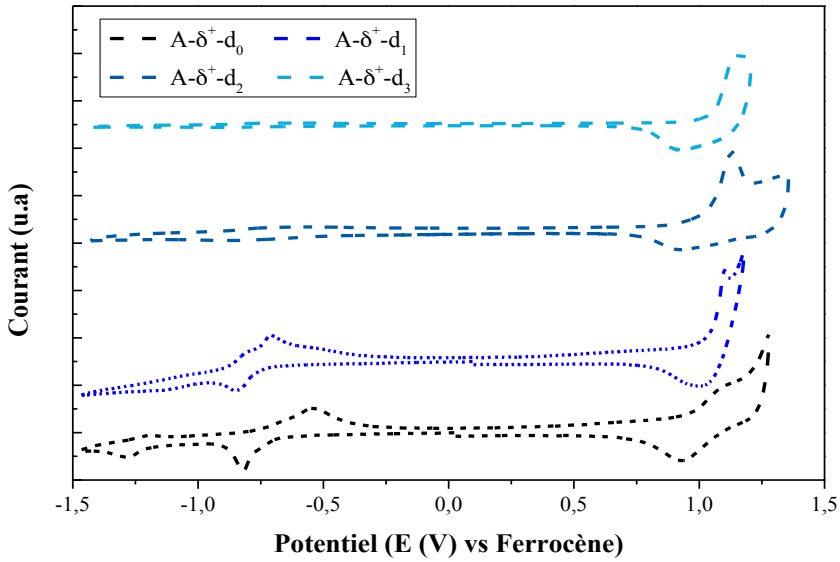


Figure 3.35 : Voltamogrammes **A-δ⁺-d₀**, **A-δ⁺-d₁**, **A-δ⁺-d₂** et **A-δ⁺-d₃** en film

En premier lieu, le potentiel de réduction du bloc PDI se retrouve une fois encore (paragraphes 1.1 et 2.1) sous la forme d'une vague unique réversible située entre -0,65 et -0,70 V (valeur de LUMO d'environ -3,75 eV). De façon analogue à ce que nous avons observé ci-dessus en solution, les potentiels d'oxydation des blocs donneurs se situent aux alentours de 1 V, quelle que soit la longueur du bloc thiénofluorène, ce qui correspond à une valeur d'orbitale HOMO d'environ -5,40 eV. Enfin, comme pour les résultats en solution, il a été possible d'observer une vague de réduction du bloc donneur pour les composés **A-δ⁺-d₀** et **A-δ⁺-d₁** mais pas pour **A-δ⁺-d₂** et **A-δ⁺-d₃**. De ce fait, les orbitales LUMO ont à nouveau été calculées à partir du gap optique en film du bloc donneur seul à l'état solide. Comme celui-ci est approximativement le même pour les quatre blocs donneurs, la valeur de la LUMO est également identique. Toutes les valeurs

des potentiels d'oxydo-réduction en film sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.15) de même que sur le diagramme énergétique des co-oligomères (Figure 3.36).

Molécule	E_{ox} (V) **D**	E_{red} (V) **D**	E_{ox} (V) **A**	E_g^{opt} (eV) Bloc **D**	HOMO (eV) **D**	LUMO (eV) **D**	LUMO (eV) **A**
A-δ$^+$-d$_0$	0,98	-1,18	-0,70	*1,97*	-5,38	*-3,41*	-3,70
A-δ$^+$-d$_1$	1,03	-1,16	-0,68	*1,96*	-5,43	*-3,47*	-3,72
A-δ$^+$-d$_2$	1,01	/	-0,67	*1,96*	-5,41	*-3,45*	-3,73
A-δ$^+$-d$_3$	1,04	/	-0,66	*1,97*	-5,44	*-3,47*	-3,74

Tableau 3.15 : Propriétés électrochimiques en solution des co-oligomères

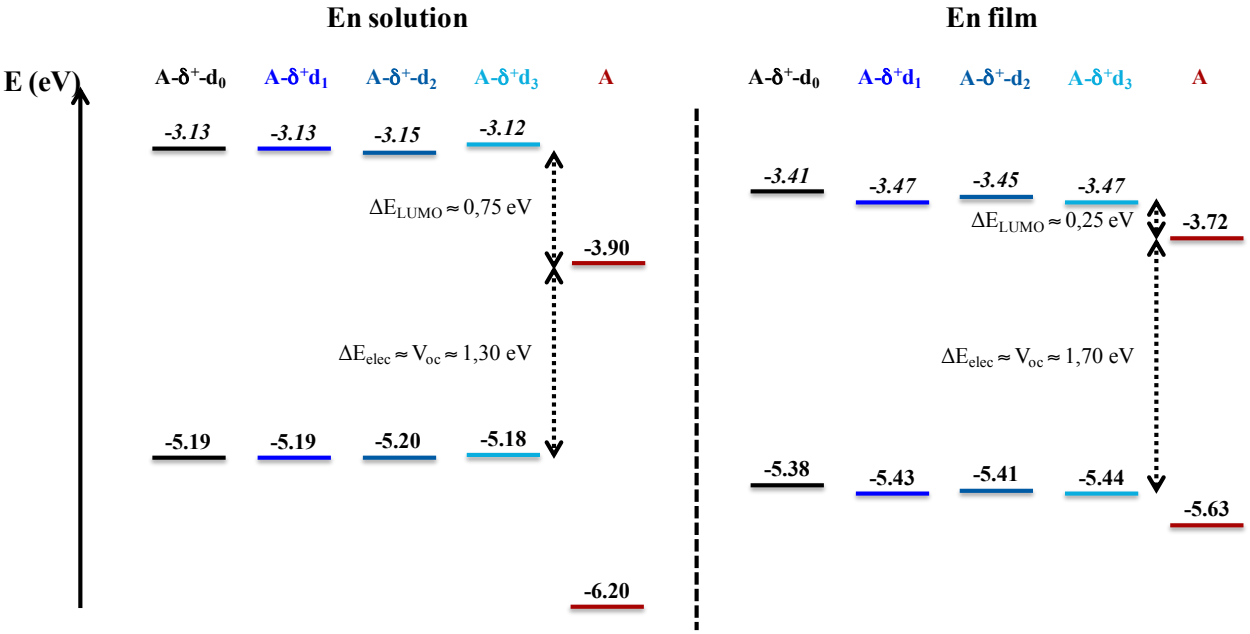


Figure 3.36 : Diagramme énergétique en solution et en film. Les valeurs des niveaux HOMO/LUMO des blocs D ont été mesurées à partir des diades. La valeur des niveaux du bloc A correspond à la moyenne des valeurs mesurées pour les composés.

Les diagrammes énergétiques en solution et en film montrent que la taille du bloc thiénofluorène n'a pas d'influence sur le positionnement des niveaux HOMO/LUMO. La valeur de ΔE_{LUMO} en solution est supérieure à 0,3 eV ce qui veut dire que la position des niveaux énergétiques est favorable à une bonne dissociation des excitons. En film, cette valeur est inférieure, mais à nouveau ce résultat provient du fait qu'il n'a pas été possible de détecter la première vague de réduction théorique du PDI à l'état solide. Par ailleurs, les valeurs de V_{oc} théoriques semblent propices à une utilisation de ces molécules en optoélectronique organique.

3.2 Propriétés de structure

Comme pour les deux études précédentes, des analyses par ATG ont été réalisées afin d'évaluer la stabilité thermique des quatre diades. Tous les composés ont une bonne stabilité thermique jusqu'à des températures dépassant 300°C (Tableau 3.16). L'augmentation de la longueur du bloc thiénofluorène joue un rôle dans la dégradation du produit puisque les blocs les plus longs se dégradent plus facilement (405°C pour **A-δ$^+$-d$_0$** contre 320°C pour **A-δ$^+$-d$_3$**). Ensuite, les quatre co-oligomères ont fait l'objet d'une étude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) (Figure 3.37).

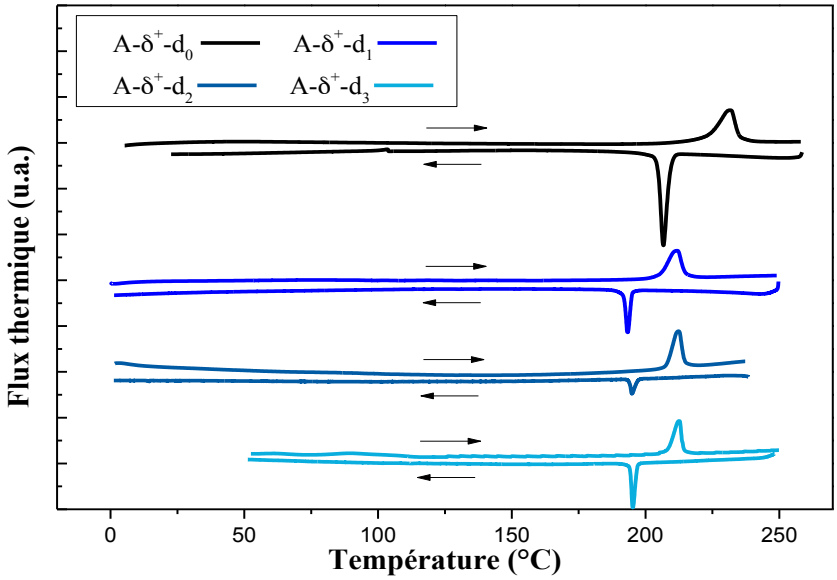


Figure 3.37 : Thermogrammes des diades **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$** enregistrés en montée et descente de température à des vitesses respectives de 5 et 2 °C/min.

Les thermogrammes obtenus par cette technique affichent de fortes similitudes avec notamment l'absence de transition vitreuse pour tous les composés. Lors des montées en température, le passage à la phase isotrope s'effectue vers 232°C pour la diade **A-δ$^+$-d$_0$** et aux alentours de 210°C pour les autres diades. En descente de température, une phase cristalline apparaît à T_{crist} ≈ 210°C pour **A-δ$^+$-d$_0$** et à T_{crist} ≈ 195°C pour les autres. Par ailleurs, les enthalpies d'isotropisation et de cristallisation sont plus élevées pour la diade la plus courte (+7 J.g^{-1} entre **A-δ$^+$-d$_1$** et **A-δ$^+$-d$_0$**), signe de l'influence plus marquée du PDI dans **A-δ$^+$-d$_0$** conduisant à un π-stacking plus fort. Tous les résultats d'ATG et de DSC sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.16).

Molécule	T_{iso} (°C)	ΔH_{iso} (J/g)	T_{crist} (°C)	ΔH_{crist} (J/g)	Perte de masse 5% (°C)
A-δ⁺-d₀	232	17,62	207	19,16	405
A-δ⁺-d₁	210	10,39	193	12,04	349
A-δ⁺-d₂	210	9,46	192	10,6	350
A-δ⁺-d₃	215	8,39	195	10,6	320

Tableau 3.16 : Tableau récapitulatif des valeurs obtenues en ATG et en DSC.

Dans l'optique de caractériser l'organisation structurale de nos quatre composés, des études de diffractions de rayons X (DRX) sur poudre ont à nouveau été réalisées (Figure 3.38).

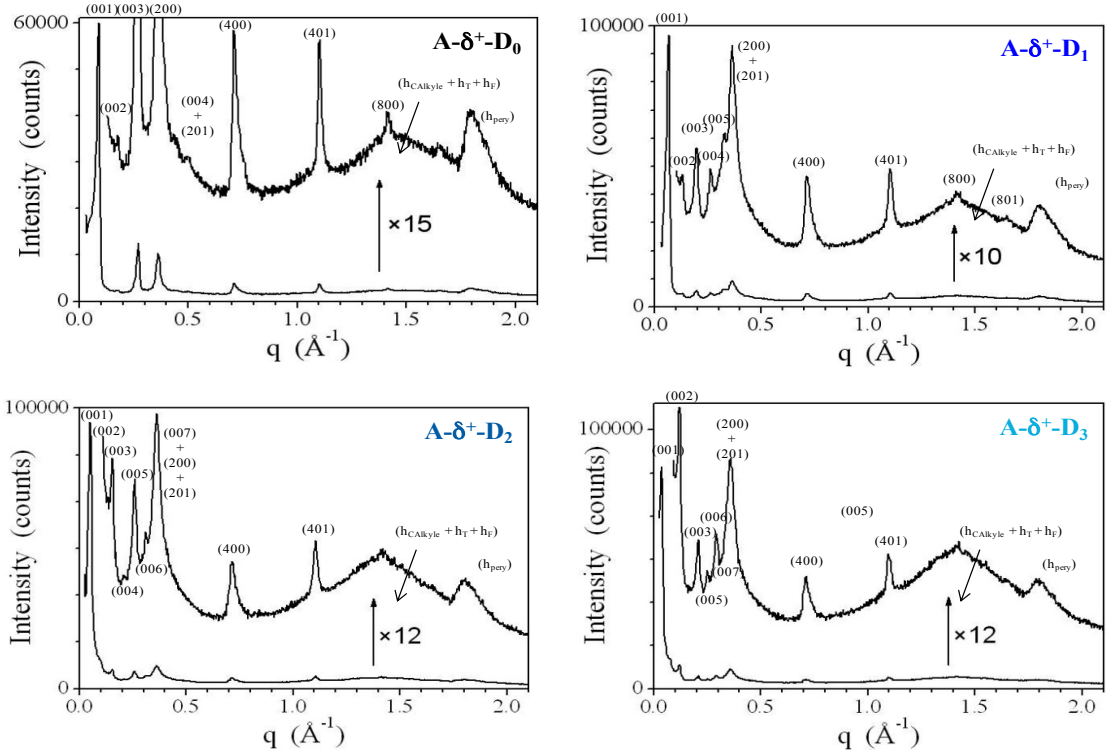


Figure 3.38 : Diffractogrammes obtenus pour les composés **A-δ⁺-d₀**, **A-δ⁺-d₁**, **A-δ⁺-d₂** et **A-δ⁺-d₃**.

Ici encore, l'ensemble des clichés présente de fortes similitudes. Aux petits angles de diffraction, des pics de réflexions allant du 3ème ordre pour **A-δ⁺-d₀** jusqu'au 7ème ordre pour **A-δ⁺-d₃** sont visibles. Ces pics confirment la présence d'une organisation lamellaire à très longue portée avec une distance interlamellaire qui augmente avec la taille du bloc thiénofluorène. La distance inter-couche mesurée est de 70,8 Å pour **A-δ⁺-d₀**, de 97,4 Å pour **A-δ⁺-d₁**, de 124 Å pour **A-δ⁺-d₂** et enfin de 150,6 Å pour **A-δ⁺-d₃**. Cette distance augmente ainsi régulièrement de 26,6 Å à chaque ajout d'une unité de répétition. Les deux pics notés (400) et (410) que nous retrouvons dans la partie centrale du cliché correspondent à l'organisation latérale des blocs. La bande diffuse

(h_{Calkyl} + h_T + h_F) est toujours présente sur les quatre clichés, signe d'une interaction entre les chaînes alkyles, les thiophènes et les fluorènes. La bande diffuse des interactions entre les PDIs (h_{PDI}) est également bien visible pour toutes les molécules, avec un pic plus intense pour **A-δ$^+$-d$_0$**, signe d'un arrangement plus cohérant des molécules et donc d'un meilleur ordre pour la molécule la plus courte. Ces résultats sont en accord avec les enthalpies d'isotropisation et de cristallisation que nous avons notées précédemment. Enfin, la formation de monocouches de PDIs et de lamelles est à nouveau associée à une superstructure en 3D, assimilée pour les quatre diades à une maille cristallographique de type orthorhombique ($a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90°$). Le tableau récapitulant les distances interlamellaires, l'indexation de Miller (hkl) ainsi que les paramètres de maille est donné en annexe de ce manuscrit (Annexes 3)

Pour confirmer l'organisation lamellaire à longues distances des diades A-δ$^+$-d$_n$, des études de microscopie électronique à transmission (MET) ont été réalisées. Comme pour les études précédentes (paragraphe 1.2 et 2.2), la couche active organique a été déposée par "doctor blading" sur un substrat de verre, suivie par un brossage mécanique à température ambiante et un recuit à la température d'isotropisation. Suite au brossage mécanique, les lamelles se retrouvent perpendiculaires au substrat, c'est-à-dire avec les molécules positionnées à plat et/ou sur la tranche (Figure 3.12). Les images MET obtenues sont présentées ci-dessous (Figure 3.39).

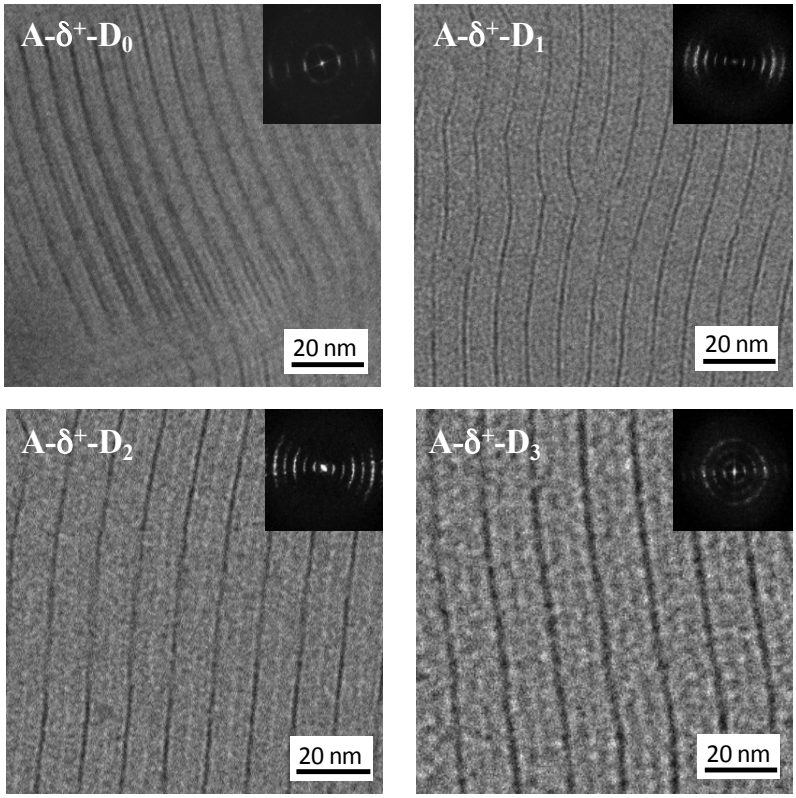


Figure 3.39 : Images MET des films brossés puis recuits des différents co-oligomères **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$**, avec les transformées de Fourrier correspondantes en encart.

Une belle organisation lamellaire sur de longues distances est par conséquent bien observée pour toutes les diades de types A-δ$^+$-d$_n$. Comme nous l'avons précisé lors de l'étude des clichés de diffraction de rayons X, la distance interlamellaire augmente bien proportionnellement avec la longueur du bloc thiénofluorène.

3.3 Photophysique

Les quatre diades de type A-δ$^+$-d$_n$ ont ensuite fait l'objet d'une étude par spectroscopie femto-seconde en solution afin de voir l'influence de la longueur du bloc thiénofluorène sur le temps de formation et la durée de vie de l'état transfert de charges. Les processus de désexcitation des matériaux ont été étudiés, après photoexcitation à 400 nm. Par l'expérience pompe-sonde, il a été possible de générer des spectres d'absorption différentiels (à partir des spectres d'absorption des molécules à l'état excité et fondamental), ainsi que les traces cinétiques de **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$** (Figure 3.42).

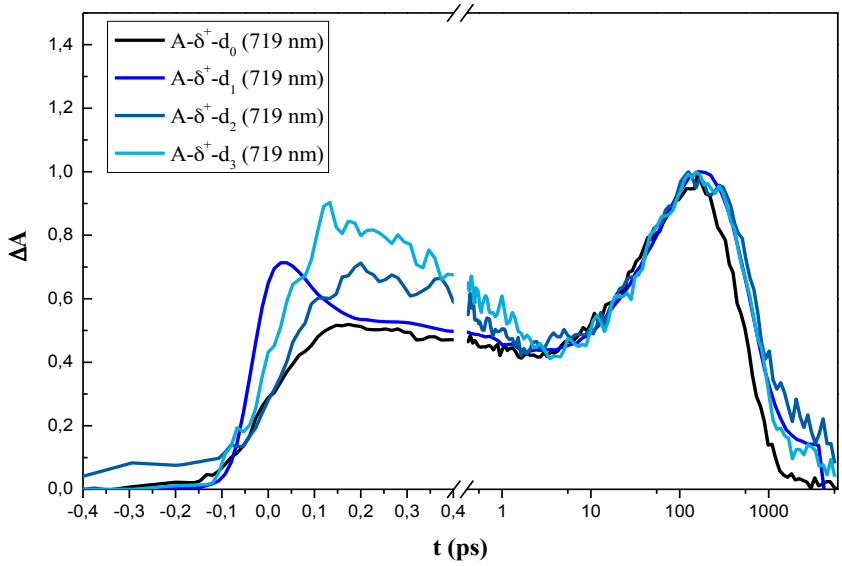


Figure 3.40 : Tracés cinétiques des composés **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$** à une longueur d'onde de 719 nm.

Immédiatement après photoexcitation à 400 nm, un premier pic apparaît, signe de la présence d'espèces excitées (D*-A). Les pics qui apparaissent au-delà de 1 ps correspondent quant à eux aux espèces chargées (D$^+$-A$^-$). Pour toutes les diades de type A-δ$^+$-d$_n$, les temps de formation de l'état transfert de charge (phase montante du pic) et la durée de vie des états excités (phase descendante du pic) sont quasiment identiques avec tout de même une diminution légèrement plus rapide pour **A-δ$^+$-d$_0$** en comparaison aux autres composés. La longueur du bloc thiénofluorène n'a donc par conséquent qu'une faible influence sur les propriétés d'absorption transitoire en solution. Toutes les valeurs de temps de formation et de durée de vie des états excités sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.17).

	A-δ$^+$-d$_0$	**A-δ$^+$-d$_1$**	**A-δ$^+$-d$_2$**	**A-δ$^+$-d$_3$**
Temps formation ETC	85 ps	90 ps	100 ps	105 ps
Durée de vie ETC	420 ps	480 ps	500 ps	505 ps

Tableau 3.17 : Temps de formation et durée de vie des états transfert de charges.

3.4 Propriétés optoélectroniques

3.4.1 Transport de charges

Afin d'étudier le transport de charges de nos matériaux, des transistors organiques à effet de champ (O-FET) ont été réalisés. La configuration utilisée est de type "bottom contact" (Figure

3.41). La couche active est déposée à la tournette sur un substrat pré-lithographié dont la surface a été modifiée au préalable par le dépôt d'une couche mince d'hexaméthyldisilizane (HMDS) qui a notamment pour effet de rendre hydrophobe la surface de SiO_2 et de modifier ainsi son interaction avec les matériaux organiques[180]. Par la suite, les échantillons sont recuits à 180°C suivi d'un lent refroidissement. Le procédé d'élaboration des transistors, ainsi que le modèle physique utilisé pour extraire les charges sont décrits en annexe.

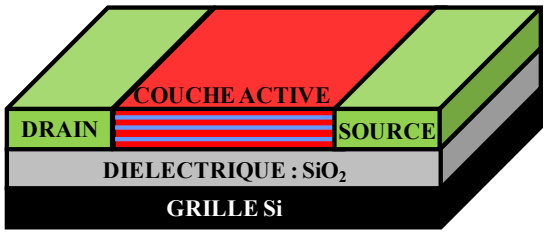


Figure 3.41 : Structure des transistors réalisés.

Les mesures de mobilité de charges ont ainsi été réalisées à partir de structures décrites en Figure 3.41. Les résultats mettent clairement en évidence l'influence du bloc thiénofluorène sur la mobilité des charges. En effet, l'allongement du bloc donneur d'électrons augmente la mobilité des charges positives (trous, μ_{h+}) et diminue la mobilité des charges négatives (électrons, μ_{e-}) (Figure 3.42, Tableau 3.18). Le caractère ambipolaire est observable pour les composés **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$** et **A-δ$^+$-d$_2$**, mais seulement après un recuit thermique suivi d'un refroidissement lent. Ces résultats témoignent encore de la localisation du transport de charges. En effet, les PDIs assurent le transport des électrons, alors que les blocs donneurs celui des trous. Il y a donc bien existence d'un transport des électrons vers le bloc accepteur et des trous vers le bloc donneur pour ces composés. Dans ces conditions, il semblerait que la diade **A-δ$^+$-d$_3$** présente un bloc D trop long pour permettre un bon transport des électrons.

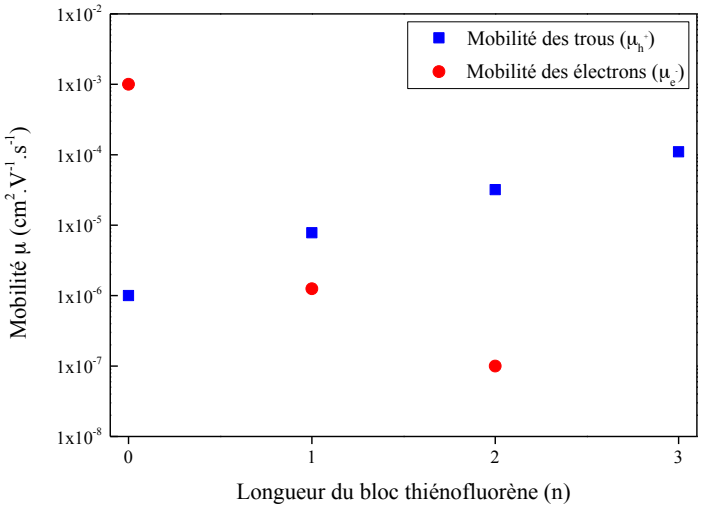


Figure 3.42 : Evolution de la mobilité en fonction de la longueur du bloc thiénofluorène.

	A-δ⁺-d₀	**A-δ⁺-d₁**	**A-δ⁺-d₂**	**A-δ⁺-d₃**
μ_{h+} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	10^{-6}	$7{,}8 \times 10^{-6}$	3.2×10^{-5}	1.1×10^{-4}
μ_{e-} ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	$10^{-3}/10^{-4}$	$1{,}2 \times 10^{-6}$	$>10^{-7}$	/

Tableau 3.18 : Valeurs de mobilités des trous et des électrons en fonction de la longueur du bloc thiénofluorène.

3.4.2 Propriétés photovoltaïques

Pour conclure ce travail, des études préliminaires en cellule photovoltaïque monocomposant ont été réalisées sur trois des quatre diades : **A-δ⁺-d₀**, **A-δ⁺-d₁** et **A-δ⁺-d₃**. Par manque de temps cependant, la diade **A-δ⁺-d₂** n'a pas encore pu être testée, laissant l'étude encore incomplète. A l'image de l'étude précédente (paragraphe 2.4), il s'agit de résultats préliminaires pour lesquels nous n'avons pas cherché à contrôler l'orientation des lamelles D/A dans la couche active des dispositifs. L'objectif a simplement consisté à vérifier d'une part la présence d'un effet photovoltaïque pour les diades, et d'autre part de mettre en évidence une amorce éventuelle d'un effet de l'allongement des blocs donneur. La performance des cellules a été évaluée à partir de l'enregistrement des caractéristiques courant-tension I(V) sous illumination.

Pour la diade **A-δ⁺-d₁**, les premiers résultats ont déjà été présentés précédemment dans ce chapitre (paragraphe 2.4). Le meilleur rendement de conversion mesuré est de 0,32%, pour une structure de dispositif photovoltaïque de type : Substrat/ITO/PEDOT:PSS/Couche active/C_{60}/Ca/Al. La diade **A-δ⁺-d₀**, testée dans les mêmes conditions, à conduit à des rendements plus faibles. En effet, aucun photocourant n'a été mesuré avant recuit, alors qu'un

rendement modeste de 0,15% a été obtenu après recuit à 140°C pendant 10 minutes. Cette évolution peut s'expliquer par l'absorption du composé **A-δ$^+$-d$_1$**, bien meilleure lorsque la longueur du bloc donneur augmente. Une autre raison pourrait provenir du décalage plus marqué des mobilités de trous et d'électrons pour **A-δ$^+$-d$_0$**, ce qui peut générer des zones de charge d'espace au sein de la couche active, pouvant ainsi conduire à une diminution de la mobilité de charges (par effet d'écrantage du champ électrique interne) et donc à une augmentation de la probabilité de recombinaison bi-moléculaire. La diade **A-δ$^+$-d$_3$** n'a quant à elle pas encore pu être testée dans la même configuration de cellule, cependant, une première étude avec une cathode de type calcium/aluminium a tout de même été réalisée. En absence d'une couche bloqueuse de trous, les meilleurs rendements mesurés pour **A-δ$^+$-d$_3$** sont de 0,24% avant recuit et de 0,28% après recuit. Si nous comparons avec le PCE mesuré pour **A-δ$^+$-d$_1$** dans les mêmes conditions, nous remarquons que les rendements des deux diades sont assez proches, et ce, malgré la bien meilleure absorption du composé possédant le bloc donneur le plus long. Ce résultat peut être relié au déséquilibre des mobilités de charges observé pour le composé **A-δ$^+$-d$_3$** (notamment l'absence de transport des électrons) qui peut induire une plus grande difficulté à extraire les charges.

Toutes les valeurs de tension de circuit ouvert, de courant court-circuit, de facteur de forme et de rendement de conversion pour les trois co-oligomères sont répertoriées dans le tableau ci-dessous (Tableau 3.19).

Molécule	Cathode	Recuit	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA.cm^{-2})	FF (%)	PCE (%)
A-δ$^+$-d$_0$	C_{61}/Ca/Al	Non	0,03	0,05	13,79	**0,00**
		140°C	0,43	1,05	27,48	**0,15**
A-δ$^+$-d$_1$	C_{61}/Ca/Al	Non	0,32	2,48	31,10	**0,25**
		140°C	0,48	2,10	31,51	**0,32**
A-δ$^+$-d$_1$	Ca/Al	Non	0,21	2,05	35,57	**0,15**
		140°C	0,44	1,97	26,14	**0,23**
A-δ$^+$-d$_3$	Ca/Al	Non	0,55	1,77	24,64	**0,24**
		140°C	0,66	1,79	24,29	**0,28**

Tableau 3.19 : Caractéristiques photovoltaïques des diades **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$** et **A-δ$^+$-d$_3$**, sans contrôle préalable de l'orientation des lamelles par rapport au substrat.

En conclusion, un photocourant est clairement observé pour les trois diades étudiées avec des rendements de conversion mesurés de 0,15% pour **A-δ$^+$-d$_0$** et 0,32% pour **A-δ$^+$-d$_1$** dans un

dispositif contenant une couche bloqueuse de trous (entre la cathode et la couche active). Pour **A-δ^+-d_3**, le meilleur rendement mesuré est de 0,28%. Comme pour les autres diades testées précédemment, ces résultats préliminaires sont encourageants car ils démontrent le potentiel photovoltaïque de ces systèmes. Beaucoup de travail reste cependant à faire pour contrôler l'orientation de la structure en lamelles D/A orthogonale aux substrats, avec des molécules positionnées "à plat", de manière à définir des canaux de π-stacking perpendiculaires aux substrats.

3.5 Conclusion

En conclusion de cette dernière partie, nous avons étudié une série de quatre diades A-δ^+-d_n pour lesquelles nous avons fait varier la longueur du bloc donneur (d_n) par l'ajout de n motifs fluorène-bithiophène (n = 0, 1, 2 et 3). L'allongement du bloc thiénofluorène a naturellement une influence importante sur l'allure des spectres d'absorption des diades puisque plus le bloc donneur est long, plus celui-ci est conjugué et plus sa bande π-π* caractéristique est décalée vers les grandes longueurs d'ondes. A l'inverse, cet allongement du bloc donneur n'a pas d'influence significative sur les propriétés électrochimiques et les niveaux énergétiques HOMO/LUMO, puisque ceux-ci semblent influencés par le seul groupement δ^+ à faible bande interdite.

La bonne stabilité thermique des composés a été validée par des analyses thermogravimétriques. Les analyses par DSC, DRX et MET ont mis en évidence la présence d'une phase lamellaire mésomorphe très ordonnée avec une maille cristallographique de type orthorhombique. Ils s'organisent à longue portée en lamelles alternées D/A avec une distance interlamellaire qui augmente régulièrement avec la longueur du bloc thiénofluorène.

Par des études de photophysique, nous avons montré que la longueur du bloc thiénofluorène n'avait pas d'influence significative sur le temps de formation et la durée de vie de l'état transfert de charge.

Enfin, la mobilité des charges au sein des quatre composés a été mesurée par transistor (O-FET), mettant clairement en évidence la présence d'un transport ambipolaire pour ces diades (transport des électrons et des trous). L'allongement du bloc donneur a une influence très importante sur la mobilité des charges. En effet, à mesure que le nombre de motifs fluorène-bithiophène augmente, la mobilité pour les trous augmente alors que celle pour les électrons diminue. Par ailleurs, la réalisation des premiers dispositifs photovoltaïques (mono-composants) a mis en évidence l'existence d'un photocourant, confirmant ainsi le potentiel photovoltaïque de ces

diades. Le meilleur rendement a été mesuré pour la molécule dont la mobilité de charges est la plus équilibrée, c'est-à-dire **A-δ$^+$-d$_1$**. Bien entendu, il ne s'agit là que de travaux préliminaires. Nous devons maintenant réussir le transfert des connaissances acquises dans le contrôle de l'organisation des lamelles D/A à l'élaboration des dispositifs photovoltaïques. Il s'agit en particulier de stabiliser l'orientation des lamelles D/A perpendiculairement au substrat (molécules positionnées à plat avec une direction de π-stacking perpendiculaire au plan du substrat).

Conclusion

Ce troisième chapitre avait pour objectif l'étude des relations structures/propriétés de nos co-oligomères à blocs. Cette étude a été menée à partir des résultats de caractérisation des propriétés optiques, électrochimiques, d'organisation structurale, photophysiques, de transport et enfin d'essais préliminaires en cellule photovoltaïque mono-composante. Plus spécifiquement, ce chapitre traite de 3 études bien précises :

- l'influence de l'architecture moléculaire, notamment sur les propriétés d'organisation à travers l'étude de trois composés d'architecture moléculaire différente : une triade D-A-D (**D$_0$-A-D$_0$**), une triade A-D-A (**A-D$_0$-A**) et une diade A-D (**A-D$_0$**),
- l'influence du gradient de densité électronique au sein du bloc donneur, notamment sur les propriétés électrochimiques et photophysiques. Cette étude a été réalisée sur une série de quatre diades, contenant (ou pas) un groupement électro-déficient (δ$^+$) et un groupement électro-donneur (δ$^-$) : **A-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-d$_1$-δ$^-$** et **A-δ$^+$-d$_1$-δ$^-$**,
- l'influence de l'allongement du bloc donneur à partir d'une série de quatre diades de type A-δ$^+$-d$_n$, comprenant un nombre de motifs fluorène-bithiophène n allant de 0 à 3 : **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$**.

La première étude concernant l'influence de l'architecture moléculaire a porté sur l'observation de 3 composés : **D$_0$-A-D$_0$**, **A-D$_0$-A** et **A-D$_0$** (également notés en nomenclature éclatée : **d$_0$-δ$^+$-A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_0$-δ$^+$-A** et **A-δ$^+$-d$_0$**). Ces trois co-oligomères à blocs contiennent un bloc donneur identique et de courte longueur (d$_{n=0}$), avec un groupement électro-déficient δ$^+$. Du point de vue de l'absorption tout d'abord, les trois composés de la série présentent des spectres équivalents (absorption entre 250 et 600 nm) en solution et à l'état solide, avec un décalage bathochrome visible à l'état solide qui témoigne des interactions moléculaires. Après recuit thermique à la température de fusion, un épaulement apparaît vers 600 nm pour **A-D$_0$** et **A-D$_0$-A**, signe

d'interactions moléculaires plus marquées. Cet épaulement n'est pas présent pour la triade **D_0-A-D_0**, première indication du comportement singulier de ce type de composés. La caractérisation par voltampérométrie cyclique a ensuite permis de montrer l'aptitude de la diade et des triades à se réduire et s'oxyder, aussi bien en solution qu'en film. Le diagramme énergétique des trois matériaux montre que l'architecture moléculaire n'a pas d'influence sur la position des niveaux HOMO/LUMO. Les valeurs de ΔE_{LUMO} et V_{oc} théoriques calculées semblent a priori favorables à une utilisation de ces matériaux en dispositif photovoltaïque. Les composés présentent par ailleurs une excellente stabilité thermique (jusqu'à 350°C). Le plus fort impact de l'architecture moléculaire concerne sans aucun doute les propriétés thermiques et structurales. Par calorimétrie différentielle tout d'abord, la triade **D_0-A-D_0** se distingue par un caractère purement amorphe, alors que les composés **A-D_0-A** et **A-D_0** présentent un caractère mésomorphe très ordonné avec une organisation déjà visible pour l'échantillon brut de **A-D_0-A**. Ces observations ont été confirmées par diffraction des rayons X sur poudre. Le diffractogramme ainsi obtenu pour **D_0-A-D_0** confirme bien l'absence d'organisation, avec toutefois la présence d'interactions très localisées des molécules. Les composés **A-D_0** et **A-D_0-A** présentent quant à eux des clichés très similaires, mettant en évidence une phase lamellaire à longues distances (superstructure 3D) avec une organisation tête-bêche des molécules, conduisant à une superposition des blocs donneurs d'une part, et des blocs accepteurs (PDI) d'autre part. A noter que seuls les blocs PDIs sont le siège de fortes interactions π-intermoléculaires. L'ensemble de ces résultats structuraux nous confirment le rôle déterminant des PDIs dans la formation de nanostructures conduisant ainsi, pour les molécules comportant le bloc PDI à leur(s) extrémité(s), à l'obtention de lamelles alternées D/A sur de longues distances. Dans le but de contrôler l'orientation des lamelles et des molécules, nous avons mis au point deux méthodes de mise en œuvre de la couche organique, de manière à obtenir des lamelles "debout" (perpendiculaires au substrat, molécules "à plat" ou "sur la tranche") ou "à plat" (parallèles au substrat, molécules "debout"). La grande différence entre les deux méthodes réside dans le type de substrat utilisé (verre pour lamelles "debout" et téflon où HMDS pour lamelles "à plat") et le post-traitement (brossage + recuit pour lamelles "debout", juste recuit pour lamelles "à plat"). Ces méthodes nous ont ainsi permis de stabiliser l'orientation des lamelles sur de très longues distances (plusieurs centaines de nanomètres), comme en témoignent les images obtenues par microscopie électronique à transmission (MET).

La seconde étude concerne l'influence du gradient de densité électronique. Elle a porté sur l'observation d'une série de 4 diades, présentant une même longueur de bloc donneur ($d_{n=1}$) mais comportant un groupement δ^+ (benzothiadiazole) et/ou un groupement δ^- (N-didécylamine) aux

extrémités, permettant ainsi de moduler la force de l'effet « push-pull » au sein du bloc donneur. Au niveau de l'absorption tout d'abord, seule l'introduction du groupement δ^+ entraîne une modification importante des spectres, avec l'apparition d'une bande supplémentaire dans le rouge, se superposant à celles du PDI. Du point de vue du diagramme énergétique, δ^+ a pour effet de diminuer significativement la valeur de l'orbitale LUMO (≈ 0,4 eV), alors que la présence de δ^- n'augmente que sensiblement celle de l'orbitale HOMO (≈ 0,1 eV). Cependant, quelles que soient ces variations, les valeurs de V_{oc} théorique et de ΔE_{LUMO} sont favorables à l'utilisation de ces matériaux pour des applications photovoltaïques. A nouveau, les quatre composés sont très stables thermiquement. Par DRX, nous retrouvons, pour toutes les diades de la série, la même organisation lamellaire que celle déjà décrite dans l'étude précédente. Manifestement, l'organisation moléculaire n'est pas affectée par la présence des longues chaînes décyles du groupement N-didécylamine (δ^-). A l'image de ce que nous avons présenté dans la première étude, il a été possible de contrôler l'orientation des lamelles par différents procédés de dépôts et de post-traitements de la couche organique. Comme nous l'espérions, les résultats les plus marquants de cette seconde étude concernent la dynamique des charges photogénérées et les temps associés. Une première analyse des spectres d'émission de certains composés ont permis tout d'abord de mettre en évidence une annihilation de fluorescence, puis nous avons ensuite entrepris une étude approfondie par spectroscopie femto-seconde de nos composés en solution. Il s'avère que la présence du groupement δ^+ au sein du bloc donneur ne semble pas indispensable puisqu'il augmente le temps de formation de l'état transfert de charge. A l'inverse la présence du groupement δ^- semble très intéressante car elle permet d'augmenter nettement la durée de vie des espèces chargées. Ces résultats prouvent qu'il est possible d'influencer le temps de formation et la durée de vie des états à transfert de charges en jouant sur la présence dans le bloc donneur des motifs δ^+ et/ou δ^-. Ces résultats photophysiques ayant été obtenus en solution, il reste maintenant à entreprendre les mêmes études à l'état solide, afin d'examiner et de comparer l'effet des interactions intermoléculaires sur les temps caractéristiques. Enfin, des tests préliminaires de conversion photovoltaïque sur les diades **A-d_1** et **A-δ^+-d_1** non orientées ont montré l'existence d'un rendement photovoltaïque de l'ordre de 0,5% (en dispositifs mono-composants). Ces premiers résultats sont très encourageants et laissent présager de bonnes performances photovoltaïques lorsque nous aurons réussi à contrôler l'orientation des lamelles D/A perpendiculaires aux substrats au sein du dispositif photovoltaïque.

La troisième et dernière étude de ce chapitre porte sur l'influence de la longueur du bloc thiénofluorène. Elle est basée sur l'observation d'une série de quatre diades de type A-δ^+-d_n

comportant un nombre variable (n = 0 à 3) d'unités de répétition du motif fluorène-bithiophène : **A-δ$^+$-d$_0$**, **A-δ$^+$-d$_1$**, **A-δ$^+$-d$_2$** et **A-δ$^+$-d$_3$**. En première analyse, l'allongement du bloc thiénofluorène a naturellement une influence importante sur l'absorption des diades puisqu'il décale les bandes π-π* relatives à l'absorption des groupes donneurs et augmente significativement leur coefficient d'extinction molaire. A l'inverse, cet allongement n'influe pas sur les propriétés électrochimiques et la valeur des niveaux énergétiques HOMO/LUMO. Comme pour toutes les autres diades, ces composés sont stables thermiquement et s'organisent pour former une superstructure lamellaire mésomorphe à longue distance, avec de fortes interactions π entre PDI. L'épaisseur des lamelles augmente d'ailleurs très régulièrement avec l'augmentation de la longueur du bloc donneur. D'autre part, les mobilités de charges mesurées par transistor (O-FET), mettent clairement en évidence la présence d'un transport ambipolaire (transport des électrons et des trous). L'allongement du bloc donneur a une influence très importante sur les valeurs de mobilité puisque plus la longueur du bloc donneur augmente, plus la mobilité des trous est élevée et celle des électrons faible. Ce résultat préliminaire pourrait signifier que, contrairement à ce qui a déjà été annoncé dans la littérature[170], il ne soit pas nécessaire d'aller vers de systèmes de grandes tailles pour atteindre les meilleures performances. Enfin, la réalisation des premiers dispositifs photovoltaïques (mono-composants) a bien confirmé l'existence d'un photocourant. Le meilleur rendement a été mesuré pour la molécule dont la mobilité de charges est la plus équilibrée, c'est-à-dire **A-δ$^+$-d$_1$**. Il ne s'agit à nouveau que de résultats préliminaires, puisque nous n'avons pas encore réussi à contrôler l'orientation des lamelles dans la couche active des dispositifs (perpendiculairement au substrat), ce qui laisse encore une marge de progression importante pour ces composés dans les dispositifs photovoltaïques mono-composants.

Références Bibliographiques

[168] Syamakumari, A.; Schenning, A.; Meijer, E.W. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3353-3361.
[169] Würthner, F. *Chem. Comm.* **2004**, 14, 1564-1579.
[170] Bu, L.; Guo, X.; Yu, B.; Qu, Y.; Xie, Z.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13242-13243.
[171] Gosztola, D.; Niemczyk, M.; Svec, W.; Lukas, A.S.; Wasielewski, M.R. *J. Phys. Chem. A.* **2000**, 104, 6545-6551.
[172] Neuteboom, E.E.; Meskers, S.C.J.; Van Hal, P.A.; Duren, J.K.J.; Meijer, E.W.; Janssen, R.A.J.; Dupin, H.; Pourtois, G.; Cornil, J.; Lazzaroni, R.; Brédas, J-L.; Beljonne, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8625-8638.
[173] Ford, W.E.; Hiratsuka, H.; Kamat, P. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6692-6696.
[174] Scharber, M.C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A.J.; Brabec, C.J. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789-794.
[175] Brédas, J-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4917-5003.
[176] Jespersen, K.G.; Beenken, W.J.D.; Zaushitsyn, Y.; Yartsev, A.; Andersson, M.R.; Pullerits, T.; Sundström, V. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 12613-12617.
[177] Salzner, U. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9214-9220.
[178] Salzner, U.; Kolse, M.E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9221-9226.
[179] Thèse de Minh Trung Dang, "Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, études des systèmes réticulables, *Université de Bordeaux 1* **2009**.
[180] Lim, S.C.; Kim, S.H.; Lee, J.H.; Kim, M.K.; Kim, D.J.; Zyung, T. *Synth. Metals* **2005**, 148, 75-79.

CHAPITRE 4 : Semi-conducteurs moléculaires

Introduction **169**

1. Synthèse des semi-conducteurs moléculaires **171**

1.1 Synthèse des segments riches en électrons (d, d-n_{c2} et d-n_{c10}) **171**

1.2 Synthèses du segment pauvre en électrons (a) **172**

1.3 Synthèse des semi-conducteurs moléculaires **173**

2. Caractérisation des propriétés thermiques et structurales **174**

3. Caractérisations optiques et électrochimiques **176**

3.1 Analyses UV-visibles **176**

3.2 Analyses par voltampérométrie cyclique **181**

4. Transport de charges et propriétés photovoltaïques **185**

4.1 Transport de charges **185**

4.2 Propriétés photovoltaïques **186**

Conclusion **189**

Références bibliographiques **190**

Introduction

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier une série de semi-conducteurs moléculaires dont les motifs de base sont dérivés des diades et triades étudiées précédemment. L'objectif ici ne consiste plus à réaliser des cellules mono-composantes, mais plus classiquement des hétérojonctions à réseaux interpénétrés (BHJ)[181] avec du PCBM-C_{61}. Ces petites molécules possèdent une architecture classique composée d'une alternance de parties riches en électrons (blocs "donneur" (d)) et de parties pauvres en électrons (blocs "accepteur" (a))[182]. Les briques élémentaires choisies sont connues pour conduire à des matériaux à faible largeur de bande interdite. La structure moléculaire est modifiée de manière à obtenir des composés conjugués présentant des architectures de type riche/pauvre/riche et pauvre/riche/pauvre que l'on nommera dans un souci de simplicité donneur/accepteur/donneur (d-a-d) et accepteur/donneur/accepteur (a-d-a), respectivement. Afin de pouvoir comparer au maximum ces structures, nous avons veillé à ce qu'elles présentent le même nombre d'unités aromatiques et approximativement le même nombre de doubles liaisons.

Les molécules visées pour cette étude sont élaborées à partir de blocs fluorène (F) et benzothiadiazole (Bz), respectivement riches et pauvres en électrons, associées entre eux par des unités thiophène (T). Les dérivés thiénofluorènes (TF) sont connus pour leur fort caractère donneur d'électrons, leur bonne solubilité et également leur propriétés structurales pouvant conduire à la formation d'organisations mésomorphes[183,184]. Le benzothiadiazole, quant à lui, est un bon accepteur d'électrons, facile à synthétiser et déjà largement utilisé pour des applications photovoltaïques[185]. A partir de ces unités, deux différents assemblages sont visés. Le premier consiste en une architecture de type d-a-d, de la forme **FT-TBzT-TF**, avec une unité benzothiadiazole entourée par deux motifs fluorène-bithiophène. Le second se présente sous la forme inverse a-d-a, c'est-à-dire avec un cœur bithiophène-fluorène-bithiophène entouré par deux groupements benzothiadiazole-thiophène (**TBzT-TFT-TBzT**). Des architectures comparables ont déjà été publiées dans la littérature pour diverses applications telles que les matériaux électroluminescents[186], les chimiorécepteurs[187] ou encore pour des études de morphologie de la couche active[188].

Par ailleurs, Cao *et al.*[189,190], ainsi que Chu *et al.*[191] ont publié une étude sur des composés à base de thiénofluorène contenant à chaque extrémités de la molécule un groupement à fort caractère donneur d'électrons (une diarylamine). Ces groupes terminaux renforcent l'effet "push-pull-push" de la molécule, ce qui conduit à une augmentation du transfert de charges

de la partie diarylamine vers les unités centrales benzothiadiazole[9,10] et quinoxaline[11] (Figure 4.1). Les auteurs s'attendent ainsi à faciliter la création d'un état transfert de charges au sein de la molécule, ce qui devait favoriser la séparation des excitons[192,193]. Malheureusement, des performances photovoltaïques modérées ont été mesurées (0,2%[9,10] et 1,7%[11]). Ces faibles valeurs de conversion peuvent s'expliquer par une organisation à l'échelle moléculaire limitée du fait du grand angle de torsion entre les unités diaryles (hors du plan) et le reste de la molécule.

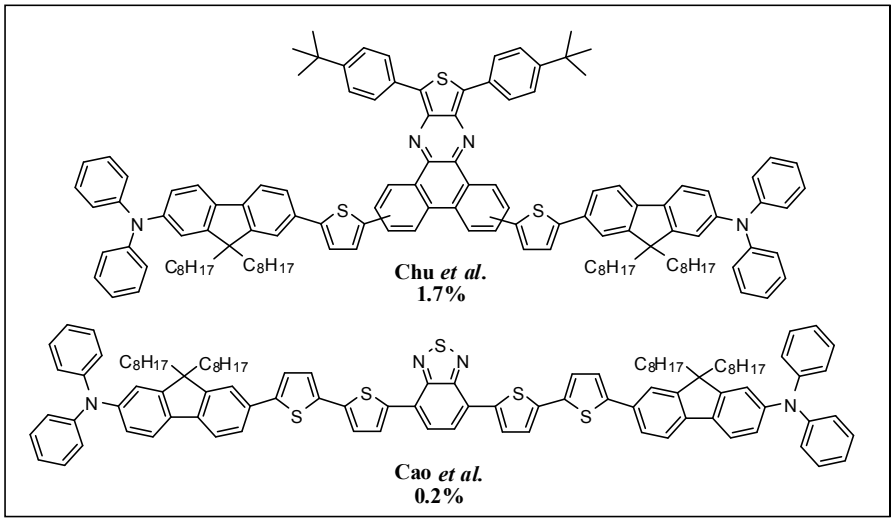


Figure 4.1 : Exemple de molécules conjuguées possédant des groupements amines terminales, publiées par Chu *et al.*[11] et Cao *et al.*[9,10] .

Ces travaux nous ont incités à explorer à notre tour le rôle de l'amine terminale sur notre structure moléculaire de type d-a-d. Dans notre cas cependant, nous avons cherché à étudier l'effet d'amines aliphatiques plutôt qu'aromatiques, de manière à s'affranchir au maximum des problèmes d'encombrements stériques liés à la géométrie des groupes aryles. Deux types de terminaisons amines ont ainsi été introduits dans nos molécules : des diéthylamines (**N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}**) et des dodécylamines (**N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}**).

Ce chapitre est entièrement consacré à ces 4 semi-conducteurs. La synthèse des composés est présentée dans un premier temps, suivie par l'étude des caractérisations chimiques et physico-chimiques. Enfin, les résultats obtenus lors des études de transport de charges et de cellules photovoltaïques sont discutés dans la dernière partie.

1. Synthèse des semi-conducteurs moléculaires

En premier lieu, nous allons nous attarder sur la synthèse des différentes parties (riches en électron (d) et pauvres en électron (a)) puis sur l'étape de couplage finale menant à l'obtention des molécules **FT-TBzT-TF** (d-a-d) **(86)**, **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** (d-a-d à terminaisons diéthylamines) **(87)**, **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}** (d-a-d à terminaisons dodécylamines) **(88)** et **TBzT-TFT-TBzT** (a-d-a) **(89)** (Figure 4.5). La synthèse des composés est décrite ci-dessous, cependant les protocoles détaillés, ainsi que les caractérisations chimiques sont reportées en annexe.

1.1 Synthèse des segments riches en électrons (d, d-n_{c2} et d-n_{c10})

La synthèse des blocs riches en électrons (d) repose sur l'assemblage d'une unité thiophène avec une unité fluorène comprenant (ou non) un groupement dialkylamine terminal (d-n_{c2} ou d-n_{c10}) (Figure 4.2). La synthèse des différents motifs donneurs démarre par la préparation du composé fluorène aminé.

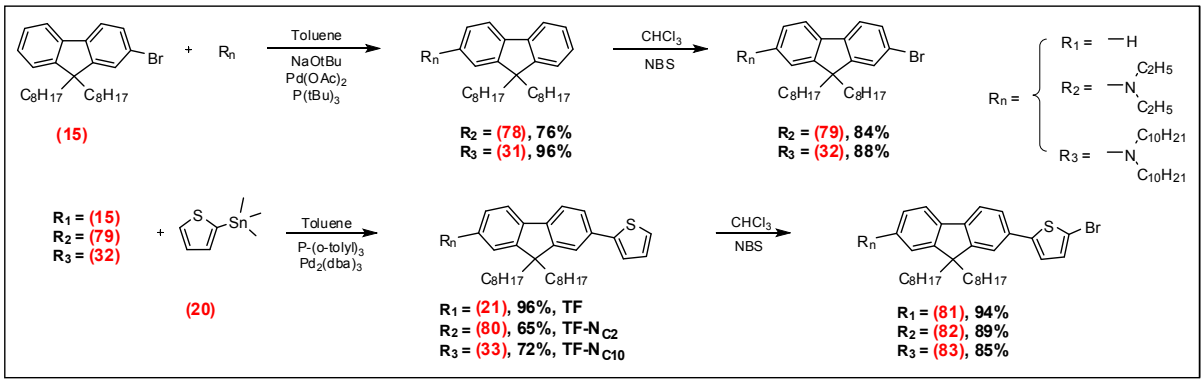


Figure 4.2 : Synthèse des blocs riches en électrons (d, d-n_2 et d-n_{10}).

Les amines sont introduites sur la position 2 du fluorène par une réaction de Buchwald-Hartwig[194] entre le 2-bromo-9,9-dioctylfluorène **(15)** et la dialkylamine en présence de *tert*-butanolate de sodium, de tri-*tert*-butylphosphine et d'acétate de palladium. L'utilisation des réactifs didécylamines et diéthylamines conduisent respectivement à la préparation des composés N,N-didécyl-9,9-dioctylfluorène-2-amine **(31)** (F-N_{c10}) et N,N-didécyl-9,9-dioctylfluorène-2-amine **(78)** (F-N_{c2}) avec des bons rendements (76-96%). Par la suite, une bromation au NBS à basse température est réalisée sur **(31)** et **(78)** afin d'obtenir la version mono-bromée des deux molécules. Les dérivés **(32)** et **(79)** ont ainsi été synthétisés avec un rendement respectif de 85 et 89%. Les différents composés, sans fonction alkylamine **(15)**,

mais aussi avec groupement alkylamine (chaînes en N_{C2} **(79)** et chaînes en N_{C10} **(32)**) sont ensuite couplés au 2-(trimethylstannyl)-thiophène **(20)** par un couplage de Stille[195] dans des conditions standards, formant ainsi les motifs TF **(21)**, TF-N_{c2} **(80)** et TF-N_{c10} **(33)** avec des rendements respectifs de 96, 65 et 72% pour cette étape. Enfin, une réaction au NBS est effectuée sur ces trois molécules, donnant les unités thiénofluorène mono-bromé **(81)** et dialkylamines mono-bromées **(82)** et **(83)**, sous la forme respectivement d'un solide vert, d'un solide jaune et d'une huile verte avec des rendements compris entre 85 et 95%.

1.2 Synthèses du segment pauvre en électrons (a)

La synthèse du bloc pauvre en électrons (a) repose quant à lui sur l'assemblage de deux unités thiophène autour d'un motif benzothiadiazole central (Figure 4.3).

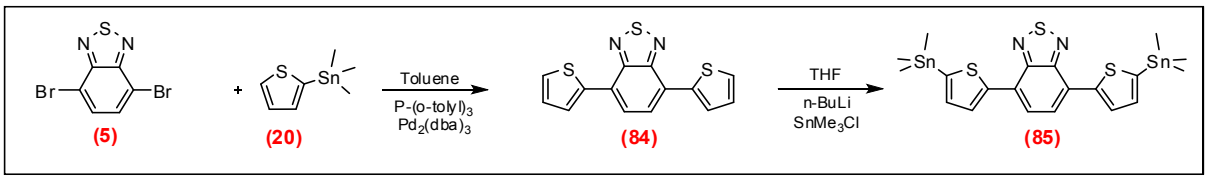


Figure 4.3 : Synthèse du bloc pauvre en électrons (a).

La synthèse du bloc thiophène-benzothiadiazole-thiophène di-stannylé **(85)** commence par un couplage de Stille entre le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole **(5)** et le 2-(trimethylstannyl)-thiophène **(20)** dans des conditions standards de réaction (toluène à chaud, catalyseur au palladium (0) et ligand P-(o-tolyl)$_3$). Le composé TBzT **(84)** est obtenu après recristallisation dans du cyclohexane sous la forme d'un solide rouge avec un rendement de 46%. Le mauvais rendement de cette étape est attribué à la très faible solubilité de l'intermédiaire **(84)** dans la plupart des solvants organiques. Par la suite, ce solide est di-stannylé en présence de *n*-BuLi 2.5 M et de $SnMe_3Cl$ 1M dans du THF à froid (-78°C) pour donner le composé **(85)** sous la forme d'une poudre brune avec un rendement de 71%[196].

1.3 Synthèse des semi-conducteurs moléculaires

La dernière étape consiste en la préparation des semi-conducteurs moléculaires (Figure 4.4).

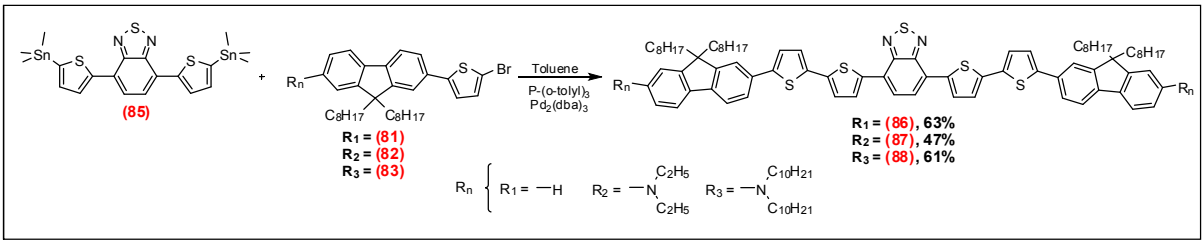


Figure 4.4 : Synthèse des semi-conducteurs organiques de type d-a-d.

Les composés **FT-TBzT-TF (86)**, **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2} (87)** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10} (88)** sont préparés par un couplage de Stille entre le trimère thiophène-benzothiadiazole-thiophène di-stannylé **(85)** et les dérivés thiophène/fluorène mono-bromés présentant une terminaison R_1 **(81)** (atome d'hydrogène), R_2 **(82)** (diéthylamine) ou R_3 **(83)** (didécylamine). Ces semi-conducteurs moléculaires sont préparés avec des rendements aux alentours de 50% sous la forme respectivement d'un solide brun pour le composé **(86)** et d'une huile violette pour **(87)** et **(88)**. Ces trois matériaux possèdent une architecture similaire de type (d-a-d). Afin d'étudier l'influence de l'architecture sur les propriétés photovoltaïques et de transport de charges, le Dr Elena Zaborova (ICPEES, ECPM, Strasbourg) a synthétisé la molécule inverse (a-d-a) **TBzT-TFT-TBzT (89)**[197]. Ce composé, qui ne sera pas décrit en détail dans ce chapitre, est obtenu à partir du 9,9-dioctylfluorène-2,7-diboronique acide bis-(1,3-propanediol) ester commercial et d'un dérivé iodo-bithiophène-benzothiadiazole-thiophène(alkylé) préparé au laboratoire.

Au total, quatre semi-conducteurs moléculaires ont ainsi été préparés et caractérisés chimiquement par spectroscopie RMN ^{1}H, RMN ^{13}C et par Maldi-Tof. Trois de ces systèmes sont de type d-a-d (**FT-TBzT-TF**, **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}**, **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}**) et le quatrième de type a-d-a (**TBzT-TFT-TBzT**) (Figure 4.5).

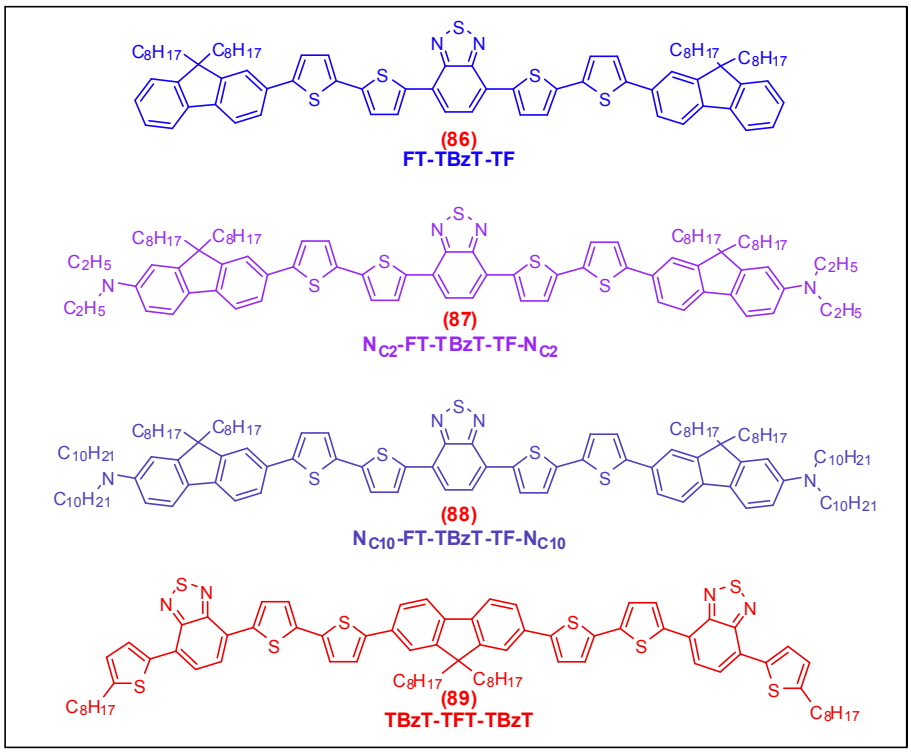


Figure 4.5 : Récapitulatif des petites molécules synthétisées.

Dans la suite de ce chapitre est présenté les résultats de caractérisation des propriétés thermiques et structurales, suivies par les propriétés optiques et électrochimiques et enfin, pour terminer, les propriétés de transport de charges et photovoltaïques

2. Caractérisation des propriétés thermiques et structurales

Pour l'étude des propriétés thermiques et structurales, nous avons utilisé respectivement la calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC) et la microscopie optique polarisée (Polarized Optical Microscopy, POM). Les résultats montrent un comportement thermique et une organisation bien différents pour chacun des composés.

Lors de la première montée en température (rampe de 2°C/min), la molécule **FT-TBzT-TF** présente une phase cristalline observée en POM avec une première température de fusion située aux alentours de T_f = 118°C, immédiatement suivie d'une recristallisation et d'une fusion définitive à Tf = 138°C. Lors de l'étape de refroidissement (rampe de 2°C/min), un pic de cristallisation apparaît vers 110°C confirmant ainsi de par l'étendue de la surfusion, le caractère cristallin de ce composé (Figure 4.6). Les deux composés aminés **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}** affichent quant à eux un caractère complètement amorphe avec une température de transition vitreuse (T_g) proche de 50°C pour N_{C2} et de 15°C pour

N_{C10} (Figure 4.6). La différence de propriétés thermiques est due au désordre apporté par les chaînes dialkylamines qui gênent l'organisation des matériaux. Les groupes aminés à plus longue chaînes conduisent naturellement à la plus faible température de transition vitreuse.

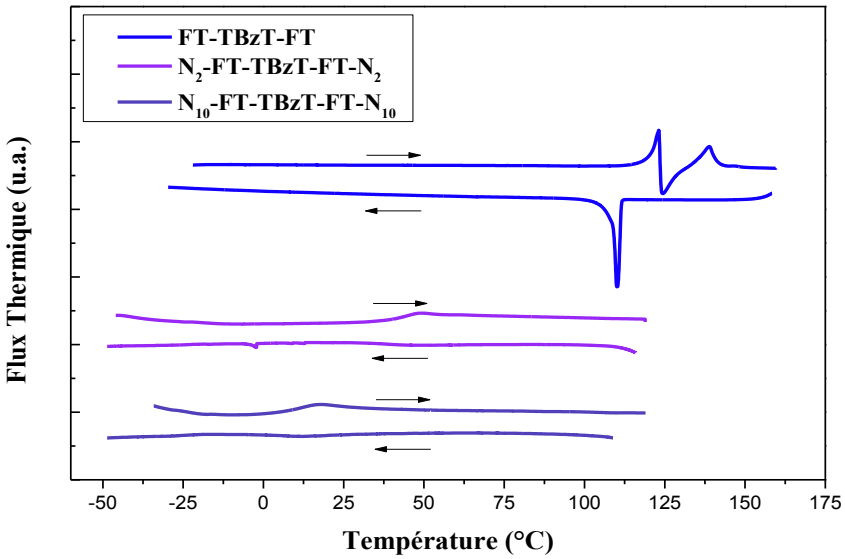


Figure 4.6 : Thermogrammes de DSC des composés **FT-TBzT-TF**, **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}** (M = montée et D = descente en température).

Dans le cas de **TBzT-TFT-TBzT**, une phase cristal-liquide nématique, confirmée par la présence d'une texture caractéristique de type "schlieren" observée en POM, est mise en évidence. La phase nématique est stable et s'étend jusqu'à la température d'isotropisation à 206°C. A basse température, un état cristallin est observable uniquement lors de la première montée en température (T_m = 102°C). Une fois chauffée, cette tendance à la cristallisation disparaît et nous nous retrouvons uniquement avec la phase nématique qui est limitée à basse température par une transition vitreuse à T_g = 40°C (Figure 4.7).

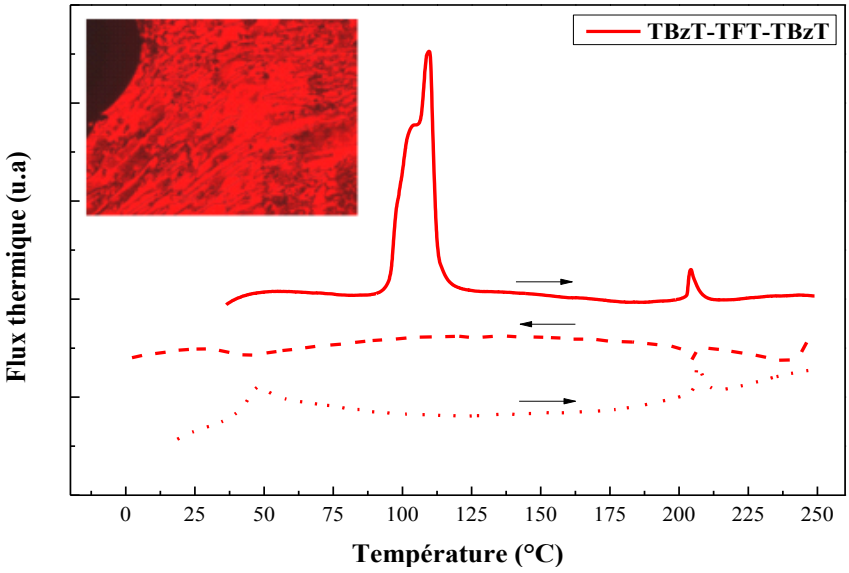


Figure 4.7 : Thermogramme DSC du composé **TBzT-TFT-TBzT** (à gauche), Image de la phase nématique obtenu par POM à 100°C (en haut à gauche).

Pour conclure sur les caractéristiques thermiques et structurales, nous avons pu mettre en évidence pour l'ensemble des trois composés, trois types d'organisations différentes : un caractère cristallin pour le composé **FT-TBzT-TF**, un caractère cristal liquide nématique pour le composé **TBzT-TFT-TBzT** et enfin un caractère purement amorphe pour les composés aminés N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2} et N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}. Le changement d'organisation de la structure de nos matériaux en fonction de l'architecture moléculaire constitue ainsi une première différence majeure de leurs propriétés physico-chimiques.

3. Caractérisations optiques et électrochimiques

3.1 Analyses UV-visibles

Des études d'absorption UV-visible ont été réalisées sur tous les matériaux. Les spectres d'absorption des composés en solution dans le $CHCl_3$ à une concentration de 10^{-5} M sont présentés sur la figure suivante (Figure 4.8). Les valeurs de longueur d'onde maximale de même que les gaps optiques en solution sont résumés dans le tableau 4.11.

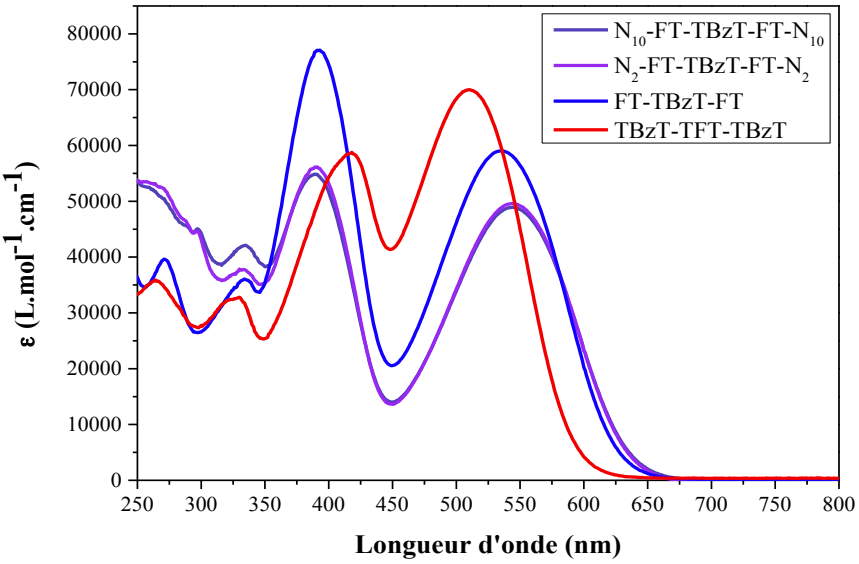


Figure 4.8 : Spectres UV-visible des composés en solution dans le $CHCl_3$ à 10^{-5}M.

En solution, toutes les molécules présentent deux bandes spectrales, typiques de matériaux associant des motifs riches et pauvres en électrons. La plus haute en énergie est attribuée à une transition de type π-π*[198], alors que la plus basse en énergie correspond à une bande de transfert de charge interne entre les unités riches et pauvres en électrons (ICT)[199,200]. Pour les trois matériaux présentant l'architecture de type d-a-d, la bande π-π* est plus intense que la bande ICT. Ce résultat s'explique par la présence des deux unités à caractère riche en électrons (FTT), responsables de la bande π-π*. Nous pouvons ainsi parler d'additivité des bandes π-π* des deux motifs FTT présents de part et d'autre de l'unité benzothiadiazole.

Les deux dérivés aminés, **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}**, présentent un spectre d'absorption très similaire avec un λ_{max} pour la bande ICT d'environ 545 nm. L'apport de la dialkylamine terminale semble modifier le spectre des composés de type d-a-d. En effet, alors que les bandes d'absorptions π-π* présentent une longueur d'onde maximale identique pour toutes les molécules d-a-d (λ_{max} = 392, 390 et 390 nm), la bande ICT des dérivés aminés est légèrement décalée d'environ 10 nm vers le rouge. Ce décalage bathochrome de la bande à transfert de charges interne s'explique par le renforcement du caractère électro-donneur des groupements fluorènes par les dialkylamines.

Le spectre UV-visible de **TBzT-TFT-TBzT** présente des caractéristiques bien différentes. Tout d'abord, nous constatons un important rapprochement des bandes π-π* et ICT. Cela résulte tout d'abord d'un décalage bathochrome de la bande π-π* de + 27 nm qui s'explique

par l'augmentation de la conjugaison du bloc donneur d'électrons (6 unités aromatiques pour **TBzT-TFT-TBzT** contre 4 pour **FT-TBzT-TF**, **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}**). Cela résulte ensuite d'un décalage hypsochrome d'environ 25 nm de la bande. Par ailleurs, à l'inverse des composés de type d-a-d, la bande ICT est plus intense que la bande π-π*. Ce résultat pourrait s'expliquer cette fois ci par l'additivité des bandes ICT, liées à la présence de deux groupements électro-déficients dans cette molécule.

Les coefficients d'extinction molaire (ε) ont également été mesurés pour tous les matériaux. Comme nous pouvions nous y attendre, **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}** présentent une valeur d'ε identique, située autour de 55000-56000 $M^{-1}.cm^{-1}$. En comparaison, le coefficient d'absorption molaire de **FT-TBzT-TF** est d'environ 77000 $M^{-1}.cm^{-1}$. Cette différence significative peut s'expliquer par le moins bon recouvrement des orbitales moléculaires HOMO et LUMO dans le cas des matériaux aminés. Pour mieux comprendre ce point, des calculs théoriques à partir du logiciel Spartan 10 sur chaque molécule ont été réalisés par le Dr Patrick Lévêque (iCube, Strasbourg). Les chaînes alkyles (éthyles et décyles) ont été remplacées par des groupements méthyles afin de minimiser les temps de calculs (Figure 4.9).

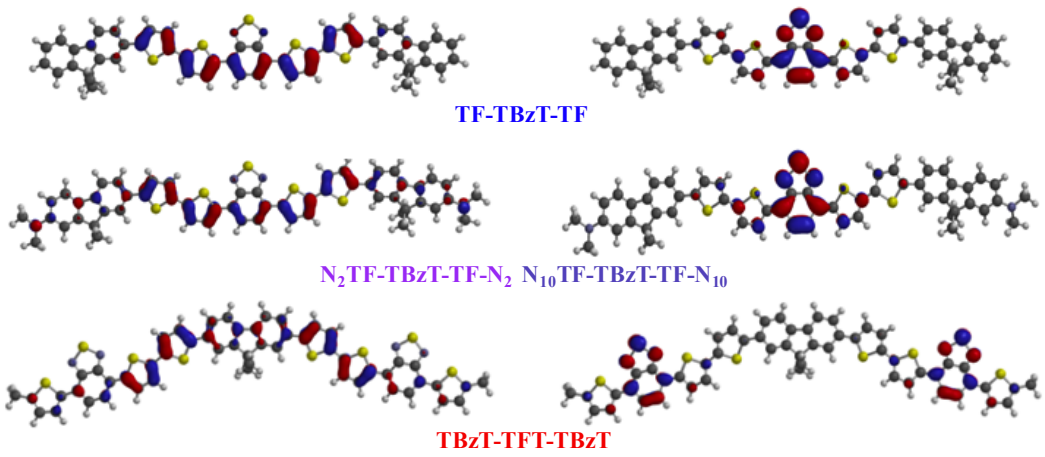


Figure 4.9 : Conformations moléculaires avec localisation des orbitales HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) pour les trois familles de composés.

Pour les composés aminés, nous constatons une délocalisation des orbitales HOMO le long de la molécule. Cela provient du fort effet électro-donneur des dialkylamines terminales. De ce fait, la densité électronique dans la partie centrale (sur le benzothiadiazole) des composés **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}** est plus faible que pour **FT-TBzT-TF**. Par ailleurs, la LUMO étant localisée sur l'unité benzothiadiazole centrale pour tous les

composés d'architecture d-a-d, le recouvrement des orbitales HOMO-LUMO dans la molécule **FT-TBzT-TF** est plus important et est par conséquent responsable du coefficient d'extinction molaire sensiblement plus élevé.

Le composé **TBzT-TFT-TBzT** présente quant à lui un coefficient d'extinction molaire proche de celui de **FT-TBzT-TF**, avec un ε d'environ 70000 $M^{-1}.cm^{-1}$. Dans ce cas de figure, comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.9, la HOMO est localisée sur l'ensemble du cœur thiénofluorène, alors que la LUMO se situe plutôt de part et d'autre du matériau, sur les unités pauvres en électrons (Bz).

Toutes les valeurs de longueur d'onde et de coefficient d'extinction molaire sont rassemblées dans le Tableau 4.1. Des analyses d'absorption UV-visible en film mince ont également été réalisées pour ces matériaux. Les dépôts ont été effectués par "drop casting". Les spectres obtenus sont présentés ci-dessous (Figure 4.10).

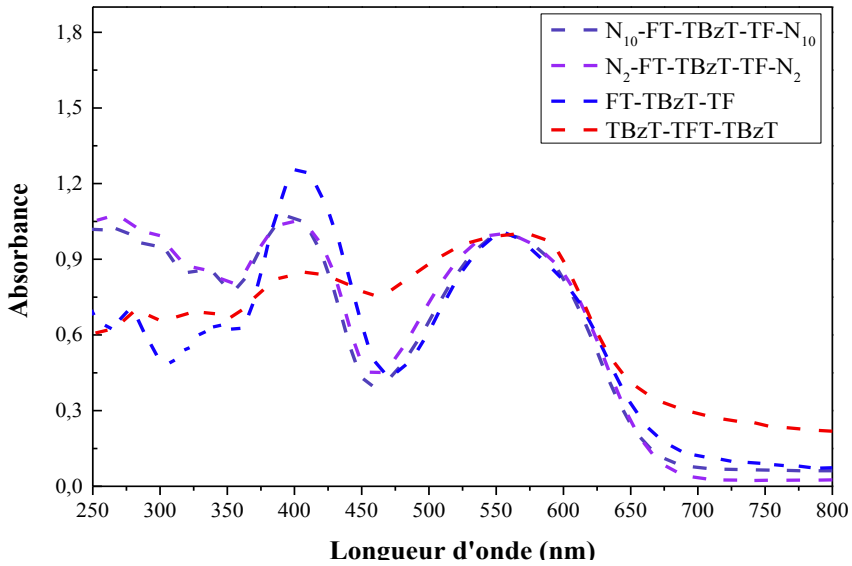


Figure 4.10 : Spectre UV-visible des composés en film mince.

En film, les spectres de l'ensemble des composés présentent un décalage bathochrome de leur absorption par rapport aux mesures en solution, ainsi qu'un élargissement des bandes. Cela s'explique par la présence de π-stacking dans les matériaux massiques, signe d'un arrangement compact des molécules dans les films minces. **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}** présentent à nouveau une absorbance similaire, avec un décalage d'environ 10 nm vers le rouge de leur bande ICT par rapport aux spectres en solution. L'énergie de bande mesurée à partir de la longueur d'onde du seuil d'absorption des matériaux est d'environ 1,82 eV. Les

spectres, quasi superposables des deux composés dialkylamines montrent bien que la longueur des chaînes alkyles n'influe pas sur le degré d'organisation des molécules : ces systèmes sont tous deux purement amorphes, comme l'a révélée précédemment l'analyse par DSC.

La molécule **FT-TBzT-TF** affiche un décalage vers le rouge plus marqué lorsque l'on passe de la solution au film puisqu'il est de l'ordre de 22 nm pour une énergie de bande interdite calculée à l'état solide d'environ 1,8 eV. Ce décalage, plus important que pour les systèmes aminés, met en évidence une meilleure organisation à l'état solide de la molécule quand elle ne contient pas les alkylamines périphériques. A l'état solide, la molécule **FT-TBzT-TF** est en effet cristallisée, comme nous avons pu le mettre en évidence par DSC et POM.

Enfin, le décalage bathochrome le plus important lors du passage en film est observé pour le composé **TBzT-TFT-TBzT**. En effet, la molécule cristal-liquide nématique présente un déplacement du maximum de la bande ICT de 42 nm pour un gap optique proche de 1,78 eV. Il est a priori surprenant de constater que le plus fort décalage bathochrome obtenu pour des films est observé pour le composé nématique (**TBzT-TFT-TBzT**) et non pas pour le composé cristallin (**FT-TBzT-TF**).

Toutes les valeurs caractéristiques en solution et à l'état solide sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (Tableau 4.1).

Molécule	Solution	Etat Solide	
	λ_{max} (nm) [ε ($M.cm^{-1}$]]	λ_{max} (nm)	E_g^{opt} (eV)
FT-TBzT-TF	392 [77000] 535 [59000]	405, 557	1,78
N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}	390 [59000] 545 [50000]	398, 554	1,82
N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}	390 [55000] 545 [49000]	398, 554	1,82
TBzT-TFT-TBzT	418 [59000] 510 [70000]	412, 552	1,85

Tableau 4.1 : Valeurs caractéristiques obtenues par spectroscopie UV-visible pour les quatre composés.

3.2 Analyses par voltampérométrie cyclique

En parallèle aux études d'absorption, des caractérisations par voltampérométrie cyclique ont été réalisées pour mesurer les potentiels d'oxydation et de réduction des composés dans le but de déterminer la position relative de leurs niveaux énergétiques HOMO/LUMO. Des premières mesures en solution ont été réalisées à une concentration de 10^{-4} M dans du CH_2Cl_2 (sel de fond : tétrabutylammonium tétrafluoroborate). Les mesures se déroulent dans les mêmes conditions que celles présentées en annexe . Les voltampérogrammes des quatre matériaux sont présentés ci-dessous (Figure 4.11).

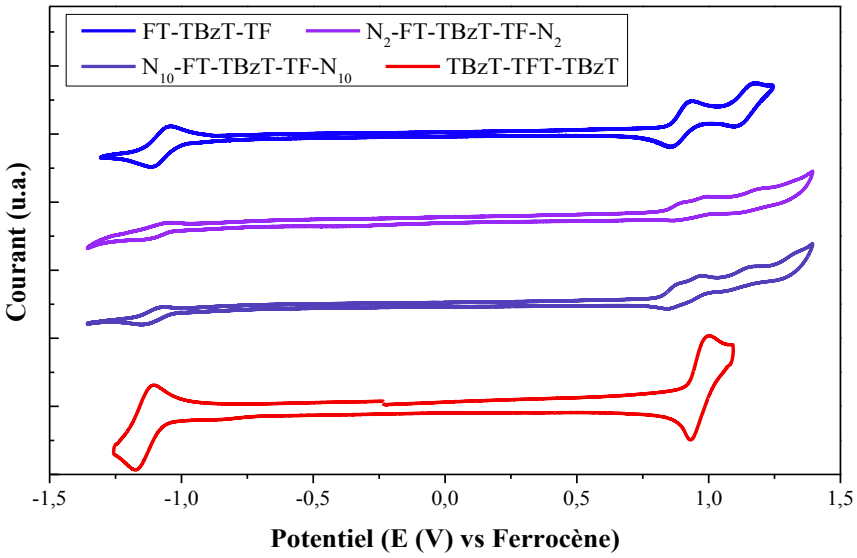


Figure 4.11 : Voltampérogrammes des composés obtenus en solution dans le CH_2Cl_2 (électrode de platine, tétrabutylammonium tétrafluoroborate, 0,1 mol.L^{-1}, 20-50 mV.s^{-1})..

Tous les composés présentent des vagues d'oxydation et de réduction réversibles ou quasi-réversibles. Les composés aminés **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}** présentent des potentiels d'oxydations (E_{ox}) et de réductions (E_{red}) similaires et donc par conséquent un gap électrochimique (E_g^{elec}) identique. Les valeurs des orbitales HOMO/LUMO sont calculées à partir des potentiels d'oxydation/réduction en utilisant les équations HOMO = E_{ox} (V) + 4,4 (eV) et LUMO = E_{red} (V) + 4,4 (eV)[201,202,203]. Ces calculs nous donnent des valeurs HOMO et LUMO égales à -5,22 et -3,36 eV.

FT-TBzT-TF affiche un E_{red} analogue aux dérivés aminés, par contre son E_{ox} est légèrement plus élevé (0,86 contre 0,83 eV). De ce fait, son gap électrochimique est également légèrement plus élevé (E_g^{elec} = 1,89 eV pour le composé non aminé contre 1,86 et 1,87 eV pour les versions aminées) et la valeur de sa HOMO un petit peu plus profonde (-5,26 eV).

Cette tendance confirme l'évolution des spectres que nous avons observée en spectroscopie UV-Visible avec le léger décalage du maximum d'absorption de **FT-TBzT-TF** vers les faibles longueurs d'ondes, augmentant ainsi la valeur de l'énergie de la bande interdite.

Enfin, la molécule **TBzT-TFT-TBzT** possède E_{ox} plus élevé et E_{red} plus faible que ceux des composés de type d-a-d ce qui a pour effet d'augmenter significativement son gap électrochimique. Tous les potentiels d'oxydo-réduction, ainsi que les valeurs de gap électrochimique et le niveau énergétiques des orbitales HOMO et LUMO sont récapitulés dans le tableau ci-dessous (Tableau 4.2).

Molécule	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	E_g^{elec} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
FT-TBzT-TF	0,86	-1,03	1,89	-5,26	-3,37
N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}	0,83	-1,04	1,87	-5,23	-3,36
N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}	0,82	-1,04	1,86	-5,22	-3,36
TBzT-TFT-TBzT	0,92	-1,08	2,00	-5,32	-3,32

Tableau 4.2 : Potentiels d'oxydo-réduction, gaps électrochimiques et valeurs HOMO/LUMO des matériaux en solution dans CH_2Cl_2.

Des études par voltampérométrie cyclique à l'état solide dans l'acétonitrile ont été ensuite réalisées sur les matériaux. Le film mince est obtenu par une technique de "drop casting" sur l'électrode de travail permettant d'enregistrer les voltamogrammes ci-dessous (Figure 4.12).

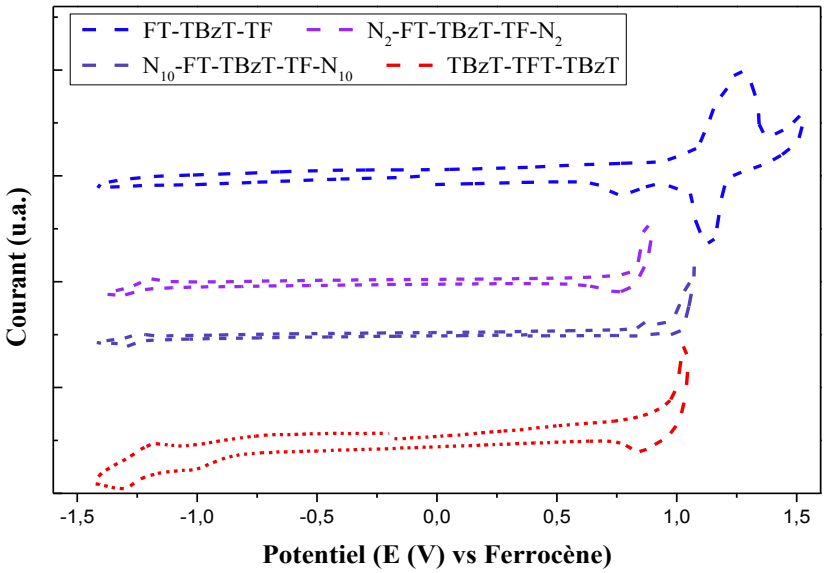


Figure 4.12 : Voltampérogrammes enregistrés sur film dans l'acétonitrile (électrode de platine, tetrabutylammonium tetrafluoroborate, 0,1 $mol.L^{-1}$, 20-50 $mV.s^{-1}$).

A l'état solide, aucune réduction n'a pu être détectée dans la plage de potentiels explorée pour la molécule **FT-TBzT-TF**. Pour ce système, le niveau HOMO est calculé à partir de l'équation présentée précédemment (HOMO = E_{ox} + 4,4) tandis que la LUMO est obtenue après addition du gap optique déterminé par spectroscopie UV-visible (LUMO = HOMO + E_g^{opt}). Un premier commentaire concerne la comparaison des potentiels d'oxydation (donc des niveaux HOMO) de **FT-TBzT-TF** et des dérivés aminés **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}**. Le potentiel d'oxydation de la molécule non aminée est supérieur de 0,25 V à celui des composés aminés ce qui a pour effet de fortement augmenter la valeur de l'énergie de son orbitale HOMO (-5,47 contre -5,23 eV). La diminution du E_{ox} des dérivés aminés s'explique par l'augmentation du caractère donneur du bloc thiénofluorène du fait de la présence des groupements dialkylamines. Il est intéressant de noter que cette diminution de Eox est plus fortement marquée pour les films que pour les solutions. Par ailleurs, nous pouvons encore relever la similitude des résultats obtenus en film mince pour **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}**, cela malgré l'utilisation de chaînes alkyles plus longues pour N_{C10}.

Le composé **TBzT-TFT-TBzT** présente quant à lui un potentiel d'oxydation inférieur d'environ 0,1 V à celui obtenu pour **FT-TBzT-TF**, donnant ainsi une HOMO égale à -5,36 eV. En dépit de la présence de deux unités benzothiadiazole, l'affinité électronique de **TBzT-TFT-TBzT** ne diminue que légèrement par rapport au composé de type d-a-d non aminé. L'orbitale LUMO se situe à environ -3,51 eV, ce qui donne un gap électrochimique de 1,82 eV. Tous les résultats de voltampérométrie cyclique en film sont répertoriés dans le tableau suivant (Tableau 4.3).

Molécule	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	E_g^{elec} (eV)	HOMO	LUMO
FT-TBzT-TF	1,07	/	/	-5,47	*-3,69*
N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}	0,82	-1,21	2,03	-5,22	-3,20
N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}	0,83	-1,21	2,05	-5,23	-3,21
TBzT-TFT-TBzT	0,96	-0,86	1,82	-5,36	-3,51

Tableau 4.3 : Potentiels d'oxydoréductions, gap électrochimique et valeurs HOMO/LUMO des matériaux en film. En italique, valeur déterminée à partir du E_g^{opt}.

En conclusion de cette partie, nous pouvant noter que les molécules étudiées présentent une bonne absorption dans le domaine du visible. Toutes les molécules présentent deux bandes d'absorption caractéristique, la première correspond à une transition π-π* et la seconde à une

bande de transfert de charge (ICT). Les spectres des composés **FT-TBzT-TF**, **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}** présentent une signature identique en solution et à l'état solide. **TBzT-TFT-TBzT** possède quant à lui un spectre différent en solution avec notamment un rapprochement des bandes π-π* et ICT. En film, ce rapprochement est moins marqué. La valeur des gaps optiques pour les films est inférieure à celle observée en solution pour tous les composés. Cela s'explique par les fortes interactions intermoléculaires à l'état solide, déplaçant ainsi les spectres vers les plus grandes longueurs d'ondes. La voltampérométrie cyclique nous a permis de calculer les valeurs des niveaux énergétiques HOMO/LUMO en film et en solution. La présence des amines de part et d'autre des composés de type (d-a-d) augmente la valeur des niveaux énergétiques à l'état solide de 0,2 à 0,3 eV. L'amine a pour effet de stabiliser l'orbitale HOMO, la maintenant à environ -5,22 eV. Par ailleurs, le composé **TBzT-TFT-TBzT** affiche des niveaux énergétiques se situant entre ceux de **FT-TBzT-TF** et ceux de **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}**. A noter également que la position relative des niveaux LUMO de nos composés (Figure 4.13) est supérieure de plus de 0,3 eV au niveau LUMO du PCBM-C_{61}, ce qui constitue un critère a priori favorable pour la dissociation des excitons.

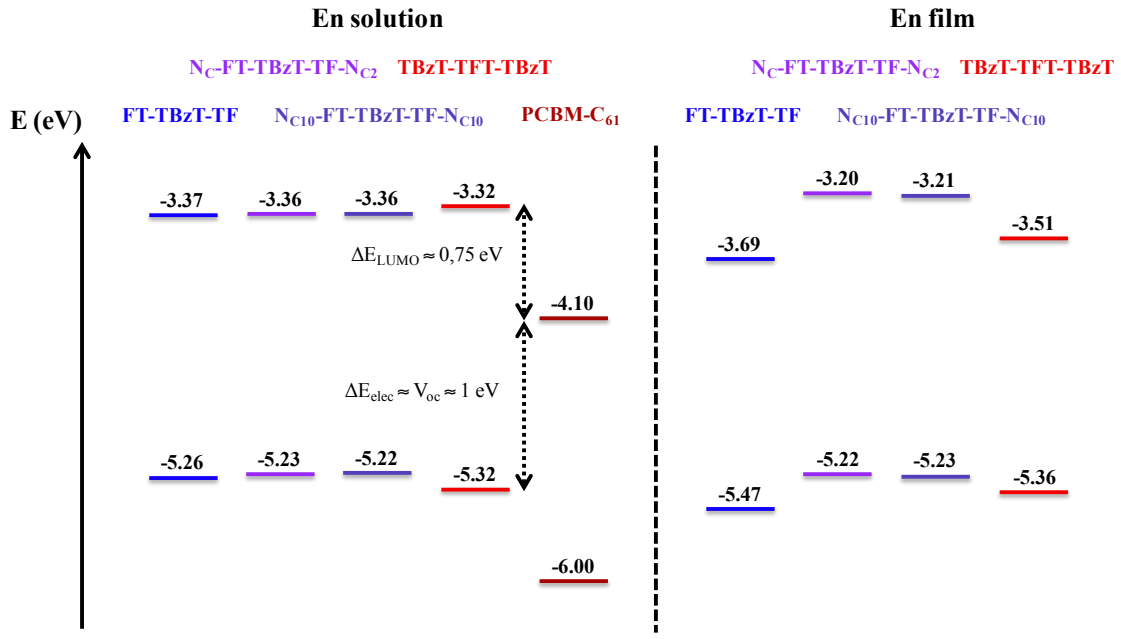


Figure 4.13 : Diagramme énergétiques des composés à l'état solide.

4. Transport de charges et propriétés photovoltaïques

4.1 Transport de charges

Le transport de charges au sein des nos matériaux a été étudié grâce à l'élaboration de transistors organiques à effet de champ ("field-effect transistor", O-FET). Ces O-FETs ont été réalisés et caractérisés en collaboration avec le Dr Rony Bechara (iCube, Strasbourg). La structure utilisée, de configuration "bottom-gate, bottom-contact", a été décrite précédemment (cf Chapitre 3). La couche organique est déposée par une technique de "spin coating" sur un substrat de silice pré-lithographié dont la surface de SiO_2 a été traitée au préalable par du HMDS (hexaméthydisilazane). Les valeurs de mobilité mesurées sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (Tableau 4.4).

Le résultat le plus marquant concerne la mobilité des trous (μ_h) des dérivés aminés. En effet, aucune mobilité avant recuit n'a pu être mesurée pour **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}**, alors que **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** affiche un transport très limité d'environ $1{,}4\times10^{-6}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Après recuit, les deux transistors se sont dégradés complètement et très rapidement, même à très basse température. Ces résultats confirment l'idée que les groupements dialkylamines perturbent l'organisation (stacking) de nos matériaux en leurs conférant un caractère amorphe. En comparaison, le composé cristal-liquide, **TBzT-TFT-TBzT**, présente une mobilité environ cinquante fois supérieure ($5{,}4\times10^{-5}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$). Même si cette valeur reste modeste, elle est typique de ce que l'on observe dans la littérature pour des matériaux nématiques de faible poids moléculaire[204]. **FT-TBzT-TF** présente quant à lui une mobilité de trous légèrement supérieure au composé a-d-a, de l'ordre de 4×10^{-5} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ (après recuit à 80°C pendant 10 minutes). Là encore, cette valeur est plutôt faible si l'on considère la nature cristalline du matériau après recuit thermique. Le transport de charges dans les O-FETs s'effectuant dans le plan (le long de l'interface avec le diélectrique), ce résultat peut ne pas refléter la conduction intrinsèque du matériau mais simplement témoigner d'une mauvaise organisation des empilements π du composé **FT-TBzT-TF** au sein du film.

Molécule	μ_h ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
FT-TBzT-TF	4×10^{-5} (après recuit)
N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}	$1,4\times10^{-6}$ (avant recuit)
N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}	/
TBzT-TFT-TBzT	$5,4\times10^{-5}$ (après recuit)

Tableau 4.4 : Valeurs optimales des mobilités de trous mesurés sur les films des matériaux.

4.2 Propriétés photovoltaïques

Finalement, nous avons étudié nos molécules dans des dispositifs photovoltaïques de type hétérojonction à réseaux interpénétrés, en mélange avec du PCBM-C_{61}. La cellule est constituée d'un substrat de verre sur lequel est déposé une couche d'ITO jouant le rôle d'anode, une couche de PEDOT-PSS, une couche active constitué d'un mélange des composés avec du PCBM et enfin une cathode en aluminium (Verre/ITO/PEDOT-PSS/molécules/PCBM-C_{61}/Al) (Chapitre 1, Paragraphe 5.1). Les meilleures performances photovoltaïques enregistrées pour chaque composé sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 4.5).

Molécule	Ratio massique (PCBM)	V_{oc} (V)	J_{sc} ($mA.cm^{-2}$)	FF (%)	PCE (%)
FT-TBzT-TF	1:1	0,73	7,3	46	2,19
N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}	1:2	0,45	1,0	29	0,13
N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}	1:2	0,24	1,0	27	0,07
TBzT-TFT-TBzT	1:1	0,68	2,5	33	0,55

Tableau 4.5 : Performances photovoltaïques de dispositifs basés sur un mélange Molécules/PCBM-C_{61} sous illumination AM 1.5 (100 $mW.cm^{-2}$).

Le meilleur rendement de conversion photovoltaïque pour ces matériaux est mesuré pour la molécule **FT-TBzT-TF** avec un PCE d'environ **2,2%** (J_{sc} = 7,3 $mA.cm^{-2}$, V_{oc} = 0,73 V, FF = 0,46) sous illumination AM 1.5G (caractéristiques J/V Figure 4.14). Le ratio molécule/PCBM-C_{61} est de 1:1 en masse et l'épaisseur de la couche active, mesurée par profilomètre, est de 180 nm. Cette couche est déposée par "spin coating" à partir d'une solution à base de **FT-TBzT-TF** et PCBM-C_{61} à une concentration de 15 $mg.mL^{-1}$ dans du chlorobenzène.

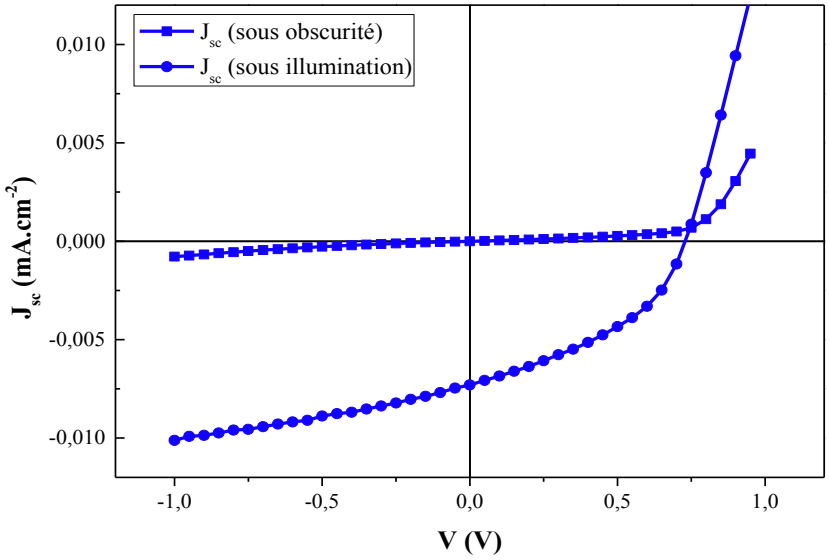


Figure 4.14 : Caractéristiques J/V du composé **FT-TBzT-TF** (PCE = **2,2%**).

Dans des conditions expérimentales similaires (mais avec des ratios petite molécule/PCBM différents), un rendement de conversion de **0,13%** pour **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** (J_{sc} = 1,0 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,45 V, FF = 0,29) et de **0,07%** pour **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}** (J_{sc} = 1,0 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,24 V, FF = 0,27) a été mesuré. La mauvaise performance photovoltaïque des deux composés aminés peut s'expliquer par leur manque d'organisation à l'état solide (caractère amorphe) du fait de la présence des chaînes dialkylamines. De plus, les meilleurs rendements de conversion affichés pour ces molécules (0,13% pour C_2 et 0,07% pour C_{10}) sont obtenus pour un ratio composé donneur/PCBM-C_{61} présentant une quantité plus importante de PCBM (ratio 1:2). Ce changement de proportion molécule/PCBM-C_{61} peut réduire l'absorption de la couche active et contribuer ainsi à la baisse significative des courants de court-circuit. Cette variation indique surtout que la structuration à l'état solide de ces molécules aminées varie par rapport à la molécule **FT-TBzT-TF** puisque le mélange optimal est obtenu pour des ratios supérieurs en PCBM. La diminution du V_{oc} en cellule solaire des composés aminés est en accord avec les résultats de voltampérométrie cyclique à l'état solide présentés précédemment (orbitale HOMO plus haute correspond à un V_{oc} plus petit). Partant de ces constatations, nous pouvons conclure que l'amine terminale utilisée ici ne permet pas d'améliorer les caractéristiques de transport de charges et de conversion photovoltaïque. Pour statuer sur son efficacité dans le processus de dissociation, il faudrait recourir à des mesures de cinétique de création de l'état à transfert de charges et des espèces chargées.

Pour le composé **TBzT-TFT-TBzT**, un rendement de **0,55%** (J_{sc} = 2,5 mA.cm^{-2}, V_{oc} = 0,68 V, FF = 0,33) sous illumination AM 1.5G a été mesuré. Cette faible conversion photovoltaïque est a priori étonnante, notamment à la vue des propriétés de transport de charges favorables et au V_{oc} relativement élevé de 0,68 V mesuré expérimentalement (conforme aux niveaux énergétiques HOMO mesurés généralement en voltampérométrie cyclique[205]). Ce résultat de conversion modeste provient très vraisemblablement du caractère cristal-liquide de **TBzT-TFT-TBzT** qui doit perturber le mélange de cette molécule avec le PCBM-C_{61}. Même si l'organisation à longue distance de la phase nématique est bénéfique aux propriétés de transport de charges, sa grande fluidité doit favoriser l'expulsion du PCBM du milieu nématique. Cette hypothèse semble être validée par la chute rapide du courant de court-circuit des cellules après un recuit thermique à relativement basse température (80°C).

Il est important de noter que des mélanges polymères cristal-liquides en phase smectique/PCBM-C_{61} ont déjà été publiés dans la littérature. Dans la majorité des cas, des rendements photovoltaïques modérés, voir faibles ont été mesurés du fait de la mauvaise organisation de la couche active et/ou d'une dissociation des excitons non efficace. Cette dernière constatation corrobore d'ailleurs l'hypothèse que les dérivés fullerènes se ségrégent et se font expulser de la couche active cristal-liquide[206,207,208,209]. Dans notre cas, cette particularité est plus marquée du fait i) de la présence d'une phase cristal-liquide nématique qui, en comparaison avec des phases smectiques, est plus fluide et ii) de son poids moléculaire plus faible que celui des polymères.

Ces résultats expérimentaux constituent un bon exemple pour illustrer l'importance de la morphologie de la couche active sur les propriétés de conversion photovoltaïque dans des hétérojonctions à réseaux interpénétrés. Dans notre cas, nous montrons que la morphologie est très fortement dépendante de l'architecture moléculaire de notre composé à caractère donneur d'électrons. Une conclusion similaire avait déjà été émise par **Reynolds** *et al.* [210] à partir d'une étude portant sur des semi-conducteurs moléculaires d-a-d et a-d-a à base de dérivés isoindigo et thiophène.

Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons synthétisé 4 semi-conducteurs moléculaires à partir de dérivés thiénofluorène (donneur d'électrons : d) et benzothiadiazole (accepteur d'électrons : a). Deux types d'architectures moléculaires (d-a-d et a-d-a) ont été élaborés de manière à étudier les relations structure/propriétés des composés dans des hétérojonctions à réseaux interpénétrés (BHJ) pour des applications photovoltaïques. Dans le cas de l'architecture d-a-d, nous avons introduit une légère modification de la structure chimique, comme décrit ci-après. Au total, nous avons donc trois composés d'architecture d-a-d et un l'architecture a-d-a :

- **FT-TBzT-TF** : modèle de base (un benzothiadiazole entouré par deux motifs fluorène-bithiophène),
- **N_{C2}-FT-TBzT-TF-N_{C2}** et **N_{C10}-FT-TBzT-TF-N_{C10}** : même squelette que **FT-TBzT-TF** avec des groupements dialkylamines de part et d'autre de la molécule (chaînes en C_2 ou en C_{10}),
- **TBzT-TFT-TBzT** : architecture inverse avec un cœur donneur entouré par deux groupements accepteurs.

Bien que proches en structure moléculaire (approximativement le même nombre d'unités aromatiques, de doubles liaisons et de chaînes solubilisantes), ces quatre matériaux présentent des comportements thermiques, structuraux et optoélectroniques très différents. Seule la molécule cristalline **FT-TBzT-TF** donne un rendement convenable avec un PCE proche de 2,2%. Les trois autres composés présentent des rendements de conversion très faibles, en particulier les molécules aminées. Nous pensons que cette grande différence provient des propriétés structurales de ces molécules qui varient énormément en fonction de l'ordre d'enchaînement des unités de base et de la présence ou non de groupements dialkylamines à caractère donneur d'électrons en extrémité.

Cette étude met en lumière la complexité du fonctionnement d'un dispositif photovoltaïque organique mais aussi et surtout les difficultés que peuvent rencontrer les chimistes pour proposer une rationalisation du "design" moléculaire pour de nouveaux semi-conducteurs organiques.

Références bibliographiques

[181] Sariciftci, N.S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V.I.; Heeger, A.J. Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 585-587.
[182] Brocks, G.; Tol, A. *Synthetic Metals* **1996**, 76, 213-216.
[183] Grell, M.; Bradley, D.D.C.; Inbasekaran, M.; Woo, E.P. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 798-802.
[184] Sherf, U.; List, E.J.W. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 477-487.
[185] Biniek, L.; Fall, S.; Chochos, C.L.; Leclerc, N.; Lévêque, P.; Heiser, P. *Org. Electon.* **2012**, 13, 114-120.
[186] Kim, J.H.; Herguth, P.; Kang, M-S.; Jen, A.K-Y.; Tseng, Y-H.; Shu, C-F. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 1116-1118.
[187] Qian, G.; Li, X.; Wang, Z.Y. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 552-530.
[188] Zeng, L.; Blanton, T.N.; Chen, S.H. *Langmuir* **2010**, 26, 12877-12881.
[189] Sun, M.; Wang, L.; Du, B.; Xiong, Y.; Liu, R.; Cao, Y. *Synthetic Met.* **2008**, 158, 125-129.
[190] Sun, M.; Wang, L.; Cao, Y. *Synthetic Met.* **2009**, 159, 556-560.
[191] Velusamy, M.; Huang, J-H.; Hsu, Y-C.; Chou, H-H.; Ho, K-C.; Wu, P-L.; Chang, W-H.; Lin, J-T.; Chu, C-W. *Org. Lett.* **2009**, 21, 4898-4901.
[192] Rolczynski, B.S.; Szarko, J.M.; Son, H.J.; Liang, Y.; Yu, L.; Chen, L.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4142-4152.
[193] Cartsen, B.; Szarko, J.M.; Son, H.J.; Wang, W.; Lu, L.; He, F.; Rolczynski, B.S.; Lou, S.J.; Chen, L.X.; Yu, L. *Macromolecules* **2012**, 45, 6390-6395.
[194] Guram, A.S.; Rennels, R. A.; Buchwald S.L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1348-1350.
[195] Stille, J.K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508-524.
[196] Biniek, L.; Chochos, C.L.; Leclerc, N.; Boyron, O.; Fall, S.; Lévêque, P.; Heiser, T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 1861-1868.
[197] Schwartz, P.O.; Zaborova, E.; Bechara, R.; Heiser, T.; Mery, S.; Leclerc, N. *New J. Chem.*, **2013**, 37, 2317-2323.
[198] Jespersen, K.G.; Beenken, W.J.D.; Zaushitsyn, Y.; Yartsev, A.; Andersson, M.R.; Pullerits, T.; Sundström, V. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 12613-12617. 37
[199] Salzner, U. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9214-9220.
[200] Salzner, U.; Kolse, M.E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9221-9226.
[201] Brédas, J-L.; Silbey, R.; Boudreux, D.S.; Chance, R.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6555-6559.
[202] Cui, Y.; Zhang, X;; Jenekhe, S.A. *Macromolecules* **1999**, 32, 3824-3826.
[203] Leeuw, D.M.; M.M.J.Simenon, Brown, A.R.; Einerhand, *Synth. Metals* **1997**, 87, 53-59.
[204] Tokunaga, K.; Takashiki, Y.; Iino, H.; Hanna, J-L. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, 79, 033201.
[205] Scharber, M.C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A.J.; Brabec, C.J. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789-794.
[206] Parmer, J.E.; Mayer, A.C.; Hardin, B.H.; Scully, S.R.; Mc Gehee, M.D.; Heeney, M.; Mc Cullough, I. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 113309.
[207] Hwang, I-W.; Kim, J.Y.; Cho, S.; Yuen, J.; Coates, N.; Lee, K.; Heeney, M.; Mc Cullough, I.; Moses, D.; Heeger, A.J. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 7853-7857.
[208] Müller, C.; Bergqvist, J.; Vandewal, K.; Tvingstedt, K.; Anselmop, A.S.; Magnuson, R.; Alonso, M.I.; Moons, E.; Arwin, H.; Campoy-Quiles, M.; Inganäs, O. *J. Mat. Chem.* **2011**, 21, 10676-10684.
[209] Ya, K.; Chen, L.; Hu, T.; Cheno, Y. *Org. Electron.* **2012**, 13, 1443-1455.
[210] Mei, J.; Graham, K.R.; Stadler, R.; Reynolds, J. *Org. Lett.* **2010**, 4, 660.

CONCLUSION GENERALE

Le domaine du photovoltaïque est actuellement l'un des plus dynamiques au niveau des avancées scientifiques et technologiques, notamment en ce qui concerne sa filière organique. Aujourd'hui, les meilleurs rendements de conversion sont obtenus pour des dispositifs constitués d'une couche active organique sous forme de réseaux interpénétrés, c.à.d. à partir d'un mélange de deux matériaux, l'un à caractère donneur d'électrons (D), l'autre à caractère accepteur d'électrons (A). Ce type de structure présente néanmoins un inconvénient majeur : l'absence de contrôle de la taille et de l'organisation des domaines, ce qui affecte directement le rendement et la stabilité des systèmes. Une autre limitation connue, typique des systèmes organiques photovoltaïques, provient de l'absence de contrôle des temps de formation et de vie des charges photogénérées. Pour essayer d'apporter une solution à l'instabilité "morphologique", des recherches sur l'élaboration d'une couche active dite "idéale" sont en cours depuis quelques années. Ces travaux visent entre autres à réaliser un réseau interdigité (ou nano-structuré) présentant des domaines D et A de taille, d'organisation et d'orientation bien définis, assurant des chemins de percolation continus jusqu'aux électrodes. Une voie particulièrement intéressante et prometteuse pour bâtir une telle morphologie est basée sur l'organisation d'un système moléculaire unique (mono-composant) associant chimiquement les parties D et A. Mon travail de thèse a ainsi porté sur ce type de systèmes moléculaires. Trois objectifs étaient clairement visés :

- synthétiser des co-oligomères à blocs donneur/accepteur (D/A), capables de s'organiser pour former des nanostructures en lamelles alternées D/A,
- vérifier au travers d'un nouveau concept de "gradient de densité électronique" au sein du bloc donneur, s'il est possible de contrôler les temps de formation et de vie des charges photogénérées,
- étudier les propriétés optoélectroniques de ces matériaux de manière à évaluer s'ils s'avèrent être de bons candidats pour la préparation de transistors et de dispositifs photovoltaïques.

Le premier objectif de la thèse a consisté à synthétiser des co-oligomères à blocs donneur-accepteur capables de s'organiser pour former des réseaux à lamelles alternées D/A. Pour répondre à cet objectif, nous avons commencé par préparer plusieurs composés d'architecture moléculaire bien définie sous la forme de diades D-A ou de triades A-D-A et D-A-D. L'ensemble des systèmes est constitué d'un groupement accepteur (A) à base de pérylène diimide (PDI) et d'un groupement donneur (D) de longueur variable à base de thiénofluorène.

Par ailleurs, le groupement D inclut des unités électro-neutre (δ), électro-déficient (δ^+) et/ou électro-donneur (δ^-) (constitués respectivement par des motifs thiophène-phényl-thiophène, thiophène-benzothiadiazole-thiophène et/ou didécylamine), judicieusement placées aux 2 extrémités du bloc dans le but de moduler la force du gradient de densité électronique. La synthèse des composés a représenté une partie très importante de ce travail de thèse puisqu'au total, 17 co-oligomères à blocs ont été synthétisés, en 15 à 25 étapes synthétiques chacun. Un effort tout particulier a été porté sur la purification des composés, rendue très délicate par la faible solubilité de ces systèmes. Le premier résultat majeur que nous avons pu mettre en évidence correspond au rôle essentiel de l'architecture moléculaire sur l'organisation structurale. En effet, parmi les trois types d'architectures étudiées, les triades D-A-D présentent un caractère purement amorphe et désorganisé, alors que les composés de type A-D et A-D-A conduisent systématiquement à un caractère mésomorphe ordonné, avec une organisation lamellaire à longue portée. Cette organisation lamellaire est très similaire pour l'ensemble des composés A-D et A-D-A, et ce, quelles que soient la longueur du bloc donneur et la présence (ou non) des groupements δ^+ et δ^-. Dans cette mésophase, les molécules s'assemblent tête-bêche et se superposent les unes aux autres pour former des empilements de D et de A où les blocs PDI sont le siège de fortes interactions π-intermoléculaires. A noter que ces organisations sont stables sur une large plage de température (de sub-ambiante jusqu'à environ 200-230°C), soit bien en deçà de leur zone de dégradation (T_{deg} > 300°C). L'ensemble de ces résultats structuraux nous démontrent le rôle déterminant du PDI dans la formation de nanostructures, conduisant ainsi, pour les composés comportant le PDI à leur(s) extrémité(s), à la formation à longue distance de lamelles alternées D/A. Ainsi, suite à l'obtention de composés capables de conduire à des réseaux nanostructurés D/A, notre premier objectif a été rempli. Dans l'optique d'exploiter ces nanostructures pour des applications en optoélectronique organique, il était naturellement nécessaire de chercher ensuite à contrôler leur orientation. Dans le cadre d'une collaboration (L. Biniek et M. Brinkmann, ICS), nous avons montré qu'il était possible de contrôler l'orientation de ces assemblages moléculaires, selon le type de substrat utilisé et les traitements post-dépôts effectués. Il a ainsi été possible de stabiliser les deux orientations limites (confirmées par des images MET), c'est-à-dire les lamelles alternées D/A "debout" (co-oligomères parallèles au substrat, soit "à plat", soit "sur la tranche") ou "à plat" (co-oligomères perpendiculaires au substrat).

Le second objectif de la thèse a consisté à vérifier s'il était possible de contrôler le temps de formation et de vie des espèces chargées, via le concept du gradient de densité électronique. Ce gradient, d'intensité variable, a pu être étudié suite à l'introduction au sein du bloc donneur d'un groupement électro-déficient (δ^+) et/ou d'un groupement électro-donneur (δ^-). Ces deux unités ont naturellement montré une influence sur les propriétés optiques, électrochimiques, ainsi que sur les propriétés structurales de nos composés. Cependant, l'impact le plus marquant concerne sans aucun doute la dynamique des états excités. Cette étude, menée en solution, a été réalisée par une technique de spectroscopie résolue en temps dans le cadre d'une collaboration interne (T. Roland et S. Haacke, IPCMS). L'analyse des résultats nous a ainsi permis de quantifier l'influence des groupements δ^+ et δ^- sur le temps de formation et la durée de vie des espèces chargées. Force est de constater que la présence du groupement électro-déficient (δ^+) ne soit pas favorable dans la mesure où il augmente d'une centaine de picosecondes le temps de formation des états à transfert de charges. Par contre, le groupement électro-donneur (δ^-) apparaît très intéressant puisqu'il permet d'augmenter significativement la durée de vie des espèces chargées. Ce résultat a été confirmé par les études de modélisation moléculaire où il a été mis en évidence que la position des orbitales HOMO est délocalisée à l'extrémité du bloc donneur en présence de δ^-. En définitive nous avons pu montrer qu'il est possible de moduler les temps de formation et de vie des espèces chargées par l'insertion (ou non) des groupements δ^+ et δ^- dans nos systèmes conjugués. Ces résultats photophysiques ayant été obtenus en solution, il reste désormais à entreprendre les études à l'état solide afin d'examiner et de comparer l'effet des interactions intermoléculaires sur les temps caractéristiques.

Le troisième et dernier objectif de cette thèse a consisté à évaluer l'intérêt de nos matériaux en optoélectronique mono-composante (transistor et dispositifs photovoltaïques). Au niveau de l'absorption tout d'abord, l'ensemble des composés absorbent favorablement dans une large gamme spectrale (jusqu'à 630 nm). D'une manière générale, ils présentent tous un diagramme énergétique très favorable, avec notamment des valeurs de $\Delta_{LUMO} > 0,3$ eV et de V_{OC} théorique > 1,3 eV propices à une utilisation en dispositifs OPV. Des mesures de mobilité de charges ont ensuite été réalisées à partir de transistors à effet de champ (O-FET) (collaboration R. Bechara et T. Heiser, ICube). La série de diades A-δ^+-d_n qui a été étudiée montre clairement la présence d'un transport ambipolaire. La proportion des blocs D et A influe d'ailleurs nettement sur la mobilité des charges puisque, plus le bloc d_n est long, plus la mobilité des trous augmente et celle des électrons diminue. Enfin, des tests préliminaires en

cellule photovoltaïque mono-composante ont permis de mesurer un rendement photovoltaïque pour toutes les diades étudiées. Ces premiers résultats sont très encourageants puisque des rendements de 0,50% ont pu être mesurés sans contrôle préalable de l'orientation des lamelles de la couche active organique. Ainsi, les premiers résultats obtenus laissent présager de bonnes performances photovoltaïques, dès lors que nous aurons pu transférer les procédés d'orientation des nanostructures mis au point dans ce travail de thèse à la préparation de dispositifs photovoltaïques. Ce travail est actuellement en cours de réalisation.

Par ailleurs, même si la majeure partie de cette thèse était consacrée à la synthèse et à la caractérisation de diades et de triades D/A pour une utilisation en dispositifs photovoltaïques mono-composants, nous avons également préparé quelques semi-conducteurs moléculaires dans l'optique de les étudier en réseaux interpénétrés. Bien que les résultats obtenus soient très éloignés des records mondiaux dans le domaine, nous avons cependant été en mesure d'obtenir un rendement photovoltaïque de 2,2 % avec une molécule dérivée des motifs fluorène-thiophène-benzothiadiazole.

En définitive, les résultats rassemblés dans ce manuscrit ont permis de répondre à une bonne partie des objectifs que nous nous étions fixés au démarrage de cette thèse. Un certain nombre d'objectifs méritent encore un travail d'approfondissement et c'est pourquoi de nombreuses perspectives sont envisagées :

Sur les mêmes matériaux tout d'abord :

- réaliser des études photophysiques à l'état solide dans le but de vérifier si nous retrouvons les mêmes tendances que celles observées en solution. Il s'agira surtout de préciser le rôle des groupements δ^+ et δ^- au sein du bloc donneur, dans le cas réel d'un échantillon où les molécules interagissent les unes avec les autres,
- orienter les lamelles perpendiculairement aux électrodes dans des dispositifs photovoltaïques. Il s'agira de transférer les procédés de contrôle de l'orientation des lamelles à la préparation de la couche active organique. Ce travail s'annonce difficile dans la mesure où il est impossible d'appliquer des traitements thermiques élevés du fait de la dégradation de la cellule. Cela implique d'envisager d'autres types de post-traitements (vapeur de solvant) ou d'autres type de configurations (sans PEDOT : PSS).

- préciser le rôle des groupements δ^+ et δ^- directement sur les performances photovoltaïques.

De nombreuses autres perspectives sont encore envisageables, parmi lesquelles :

- réaliser des études de modélisation moléculaire en remplaçant les différents groupements utilisés de manière à essayer d'améliorer certaines propriétés telle que l'absorption ou la "force" des groupements δ^+ et δ^-,
- étudier l'influence de la rupture de conjugaison présente pour tous nos matériaux (entre les blocs D et A), en synthétisant par exemple des composés sans espaceur éthylène,
- s'attarder sur les matériaux de type A-D-A qui semblent très prometteurs en modifiant la structure chimique pour obtenir des composés plus solubles.

En définitive, le travail développé dans cette thèse représente une fondation pour d'autres travaux, qui conduiront peut-être, à des futurs résultats prometteurs dans le domaine du photovoltaïque mono-composant. Ces travaux auront surtout eu un impact important sur ma propre expérience vis-à-vis de la recherche académique, sur mes compétences de gestion d'un projet multidisciplinaire et de transfert de connaissance (communications orales et écrites, rédaction de publications).

ANNEXES

1. Appareillage et service 199

1.1 Supports chromatographiques, réactifs et solvants 199

1.2 Caractérisations chimiques des matériaux 199

1.3 Etude des propriétés optiques par UV-Visible 199

1.4 Etude des propriétés électrochimiques 200

1.5 Etudes Photophysiques 201

1.6 Etudes de structure 202

1.7 Transport de charges 203

1.7.1 Elaboration des transistors 203

1.7.2 Extraction des charges 203

1.8 Elaboration des dispositifs photovoltaïques 205

1.8.1 Dépôt du PEDOT:PSS 205

1.8.2 Dépôt de la couche active 206

1.8.3 Dépôt de la cathode 207

1.8.4 Caractérisations électriques 207

2. Partie Expérimentale 208

3. Indexation clichés de DRX 261

1. Appareillage et service

1.1 Supports chromatographiques, réactifs et solvants

Réactifs et solvants : Tous les réactifs utilisés pour les synthèses ont été fournis pas les sociétés Sigma-Aldrich, Alfa Aeser et Acros. Ils ont été utilisés en l'état, sans purification supplémentaire. Les solvants anhydres ont quant à eux été fournis par la société Sigma-Aldrich en bouteilles de 250 mL sur tamis moléculaire.

Chromatographie sur colonne : La silice provient de la société Fluka Analytics (silica gel 60, 230-400 mesh, 0.040-0.063 nm).

Chromatographie sur couche mince : Les plaques de silice proviennent de la société Merck (silica gel 60, F254 sur feuillets d'aluminium)

1.2 Caractérisations chimiques des matériaux

Les spectres RMN du proton ^{1}H et du carbone ^{13}C de tous les produits synthétisés ont été enregistrés sur un des deux spectromètres : le Bruker Avance 300 (300 MHz) à l'IPCMS ou le Bruker 400 Ultrashield TM (400 MHz) à l'ECPM. La référence interne correspond au pic du solvant non deutéré ($CHCl_3$: 7,27 ppm en RMN ^{1}H et 77,0 ppm en RMN ^{13}C).

Les spectres de masses ont été effectués par le laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organiques de l'IPHC à l'ECPM de Strasbourg et au service de Spectrométrie de Masse de l'Institut de Chimie sur le site de l'Esplanade.

1.3 Etude des propriétés optiques par UV-Visible

Les mesures de spectroscopie UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Hitachi U-3000. Les spectres d'absorption de toutes les diades et triades ont été mesurés en solution dans le $CHCl_3$ à une concentration de 10^{-5} M, alors que les films ont été déposés par drop-casting ou à la tournette.

A partir des analyses UV-Visible, il est possible d'estimer le gap optique :

$$E_g^{opt}(eV) = \frac{1240}{\square(nm)}$$

Dans cette équation, λ correspond à la longueur d'onde du seuil d'absorption du matériau comme représenté sur la Figure 5.1.

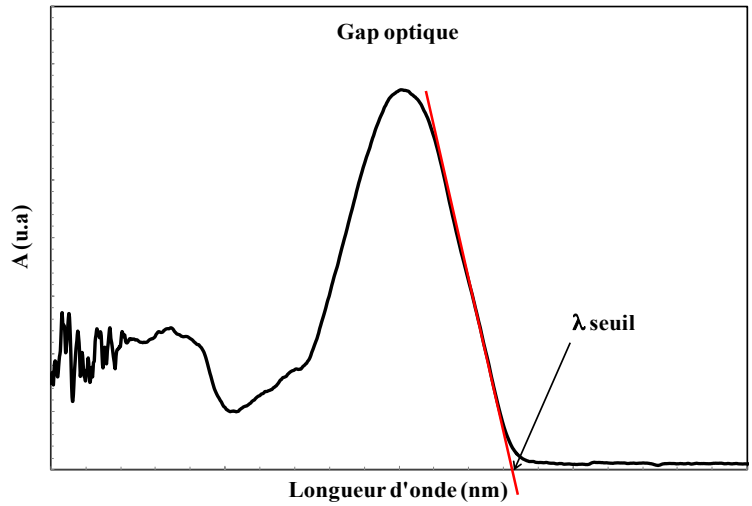


Figure 5.1 : Détermination graphique du gap optique

1.4 Etude des propriétés électrochimiques

Les mesures de cyclovoltampérométrie sont réalisées à l'aide d'un potentiostat (de type VPS, BioLogic) en utilisant des électrodes de Pt à une vitesse de balayage comprise entre 20 et 50 $mV.s^{-1}$, sous argon, dans une cellule électrochimique comportant trois électrodes, une électrode de travail (disque de platine), une contre électrode (fil de platine) et une électrode de référence (Ag/Ag^+). Tous les co-oligomères ont été étudiés en solution (10^{-4} M dans CH_2Cl_2) et en film (en milieu CH_3CN). Pour toutes les mesures, l'électrolyte correspond à une solution de tétrafluoroborate de tétrabutylammonium à 0,1 $mol.L^{-1}$.

Le ferrocène est ensuite utilisé comme référence interne pour convertir les résultats obtenus avec Ag/Ag^+ par rapport à l'électrode au calomel saturée universelle (SCE).

Les valeurs des potentiels d'oxydation et de réduction sont mesurées au seuil des pics correspondant, comme présenté en Figure 5.2. Le potentiel d'ionisation (HOMO) et l'affinité électronique (LUMO) sont ensuite déterminés selon les équations suivantes :

$$IP = E_{ox}^{onset} + 4{,}4 \text{ eV}$$

$$EA = E_{red}^{onset} + 4{,}4 \text{ eV}$$

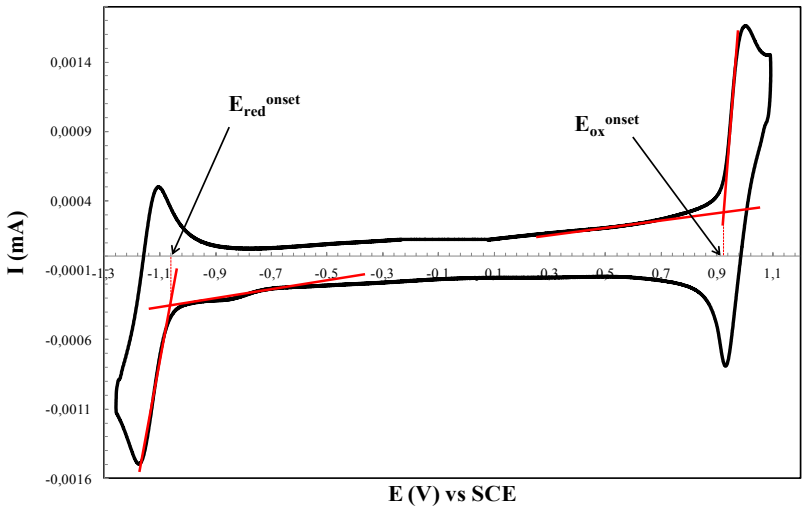


Figure 5.2 : Détermination graphique des potentiels d'oxydation et de réduction

1.5 Etudes Photophysiques

L'étude des états excités a été réalisée dans l'équipe de Stefan Haacke à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) avec des études de spectroscopie résolue en temps. La méthode « pompe sonde » (Figure 5.3) utilisée est décrite brièvement :

- On génère une impulsion très courte (40 fs dans notre cas) crée par un laser FEMTOSOURCE synergy (Titane:Saphir amplifié) qui agit par blocage de mode (ModeLocking).
- Le faisceau est séparé en deux, l'un puissant qui sera le faisceau de "pompe", et l'autre sera le faisceau de "sonde".
- La pompe est envoyée sur l'échantillon à une longueur d'onde donnée (ici λ = 720 nm)
- La sonde est retardée par un passage dans une ligne à délai, puis convertie en un continuum (spectre large), envoyé sur l'échantillon (avec un retard Δt après l'impulsion de la pompe), puis renvoyé vers un spectromètre et une caméra CDD.
- On mesure ainsi l'absorption de l'échantillon en fonction de Δt.

En pratique, toutes les mesures sont faites sous atmosphère d'azote. Pour l'étude en solution, l'échantillon solubilisé dans le CH_3Cl à une concentration de 10^{-5} M est placé en circulation dans un capillaire de quartz (0,5 mm d'épaisseur). L'étude en film sera faite ultérieurement.

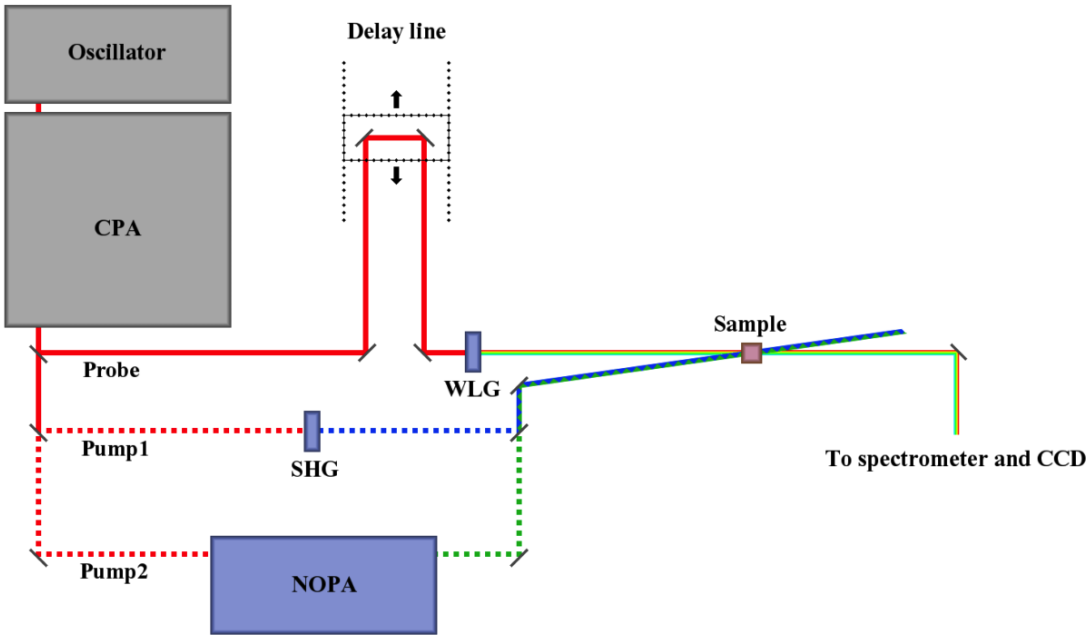


Figure 5.3 : Schéma du dispositif pompe-sonde utilisé

1.6 Etudes de structure

Les analyses de thermogravimétrie (ATG) ont été mesurées à l'IPCMS par D. Burger sur l'appareil Hi-Res TGA 2950 de TA Instrument. Tous les échantillons ont été chauffés de 25°C à 600°C avec une rampe de chauffage de 10°C par minute.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été effectuée sur une DSC Q2000 de TA Instrument sous atmosphère contrôlée. Les échantillons présentent une masse comprise entre 0,5 et 2,5 mg. Ils ont été chauffés jusqu'à 200-300°C avec une rampe de 10°C par minutes puis refroidis jusqu'à 0°C (5°C/min). Les températures de transition thermique ont été déterminées lors d'un second cycle chauffage/refroidissement.

Les études de microscopie électronique en transmission (TEM) ont été réalisées à l'ICS par L. Biniek et M. Brinkmann sur un microscope optique Leica DMR-X. Les films orientés ont été recouverts d'un film amorphe de carbone, enlevés du substrat en verre après immersion dans une solution de HF (10 %) et déposés sur des grilles de TEM en cuivre. Les analyses ont ensuite été réalisées sous champ lumineux, sous obscurité et avec différents modes de diffraction en utilisant un microscope CM12 Philips équipé d'une camera de type MVIII. Afin d'éviter l'altération de la structure par le faisceau d'électrons, celui-ci a été bloqué après réglages du focus. Les images ont ensuite été traitées en utilisant le logiciel AnalySIS (Soft

Imaging System). Pour les caractérisations in-situ, les mesures ont été effectuées en utilisant un porte échantillon PW6592 et une platine chauffante Phillips de type PW6363.

Les analyses de microscopie à force atomique (AFM) ont également été effectuées à l'ICS par L. Biniek et M. Brinkmann avec un Nanoscope III en utilisant des pointes en silicium (25-50 N/m, 280-365 kHz).

1.7 Transport de charges

1.7.1 Elaboration des transistors

L'élaboration se fait à partir de substrats pré-lithographiés composés :

- d'une grille en silicium cristallin de type N dopé (3×10^{17} / cm^3)
- d'une couche d'oxyde de silicium servant de diélectrique (230 nm d'épaisseur)
- de deux électrodes composées d'une bicouche d'oxyde d'étain et d'indium (10 nm) et d'or (30 nm) servant de drain et de source.

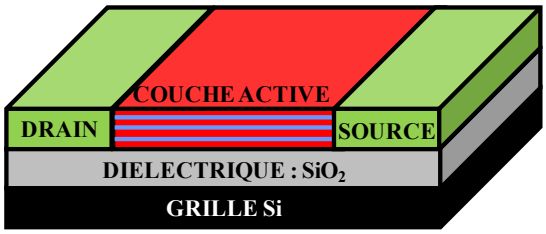


Figure 5.4 : Structure des transistors réalisés.

La longueur et la largeur des canaux sont respectivement de 20 µm et de 10 mm. Ces substrats sont rincés à l'acétone, à l'isopropanol puis exposé 15 min à l'ozone (système UVO3). La surface de l'oxyde est traitée par l'hexaméthyldisilizane (HMDS), déposé à la tournette (500 rpm pendant 5 s puis 4000 rpm pendant 50 s) sous atmosphère inerte puis est soumis à une étape de recuit thermique à 130 °C pendant 5 min. Finalement, les solutions de matériaux (4 mg/mL dans l'*ortho*-dichlorobenzène) sont déposées à la tournette (1250 rpm pendant 60 s puis 2000 rpm pendant 20 s). Les transistors, ainsi élaborés sont laissés une nuit sous vide secondaire pour enlever toutes traces de solvant résiduelles avant d'être caractérisés en boîte à gants.

1.7.2 Extraction des charges

Les transistors organiques sont des dispositifs à grille isolée qui opèrent principalement en mode accumulation. Le canal se forme donc dans la couche active par accumulation de

porteurs libres proches de l'interface. Ainsi pour une polarisation négative du drain (V_D) par rapport à la source (V_S), un courant drain (I_D) peut s'établir entre les deux électrodes Source et Drain lorsque la valeur V_G (tension de seuil) atteint un certain seuil V_{Th}. Les caractéristiques électriques d'un transistor organique sont représentées en Figure 5.5.a. On distingue deux régimes de fonctionnement : le régime linéaire et le régime de saturation. On extrait la mobilité de charge en traçant les caractéristiques de transfert soit en régime linéaire (Figure 5.5.b) soit en régime de saturation (Figure 5.5.c).

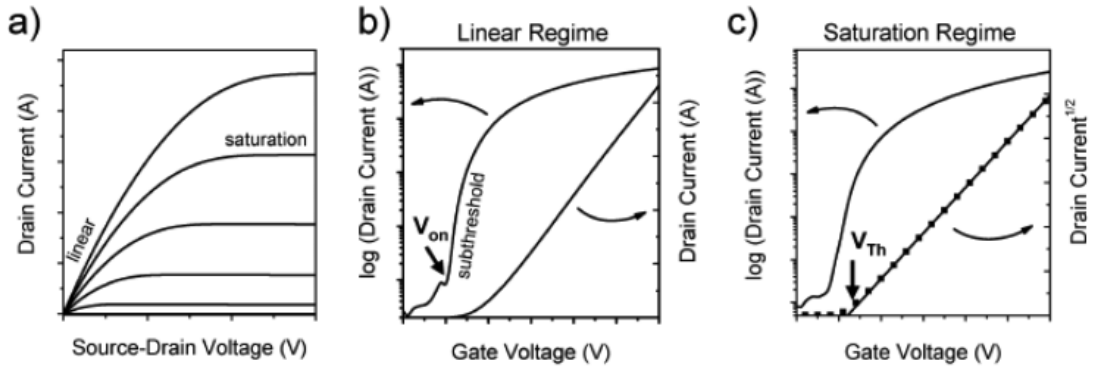


Figure 5.5 : Caractéristiques courant-tension d'un transistor à effet de champ organique a) caractéristiques de sorties I_D-V_D indiquant le régime linéaire et le régime de saturation b) caractéristiques de transfert I_D-V_G en régime linéaire c) caractéristique de transfert $\sqrt{I_D}$-V_G en régime de saturation.

L'exploitation des caractéristiques se fait ainsi :

(a) On mesure le courant source-drain en fonction de la tension source-drain pour différentes tensions de grille. Ces caractéristiques permettent d'identifier les régimes linéaires et saturés du transistor.

(b) En régime linéaire, on représente le courant source-drain en fonction de la tension de grille pour une tension source-drain donnée correspondant au régime linéaire. La pente de la partie linéaire de la caractéristique est proportionnelle à la mobilité des porteurs de charge en régime linéaire.

(c) En régime saturé, on représente la racine carrée du courant source-drain en fonction de la tension de grille pour une tension source-drain donnée correspondant au régime saturé. La pente de la partie linéaire de la caractéristique est proportionnelle à la mobilité des porteurs de charge en régime de saturation.

Les deux valeurs de mobilité en régime linéaire et saturé doivent être sensiblement égales.

1.8 Elaboration des dispositifs photovoltaïques

La structure des dispositifs photovoltaïques réalisés est la suivante :

Substrat de verre / ITO / PEDOT:PSS / Couche Active / Calcium/Aluminium ou C_{60}/Calcium/Aluminium.

L'ITO (oxide d'étain et d'indium) est utilisé comme anode. Le PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylène-dioxy-2,4-thiophène : poly(styrène sulfonate)) est une couche tampon permettant d'augmenter le travail d'extraction et de diminuer la rugosité de l'ITO. La couche active est obtenue par un dépôt à la tournette sur le PEDOT:PSS. Enfin la cathode est déposée sous vide.

L'élaboration des cellules est réalisée en trois étapes fondamentales :

- le dépôt du PEDOT:PSS,
- le dépôt de la couche active,
- le dépôt de la cathode.

Il est intéressant de noter qu'une partie de l'élaboration des dispositifs, ainsi que leur caractérisation électrique sont réalisés en boîtes à gants, dans lesquelles l'atmosphère est contrôlée et inerte (azote). Bien que j'ai eu l'occasion de participer à l'élaboration des cellules, notamment pour l'étude concernant les semi-conducteurs moléculaires, d'autres personnes ont très largement contribué aux études photovoltaïques : Thomas Regrettier (dans le cadre de son stage de Master 2), Patrick Lévêque (iCube) et Nicolas Leclerc (ICPEES).

1.8.1 Dépôt du PEDOT:PSS

Le PEDOT:PSS est déposé sur un substrat de verre commercial, recouvert d'une couche transparente d'ITO acheté déjà gravée. Avant de déposer la couche tampon, les substrats sont exposés à l'ozone (O_3) pendant 30 minutes afin d'éliminer toute trace de contaminant organique et de rendre la surface plus hydrophile, améliorant ainsi le mouillage du polymère conducteur. Le dépôt du PEDOT:PSS en solution aqueuse s'effectue selon les étapes suivantes:

- filtration de la solution de PEDOT:PSS à travers un filtre nylon,
- dispersion de 0,6 mL de la solution filtrée sur le substrat à l'aide d'une micropipette,

- spin-coating de la solution à une vitesse de 1500 t/min pendant trois minutes (épaisseur de la couche d'environ 40 nm),
- sur le pourtour, élimination du surplus de PEDOT:PSS avec un coton de tige imbibé d'eau,
- transfert des substrats dans le système de boîtes à gants,
- recuit thermique à l'intérieur des boîtes à 120 °C pendant 15 min.

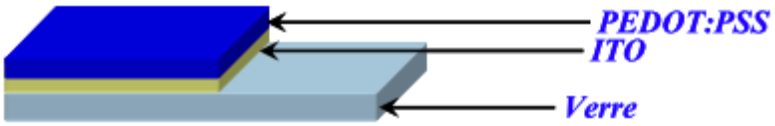


Figure 5.6 : Dépôt, gravage et traitement thermique du PEDOT:PSS.

1.8.2 Dépôt de la couche active

Dans la plupart des exemples de la littérature, la couche active est composée d'un mélange de deux matériaux : le polymère donneur d'électrons et le dérivé du fullerène, le PCBM-C_{61}, accepteur d'électrons. Dans notre étude principale sur les co-oligomères à blocs, celle-ci est légèrement différente puisqu'elle est composée d'un matériau unique contenant à la fois le donneur et l'accepteur. Notre co-oligomère est solubilisé dans l'o-DCB (ortho-dichlorobenzène) en boîtes gants et portés à 120°C pendant 48h sous agitation pour une bonne homogénéisation de la solution. Le dépôt des solutions s'effectue selon les étapes suivantes :

- dépôt de 180 µL de solution à l'aide d'une micropipette sur les substrats,
- spin-coating de la solution en deux étapes : formation du film à une vitesse de 1250 t/min pendant 2 min puis séchage du film à 2000 t/min pendant 1 min avec une accélération de 200 $rpm.s^{-1}$,
- gravage de la couche active avec un coton-tige imbibé d'o-DCB aux endroits dédiés au dépôt des électrodes en aluminium. Ainsi le plot de contact de la cathode sera déposé sur le verre et celui de l'anode sur le PEDOT:PSS. Pour renforcer les contacts, une couche robuste de Chrome/Or a été préalablement évaporée sur le substrat d'ITO aux endroits dédiés aux électrodes, par N. Zimmerman, technicien à l'ICube.

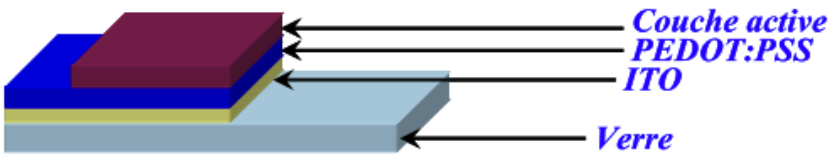


Figure 5.7 : Dépôt et gravage de la couche active au niveau des prises de contact des électrodes.

1.8.3 Dépôt de la cathode

La dernière étape consiste à déposer l'électrode en calcium/aluminium. Dans certains cas, une couche de 2 nm de PCBM-C_{61} (bloqueuse de trous) est rajoutée entre la couche active et la cathode. Le métal est déposé par évaporation sous vide (10^{-7} mbar) à travers un masque. L'épaisseur de cette couche est de 120 nm (20 nm de calcium et 120 nm d'aluminium).

On obtient finalement quatre diodes de 12 mm² de surface par substrat.

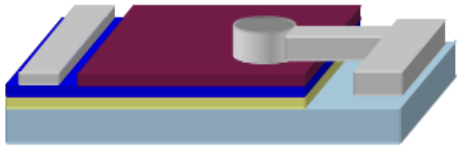


Figure 5.8 : Dépôt de la cathode et des plots de contact.

1.8.4 Caractérisations électriques

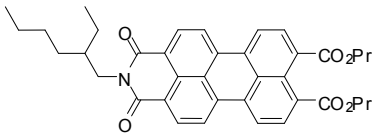
Les caractéristiques courant-tension ont été mesurées à l'aide d'un analyseur de composants électroniques (Keithley 2400) sous obscurité et sous illumination polychromatique en boîtes à gants. Pour les mesures sous illumination, nous disposons d'un simulateur solaire de classe A délivrant un spectre AM1.5G (Oriel 150W) équipé d'une lampe de xénon à arc d'une puissance de 150 W et d'un filtre optique. Ce simulateur, placé à l'extérieur de la boîte, illumine les échantillons du côté ITO à travers une fenêtre en quartz. La distribution spectrale du faisceau lumineux incident est proche du spectre solaire pour une masse d'air AM1.5. La calibration de la puissance lumineuse à 100 mW/cm² est réalisée par un pyromètre équipé d'un wattmètre.

Les premières caractérisations électriques sont réalisées avant recuit. Des traitements thermiques à différentes températures ont été effectués systématiquement, afin de modifier la morphologie de la couche active. Néanmoins, l'effet du recuit sur les caractéristiques photovoltaïques dépend fortement de la nature du matériau étudié ; les performances

photovoltaïques s'améliorent dans certains cas après recuit thermique et d'autres se dégradent. Notre approche très empirique ne nous a pas permis pour l'instant de rationaliser ce comportement. Nous ne discuterons donc volontairement pas de l'effet du recuit thermique et présenterons les caractéristiques électriques des meilleures conditions expérimentales.

2. Partie Expérimentale

(1) ***N-(1-Ethylhexy)-9,10-bis(propyloxycarbonyl)perylene-3,4-dicarboximide***

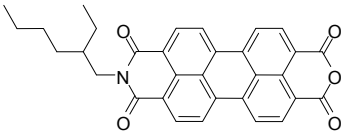


A mixture of PTCDA (3 g, 7.6 mmol), DBU (4.6 mL, 30.6 mmol), 1-propanol (4.6 mL, 61.2 mmol), and DMF (30 mL) was stirred at room temperature for 16h. The mixture was treated with 2-ethylhexylamine (0.6 mL, 3.8 mmol) and stirred for 3 more days. After that time, the mixture was then treated with 1-bromopropane (5.6 mL, 61.2 mmol) and stirred for another 16h. Finally CH_2Cl_2 (150mL) and 5% aqueous HCl (150mL) were added to the reaction, the organic phase was separated and the aqueous phase was extracted again with CH_2Cl_2 (3×100mL). The combined organic phases were evaporated and the crude residue was purified by column chromatography on silica gel with CH_2Cl_2/AcOEt 99/1 as eluent providing compound **(1)**.

Compound: Red solid. **M** = 605.3 g.mol^{-1}. **Yield** = 57% (2.6 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.39 (d, 2H, J = Hz), 8.20-8.14 (m, 4H), 7.96 (d, 2H, J = Hz), 4.34-4.29 (m, 4H), 4.17-4.04 (m, 2H), 2.05-1.76 (m, 5H), 1.62-1.22 (m, 8H), 1.21-1.07 (m, 6H), 1.04-0.90 (m, 6H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.3 / 163.8 / 135.1 / 131.9 / 131.8 / 131.2 / 130.2 / 129.1 / 129.0 / 128.9 / 125.7 / 122.4 / 122.0 / 121.7 / 67.3 / 44.3 / 38.1 / 30.9 / 28.8 / 24.2 / 23.2 / 22.1 / 14.2 / 10.8 / 10.6.

(2) ***N-(1-Ethylhexy)perylene-3,4-dicarboximide-9,10-dicarboxylic anhydride***



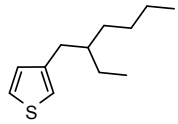
The imido-diester (2) (267 mg, 0.4 mmol) was suspended in a mixture of sulfuric acid (0.3 mL) and acetic acid (8 mL). The mixture was heated at reflux during 2 hours then cooled to

room temperature and poured into water (10 mL). The solid was collected by vacuum filtration, washed with water and dried in vacuo to obtained compound **(2)**.

Compound: Red solid. **M** = 503.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 89% (197 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.76-8.65 (m, 8H), 4.20-4.11 (m, 2H), 2.04-1.96 (m, 1H), 1.53-1.05 (m, 8H), 1.01-0.85 (m, 6H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = no ^{13}C NMR possible due to the poor solubility of the compound.

(3) ***3-(2-ethylhexyl)thiophene (Teh)***

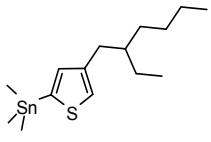


General procedure A: To a solution of magnesium turnings (3.9 g, 159 mmol) immersed in a few amount of dry THF (15 mL) was added from the additionnal funnel a solution of 2-ethylhexyl bromide (28.4 g, 147 mmol) in dry THF (40 mL) at a rate sufficient to maintain reflux. The reflux was maintained for one hour after the end of the addition. The Grignard reagent was then added dropwise to a solution of 3-bromothiophene (20 g, 122 mmol) and Ni(dppp)Cl_2 (0.7 g, 1.22 mmol) in dry THF (70 mL). Finally the mixture was refluxed overnight under Argon. Then, the mixture was hydrolysed by careful addition of water followed by 37% aqueous HCl and extracted with CH_2Cl_2 (×3). The brown organic phase was washed with $NaHCO_3$, brine, water and then dried over $MgSO_4$. The crude product was purified by distillation under reduced pressure providing compound **(3)**.

Compound: Colorless liquid. **M** = 196.1 g.mol^{-1}. **Yield** = 75% (18.1 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.24 (dd, 1H, J = 4.8 Hz, 3 Hz), 6.95-6.89 (m, 2H), 2.59 (d, 2H, J = 6.9 Hz), 1.65-1.53 (m, 1H), 1.35-1.19 (m, 8H), 0.96-0.82 (m, 6H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 141.9 / 128.7 / 124.7 / 120.6 / 40.4 / 34.3 / 32.5 / 28.9 / 25.7 / 23.0 / 14.1 / 10.8.

(4) ***(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)trimethylstannane (The-Sn)***



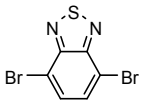
General procedure B: Under an argon atmostphere, a solution of diisopropylamine (8.3 mL, 53.6 mmol) in THF (0.2 M) was cooled to -40°C. Then *n*-BuLi 1.6 M in hexane (22.4 mL,

63.6 mmol) was added dropwise and the solution was kept at -40°C during 1h. The lithiumdiisopropylamine so synthesized was cooled to -78°C and a solution of 3-ethylhexylthiophene **(3)** (10 g, 51 mmol) in few amount of THF was then added. The mixture was warmed up to –5°C during 15 min and then cooled back at -78°C for 2h more. Finally the trimethyltin chloride 1 M in THF (66.3 mL, 66.2 mmol) was added. The cooling bath was removed and the mixture was stirred under argon overnight at room temperature. Water was then added under vigorous stirring. The mixture was extracted with diethyl ether and the organic phase washed with water (×5) and dried over $MgSO_4$. The solvent was removed under reduced pressure and was further dried under high vacuum providing the desired compound. It should be noted that, although slightly contaminated with the starting material, this monostannylated compound was used without further purification. All the washing water and the syringes of $SnMe_3Cl$ were neutralized with bleach.

Compound: Yellow liquid. **M** = 360.1 $g.mol^{-1}$. **Yield** = 85% (15.6 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.18 (s, 1H), 6.98 (s, 1H), 2.60 (d, 2H, J = 6.8 Hz), 1.61-1.53 (m, 1H), 1.36-1.20 (m, 8H), 0.89 (t, 6H, J = 7.5 Hz), 0.36 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 143.2 / 137.2 / 136.9 / 126.5 / 40.4 / 34.0 / 32.5 / 28.9 / 25.7 / 23.1 / 14.1 / 10.9 / -8.3.

(5) ***4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole***

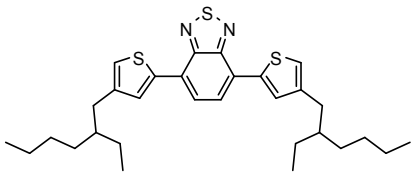


A dry 250 mL three neck round bottom flask, equipped with a condenser and an addition funnel was charged with benzothiadiazole (5 g, 36.7 mmol) and hydrobromic acid (28 mL). The reaction was heated to 110°C and bromine (5.6 mL, 110 mmol) was added dropwise from the addition funnel over 30 min. The solution was allowed to reflux for additional 2 hours. The red precipitate was collected through filtration, washed with water and dried under vacuum at 40°C. The crude product was purified by recrystallization from ethanol to provide compound **(5)**.

Compound: Yellow-white needles. **M** = 291.8 $g.mol^{-1}$. **Yield** = 65% (7 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.74 (s, 2H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 153 / 132.4 / 113.9.

(6) ***4,7-bis(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (TehBzTeh ou δ^+)***

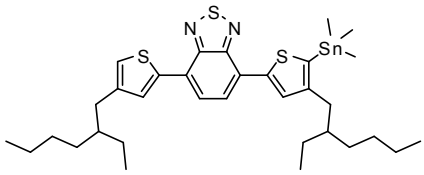


General procedure C: 2-(trimethylstannyl)-4-ethylhexyl-thiophene **(4)** (14.3 g, 40 mmol) and 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole **(5)** (5.6 g, 19 mmol) were dissolved in dry toluene (0.05 M). Then, Pd_2dba_3 (524 mg, 572 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (697 mg, 2.3 mmol) were added and the reaction mixture was stirred at 120°C for 4 days under argon atmosphere. Then, the reaction mixture was filtered through a pad of celite and the solution was concentrated under high vacuum. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with toluene/cyclohexane 1/9 as eluent, providing the desired compound.

Compound: Orange needles. **M** = 524.2 g.mol^{-1}. **Yield** = Quantitative (10.1 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7,95 (d, 2H, J = 1 Hz), 7.84 (s, 2H), 7.03 (s, 2H), 2.64 (d, 4H, J = 6.9 Hz), 1.71-1.61 (m, 2H), 1.44-1.25 (m, 16H), 0.95-0.86 (m, 12H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.7 / 143.1 / 138.8 / 129.5 / 126.0 / 125.5 / 122.4 / 40.4 / 34.7 / 32.6 / 28.9 / 25.7 / 23.1 / 14.2 / 10.9. **MS (Maldi Tof)**: m/z 524.10 [M^+].

(7) ***4-(4-(2-ethylhexyl)-5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)-7-(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (TehBzTeh-Sn)***



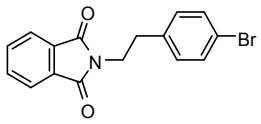
General procedure B (compound 4): 4,7-bis(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole **(6)** (7.9 g, 15.0 mmol), diisopropylamine (2.3 mL, 16.5 mmol), *n*-BuLi 2.5 M in hexane (5.9 mL, 14.4 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (18 mL, 18 mmol).

Compound: Red oil. **M** = 688.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 77% (4.4 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.06 (s, 1H), 7.95 (s, 1H), 7.83 (s, 2H), 7.02 (s, 1H), 2.64 (d, 4H, J = 6.5 Hz), 1.75-1.60 (m, 2H), 1.47-1.22 (m, 16H), 1.01-0.84 (m, 12H), 0.45 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.6 / 150.9 / 144.2 / 143.0 / 138.9 / 138.8 / 130.4 / 129.5 /

129.4 / 126.0 / 125.5 / 122.4 / 122.3 / 41.1 / 41.0 / 37.4 / 34.7 / 32.6 / 32.5 / 28.9 / 25.8 / 25.6 / 23.1 / 14.2 / 10.9 / 10.8 / -7.6.

(8) ***2-(4-bromophenethyl)isoindoline-1,3-dione***

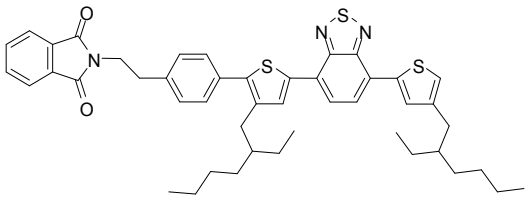


A solution of phtalimide (9.9 g, 67.4 mmol), triphenylphosphine (18.2 g, 67.4 mmol) and 2-(4-bromophenyl)ethanol (11.3 g, 56.2 mmol) in dry THF (200 mL) was cooled to 0°C and stirred during 15 min. Diisopropyl azodicarboxylate (13.3 mL, 67.4 mmol) was then added dropwise to the solution and the mixture was kept at 0°C during one more hour. Finally the reaction was stirred at RT overnight. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with cyclohexane/CH_2Cl_2 2/1 as eluent, providing the desired product **(8)**.

Compound: White needles. **M** = 329.0 g.mol^{-1}. **Yield** = 95% (17.5 g)**.**

^{1}H NMM ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.86-7.81 (q, 2H, J = 5.5 Hz, 3.1 Hz), 7.74-7.70 (q, 2H, J = 5.5 Hz, 3.1 Hz), 7.40 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 7.13 (d, 2H, J = 8.3 Hz), 3.91 (t, 2H, J = 7.7 Hz), 2.96 (t, 2H, J = 7.8 Hz); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 136.9 / 134.0 / 132.0 / 131.6 / 130.6 / 123.3 / 120.6 / 38.9 / 33.9.

(9) ***PhtN-spacer-TehBzTeh***

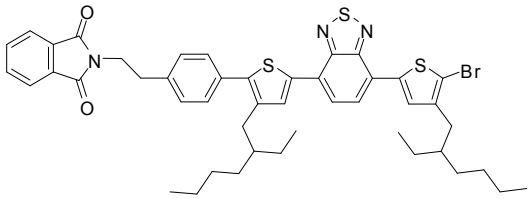


General procedure C (compound 6): 2-(4-bromophenethyl)isoindoline-1,3-dione **(8)** (1.6 g, 4.7 mmol), TehBzTeh-Sn **(7)** (3.4 g, 4.9 mmol), Pd_2dba_3 (129 g, 141 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (172 mg, 566 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Red solid. **M** = 773.3 g.mol^{-1}. **Yield** = 58% (2.1 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.01-7.92 (m, 2H), 7.88-7.82 (m, 4H), 7.76-7.69 (m, 2H), 7.45 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.34 (d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.03 (s, 1H), 3.99 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 3.06 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 2.65 (t, 4H, J = 6.3 Hz), 1.67-1.59 (m, 2H), 1.44-1.09 (m, 16H), 0.97-0.69 (m, 12H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.0 / 152.5 / 142.9 / 139.9 / 138.9 / 138.8 / 137.4 / 136.9 / 133.8 / 133.0 / 132.1 / 130.6 / 129.6 / 129.4 / 128.9 / 125.8 / 125.7 / 125.4 / 125.0 / 123.1 / 122.4 / 40.5 / 40.3 / 39.1 / 34.7 / 34.3 / 32.9 / 32.6 / 28.9 / 28.7 / 25.8 / 25.7 / 23.1 / 23.0 / 14.2 / 14.1 / 10.9 / 10.8. **MS (Maldi Tof)**: m/z 773.29 [M^+].

(10) ***PhtN-spacer-TehBzTeh-Br***

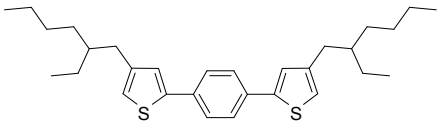


General procedure D: Compound **(9)** (2 g, 2.6 mmol) was solubilized in $CHCl_3$ (0.03 M) under argon, in the dark and at -50°C. NBS (450 mg, 2.5 mmol) was added in one portion and the mixture was stirred over night at RT. Then the organic phase was washed with H_20 (×3), dried over $MgSO_4$ and concentrated. The crude product was purified by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent to provide compound **(10)**.

Compound: Red solid. **M** = 851.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 95% (2.1 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.97 (s, 1H), 7.86-7.81 (m, 2H), 7.79 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.74-7.67 (m, 3H), 7.46-7.43 (m, 2H), 7.36-7.32 (m, 2H), 4.00-3.95 (m, 2H), 3.08-3.03 (m, 2H), 2.66 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.58 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 1.79-1.55 (m, 2H), 1.48-1.06 (m, 16H), 0.99-0.70 (m, 12H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 152.5 / 152.2 / 142.1 / 140.2 / 138.9 / 138.5 / 137.4 / 136.7 / 133.9 / 132.9 / 132.1 / 130.7 / 129.6 / 129.0 / 128.3 / 126.1 / 125.0 / 124.8 / 123.2 / 111.9 / 40.5 / 40.0 / 39.1 / 34.3 / 33.9 / 32.8 / 32.5 / 30.2 / 28.8 / 28.6 / 26.9 / 25.7 / 23.1 / 23.0 / 14.1 / 10.8 / 10.7. **MS (Maldi Tof)**: m/z 853.23 [M^+].

(11) ***1,4-bis(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzene (TehBTeh ou δ)***

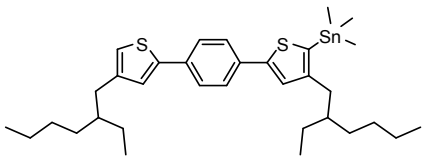


General procedure C (compound 6): 2-(trimethylstannyl)-4-ethylhexyl-thiophene **(4)** (8.8 g, 2.5 mmol), 1,4-dibromobenzene (2.7 g, 1.2 mmol), Pd_2dba_3 (320 g, 349 µmol) and P(o-tolyl) (0.425 g, 1.4 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 466.2 g.mol^{-1}. **Yield** = Quantitative (5.4 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7,59 (s, 4H), 7.15 (s, 2H), 6.85 (s, 2H), 2.56 (d, 4H, J = 6.9 Hz), 1.68-1.53 (m, 2H), 1.42-1.24 (m, 16H), 0.91 (t, 12H, J = 7.2 Hz); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 143.3 / 143.1 / 133.6 / 125.9 / 124.9 / 120.4 / 40.3 / 34.7 / 32.5 / 28.9 / 25.7 / 23.1 / 14.1 / 10.8.

(12) ***TehBTeh-Sn***

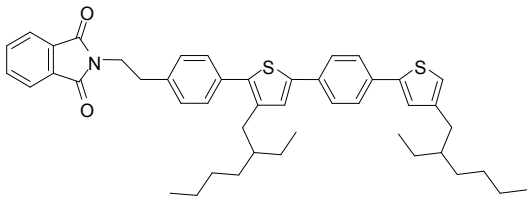


General procedure B (compound 4): 1,4-bis(4-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzene **(11)** (5.3 g, 11.3 mmol), diisopropylamine (1.8 mL, 12.5 mmol), *n*-BuLi 2.5 M in hexane (4.5 mL, 11.2 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (14.7 mL, 14.7 mmol).

Compound: Brown oil. **M** = 630.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 80 % (5.7 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.59 (s, 4H), 7.29 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 2.62-2.50 (m, 4H), 1.70-1.52 (m, 2H), 1.45-1.24 (m, 16H), 0.99-0.84 (m, 12H), 0.42 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.1 / 148.7 / 143.4 / 143.3 / 143.1 / 133.6 / 133.4 / 132.6 / 125.9 / 124.9 / 124.8 / 120.4 / 120.3 / 41.1 / 40.3 / 37.4 / 34.7 / 32.7 / 32.5 / 28.9 / 25.8 / 25.7 / 14.1 / 10.9 / 10.8 / -7.6.

(13) ***PhtN-spacer-TehBTeh***

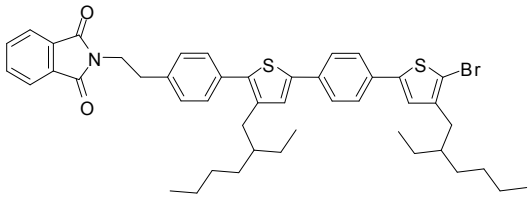


General procedure C (compound 6): TehBTeh-Sn **(12)** (2.9 g, 4.6 mmol) and N-(4-bromophenethyl) phtalimide **(8)** (1.5 g, 4.6 mmol), Pd_2dba_3 (126 m g, 138 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (168 mg, 552 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 715.3 g.mol^{-1}. **Yield** = 49 % (1.6 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.87-7.84 (q, 2H, J = 5.5 Hz, 3.1 Hz), 7.73-7.70 (q, 2H, J = 5.5 Hz, 3.1 Hz), 7.59 (s, 4H), 7.40 (m, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.17 (s, 1H), 7.16-7.15 (m, 1H), 6.85 (s, 1H), 4.00-3.95 (m, 2H), 3.07-3.02 (m, 2H), 2.57 (t, 4H, J = 7.5 Hz), 1.67-1.51 (m, 2H), 1.42-1.11 (m, 16H), 0.98-0.69 (m, 12H) ; **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 143.3 / 143.1 / 141.2 / 138.9 / 137.2 / 133.9 / 133.5 / 133.3 / 133.1 / 132.1 / 129.6 / 128.9 / 126.0 / 125.9 / 125.7 / 124.9 / 123.2 / 120.4 / 53.4 / 40.5 / 40.3 / 39.1 / 34.7 / 34.3 / 32.8 / 32.5 / 28.9 / 28.6 / 25.7 / 25.6 / 23.1 / 23.0 / 14.1 / 14.0 / 10.8 / 10.7. **MS (Maldi Tof)**: m/z 715.28 [M^+].

(14) ***PhtN-spacer-TehBTeh-Br***



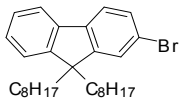
General procedure D (compound 10): Compound **(14)** (1.6 g, 2.3 mmol) and NBS (392 mg, 2.2 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 793.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 94 % (1.7 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): 7.87-7.84 (q, 2H, J = 5.5 Hz, 3.1 Hz), 7.73-7.70 (q, 2H, J = 5.5 Hz, 3.1 Hz), 7.60 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.50 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.40 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.32 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.18 (s, 1H, J = 7.8 Hz), 7.0 (s, 1H), 4.04-3.87 (m, 2H), 3.14-2.98 (m,

2H), 2.59 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.51 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 1.74-1.51 (m, 2H), 1.44-1.11 (m, 16H), 0.98-0.69 (m, 12H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 143.0 / 142.4 / 141.0 / 138.9 / 138.2 / 137.2 / 133.9 / 133.8 / 133.0 / 132.6 / 132.1 / 129.6 / 128.9 / 126.0 / 125.8 / 125.7 / 124.3 / 123.2 / 108.9 / 40.5 / 40.0 / 39.1 / 34.3 / 33.9 / 32.8 / 32.5 / 28.8 / 28.6 / 25.7 / 23.1 / 23.0 / 14.1 / 10.8 / 10.7.

(15) ***2-bromo-9,9-dioctylfluorene***

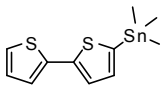


To a mixture of 2-bromofluorene (7 g, 28.5 mmol) and catalytic amounts of triethylbenzylammonium chloride in DMSO (580 mL) and NaOH 50% (29 mL) was added in one portion the bromooctane (11.9 g, 61.4 mmol). The reaction mixture was stirred at RT during 5h and then quenched with AcOEt. The organic layer was washed with dilute HCl (2×), with water (3×), dried over $MgSO_4$ and finally concentrated. The crude was purified by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluant providing the product **(15)**.

Compound: Light yellow oil. **M** = 468.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 87 % (11.6 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.72-7.64 (m, 1H), 7.60-7.51 (m, 1H), 7.50-7.43 (m, 2H), 7.39-7.29 (m, 3H), 2.04-1.84 (m, 4H), 1.31-0.98 (m, 20H), 0.90-0.78 (t, 6H, J = 6.8 Hz), 0.72-0.52 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 153.0 / 150.3 / 140.1 / 140.0 / 129.9 / 127.4 / 126.9 / 126.1 / 122.9 / 121.0 / 120.9 / 119.7 / 55.4 / 40.3 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 23.7 / 22.6 / 14.1.

(16) ***2,2'-bithiophen-5-yltrimethylstannane***

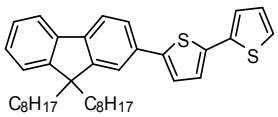


General procedure B (compound 4): 2,2'-bithiophene (4 g, 24.0 mmol), diisopropylamine (3.6 mL, 25.7 mmol), *n*-BuLi 1.6 M in hexane (14.6 mL, 23.3 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (27.6 mL, 27.6 mmol).

Compound: Dark liquid. **M** = 329.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 84 % (6.6 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7,38-7.28 (m, 1H); 7.24-7.16 (m, 2H), 7.13-7.09 (m, 1H), 7.06-6.99 (m, 1H), 0.41 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 135.8 / 127.7 / 125.0 / 124.8 / 124.3 / 124.1 / 123.8 / 123.6 / -8.2.

(17) ***5-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-2,2'-bithiophene***

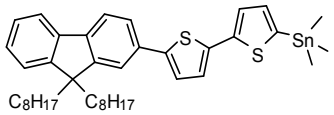


General procedure C (compound 6): 2-bromofluorene **(15)** (1 g, 2.1 mmol) and 2,2'-bithiophene-5-yltrimethylstannane **(16)** (773 mg, 2.3 mmol), Pd_2dba_3 (58 m g, 64 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (77 mg, 255 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent.

Compound: Green solid. **M** = 554.3 g.mol^{-1}. **Yield** = 73 % (0.9 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.73-7.69 (m, 2H), 7.62-7.53 (m, 2H), 7.38-7.28 (m, 4H), 7.24 (d, 2H, J = 2.5 Hz), 7.18 (d, 1H, J = 3.7 Hz), 7.06 (t, 1H, J = 4.4 Hz), 2.04-1.84 (m, 4H), 1.31-0.98 (m, 20H), 0.90-0.78 (t, 6H, J = 6.8 Hz), 0.72-0.52 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.6 / 150.9 / 144.0 / 140.9 / 140.6 / 137.6 / 136.4 / 132.8 / 127.9 / 127.2 / 126.9 / 124.6 / 124.5 / 124.3 / 123.5 / 123.4 / 122.9 / 120.1 / 119.9 / 119.7 / 55.2 / 40.4 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 23.8 / 22.6 / 14.1.

(18) ***(5'-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-2,2'-bithiophen-5-yl)trimethylstannane***



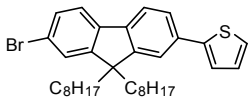
General procedure B (compound 4): 5-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-2,2'-bithiophene **(17)** (1.9 g, 3.4 mmol), diisopropylamine (0.5 mL, 3.6 mmol), *n*-BuLi 1.6 M in hexane (2.1 mL, 3.3 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (4 mL, 4 mmol).

Compound: Green oil **M** = 718.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 80 % (2 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.73-7.66 (m, 2H), 7.63-7.52 (m, 2H), 7.38-7.28 (m, 5H), 7.20-7.16 (m, 1H), 7.13 (d, 1H, J = 3.3 Hz), 2.06-1.92 (m, 4H), 1.34-0.96 (m, 20H), 0.81 (t, 6H, J = 6.8 Hz), 0.73-0.58 (m, 4H), 0.41 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.5 / 150.9 / 143.6 / 143.0 / 140.7 / 140.6 / 137.4 / 136.5 / 135.9 / 132.9 / 127.1 / 126.8 / 124.7 /

124.4 / 123.5 / 122.8 / 120.0 / 119.7 / 119.6 / 55.1 / 40.4 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 23.7 / 22.6 / 14.0 / -8.1.

(19) ***2-(7-bromo-9,9-dioctyl-9H-fluoren-2-yl)thiophene***

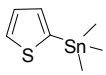


2,2'-dibromo-9,9'-dioctyl-fluorene (1 g, 1.82 mmol) and 2-(trimethylstannile)-thiophene (0.47 g, 1.91 mmol) were dissolved in dry toluene (15 mL) and degazed under Argon during 30min. Then, $Pd(PPh_3)_4$ was added in catalytic amount and the reaction mixture was stirred at 95°C for 2 days. The reaction mixture was filtered through a pad of celite and the filtrate was washed with an acqueous solution of KF (×3) and with water (×2). The organics fractions were dried with $MgSO_4$ and the solvant was removed under vaccuo. The resultant crude product was purified by alumina column with petroleum ether as solvent to afford compound (19).

Compound: Green solid. **M** = 550.2 $g.mol^{-1}$. **Yield** = 44 % (0.4 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.68-7.64 (m, 1H), 7.63-7.58 (m, 1H), 7.57-7.53 (m, 2H), 7.49-7.44 (m, 2H), 7.41-7.36 (dd, 1H, J = 2.6 Hz, 1.1 Hz), 7.33-7.28 (dd, 1H, J = 4.1 Hz, 1.1 Hz), 7.15-7.09 (dd, 1H, J = 3.6 Hz, 1.4 Hz), 2.08-1.86 (m, 4H), 1.28-1.02 (m, 20H), 0.82 (t, 6H, J = 6.8 Hz), 0.73-0.55 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 153.1 / 151.2 / 144.9 / 139.7 / 139.6 / 133.7 / 130.0 / 128.0 / 126.1 / 125.0 / 124.6 / 123.0 / 121.1 / 121.0 / 120.1 / 55.5 / 40.3 / 31.8 / 29.9 / 29.1 / 23.7 / 22.6 / 14.0.

(20) ***2-(trimethylstannile)-thiophene***

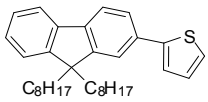


General procedure B (compound 4): thiophene (6g, 71.3 mmol), diisopropylamine (11.1 mL, 78.5 mmol), *n*-BuLi 2.5 M in hexane (28 mL, 69.8 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (82 mL, 82 mmol).

Compound: Dark liquid. **M** = 247.9 $g.mol^{-1}$. **Yield** = 88% (15.6 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.58-7.51 (m, 1H), 7.17-7.10 (m, 2H), 0.26 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 137.1 / 135.0 / 130.7 / 127.9 / -8.2.

(21) ***2-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophene (F-T) ou ($D_{n=0}$)***

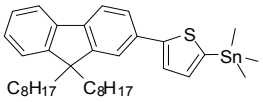


General procedure C (compound 6): 2-bromo-9,9-dioctylfluorene **(15)** (5 g, 10.6 mmol), 2-(trimethylstannile)-thiophene **(20)** (2.7 g, 11.1 mmol), Pd_2dba_3 (0.3 g, 0.3 mmol) and P(o-tolyl) (0.4 g, 1.3 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent.

Compound: White solid. **M** = 472.3 g.mol^{-1}. **Yield** = 96% (4.8 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7,75-7.69 (m, 2H), 7.66-7.58 (m, 2H), 7.41-7.27 (m, 5H), 7.11 (dd, 1H, J = 5.0 Hz, J = 3.5 Hz), 2.04-1.93 (m, 4H), 1.29-0.94 (m, 20H), 0.81 (t, 6H, J = 6.9 Hz), 0.73-0.55 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.5 / 150.9 / 145.3 / 140.7 / 140.6 / 133.2 / 128.0 / 127.1 / 126.9 / 124.9 / 124.5 / 122.9 / 122.8 / 120.2 / 120.0 / 119.7 / 55.2 / 40.4 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 23.7 / 22.6.

(22) ***(5-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophen-2-yl)trimethylstannane (F-T-Sn)***

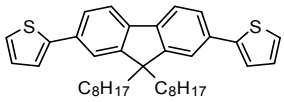


General procedure E: Under an argon atmostphere, a solution of 2-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophene **(21)** (4.5 g, 9.6 mmol) in THF (0.3 M) was cooled to -78°C. Then *n*-BuLi 2.5 M in hexane (4.2 mL, 10.5 mmol) was added dropwise. The solution was kept at -40°C during 10 min, warmed up to room temperature during 15 min and then cooled back at -78°C before to be quenched by the trimethyltin chloride 1 M in THF (11.0 mL, 11.0 mmol). The cooling bath was removed and the mixture was stirred under argon overnight at room temperature. Water was then added under vigorous stirring. The mixture was extracted with CH_2Cl_2, washed with water (×3) and dried over $MgSO_4$. The solvent was removed under reduced pressure and was further dried under high vacuum providing the desired compound **(16)**. It should be noted that, although slightly contaminated with the started material, this monostannylated compound was used without further purification.

Compound: Blue/dark oil. **M** = 636.3 g.mol^{-1}. **Yield** = 90% (5.5 g) .

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.75-7.66 (m, 2H), 7.65-7.57 (m, 2H), 7.51 (d, 1H, J = 3.4 Hz), 7.41-7.28 (m, 3H), 7.22 (d, 1H, J = 3.4 Hz), 2.05-1.97 (dd, 4H, J = 9.6 Hz, J = 6.9 Hz), 1.30-0.98 (m, 20H), 0.83 (t, 6H, J = 6.8 Hz), 0.76-0.59 (m, 4H), 0.44 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.4 / 151.0 / 150.9 / 140.7 / 140.5 / 136.2 / 133.3 / 127.0 / 126.0 / 124.8 / 124.1 / 122.8 / 120.3 / 119.9 / 119.6 / 55.1 / 40.4 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 23.7 / 22.6 / 14.0 / -8.2.

(23) ***2,2'-(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)dithiophene (T-F-T)***

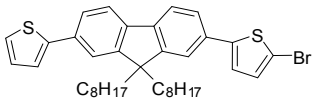


General procedure C (compound 6): Trimethyl(thiophen-2-yl)stannane **(20)** (9.6 g, 38.9 mmol), 2,2'-dibromo-9,9'-dioctylfluorene (9.7 g, 17.7 mmol), Pd_2dba_3 (486 mg, 541 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (646 mg, 2.1 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent.

Compound: Green oil. **M** = 554.3 g.mol^{-1}. **Yield** = 84% (9.4 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.73 (d, 2H, J = 7.73 Hz), 7,69-7.62 (m, 4H), 7.46-7.42 (m, 2H), 7.36-7.31 (m, 2H), 7.18-7.13 (m, 2H), 2.14-2.04 (m, 4H), 1.32-1.02 (m, 20H), 0.85 (t, 6H, J = 6.9 Hz), 0.81-0.70 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.8 / 145.2 / 140.3 / 133.3 / 128.1 / 125.0 / 124.6 / 123.0 / 120.2 / 120.1 / 55.4 / 40.5 / 31.8 / 30.1 / 29.3 / 29.2 / 23.8 / 22.7 / 14.1.

(24) ***2-bromo-5-(9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-yl)thiophene (T-F-T-Br)***



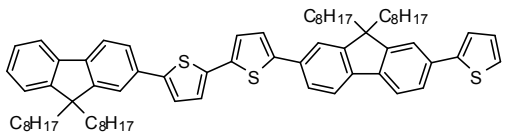
General procedure D (compound 10): 2,2'-(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)dithiophene **(23)** (5.9 g, 10.6 mmol) and NBS (1.8 g, 10.4 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent.

Compound: Green oil. **M** = 632.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 56% (3.8 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.71-7.65 (m, 2H), 7.64-7.55 (m, 2H), 7.54-7.45 (m, 2H), 7.43-7.37 (m, 1H), 7.33-7.28 (m, 1H), 7.16-7.09 (m, 2H), 7.08-7.04 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 2.15-1.86 (m, 4H), 1.30-0.95 (m, 20H), 0.81 (t, 6H, J = 9.8 Hz), 0.75-0.62 (m, 4H); **^{13}C NMR**

($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.8 / 151.7 / 146.6 / 145.0 / 140.6 / 140.0 / 133.5 / 132.4 / 130.9 / 128.0 / 125.0 / 124.6 / 121.9 / 120.2 / 119.8 / 111.0 / 55.3 / 40.4 / 31.8 / 29.9 / 29.2 / 29.1 / 23.7 / 22.6 / 14.1.

(25) ***5-(9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-yl)-5'-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-2,2'-bithiophene (F-TT-F-T) ou ($D_{n=1}$)***

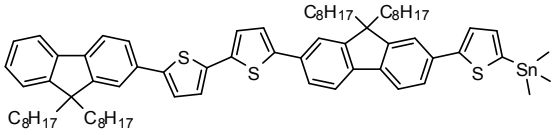


General procedure C (compound 6): (5-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophen-2-yl)trimethylstannane **(22)** (1.5 g, 2.5 mmol), 2-bromo-5-(9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-yl)thiophene **(24)** (1.6 g, 2.5 mmol), Pd_2dba_3 (67 mg, 73.8 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (89 mg, 295 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 8/1 as eluent.

Compound: Yellow needles. **M** = 1024.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 84% (2.1 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.75-7.67 (m, 4H), 7.66-7.55 (m, 6H), 7.43-7.38 (m, 1H), 7.36-7.28 (m, 6H), 7.23 (d, 2H, J = 3.6 Hz), 7.12 (dd, 1H, J = 5.0 Hz, 3.6 Hz), 2.12-1.92 (m, 8H), 1.32-0.97 (m, 40H), 0.90-0.77 (m, 12H), 0.76-0.56 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): The spectra was not described here as it showed a mixture of started material and starting material. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1024.28 [M$^+$].

(26) ***(5-(7-(5'-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)-2,2'-bithiophen-5-yl)-9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophen-2-yl)trimethylstannane (F-TT-F-T-Sn)***



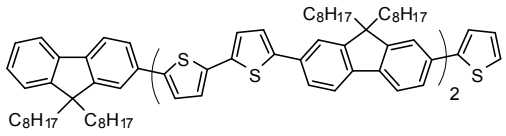
General procedure E (compound 22): F-TT-F-T **(25)** (2.1 g, 2.1 mmol), *n*-BuLi 1.6 M in hexane (1.7 mL, 2.7 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (2.8 mL, 2.8 mmol).

Compound: Golden tight solid. **M** = 1188.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 95% (2.4 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.77-7.67 (m, 4H), 7.66-7.56 (m, 6H), 7.52 (d, 1H, J = 3.4 Hz), 7.41-7.34 (m, 5H), 7.27-7.21 (m, 3H), 2.16-1.91 (m, 8H), 1.31-1.01 (m, 40H), 0.89-0.79

(m, 12H), 0.78-0.60 (m, 8H), 0.45 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.9 / 151.8 / 151.7 / 151.6 / 150.9 / 145.1 / 144.0 / 143.9 / 143.8 / 140.9 / 140.6 / 140.5 / 140.4 / 140.1 / 139.9 / 137.4 / 136.6 / 136.5 / 136.4 / 136.2 / 133.5 / 133.4 / 132.9 / 132.8 / 128.0 / 127.2 / 126.8 / 125.1 / 125.0 / 124.6 / 124.5 / 124.4 / 124.2 / 123.6 / 122.9 / 120.3 / 120.1 / 119.8 / 119.7 / 55.3 / 55.2 / 40.4 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 23.8 / 22.6 / 14.0 / -8.2.

(27) ***F-TT-F-TT-F-T ou $D_{n=2}$***

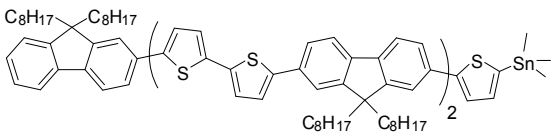


General procedure C (compound 6): F-TT-F-T-Sn **(26)** (1.6 g, 1.5 mmol), 2-bromo-5-(9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-yl)thiophene **(24)** (0.9 g, 1.5 mmol), Pd_2dba_3 (40 mg, 43.4 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (53 mg, 173 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 7/1 as eluent.

Compound: Yellow needles. **M** = 1576.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 57% (1.3 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.76-7.57 (m, 16H), 7.44-7.40 (m, 1H), 7.39-7.29 (m, 8H), 7.27-7.20 (m, 4H), 7.15 (dd, 1H, J = 5.0 Hz, 3.5Hz), 2.18-1.95 (m, 12H), 1.32-0.99 (m, 60H), 0.89-0.79 (m, 18H), 0.78-0.61 (m, 12H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.8 / 151.7 / 151.6 / 150.9 / 145.1 / 143.9 / 143.8 / 143.8 / 143.7 / 140.9 / 140.6 / 140.4 / 140.3 / 140.1 / 136.7 / 136.6 / 136.5 / 136.4 / 133.3 / 133.0 / 132.9 / 132.8 / 128.0 / 127.2 / 126.8 / 125.0 / 124.6 / 124.5 / 124.4 / 123.7 / 123.6 / 122.9 / 120.2 / 122.1 / 122.0 / 120.1 / 119.8 / 55.3 / 55.2 / 40.4 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 23.8 / 22.6 / 14.0.

(28) ***F-TT-F-TT-F-T-Sn***

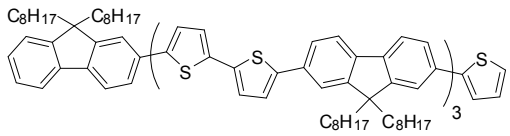


General procedure E (compound 22): F-TT-F-TT-F-T **(27)** (0.9 g, 0.5 mmol), *n*-BuLi 1.6 M in hexane (0.5 mL, 0.7 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (0.7 mL, 0.7 mmol).

Compound: Golden tight solid. **M** = 1740.8 g.mol^{-1}. **Yield** = 92% (0.9 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.74-7.49 (m, 17H), 7.45-7.30 (m, 7H), 7.28-7.10 (m, 5H), 2.22-1.89 (m, 12H), 1.34-0.97 (m, 60H), 0.93-0.90 (m, 18H), 0.77-0.60 (m, 12H), 0.47 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.8 / 151.7 / 151.6 / 150.9 / 143.9 / 143.8 / 143.7 / 140.9 / 140.6 / 140.5 / 140.3 / 139.9 / 137.4 / 136.5 / 136.4 / 136.3 / 136.2 / 133.4 / 132.9 / 132.7 / 127.2 / 124.9 / 124.7 / 124.6 / 124.5 / 124.2 / 123.7 / 122.8 / 120.3 / 120.2 / 120.1 / 119.7 / 119.6 / 55.4 / 55.2 / 40.4 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 23.8 / 22.6 / 14.1 / -8.2.

(29) ***F-TT-F-TT-F-TT-F-T ou $D_{n=3}$***

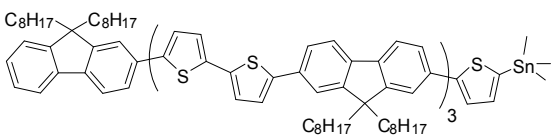


General procedure C (compound 6): F-TT-F-TT-F-T-Sn **(28)** (0.9 g, 0.5 mmol), 2-bromo-5-(9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-yl)thiophene **(24)** (0.3 g, 0.5 mmol), Pd_2dba_3 (13 mg, 14.8 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (18 mg, 59.4 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 7/1 as eluent.

Compound: Yellow needles. **M** = 2129.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 79% (0.8 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.82-7.68 (m, 8H), 7.67-7.22 (m, 27H), 7.21-7.05 (m, 5H), 2.43-1.92 (m, 16H), 1.32-1.01 (m, 80H), 0.98-0.58 (m, 40H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.9 / 151.7 / 151.0 / 145.0 / 143.7 / 143.6 / 140.9 / 140.6 / 140.4 / 140.2 / 136.5 / 136.4 / 136.4 / 136.3 / 133.4 / 132.9 / 128.1 / 127.2 / 126.9 / 124.8 / 124.5 / 123.9 / 123.8 / 123.0 / 120.6 / 120.3 / 120.2 / 120.1 / 120.0 / 119.8 / 119.7 / 119.6 / 119.4 / 55.6 / 55.5 / 55.3 / 40.4 / 31.9 / 30.0 / 29.3 / 24.0 / 22.7 / 14.0. **MS (Maldi Tof)**: m/z 2129.13 [M$^+$].

(30) ***F-TT-F-TT-F-TT-F-T-Sn***

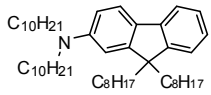


General procedure E (compound 22): F-TT-F-TT-F-TT-F-T **(29)** (0.8 g, 0.4 mmol), *n*-BuLi 1.6 M in hexane (0.3 mL, 0.5 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (0.5 mL, 0.5 mmol).

Compound: Golden tight solid. **M** = 2293.1 g.mol^{-1}. **Yield** = 93% (0.9 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.81-6.99 (m, 39H), 2.29-1.98 (m, 16H), 1.36-1.01 (m, 80H), 0.96-0.61 (m, 40H), 0.50 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.9 / 151.6 / 150.9 / 145.1 / 143.6 / 140.8 / 140.6 / 140.5 / 140.3 / 140.2 / 139.9 / 137.4 / 136.5 / 136.3 / 133.5 / 133.3 / 132.9 / 132.8 / 128.1 / 127.2 / 126.9 / 125.5 / 124.9 / 124.7 / 124.5 / 124.2 / 123.8 / 123.7 / 122.9 / 120.5 / 120.3 / 119.8 / 119.7 / 119.6 / 119.4 / 55.5 / 55.3 / 55.2 / 40.4 / 31.8 / 30.0 / 29.3 / 29.2 / 23.8 / 22.6 / 14.1 / -8.2.

(31) ***N,N-didecyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine (N_{10}-F)***

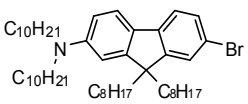


To a solution of 2-bromo-9,9'-dioctylfluorene **(15)** (5.9 g, 12.6 mmol), didecylamine (7.5 g, 25.3 mmol) and sodium-tert-butoxide (3 g, 31.6 mmol) in dry toluene (120 mL) were added $Pd(OAc)_2$ (1.4 g, 6.3 mmol) and tri-tert-butylphosphine (0.6 g, 25.3 mmol) under argon atmosphere. The solution was heated to 100°C under inert condition overnight. After being cooled to RT, the mixture was mixed with AcOEt and the organic layer was washed with water (2x), brine (2x), dried over $MgSO_4$ and finally concentrated. The crude was purified by column chromatography on silica gel with CH_2Cl_2/petroleum ether 30/1 as eluant providing product **(31)**.

Compound: Light yellow solid. **M** = 685.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 96% (8 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.57-7.48 (m, 2H), 7.30-7.21 (m, 2H), 7.19-7.10 (m, 1H), 6.67 -6.59 (m, 2H), 3.91-3.27 (m, 4H), 1.98-1.81 (m, 4H), 1.71-1.56 (m, 4H), 1.46-1.01 (m, 48H), 0.97-0.80 (m, 12H), 0.79-0.64 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.2 / 149.8 / 148.1 / 142.0 / 129.3 / 126.4 / 124.5 / 122.5 / 120.2 / 117.9 / 110.8 / 106.6 / 54.7 / 51.5 / 40.6 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 29.7 / 29.6 / 29.4 / 29.3 / 29.2 / 27.4 / 27.3 / 23.8 / 22.7 / 22.6 / 14.1 / 14.0. **MS (Maldi Tof)**: m/z 685.63 [M$^+$].

(32) ***7-bromo-N,N-didecyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine (N_{10}-F-Br)***

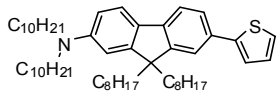


General procedure D (compound 10): N,N-didecyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine **(31)** (3 g, 4.4 mmol) and NBS (0.8 g, 4.3 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 9/1 as eluent.

Compound: Light yellow oil. **M** = 763.5 g.mol^{-1}. **Yield** = 88% (2.9 g).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 7.88 (s, 1H), 7.61-7.57 (m, 1H), 7.38-7.21 (m, 3H), 7.10 (s, 1H), 3.11-3.04 (m, 4H), 1.99-1.90 (m, 4H), 1.51-1.40 (m, 4H), 1.35-0.98 (m, 48H), 0.94-0.70 (m, 12H), 0.70-0.50 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 150.6 / 150.1 / 148.0 / 140.0 / 137.9 / 126.8 / 126.7 / 124.6 / 122.7 / 121.0 / 119.3 / 118.8 / 54.8 / 53.8 / 40.3 / 31.9 / 31.8 / 30.0 / 29.6 / 29.5 / 29.3 / 29.2 / 27.2 / 26.9 / 23.8 / 22.6 / 22.5 / 14.0. **MS**: m/z 764.59 [M^+].

(33) ***N,N-didecyl-9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-amine (N_{10}-F-T)***

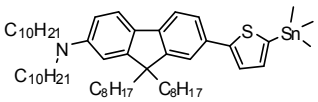


General procedure C (compound 6): 7-bromo-N,N-didecyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine **(32)** (8 g, 10.4 mmol), 2-(trimethylstannile)-thiophene **(20)** (2.6 g, 10.4 mmol), Pd_2dba_3 (287 mg, 0.3 mmol) and P(o-tolyl) (382 mg, 1.2 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 767.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 72% (1.4 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.89 (s, 1H), 7.69-7.63 (m, 1H), 7.54-7.49 (m, 1H), 7.38-7.21 (m, 4H), 7.12 (s, 1H), 7.10-7.03 (m, 1H), 3.04-2.90 (m, 4H), 2.05-1.86 (m, 4H), 1.57-1.39 (m, 4H), 1.36-1.00 (m, 48H), 0.96-0.79 (m, 12H), 0.77-0.57 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 150.7 / 150.0 / 147.5 / 142.2 / 141.0 / 136.5 / 129.7 / 126.7 / 126.3 / 125.9 / 125.8 / 124.6 / 122.6 / 120.1 / 119.2 / 117.5 / 54.8 / 53.8 / 40.5 / 31.9 / 31.8 / 30.2 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 27.6 / 26.3 / 23.9 / 22.7 / 22.6 / 14.1. **MS (Maldi Tof)**: m/z 767.67 [M^+].

(34) ***N,N-didecyl-9,9-dioctyl-7-(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)fluoren-2-amine (N_{10}-F-T-Sn)***

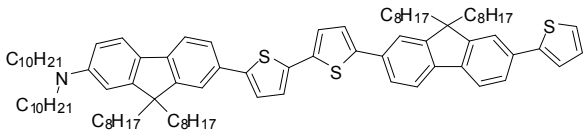


General procedure E (compound 22): N,N-didecyl-9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-amine **(33)** (1.2 g, 1.6 mmol), *n*-BuLi 2.5 M in hexane (0.7 mL, 1.8 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (2 mL, 2 mmol).

Compound: Green oil. **M** = 931.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 92% (1.3 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.81 (s, 1H), 7.66-7.59 (m, 1H), 7.57 (d, 1H, J = 3.4 Hz), 7.33-7.7.17 (m, 3H), 7.13 (d, 1H, J = 3.4 Hz), 7.09 (s, 1H), 2.93 (m, 4H), 1.93 (t, 4H, J = 8.3 Hz), 1.50-1.34 (m, 4H), 1.30-0.95 (m, 48H), 0.90-0.71 (m, 12H), 0.69-0.51 (m, 4H), 0.36 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 150.7 / 149.9 / 148.2 / 147.9 / 141.1 /137.9 / 136.1 / 134.2 / 129.7 / 126.6 / 126.2 / 126.0 / 122.7 / 120.1 / 118.9 / 117.4 / 40.4 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 29.2 / 27.5 / 26.4 / 23.9 / 22.7 / 22.6 / 13.8 / -8.6.

(35) ***N_{10}-F-TT-F-T ou δ^{-}-D_1***

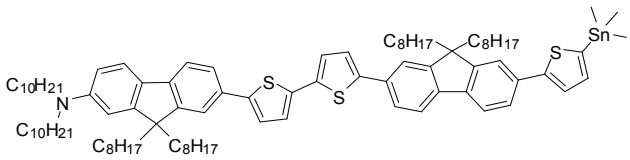


General procedure C (compound 6): N,N-didecyl-9,9-dioctyl-7-(5-(trimethylstannyl)-thiophen-2-yl)fluoren-2-amine **(34)** (1.1 g, 1.1 mmol), 2-bromo-5-(9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-yl)thiophene **(24)** (0.8 g, 1.2 mmol), Pd_2dba_3 (31 mg, 33.8 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (41 mg, 135 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 9/1 as eluent.

Compound: Yellow solid. **M** = 1319.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 71% (1.1 g).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 8.01 (s, 1H), 7.79-7.71 (m, 3H), 7.70-7.62 (m, 4H), 7.55 (d, 1H, J = 3.9 Hz), 7.45 (dd, 1H, J = 3.5 Hz, 1.1 Hz), 7.42-7.30 (m, 5H), 7.26 (dd, 2H, J = 6.4 Hz, 3.8 Hz), 7.22 (s, 1H), 7.16 (dd, 1H, J = 5Hz, 3.5 Hz), 3.13-3.01 (m, 4H), 2.18-1.97 (m, 8H), 1.38-1.03 (m, 72H), 0.93-0.71 (m, 18H), 0.76-0.59 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.8 / 150.8 / 150.3 / 147.2 / 145.0 / 143.2 / 140.9 / 140.6 / 140.2 / 137.5 / 137.4 / 136.9 / 133.3 / 133.1 / 129.7 / 128.0 / 126.7 / 126.5 / 125.2 / 124.8 / 124.5 / 124.4 / 123.9 / 123.6 / 122.9 / 122.7 / 122.5 / 120.2 / 120.1 / 120.0 / 119.7 / 119.1 / 118.8 / 118.2 / 40.4 / 40.3 / 31.9 / 31.8 / 31.7 / 30.1 / 29.9 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 29.2 / 29.1 / 27.6 / 26.2 / 23.9 / 23.8 / 22.7 / 22.6 / 22.5 / 13.8 / 13.7. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1320.96 [M^+].

(36) ***N_{10}-F-TT-F-T-Sn ou δ^--D_1-Sn***

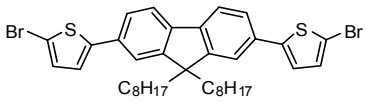


General procedure E (compound 22): Compound **(35)** (1.3 g, 1 mmol), *n*-BuLi 1.6 M in hexane (0.5 mL, 1.2 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (1.3 mL, 1.3 mmol).

Compound: Brown tight solid. **M** = 1483.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 79% (1.2 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.97 (s, 1H), 7.76-7.67 (m, 3H), 7.66-7.56 (m, 4H), 7.57-7.51 (m, 2H), 7.39-7.28 (m, 4H), 7.27-7.19 (m, 3H), 7.16 (s, 1H), 3.13-2.98 (m, 4H), 2.13-1.89 (m, 8H), 1.36-1.00 (m, 72H), 0.93-0.78 (m, 18H), 0.76-0.62 (m, 8H), 0.44 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.7 / 151.6 / 150.9 / 150.7 / 150.2 / 147.1 / 143.3 / 140.9 / 140.8 / 140.3 / 140.2 / 140.0 / 137.6 / 137.5 / 137.4 / 136.9 / 136.2 / 133.4 / 133.2 / 133.1 / 129.7 / 126.8 / 126.6 / 126.5 / 125.2 / 125.1 / 125.0 / 124.9 / 124.6 / 124.2 / 123.9 / 123.5 / 122.7 / 122.6 / 120.3 / 120.0 / 119.7 / 119.2 / 119.1 / 117.9 / 55.3 / 54.9 / 54.1 / 40.5 / 40.4 / 32.0 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 30.0 / 29.6 / 29.4 / 29.3 / 29.2 / 27.7 / 26.3 / 23.9 / 23.7 / 22.7 / 22.6 / 14.1 / -8.2.

(37) ***2',5''-dibromo-2,7-dithienyl-9,9-dioctylfluorene (Br-T-F-T-Br)***

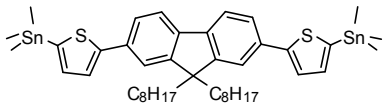


General procedure D (compound 10): 2,2'-(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)dithiophene **(23)** (0.2 g, 0.4 mmol) and NBS (148 mg, 0.8 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent.

Compound: Yellow/Green solid. **M** = 710.1 g.mol^{-1}. **Yield** = 92% (258 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.69 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.54-7.50 (m, 4H), 7.14 (d, 2H, J = 3.8 Hz), 7.07 (d, 2H, J = 3.8 Hz), 2.08-1.66 (m, 4H), 1.30-1.01 (m, 20H), 0.83 (t, 6H, J = 7 Hz), 0.77-0.63 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.9 / 146.5 / 140.4 / 132.7 / 130.8 / 124.7 / 123.0 / 120.3 / 119.8 / 111.1 / 55.4 / 40.3 / 31.8 / 29.9 / 29.2 / 29.1 / 23.8 / 22.6 / 14.0.

(38) ***2',5''-Bis(trimethylstannyl)-2,7-dithienyl-9,9-dioctylfluorene (Sn-T-F-T-Sn)***

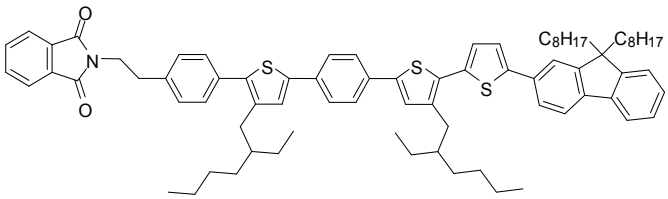


General procedure E (compound 22): 2',5''-dibromo-2,7-dithienyl-9,9-dioctylfluorene **(37)** (1 g, 1.4 mmol), *n*-BuLi 2.5 M in hexane (1.2 mL, 3.1 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (3.5 mL, 3.5 mmol).

Compound: Green oil. **M** = 882.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 86% (1.1 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.71-7.57 (m, 6H), 7.53-7.46 (m, 2H), 7.24-7.19 (m, 2H), 2.10-1.97 (m, 4H), 1.29-1.01 (m, 20H), 0.81 (t, 6H, J = 6.7 Hz), 0.76-0.62 (m, 4H), 0.43 (s, 18H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.6 / 150.9 / 140.1 / 137.3 / 136.2 / 133.3 / 124.9 / 124.1 / 120.2 / 119.8 / 55.2 / 40.4 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 23.7 / 22.6 / 14.1 / -8.2.

(39) ***PhtN-spacer-TehBTeh-T-F***



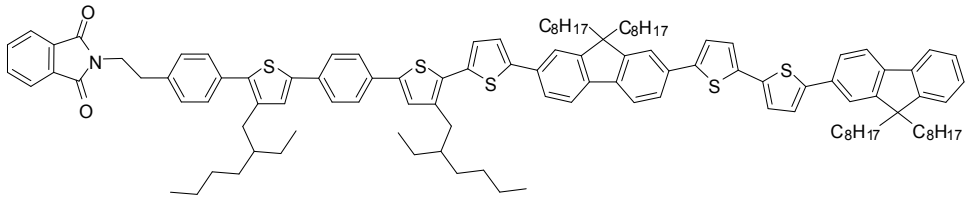
General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBTeh-Br **(14)** (1.7 g, 2.1 mmol), (5-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophen-2-yl)trimethylstannane **(22)** (1.3 g, 2.1 mmol), Pd_2dba_3 (57 mg, 63.1 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (77 mg, 252 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Yellow solid. **M** = 1185.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 88% (2.2 g).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 7.89-7.80 (m, 2H), 7.75-7.68 (m, 4H), 7.66-7.57 (m, 6H), 7.46-7.28 (m, 8H), 7.23-7.14 (m, 3H), 4.04-3.96 (m, 2H), 3.13-3.00 (m, 2H), 2.81 (d, 2H, J = 7.3 Hz), 2.61 (d, 2H, J = 7.3 Hz), 2.11-1.95 (m, 4H), 1.84-1.71 (m, 1H), 1.68-1.54 (m, 1H), 1.50-1.00 (m, 36H), 0.98-0.75 (m, 18H), 0.74-0.59 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 151.6 / 150.9 / 144.8 / 141.3 / 141.2 / 140.8 / 140.6 / 139.9 / 138.9 / 138.1 / 137.2 / 135.3 / 133.9 / 133.6 / 133.1 / 133.0 / 132.9 / 132.1 / 131.0 / 129.6 / 128.9 / 127.1 / 126.9 / 126.8 / 126.6 / 126.0 / 125.8 / 124.6 / 123.2 / 123.1 / 122.9 / 121.1 / 119.8 / 119.7 / 55.2 / 40.5

/ 40.3 / 40.2 / 39.1 / 34.3 / 33.8 / 32.9 / 32.7 / 32.6 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 28.8 / 28.7 / 25.9 / 25.7 / 23.7 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 14.1 / 14.0 / 10.8 / 10.7. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1185.60 [M^+].

(40) ***PhtN-spacer-TehBTeh-T-F-TT-F***

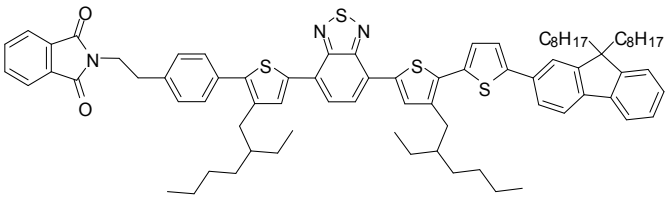


General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBTeh-Br **(14)** (1 g, 1.3 mmol), F-TT-F-T-Sn **(26)** (1.5 g, 1.3 mmol), Pd_2dba_3 (35 mg, 38.6 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (47 mg, 154 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Brown/yellow solid. **M** = 1737.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 93% (2.1 g).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 7.86 (q, 2H, J = 5.5 Hz, 3.1 Hz), 7.77-7.68 (m, 6H), 7.66-7.55 (m, 10H), 7.45-7.7.29 (m, 10H), 7.24 (d, 2H, J = 3.7 Hz), 7.21-7.18 (m, 3H), 4.02-3.95 (m, 2H), 3.09-3.02 (m, 2H), 2.81 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.60 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.14-1.92 (m, 8H), 1.85-1.70 (m, 1H), 1.67-1.53 (m, 1H), 1.48-0.99 (m, 56H), 0.97-0.53 (m, 32H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 151/8 / 151.6 / 150.9 / 144.7 / 143.9 / 143.8 / 141.2 / 141.1 / 140.9 / 140.5 / 140.3 / 140.2 / 139.9 / 138.9 / 138.1 / 137.2 / 136.9 / 134.4 / 135.5 / 133.9 / 133.6 / 133.1 / 133.0 / 132.9 / 132.8 / 132.1 / 130.9 / 129.6 / 128.9 / 127.2 / 126.9 / 126.8 / 126.6 / 126.0 / 125.8 / 124.7 / 124.6 / 124.5 / 124.4 / 123.7 / 123.6 / 123.2 / 122.9 / 120.2 / 120.1 / 119.8 / 119.7 / 55.3 / 55.2 / 40.5 / 40.4 / 40.2 / 39.1 / 34.3 / 33.8 / 32.9 / 32.7 / 32.5 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 28.8 / 28.7 / 25.9 / 25.7 / 23.7 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 14.1 / 14.0 / 10.8 / 10.7. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1738.03 [M^+].

(41) ***PhtN-spacer-TehBzTeh-T-F (PhtN-δ$^+$-D$_0$)***



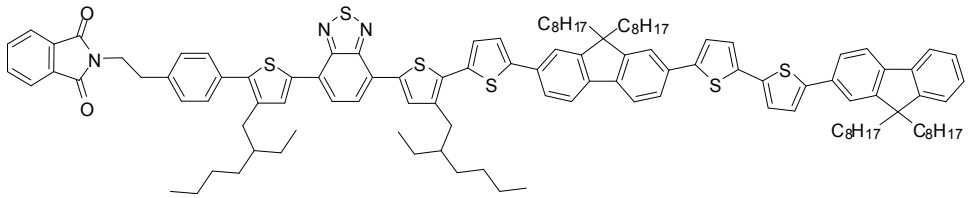
General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBzTeh-Br **(10)** (1.9 g, 2.3 mmol), (5-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophen-2-yl)trimethylstannane **(22)** (1.4 g, 2.3 mmol), Pd_2dba_3 (62

mg, 68 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (82 mg, 272 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 1243.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 78% (2.2 g).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 8.00 (d, 2H, J = 3.1 Hz), 7.90-7.80 (m, 4H), 7.77-7.68 (m, 4H), 7.66-7.58 (m, 2H), 7.50-7.44 (m, 2H), 7.41-7.29 (m, 6H), 7.26 (d, 1H, J = 2 Hz), 4.04-3.96 (m, 2H), 3.13-3.01 (m, 2H), 2.87 (d, 2H, J = 7.3 Hz), 2.69 (d, 2H, J = 7.3 Hz), 2.08-1.96 (m, 4H), 1.90-1.78 (m, 1H), 1.73-1.61 (m, 1H), 1.54-1.03 (m, 36H), 1.00-0.75 (m, 18H), 0.74-0.59 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 152.7 / 152.6 / 151.6 / 150.9 / 145.1 / 140.9 / 140.6 / 140.1 / 139.7 / 139.0 / 137.4 / 136.9 / 136.8 / 135.2 / 133.9 / 133.1 / 133.0 / 132.8 / 132.1 / 131.2 / 130.7 / 129.6 / 129.0 / 127.1 / 126.8 / 125.9 / 125.3 / 125.2 / 125.1 / 124.6 / 123.2 / 122.9 / 120.1 / 119.8 / 119.7 / 55.2 / 40.5 / 40.4 / 40.2 / 39.1 / 34.3 / 32.9 / 32.7 / 32.6 / 31.7 / 30.0 / 29.2 / 28.8 / 28.7 / 25.9 / 25.7 / 23.8 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 14.0 / 10.9 / 10.7. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1243.63 [M$^+$].

(42) ***PhtN-spacer-TehBzTeh-T-F-TT-F ou PhtN-δ$^+$-D$_1$***



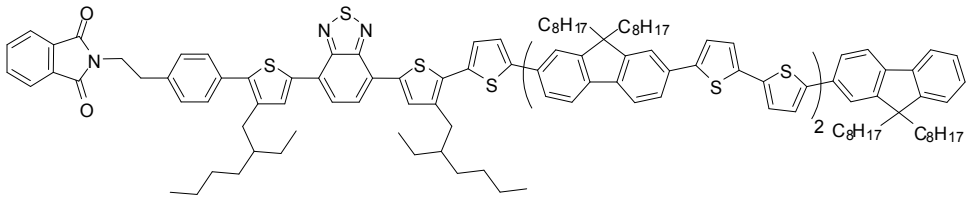
General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBzTeh-Br **(10)** (1.2 g, 1.5 mmol), F-TT-F-T-Sn **(26)** (2.9 g, 1.5 mmol), Pd_2dba_3 (39 mg, 42.9 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (52 mg, 171 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 1795.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 90% (2.3 g).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 8.05 (d, 2H, J = 5 Hz), 7,93 (s, 2H), 7.89-7.82 (m, 2H), 7.81-7.73 (m, 6H), 7.73-7.62 (m, 6H), 7.53-7.45 (m, 3H), 7.43-7.34 (m, 7H), 7.43-7.24 (m, 3H), 4.06-3.92 (m, 2H), 3.16-3.01 (m, 2H), 2.88 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.68 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.14-1.94 (m, 8H), 1.91-1.78 (m, 1H), 1.75-1.61 (m, 1H), 1.52-0.99 (m, 56H), 0.98-0.57 (m, 32H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 152.7 / 152.6 / 151.8 / 151.6 / 150.9 / 145.0 / 144.0 / 143.8 / 140.9 / 140.6 / 140.3 / 140.2 / 139.7 / 138.9 / 137.2 / 136.9 / 136.8 / 136.6 / 136.4 / 135.3 / 133.9 / 133.1 / 133.0 / 132.8 / 132.1 / 131.2 / 130.7 / 129.7 / 129.0 / 127.2 /

126.8 / 125.9 / 125.3 / 125.1 / 124.7 / 124.6 / 124.5 / 124.4 / 123.7 / 123.6 / 123.3 / 123.2 / 122.9 / 120.2 / 120.1 / 119.8 / 119.7 / 55.4 / 55.2 / 40.5 / 40.3 / 40.2 / 39.1 / 34.3 / 33.8 / 32.9 / 32.7 / 32.6 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 28.8 / 28.7 / 25.9 / 25.7 / 23.8 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 14.0 / 10.9 / 10.8. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1795.95 [M^+].

(43) ***PhtN-spacer-TehBTeh-T-F-TT-F-TT-F ou PhtN-δ^+-D_2***

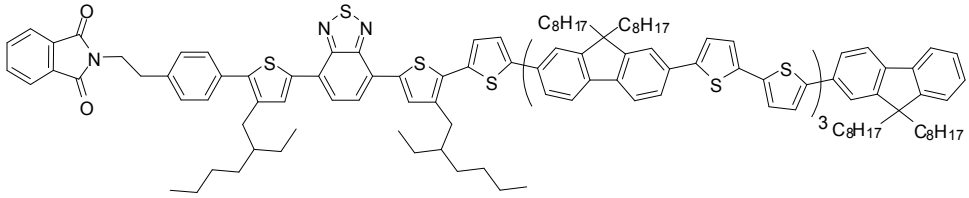


General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBzTeh-Br **(10)** (158 mg, 0.2 mmol), F-TT-F-TT-F-T-Sn **(28)** (0.5 g, 0.2 mmol), Pd_2dba_3 (5.1 mg, 5.5 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (6.7 mg, 22.2 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 2348.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 66% (0.3 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.00 (d, 2H, J = 1.9 Hz), 7.89-7.82 (m, 4H), 7.76-7.68 (m, 8H), 7.67-7.53 (m, 11H), 7.50-7.43 (m, 2H), 7.41-7.39 (m, 1H), 7.37-7.30 (m, 8H), 7.26-7.19 (m, 5H), 4.05-3.91 (m, 2H), 3.12-3.08 (m, 2H), 2.88 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.67 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.17-1.94 (m, 12H), 1.91-1.76 (m, 1H), 1.73-1.68 (m, 1H), 1.51-0.98 (m, 76H), 0.97-0.75 (m, 30H), 0.73-0.49 (m, 12H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 152.6 / 151.8 / 150.8 / 143.7 / 140.8 / 140.5 / 140.3 / 140.2 / 139.7 / 138.9 / 137.4 / 136.8 / 136.5 / 136.3 / 135.3 / 133.9 / 132.9 / 132.7 / 132.0 / 129.6 / 129.0 / 127.1 / 126.8 / 124.6 / 124.4 / 123.6 / 123.2 / 122.8 / 120.2 / 120.1 / 119.7 / 55.3 / 55.1 / 40.4 / 40.1 / 39.1 / 34.3 / 33.8 / 32.8 / 32.6 / 32.5 / 31.8 / 30.0 / 29.7 / 29.2 / 28.7 / 28.6 / 25.9 / 25.7 / 23.7 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 14.0 / 10.9 / 10.7 **MS (Maldi Tof)**: m/z 2348.05 [M^+].

(44) ***PhtN-spacer-TehBzTeh-T-F-TT-F-TT-F-TT-F ou PhtN-δ$^+$-D$_3$***

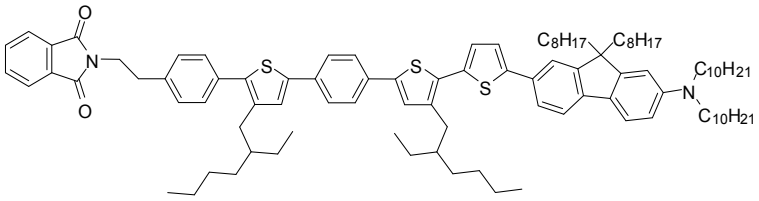


General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBzTeh-Br **(10)** (152 mg, 178 µmol), F-TT-F-TT-F-TT-F-T-Sn **(30)** (450 mg, 178 µmol), Pd_2dba_3 (4.9 mg, 5.3 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (6.5 mg, 21.3 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 2900.5 g.mol^{-1}. **Yield** = 50% (236 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.04 (d, 2H, J = 3.3 Hz), 7.91-7.78 (m, 4H), 7.76-7.44 (m, 25H), 7.43-7.24 (m, 13H), 7.23-7.10 (m, 7H), 4.01 (t, 2H, J = 7.7 Hz), 3.18-3.03 (m, 2H), 3.00-2.84 (m, 2H), 2.71 (d, 2H, J = 6.6 Hz), 2.57-1.94 (m, 16H), 1.93-1.80 (m, 1H), 1.77-1.63 (m, 1H), 1.55-1.01 (m, 96H), 0.99-0.38 (m, 52H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 152.6 / 151.7 / 151.6 / 150.9 / 144.9 / 143.6 / 140.8 / 140.6 / 140.3 / 140.1 / 139.7 / 138.9 / 137.3 / 136.9 / 136.7 / 136.4 / 136.3 / 135.3 / 133.8 / 132.9 / 132.8 / 132.7 / 132.0 / 131.3 / 130.7 / 129.6 / 129.0 / 127.1 / 126.9 / 126.8 / 125.8 / 125.2 / 125.1 / 124.7 / 124.5 / 124.1 / 124.0 / 123.7 / 123.3 / 123.2 / 122.8 / 120.4 / 120.2 / 120.0 / 119.7 / 119.6 / 119.4 / 55.4 / 55.2 / 40.4 / 40.1 / 39.1 / 34.3 / 32.8 / 32.6 / 32.5 / 31.8 / 30.0 / 29.8 / 29.7 / 29.2 / 28.7 / 28.6 / 25.9 / 25.7 / 23.8 / 23.2 / 23.1 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 10.9 / 10.7. **MS (Maldi Tof)**: m/z 2900.46 [M$^+$].

(45) ***PhtN-spacer-TehBTeh-T-F-N$_{10}$***

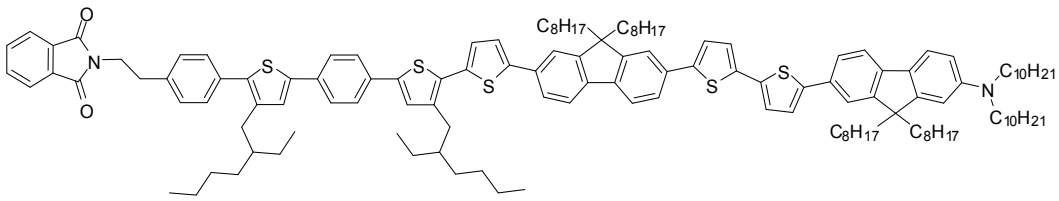


General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBTeh-Br **(14)** (0.6 g, 0.8 mmol), N,N-didecyl-9,9-dioctyl-7-(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)fluoren-2-amine **(34)** (0.8 g, 0.8 mmol), Pd_2dba_3 (21.6 mg, 23.5 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (28.7 mg, 94.3 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 1480.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 84% (1 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.96 (s, 1H), 7.89-7.81 (m, 2H), 7.75-7.67 (m, 4H), 7.62 (s, 4H), 7.51 (d, 1H, J = 3.9 Hz), 7.43-7.39 (m, 2H), 7.31-7.28 (m, 4H), 7.19 (d, 2H, J = 2.8 Hz), 7.17-7.11 (m, 2H), 4.06-3.92 (m, 2H), 3.16-2.94 (m, 6H), 2.87 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.60 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.07-1.89 (m, 4H), 1.84-1.68 (m, 1H), 1.67-1.56 (m, 1H), 1.54-0.97 (m, 64H), 0.95-0.75 (m, 24H), 0.74-0.55 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 150.7 / 150.0 / 146.9 / 141.6 / 141.2 / 140.8 / 140.6 / 139.2 / 138.9 / 137.9 / 137.1 / 136.8 / 136.6 / 133.9 / 133.3 / 133.1 / 133.0 / 132.0 / 129.9 / 129.8 / 129.6 / 129.0 / 128.9 / 126.7 / 126.4 / 125.8 / 125.7 / 124.9 / 124.6 / 123.2 / 122.6 / 119.2 / 118.9 / 117.9 / 54.8 / 54.1 / 40.4 / 40.2 / 39.1 / 34.3 / 33.9 / 32.8 / 32.5 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 29.7 / 29.7 / 29.6 / 29.4 / 29.3 / 28.7 / 28.6 / 27.6 / 26.2 / 25.7 / 23.9 / 23.1 / 23.0 / 22.7 / 22.6 / 14.1 / 14.0 / 10.7. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1480.89 [M^+].

(46) ***PhtN-spacer-TehBTeh-T-F-TT-F-N$_{10}$ ou PhtN-D$_1$-δ$^-$***



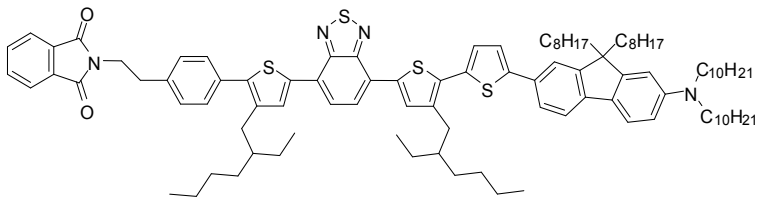
General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBTeh-Br **(14)** (0.6 g, 0.8 mmol), N_{10}-F-TT-F-T-Sn **(36)** (1.5 g, 0.8 mmol), Pd_2dba_3 (21.4 mg, 23.4 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (28.5 mg, 93.6 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 2033.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 84% (1.3 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.96 (s, 1H), 7.89-7.82 (m, 2H), 7.76-7.67 (m, 6H), 7.66-7.60 (m, 5H), 7.60-7.56 (m, 2H), 7.50 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 7.44-7.28 (m, 9H), 7.25-7.16 (m, 5H), 7.15 (s, 1H), 4.07-3.89 (m, 2H), 3.13-2.97 (m, 6H), 2.80 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.60 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.15-1.86 (m, 8H), 1.82-1.71 (m, 1H), 1.68-1.58 (m, 1H), 1.42-0.99 (m, 88H), 0.97-0.42 (m, 38H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 151.8 / 150.7 / 150.1 / 147.0 / 144.7 / 143.2 / 141.2 / 141.1 / 140.9 / 140.8 / 140.3 / 140.1 / 139.9 / 138.9 / 138.0 / 137.6 / 137.5 / 137.2 / 136.8 / 135.4 / 133.9 / 133.6 / 133.2 / 133.1 / 132.9 / 132.1 / 130.9 / 129.7 / 129.6 / 129.1 / 129.0 / 126.9 / 126.8 / 126.6 / 126.5 / 126.0 / 125.8 / 125.2 / 124.7 / 124.6 / 123.9 / 123.6 / 123.2 / 122.7 / 122.6 / 120.1 / 119.7 / 119.2 / 119.0 / 117.9 / 55.3 / 54.9 / 54.0 / 40.5 / 40.2 / 39.1 / 34.3 / 33.8 / 32.8 / 32.6 / 32.5 / 31.9 / 31.8 / 31.8 / 30.1 / 30.0 / 29.7 / 29.6

/ 29.3 / 29.2 / 28.8 / 28.7 / 27.6 / 26.2 / 25.8 / 25.7 / 23.9 / 23.8 / 23.1 / 23.0 / 22.7 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 10.9 / 10.8. **MS (Maldi Tof)**: m/z 2033.14 [M^+].

(47) ***PhtN-spacer-TehBzTeh-T-F-N$_{10}$***

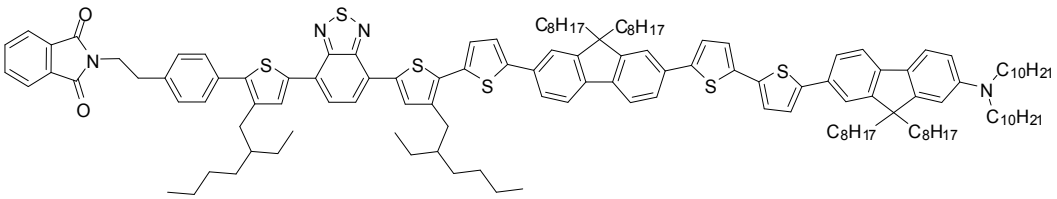


General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBzTeh-Br **(10)** (0.5 g, 0.6 mmol), N,N-didecyl-9,9-dioctyl-7-(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)fluoren-2-amine **(34)** (0.6 g, 0.6 mmol), Pd_2dba_3 (17 mg, 19 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (23 mg, 76 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 3/2 as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 1538.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 77% (0.8 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.02 (s, 1H), 7.98 (d, 2H, J = 4.4 Hz), 7.88-7.83 (m, 4H), 7.77-7.66 (m, 3H), 7.54 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 7.49-7.44 (m, 2H), 7.39-7.28 (m, 5H), 7.23 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 7.15 (s, 1H), 4.02-3.96 (m, 2H), 3.09-3.00 (m, 6H), 2.90 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.67 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 1.99-1.90 (m, 4H), 1.88-1.74 (m, 1H), 1.73-1.59 (m, 1H), 1.56-1.00 (m, 64H), 0.97-0.75 (m, 24H), 0.74-0.57 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 152.8 / 152.7 / 150.7 / 150.1 / 147.1 / 142.0 / 140.8 / 140.0 / 139.2 / 138.9 / 137.4 / 137.0 / 136.9 / 136.4 / 136.3 / 134.2 / 133.9 / 133.0 / 132.1 / 131.3 / 130.5 / 129.9 / 129.6 / 128.9 / 126.7 / 126.4 / 125.7 / 125.6 / 125.3 / 125.2 / 125.1 / 124.7 / 123.2 / 122.7 / 119.2 / 119.0 / 117.9 / 54.9 / 54.2 / 40.5 / 40.2 / 39.1 / 34.3 / 33.9 / 32.8 / 32.6 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 29.7 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 29.1 / 28.8 / 28.7 / 28.6 / 27.7 / 27.6 / 26.3 / 25.8 / 25.7 / 23.9 / 23.1 / 23.0 / 22.7 / 22.6 / 14.1 / 14.0 / 10.8 / 10.7. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1538.89 [M^+].

(48) ***PhtN-spacer-TehBzTeh-T-F-TT-F-N$_{10}$ ou PhtN-δ$^+$-D$_1$-δ$^-$***



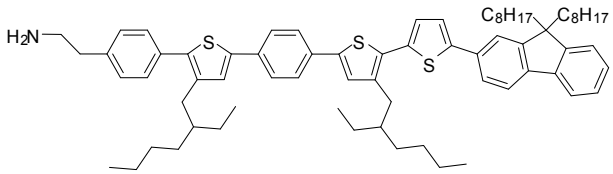
General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBzTeh-Br **(10)** (0.7 g, 0.8 mmol), F-TT-F-T-Sn **(36)** (1.4 g, 0.9 mmol), Pd_2dba_3 (25 mg, 27.3 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (34 mg, 94.2

µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 1/1 as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 2091.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 89% (1.6 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.99 (d, 2H, J = 1.9 Hz), 7.95 (s, 1H), 7.89-7.82 (m, 4H), 7.76-7.67 (m, 5H), 7.66-7.54 (m, 4H), 7.51-7.43 (m, 3H), 7.40 (d, 1H, J = 3.9 Hz), 7.37-7.29 (m, 5H), 7.26-7.24 (m, 2H), 7.23-7.21 (q, 2H, J = 6.4 Hz, 3.7 Hz), 7.14 (s, 1H), 4.07-3.93 (m, 2H), 3.17-2.96 (m, 6H), 2.88 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.67 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.19-2.01 (m, 4H), 2.00-1.90 (m, 4H), 1.89-1.74 (m, 1H), 1.72-1.61 (m, 1H), 1.58-1.00 (m, 88H), 0.99-0.51 (m, 38H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 168.1 / 152.5 / 151.8 / 151.7 / 150.7 / 150.1 / 146.9 / 144.9 / 143.2 / 140.9 / 140.1 / 140.0 / 139.6 / 138.9 / 137.5 / 137.4 / 137.3 / 136.9 / 136.8 / 136.7 / 135.2 / 133.9 / 133.1 / 133.0 / 132.9 / 132.8 / 132.0 / 131.1 / 130.5 / 129.6 / 128.9 / 127.1 / 126.7 / 126.4 / 125.8 / 125.2 / 125.1 / 124.6 / 124.5 / 123.9 / 123.5 / 123.2 / 122.6 / 122.5 / 120.1 / 119.7 / 119.6 / 119.1 / 118.9 / 117.8 / 55.2 / 54.8 / 53.9 / 40.4 / 40.1 / 39.1 / 34.3 / 33.7 / 32.8 / 32.6 / 32.4 / 31.9 / 31.8 / 31.7 / 30.1 / 29.9 / 29.8 / 29.8 / 29.7 / 29.6 / 29.5 / 29.3 / 29.2 / 28.7 / 28.6 / 27.6 / 26.1 / 25.8 / 25.6 / 23.9 / 23.7 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 22.5 / 14.1 / 14.0 / 10.8 / 10.7.

(49) ***H_2N-spacer-TehBTeh-T-F***



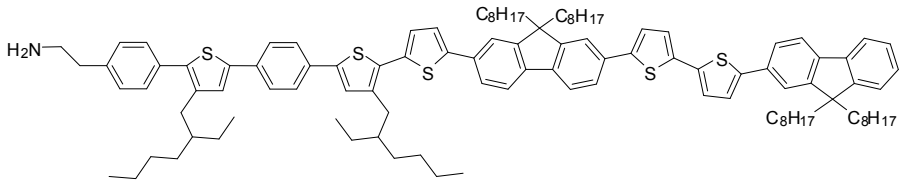
General procedure F: The phtalimide compound **(39)** (1.8 g, 1.5 mmol) was dissolved in EtOH/THF (0.01 M, 1/5) under an argon atmosphere. The solution was heated at 75°C and hydrazine monohydrate (10 eq) was added. The mixture was stirred at this temperature during 3h. After cooling back to RT, a solution of NaOH 1N was added and the mixture was stirred again during 30 min. Finally the organic phase was washed with water (×2), dried over $MgSO_4$ and concentrated to give the desired compound.

Compound: Yellow solid. **M** = 1055.6 g.mol^{-1}. **Yield** = Quantitative (1.6 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.79-7.73 (m, 2H), 7.70-7.63 (m, 6H), 7.49-7.35 (m, 6H), 7.34-7.25 (m, 4H), 7.24-7.21 (m, 1H), 3.07-2.95 (m, 2H), 2.90-2.75 (m, 4H), 2.67 (d, 2H, J = 6.9 Hz), 2.14-1.97 (m, 4H), 1.91-1.74 (m, 1H), 1.73-1.59 (m, 1H), 1.51-1.03 (m, 36H), 1.00-

0.77 (m, 18H), 0.76-0.59 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.6 / 150.9 / 144.7 / 141.0 / 140.9 / 140.8 / 140.6 / 140.1 / 139.7 / 139.0 / 138.3 / 135.2 / 133.6 / 132.8 / 132.4 / 130.9 / 129.3 / 128.9 / 127.1 / 126.9 / 126.8 / 126.1 / 125.8 / 125.7 / 124.4 / 123.1 / 122.9 / 120.0 / 119.9 / 119.6 / 43.5 / 40.5 / 40.2 / 39.9 / 33.7 / 32.8 / 32.6 / 32.5 / 31.7 / 29.9 / 29.1 / 28.7 / 28.6 / 25.9 / 25.8 / 23.8 / 23.1 / 23.0 / 22.5 / 13.9 / 13.8 / 13.7 / 10.6 / 10.5. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1055.78 [M^+].

(50) ***H_2N-spacer-TehBTeh-T-F-TT-F***

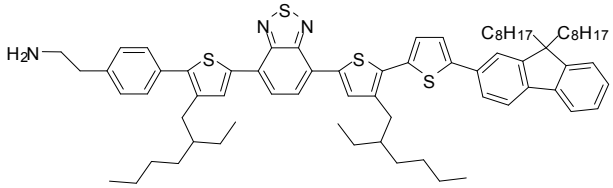


General procedure F (compound 50): Compound **(40)** (1.9 g, 1.1 mmol), hydrazine monohydrate (0.5 mL, 11.1 mmol)

Compound: Yellow solid. **M** = 1607.9 g.mol^{-1}. **Yield** = Quantitative (1.8 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.81-7.72 (m, 4H), 7.71-7.61 (m, 10H), 7.52-7.45 (m, 2H), 7.44-7.36 (m, 6H), 7.34-7.27 (m, 6H), 7.26-7.22 (m, 1H), 3.09-2.95 (m, 2H), 2.92-2.76 (m, 4H), 2.69 (d, 2H, J = 6.9 Hz), 2.22-2.01 (m, 8H), 1.91-1.76 (m, 1H), 1.75-1.59 (m, 1H), 1.55-1.04 (m, 56H), 1.02-0.58 (m, 32H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.9 / 151.7 / 150.9 / 144.6 / 143.8 / 143.7 / 141.1 / 140.9 / 140.8 / 140.6 / 140.4 / 140.3 / 140.1 / 139.7 / 139.0 / 138.3 / 136.5 / 136.3 / 135.4 / 133.6 / 133.1 / 133.0 / 132.9 / 132.8 / 132.4 / 130.9 / 129.3 / 129.0 / 127.2 / 127.0 / 126.8 / 126.2 / 125.8 / 125.7 / 124.6 / 124.4 / 123.7 / 123.6 / 123.3 / 122.9 / 120.2 / 120.1 / 119.8 / 119.7 / 43.6 / 40.5 / 40.3 / 40.0 / 32.8 / 32.7 / 32.6 / 31.8 / 29.9 / 29.7 / 29.2 / 28.8 / 28.7 / 25.9 / 25.8 / 23.8 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 13.9 / 13.8 / 10.7 / 10.6. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1608.08 [M^+].

(51) ***H_2N-spacer-TehBzTeh-T-F (H_2N-δ^+-D_0)***

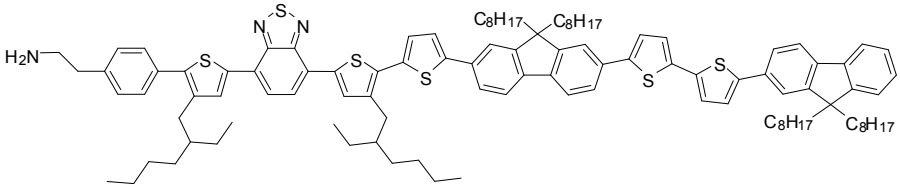


General procedure F (compound 50): Compound **(41)** (2.2 g, 1.7 mmol), hydrazine monohydrate (0.9 mL, 17.6 mmol)

Compound: Purple solid. **M** = 1113.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 93% (1.8 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.00 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 7.85 (s, 2H), 7.75-7.68 (m, 2H), 7.65-7.58 (m, 2H), 7.53-7.45 (m, 2H), 7.42-7.19 (m, 7H), 3.01-2.98 (m, 2H), 2.95-2.79 (m, 4H), 2.77 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.09-1.94 (m, 4H), 1.91-1.78 (m, 1H), 1.75-1.60 (m, 1H), 1.54-0.98 (m, 36H), 0.98-0.73 (m, 18H), 0.72-0.56 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.7 / 152.6 / 151.6 / 150.9 / 145.1 / 140.9 / 140.6 / 140.3 / 139.7 / 139.3 / 138.8 / 136.9 / 136.8 / 135.2 / 133.1 / 132.8 / 132.6 / 131.2 / 130.7 / 129.6 / 129.0 / 127.3 / 127.1 / 126.8 / 125.9 / 125.3 / 125.2 / 125.1 / 124.6 / 123.2 / 122.9 / 120.1 / 119.8 / 119.7 / 55.2 / 43.4 / 40.5 / 40.3 / 40.2 / 39.9 / 33.8 / 32.9 / 32.7 / 32.6 / 31.8 / 30.0 / 29.3 / 28.8 / 28.7 / 25.9 / 25.8 / 23.7 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 14.0 / 10.9 / 10.8.

(52) ***H_2N-spacer-TehBzTeh-T-F-TT-F ou H_2N-δ^+-D_1***



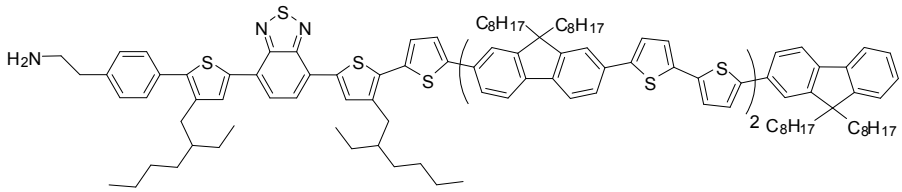
General procedure F (compound 50): Compound **(42)** (2.6 g, 1.5 mmol), hydrazine monohydrate (0.7 mL, 14.4 mmol)

Compound: Purple solid. **M** = 1665.9 g.mol^{-1}. **Yield** = Quantitative (2.4 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.06 (d, 2H, J = 9.8 Hz), 7.91 (s, 2H), 7.80-7.72 (m, 4H), 7.71-7.61 (m, 6H), 7.55-7.47 (m, 2H), 7.45 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 7.43-7.33 (m, 6H), 7.32-7.26 (m, 4H), 3.13-2.98 (m, 2H), 2.95-2.79 (m, 4H), 2.71 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.17-1.94 (m, 8H), 1.91-1.78 (m, 1H), 1.75-1.63 (m, 1H), 1.49-1.03 (m, 56H), 0.97-0.57 (m, 32H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.7 / 152.6 / 151.8 / 151.6 / 145.0 / 143.9 / 143.8 / 140.9 / 140.6 /

140.3 / 140.2 / 139.7 / 139.3 / 138.8 / 136.8 / 136.6 / 136.4 / 135.3 / 133.1 / 133.0 / 132.8 / 132.5 / 131.2 / 130.7 / 129.6 / 128.9 / 127.2 / 126.8 / 125.9 / 125.3 / 125.1 / 124.7 / 124.6 / 124.5 / 124.4 / 123.6 / 123.5 / 123.3 / 122.9 / 120.2 / 120.1 / 119.8 / 119.7 / 55.4 / 55.2 / 53.4 / 43.5 / 40.5 / 40.4 / 40.3 / 39.8 / 33.8 / 32.9 / 32.7 / 32.6 / 31.8 / 30,0 / 29.7 / 29.3 / 29.0 / 28.9 / 28.7 / 25.9 / 25.8 / 23.7 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 14.0 / 10.9 / 10.8. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1665.90 [M^+].

(53) ***H_2N-spacer-TehBTeh-T-F-TT-F-TT-F ou H_2N-δ^+-D_2***

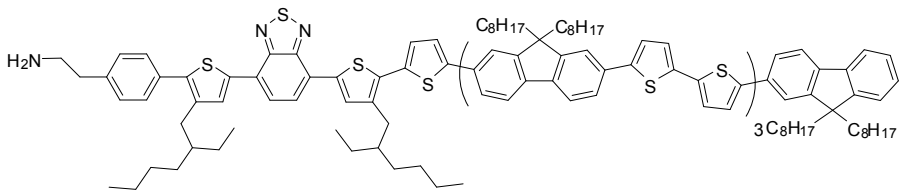


General procedure F (compound 50): Compound **(43)** (280 mg, 119 µmol), hydrazine monohydrate (115 µL, 2.4 mmol)

Compound: Purple solid. **M** = 2218.2 g.mol^{-1}. **Yield** = Quantitative (264 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.00 (d, 2H, J = 6.4 Hz), 7.87 (s, 2H), 7.74-7.68 (m, 6H), 7.67-7.53 (m, 11H), 7.51-7.45 (m, 2H), 7.42-7.38 (m, 1H), 7.37-7.29 (m, 8H), 7.26-7.15 (m, 5H), 3.07-2.91 (m, 2H), 2.94-2.77 (m, 4H), 2.70 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.16-1.91 (m, 12H), 1.90-1.76 (m, 1H), 1.73-1.61 (m, 1H), 1.42-0.99 (m, 76H), 0.98-0.76 (m, 30H), 0.75-0.53 (m, 12H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.6 / 151.7 / 151.5 / 144.9 / 143.9 / 143.8 / 143.7 / 140.8 / 140.5 / 140.2 / 139.6 / 139.2 / 138.8 / 136.8 / 136.7 / 136.5 / 136.3 / 135.2 / 132.9 / 132.7 / 132.44 / 131.2 / 130.6 / 129.5 / 128.9 / 127.1 / 126.8 / 125.2 / 125.1 / 124.6 / 124.4 / 123.6 / 123.5 / 123.3 / 122.8 / 120.2 / 120.1 / 119.7 / 55.3 / 55.1 / 43.4 / 40.3 / 40.1 / 39.8 / 33.7 / 32.7 / 32.6 / 32.5 / 31.9 / 31.7 / 29.9 / 29.6 / 29.3 / 29.1 / 28.7 / 28.6 / 25.8 / 25.7 / 23.7 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 14.1 / 14.0 / 10.8 / 10.7.

(54) ***H_2N-spacer-TehBzTeh-T-F-TT-F-TT-F-TT-F ou H_2N-δ^+-D_3***

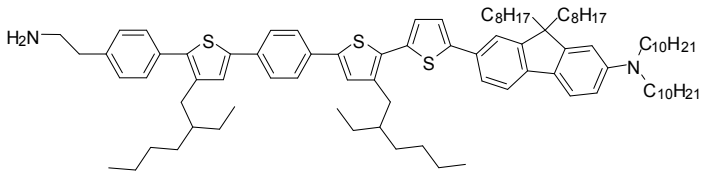


General procedure F (compound 50): Compound **(44)** (236 mg, 81.3 µmol), hydrazine monohydrate (78 µL, 1.6 mmol)

Compound: Purple solid. **M** = 2770.5 g.mol^{-1}. **Yield** = Quantitative (230 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.03 (d, 2H, J = 7.3 Hz), 7.84 (s, 2H), 7.73-7.46 (m, 23H), 7.43-7.09 (m, 20H), 3.11-2.99 (m, 2H), 2.94-2.79 (m, 4H), 2.72 (d, 2H, J = 6.6 Hz), 2.21-1.96 (m, 16H), 1.75-1.63 (m, 2H), 1.49-1.00 (m, 96H), 0.99-0.54 (m, 52H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.6 / 152.5 / 151.7 / 151.6 / 151.5 / 150.8 / 144.9 / 143.7 / 143.6 / 140.8 / 140.6 / 140.3 / 139.6 / 139.2 / 138.8 / 136.8 / 136.7 / 136.4 / 136.3 / 135.3 / 133.0 / 132.8 / 132.7 / 132.5 / 131.3 / 130.7 / 129.5 / 128.9 / 127.1 / 126.8 / 125.8 / 125.2 / 125.1 / 124.7 / 124.5 / 123.6 / 123.3 / 123.2 / 122.8 / 120.4 / 120.3 / 120.2 / 119.7 / 119.6 / 119.5 / 55.3 / 55.1 / 40.4 / 40.1 / 32.8 / 32.6 / 32.5 / 31.8 / 30.0 / 29.8 / 29.7 / 29.2 / 29.0 / 28.7 / 28.6 / 25.8 / 25.7 / 23.9 / 23.8 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 10.9 / 10.8.

(55) ***H_2N-spacer-TehBTeh-T-F-N_{10}***



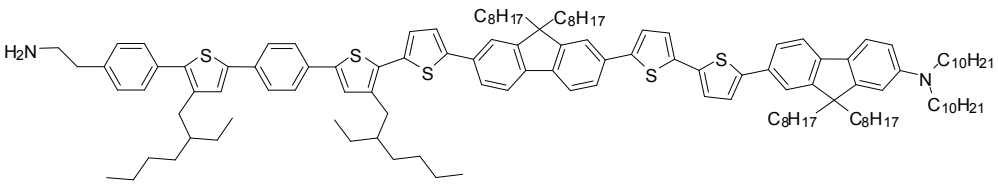
General procedure F (compound 50): Compound **(45)** (0.9 g, 0.6 mmol), hydrazine monohydrate (0.6 mL, 13 mmol)

Compound: Yellow oil. **M** = 1350.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 96% (0.8 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.96 (s, 1H), 7.73-7.65 (m, 1H), 7.63 (s, 3H), 7.53 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 7.49-7.38 (m, 2H), 7.37-7.22 (m, 6H), 7.19 (d, 2H, J = 6.2 Hz), 7.17-7.10 (m, 2H), 3.08-2.95 (m, 6H), 2.85-2.76 (m, 4H), 2.62 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.05-1.88 (m, 4H), 1.83-1.72 (m, 1H), 1.67-1.57 (m, 1H), 1.39-0.98 (m, 64H), 0.97-0.75 (m, 24H), 0.74-0.55 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 150.7 / 150.0 / 147.0 / 141.6 / 141.2 / 140.9 / 140.7 / 139.2 /

139.0 / 138.8 / 138.1 / 136.9 / 136.6 / 133.3 / 133.2 / 132.7 / 132.1 / 129.9 / 129.8 / 129.5 / 129.0 / 128.9 / 126.7 / 126.4 / 125.9 / 125.7 / 124.9 / 124.6 / 122.7 / 119.2 / 118.9 / 117.9 / 54.8 / 54.2 / 43.4 / 40.5 / 40.2 / 39.7 / 33.9 / 32.8 / 32.5 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 28.8 / 28.7 / 27.7 / 26.3 / 25.7 / 23.9 / 23.1 / 23.0 / 22.7 / 22.6 / 14.1 / 10.8.

(56) ***H_2N-spacer-TehBTeh-T-F-TT-F-N_{10} ou H_2N-D_1-δ^-***

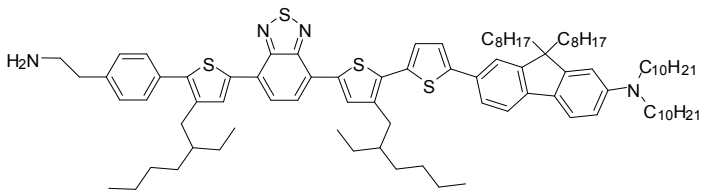


General procedure F (compound 50): Compound **(46)** (1.3 g, 0.6 mmol), hydrazine monohydrate (0.6 mL, 12.4 mmol)

Compound: Yellow oil. **M** = 1903.2 g.mol^{-1}. **Yield** = Quantitative (1.2 g).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 7.95 (s, 1H), 7.73-7.65 (m, 4H), 7.65-7.54 (m, 8H), 7.49 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 7.47-7.39 (m, 2H), 7.38-7.28 (m, 6H), 7.24-7.09 (m, 6H), 3.55-3.43 (m, 1H), 3.42-3.30 (m, 1H), 3.28-3.14 (m, 1H), 3.10-2.96 (m, 4H), 2.93-2.84 (m, 1H), 2.83-2.73 (m, 2H), 2.67-2.62 (m, 2H), 2.15-1.90 (m, 8H), 1.80-1.70 (m, 1H), 1.67-1.56 (m, 1H), 1.42-0.99 (m, 88H), 0.95-0.50 (m, 38H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.7 / 150.7 / 150.1 / 147.0 / 144.7 / 143.2 / 141.2 / 141.1 / 140.9 / 140.8 / 140.3 / 140.1 / 139.8 / 138.9 / 138.8 / 138.1 / 137.5 / 136.8 / 135.3 / 133.5 / 133.2 / 133.0 / 132.9 / 132.7 / 130.9 / 129.7 / 129.5 / 128.9 / 126.9 / 126.7 / 126.6 / 126.5 / 125.9 / 125.8 / 125.4 / 125.2 / 124.7 / 124.6 / 123.9 / 123.5 / 123.1 / 122.6 / 122.5 / 120.1 / 119.7 / 119.2 / 119.0 / 117.9 / 55.3 / 54.8 / 54.0 / 43.3 / 40.5 / 40.2 / 39.4 / 33.7 / 32.8 / 32.7 / 32.6 / 32.5 / 31.9 / 31.8 / 31.8 / 30.1 / 30.0 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 29.2 / 28.7 / 28.6 / 27.6 / 26.2 / 25.8 / 25.7 / 23.9 / 23.8 / 23.1 / 23.0 / 22.7 / 22.6 / 14.1 / 10.9 / 10.8.

(57) ***H_2N-spacer-TehBzTeh-T-F-N_{10}***

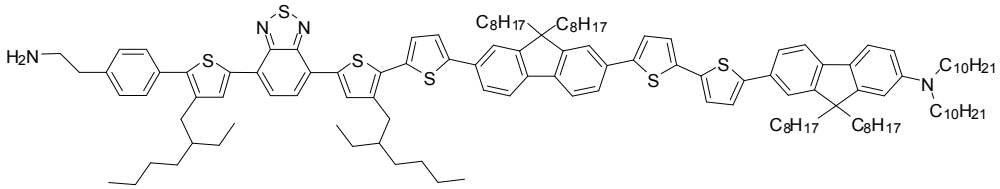


General procedure F (compound 50): Compound **(47)** (0.7 g, 0.5 mmol), hydrazine monohydrate (0.5 mL, 9.9 mmol)

Compound: Yellow oil. **M** = 1538.9 g.mol^{-1}. **Yield** = Quantitative (0.7 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.03-8.01 (d, 2H, J = 5Hz), 7.98 (s, 1H), 7.86 (s, 2H), 7.74-7.67 (m, 1H), 7.54 (d, 2H, J = 3.8 Hz), 7.46-7.38 (m, 2H), 7.38-7.7.25 (m, 6H), 7.23 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 7.15 (s, 1H), 3.13-2.98 (m, 6H), 2.91 (d, 2H, J = 7 Hz), 2.87-2.77 (m, 2H), 2.71 (d, 2H, J = 7 Hz), 2.04-1.90 (m, 4H), 1.88-1.75 (m, 1H), 1.74-1.61 (m, 1H), 1.58-0.98 (m, 64H), 0.97-0.76 (m, 24H), 0.74-0.53 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.8 / 152.7 / 150.7 / 150.2 / 147.1 / 142.1 / 140.9 / 140.1 / 139.3 / 139.2 / 138.8 / 136.9 / 136.5 / 136.4 / 134.2 / 132.6 / 131.3 / 130.6 / 129.9 / 129.6 / 128.9 / 126.7 / 126.5 / 125.7 / 125.6 / 125.3 / 125.2 / 125.1 / 124.7 / 122.7 / 119.2 / 119.0 / 118.0 / 54.9 / 54.2 / 43.5 / 40.6 / 40.5 / 40.2 / 39.9 / 34.0 / 32.9 / 32.5 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 29.8 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 28.8 / 28.7 / 27.7 / 26.4 / 25.8 / 23.9 / 23.1 / 23.0 / 22.7 / 22.6 / 14.1 / 14.0 / 10.8.

(58) ***H_2N-spacer-TehBzTeh-T-F-TT-F-N_{10} ou H_2N-δ^+-D_1-δ^-***



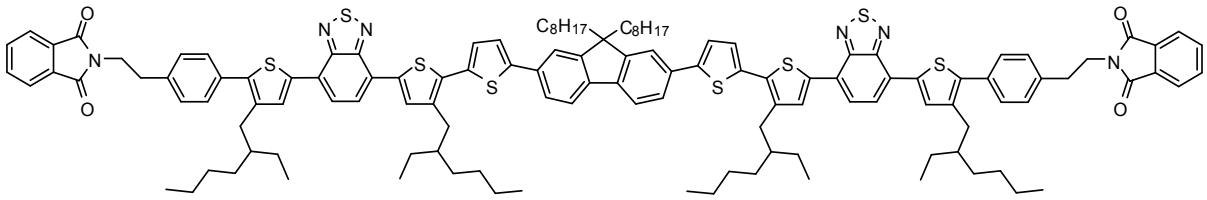
General procedure F (compound 50): Compound **(48)** (1.5 g, 0.7 mmol), hydrazine monohydrate (0.4 mL, 7.4 mmol)

Compound: Yellow oil. **M** = 1961.2 g.mol^{-1}. **Yield** = Quantitative (1.4 g).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 8.08 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.93 (s, 2H), 7.81-7.63 (m, 7H), 7.65 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 7.53-7.49 (m, 2H), 7.45 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 7.42-7.29 (m, 7H), 7.30-7.26 (m, 2H), 7.23 (s, 1H), 3.16-2.95 (m, 6H), 2.94 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.87-2.77 (m, 2H), 2.74 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.19-2.07 (m, 4H), 2.06-1.94 (m, 4H), 1.92-1.81 (m,

1H), 1.79-1.66 (m, 1H), 1.50-1.29 (m, 88H), 1.02-0.54 (m, 38H); **^{13}C NMR** (CD_2Cl_2-75 MHz): δ = 152.5 / 152.4 / 151.7 / 150.7 / 150.1 / 147.0 / 144.9 / 144.8 / 143.2 / 140.9 / 140.8 / 140.3 / 140.1 / 140.0 / 139.6 / 139.5 / 138.9 / 138.8 / 137.5 / 136.9 / 136.8 / 135.3 /133.2 / 133.1 / 133.0 / 132.9 / 131.2 / 130.6 / 129.6 / 129.4 / 129.0 / 128.9 / 127.1 / 126.7 / 126.5 / 125.2 / 125.0 / 124.7 / 124.6 / 123.8 / 123.6 / 123.2 / 122.6 / 122.5 / 120.1 / 119.7 / 119.2 / 119.0 / 117.9 / 55.3 / 54.8 / 54.0 / 40.5 / 32.6 / 32.5 / 31.9 / 31.8 / 31.8 / 30.1 / 30.0 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 29.2 / 28.7 / 28.6 / 27.6 / 26.2 / 25.8 / 25.7 / 23.9 / 23.8 / 23.1 / 23.0 / 22.7 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 10.9 / 10.8.

(59) ***PhtN-TehBzTeh-T-F-T-TehBzTeh-NPht***

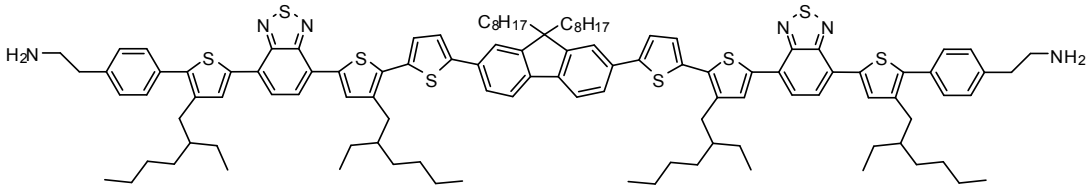


General procedure C (compound 6): PhtN-spacer-TehBzTeh-Br **(10)** (1.1 g, 1.3 mmol), Sn-T-F-T-Sn **(38)** (550 mg, 6.2 mmol), Pd_2dba_3 (17 mg, 18.7 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (22 mg, 74.8 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 2/3 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 2096.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 72% (0.9 g).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 7.99 (d, 4H, J = 1.8 Hz), 7.91-7.81 (m, 8H), 7.77-7.69 (m, 6H), 7.67-7.58 (m, 4H), 7.50-7.43 (m, 4H), 7.39 (d, 2H, J = 3.8 Hz), 7.38-7.31 (m, 4H), 7.28-7.22 (m, 2H), 4.12-3.91 (m, 4H), 3.19-3.02 (m, 4H), 2.88 (d, 4H, J = 7.1 Hz), 2.67 (d, 4H, J = 7.1 Hz), 2.18-1.98 (m, 4H), 1.92-1.77 (m, 2H), 1.72-1.61 (m, 2H), 1.51-1.02 (m, 52H), 1.01-0.58 (m, 34H); **^{13}C NMR** (CD_2Cl_2-75 MHz): δ = 167.9 / 152.5 / 151.8 / 140.3 / 140.0 / 139.7 / 138.9 / 137.7 / 136.7 / 135.2 / 133.8 / 132.9 / 132.8 / 132.0 / 131.2 / 130.7 / 129.4 / 128.9 / 127.1 / 125.7 / 125.1 / 125.0 / 124.6 / 123.3 / 122.9 / 120.1 / 119.8 / 40.4 / 40.2 / 40.1 / 39.0 / 34.1 / 32.7 / 32.5 / 32.4 / 31.7 / 29.9 / 29.1 / 28.8 / 28.5 / 25.8 / 25.7 / 23.8 / 23.1 / 22.9 / 22.5 / 13.9 / 13.8 / 13.7 / 10.6 / 10.4.

(60) ***H_2N-TehBzTeh-T-F-T-TehBzTeh-NH_2***

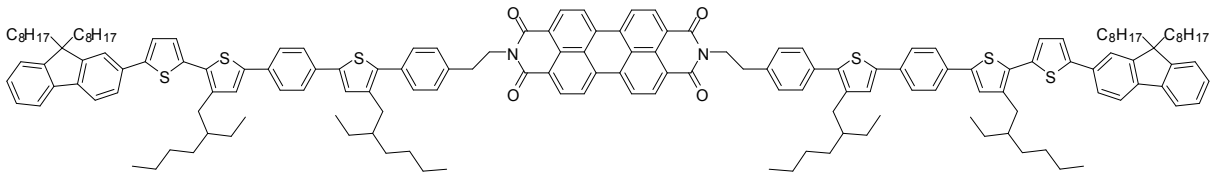


General procedure F (compound 50): Compound **(59)** (0.2 g, 93 µmol), hydrazine monohydrate (135 µL, 2.7 mmol)

Compound: Purple solid. **M** = 1836.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 76% (130 mg).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 8.01 (d, 4H, J = 9.4 Hz), 7.87 (s, 4H), 7.77-7.70 (m, 2H), 7.69-7.62 (m, 4H), 7.51-7.45 (m, 4H), 7.44-7.38 (m, 2H), 7.32-7.21 (m, 6H), 3.02-2.93 (m, 4H), 2.88 (d, 4H, J = 7.2 Hz), 2.83-2.74 (m, 4H), 2.70 (d, 4H, J = 7.2 Hz), 2.16-2.00 (m, 4H), 1.89-1.77 (m, 2H), 1.75-1.62 (m, 2H), 1.51-1.01 (m, 52H), 0.98-0.60 (m, 34H); **^{13}C NMR** (CD_2Cl_2-75 MHz): δ = 152.5 / 151.8 / 144.8 / 140.3 / 139.8 / 139.7 / 138.8 / 136.6 / 135.2 / 132.9 / 132.2 / 131.2 / 130.7 / 129.3 / 128.9 / 127.1 / 125.7 / 125.1 / 125.0 / 124.9 / 124.5 / 123.3 / 120.1 / 119.8 / 43.5 / 40.5 / 40.2 / 40.1 / 40.0 / 33.7 / 32.7 / 32.6 / 32.4 / 31.7 / 30.0 / 29.9 / 29.6 / 29.1 / 28.6 / 28.5 / 25.8 / 25.7 / 25.6 / 23.8 / 23.7 / 23.1 / 23.0 / 22.5 / 13.9 / 13.8 / 13.7 / 10.6 / 10.5. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1836.86 [M^+].

(61) ***Triade en $D_{n=0}$: D_0-A- D_0***



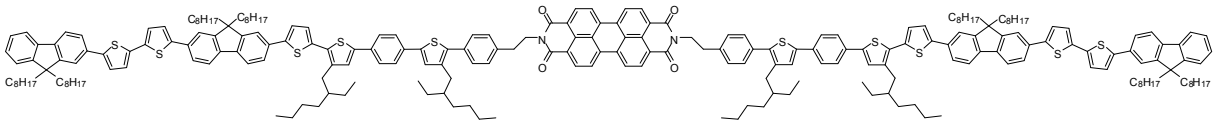
General procedure G: A mixture of an amine compound (H_2N-spacer-TehBTeh-D_0 **(49)** (1.5 g, 1.4 mmol)), perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (260 mg, 0.7 mmol), zinc acetate (99 mg, 0.5 mmol) and quinoline (0.07 M) is gradually heated to 200°C and stirred during 40h. The solution was then cooled down to room temperature and quenched with water. After beeing cold, the mixture was mixed with $CHCl_3$ and the organic phase was washed with water (×4), diluted HCl (×1) and concentrated $NaHCO_3$ (×1). The organic layer was dried over $MgSO_4$ and concentrated. The crude product was purified by column

chromatography on silica gel with petrolum ether/$CHCl_3$ 1/9 as eluent, providing the desired compound.

Compound: Purple solid. **M** = 2469.7 g.mol^{-1}. **Yield** = 71% (1.2 g).

^{1}H NMR ($C_2D_2Cl_4$-400 MHz): δ = 8.75 (d, 4H, J = 8 Hz), 8.66 (d, 4H, J = 8 Hz), 7.77-7.71 (m, 4H), 7.69-7.61 (m, 12H), 7.48 (q, 8H, J = 12.9 Hz, 8.2 Hz), 7.43-7.31 (m, 8H), 7.25-7.18 (m, 6H), 4.63-4.52 (m, 4H), 3.27-3.16 (m, 4H), 2.86 (d, 4H, J = 7.2 Hz), 2.68 (d, 4H, J = 7.2 Hz), 2.10-2.02 (m, 8H), 1.88-1.78 (m, 2H), 1.72-1.61 (m, 2H), 1.56-1.10 (m, 72H), 1.04-0.78 (m, 44H) ; **^{13}C NMR** ($C_2D_2Cl_4$-75 MHz): δ = 163.2 / 151.9 / 151.1 / 145.0 / 141.2 / 141.0 / 139.0 / 138.3 / 138.0 / 134.8 / 133.7 / 133.0 / 132.8 / 131.4 / 131.1 / 129.6 / 129.4 / 129.0 / 127.2 / 127.0 / 126.8 / 126.7 / 126.6 / 126.3 / 126.0 / 125.9 / 124.6 / 123.4 / 123.2 / 123.1 / 120.1 / 119.7 / 55.2 / 41.7 / 40.6 / 40.1 / 34.0 / 33.2 / 33.0 / 32.8 / 31.7 / 30.0 / 29.6 / 29.2 / 29.1 / 28.9 / 28.8 / 26.2 / 26.1 / 23.9 / 23.1 / 23.0 / 22.5 / 14.1 / 14.0 / 13.9 / 11.0 / 10.9. **MS (Maldi Tof)**: m/z 2467.53 [M^+].

(62) ***Triade en $D_{n=1}$: D_1-A-D_1***



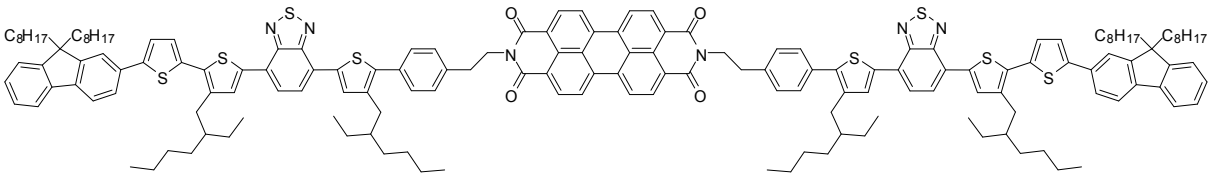
General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBTeh-D_1 **(50)** (1.7 g, 1 mmol), perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (184 mg, 0.5 mmol) and zinc acetate (70 mg, 0.4 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/4 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 3575.5 g.mol^{-1}. **Yield** = 65% (1.1 g).

^{1}H NMR ($C_2D_2Cl_4$-400 MHz): δ = 8.75 (d, 4H, J = 8 Hz), 8.68 (d, 4H, J = 8Hz), 7.81-7.70 (m, 8H), 7.69-7.59 (m, 21H), 7.52-7.7.44 (m, 7H), 7.42-7.31 (m, 12H), 7.27 (d, 4H, J = 3.7 Hz), 7.25-7.17 (m, 6H), 4.66-4.43 (m, 4H), 3.25-3.11 (m, 4H), 2.83 (d, 4H, J = 7.2 Hz), 2.66 (d, 4H, J = 7.2 Hz), 2.16-1.95 (m, 16H), 1.91-1.77 (m, 2H), 1.72-1.58 (m, 2H), 1.49-1.07 (m, 112H), 1.04-0.67 (m, 64H); **^{13}C NMR** ($C2D_2Cl_4$-75 MHz): δ = 151.4 / 151.2 / 150.5 / 144.2 / 143.6 / 143.5 / 140.6 / 140.4 / 139.9 / 139.8 / 139.7 / 139.5 / 137.7 / 135.9 / 135.8 / 134.9 / 134.2 / 133.1 / 132.4 / 132.1 / 130.9 / 129.0 / 128.4 / 126.2 / 125.4 / 125.3 / 124.1 / 124.0 / 123.2 / 122.8 / 122.7 / 122.5 / 119.6 / 119.4 / 54.7 / 54.6 / 39.7 / 39.5 / 33.4 / 32.3 / 32.2 / 31.1

/ 29.4 / 29.1 / 28.7 / 28.5 / 28.3 / 28.2 / 25.5 / 25.4 / 23.2 / 22.5 / 22.4 / 22.0 / 21.9 / 13.5. **MS (Maldi Tof)**: m/z 3573.22 [M^+].

(63) ***Triade en $D_{n=0}$: D_0-δ^+-A-δ^+-D_0***

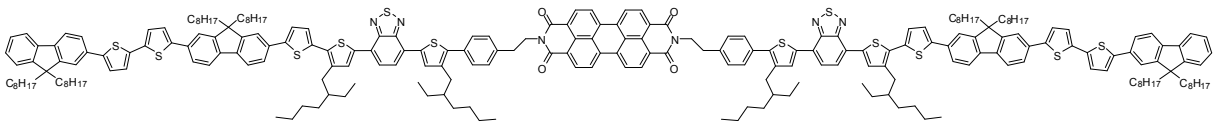


General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBzTeh-D_0 **(51)** (1.8 g, 1.6 mmol), perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (275 mg, 0.7 mmol) and zinc acetate (106 mg, 0.6 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/9 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 2583.3 $g.mol^{-1}$. **Yield** = 79% (1.4 g).

^{1}H NMR ($C_2D_2Cl_4$-400 MHz): δ = 8.76 (d, 4H, J = 8 Hz), 8.68 (d, 4H, J = 8 Hz), 8.04 (s, 4H), 7.89 (s, 4H), 7.78-7.72 (m, 4H), 7.69-7.75 (m, 4H), 7.54 (d, 4H, J = 8 Hz), 7.46 (d, 4H, J = 8 Hz), 7.44-7.31 (m, 8H), 7.29 (d, 2H, J = 3.7 Hz), 4.58 (t, 4H, J = 7.6 Hz), 3.23 (t, 4H, J = 8 Hz), 2.94 (d, 4H, J = 7 Hz), 2.75 (d, 4H, J = 7 Hz), 2.10-2.04 (m, 8H), 1.96-1.83 (m, 2H), 1.79-1.66 (m, 2H), 1.61-1.09 (m, 72H), 1.08-0.76 (m, 44H) ; **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.0 / 152.5 / 152.4 / 151.6 / 150.9 / 145.1 / 140.9 / 140.6 / 140.3 / 139.6 / 138.8 / 138.1 / 136.7 / 136.6 / 135.1 / 134.3 / 133.0 / 132.9 / 132.8 / 131.2 / 130.7 / 129.6 / 129.1 / 128.8 / 127.1 / 126.8 / 125.7 / 125.0 / 124.8 / 124.7 / 124.6 / 123.2 / 123.1 / 122.8 / 120.6 / 120.1 / 119.8 / 119.7 / 55.2 / 40.5 / 40.4 / 40.1 / 34.3 / 33.9 / 33.8 / 32.7 / 32.6 / 32.5 / 31.7 / 30.0 / 29.2 / 28.9 / 28.8 / 28.7 / 25.9 / 25.8 / 25.6 / 23.8 / 23.2 / 23.1 / 23.0 / 22.5 / 14.2 / 14.1 / 14.0 / 10.9 / 10.8. **MS (Maldi Tof)**: m/z 2584.19 [M^+].

(64) ***Triade en $D_{n=1}$: D_1-δ^+-A-δ^+-D_1***



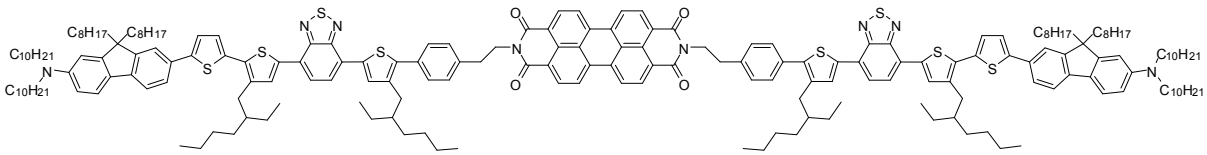
General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBzTeh-D_1 **(52)** (1.6 g, 0.9 mmol), perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (146 mg, 0.4 mmol) and zinc acetate (55 mg,

0.3 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with toluene/$CHCl_3$ 1/4 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 3691.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 65% (0.9 g).

^{1}H NMR ($C_2D_2Cl_4$-400 MHz): δ = 8.76 (d, 4H, J = 7.8 Hz), 8.68 (d, 4H, J = 8.2 Hz), 8.05 (s, 4H), 7.89 (s, 4H), 7.79-7.72 (m, 8H), 7.71-7.62 (m, 12H), 7.54 (d, 4H, J = 8 Hz), 7.48 (d, 4H, J = 8 Hz), 7.44-7.39 (m, 4H), 7.38-7.32 (m, 8H), 7.30 (d, 2H, J = 3.7 Hz), 7.27 (d, 4H, J = 3.7 Hz), 4.64-4.54 (m, 4H), 3.30-3.18 (m, 4H), 2.94 (d, 4H, J = 7.2 Hz), 2.76 (d, 4H, J = 7 Hz), 2.18-2.02 (m, 16H), 1.97-1.86 (m, 2H), 1.79-1.68 (m, 2H), 1.61-1.10 (m, 112H), 1.07-0.77 (m, 64H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.1 / 152.6 / 152.0 / 151.8 / 151.1 / 145.0 / 144.1 / 144.0 / 141.0 / 140.5 / 140.4 / 140.3 / 139.8 / 139.0 / 138.2 / 136.7 / 136.5 / 136.4 / 135.4 / 134.5 / 133.1 / 133.0 / 132.9 / 132.7 / 131.3 / 130.9 / 129.6 / 129.2 / 129.1 / 127.3 / 126.8 / 126.3 / 125.8 / 125.1 / 125.0 / 124.9 / 124.8 / 124.7 / 124.5 / 123.8 / 123.7 / 123.4 / 123.2 / 123.1 / 120.3 / 120.1 / 120.0 / 119.8 / 55.4 / 55.2 / 40.2 / 34.0 / 33.0 / 32.9 / 32.8 / 30.1 / 29.2 / 28.9 / 28.8 / 26.1 / 26.0 / 23.9 / 23.8 / 23.2 / 23.1 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 11.0 / 10.9. **MS (Maldi Tof)**: m/z 3689.03 [M^+].

(65) ***Triade en $D_{n=0}$: δ^--D_0-δ^+-A-δ^+-D_0-δ^-***



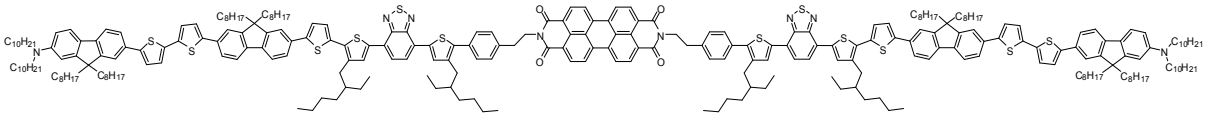
General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBzTeh-D_0-N_{10} **(55)** (1.7 g, 1.2 mmol), perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (212 mg, 0.6 mmol) and zinc acetate (81 mg, 0.4 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/4 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 3176.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 67% (1.2 g).

^{1}H NMR ($C_2D_2Cl_4$-400 MHz): δ = 8.77 (d, 4H, J = 8 Hz), 8.68 (d, 4H, J = 8 Hz), 8.05 (d, 4H, J = 6.8 Hz), 7.98 (s, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.75-7.72 (m, 4H), 7.58-7.52 (m, 6H), 7.51-7.44 (m, 4H), 7.41-7.36 (m, 3H), 7.35-7.30 (m, 3H), 7.28 (d, 2H, J = 3.9 Hz), 7.24 (s, 2H), 4.65-4.51 (m, 4H), 3.28-3.18 (m, 4H), 3.13-3.08 (m, 8H), 2.98-2.95 (m, 4H), 2.76 (d, 4H, J = 7 Hz), 2.05-2.00 (m, 8H), 1.96-1.82 (m, 2H), 1.80-1.67 (m, 2H), 1.67-1.09 (m, 128H), 1.08-0.73 (m, 64H) ; **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.2 / 152.7 / 150.9 / 147.4 / 142.3 / 140.8 / 140.3 / 139.3 / 139.0 / 138.2 / 137.0 / 136.9 / 136.4 / 136.3 / 134.8 / 132.9 / 131.5 / 131.3 / 130.8 /

129.9 / 129.6 / 129.1 / 126.8 / 126.5 / 125.8 / 125.6 / 125.1 / 124.8 / 123.4 / 123.2 / 119.3 / 119.0 / 74.6 / 74.2 / 73.9 / 73.7 / 54.9 / 54.4 / 41.7 / 40.6 / 40.3 / 34.0 / 33.1 / 32.8 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 29.7 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 29.2 / 29.2 / 28.9 / 28.8 / 27.7 / 26.6 / 26.1 / 24.0 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 22.5 / 14.1 / 14.0 / 10.9. **MS (Maldi Tof)**: m/z 3174.72 [M^+].

(66) ***Triade en $D_{n=1}$: δ^--D_1-δ^+-A-δ^+-D_1-δ^-***

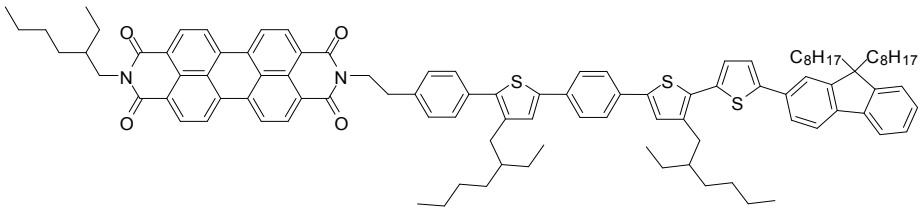


General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBzTeh-D_1-N_{10} **(56)** (248 mg, 126 µmol), perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (23 mg, 57.4 µmol) and zinc acetate (8.8 mg, 46.8 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/4 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 4278.4 g.mol^{-1}. **Yield** = 40% (0.1 g).

^{1}H NMR ($C_2D_2Cl_4$-400 MHz): δ = 8.43-8.27 (m, 4H), 8.15-8.00 (m, 4H), 8.00 (s, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.77-7.66 (m, 8H), 7.64-7.55 (m, 10H), 7.54-7.41 (m, 12H), 7.39-7.35 (m, 4H), 7.34-7.28 (m, 6H), 7.23-7.17 (m, 6H), 7.16 (s, 2H), 4.44-4.16 (m, 4H), 3.18-2.93 (m, 12H), 2.90-2.60 (m, 8H), 2.17-2.03 (m, 8H), 2.02-1.87 (m, 8H), 1.85-1.65 (m, 8H), 1.61-1.00 (m, 172H), 0.99-0.50 (m, 76H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 162.7 / 152.0 / 151.8 / 151.7 / 150.7 / 150.1 / 146.9 / 144.8 / 143.2 / 140.9 / 140.8 / 140.3 / 140.2 / 140.0 / 139.3 / 138.7 / 138.2 / 137.5 / 136.8 / 136.5 / 135.1 / 133.7 / 133.1 / 132.9 / 132.8 / 132.6 / 131.1 / 130.7 / 130.6 / 130.4 / 129.6 / 129.5 / 129.1 / 128.7 / 127.0 / 126.7 / 126.6 / 126.5 / 125.4 / 125.3 / 125.1 / 124.7 / 124.5 / 123.8 / 123.5 / 123.2 / 122.7 / 122.6 / 122.5 / 120.1 / 119.6 / 119.2 / 118.9 / 117.9 / 55.3 / 54.8 / 54.0 / 40.4 / 40.0 / 33.8 / 32.9 / 32.5 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 30.0 / 29.7 / 29.6 / 29.4 / 29.3 / 29.2 / 28.7 / 27.6 / 26.1 / 25.8 / 23.9 / 23.8 / 23.2 / 23.1 / 22.7 / 22.6 / 14.2 / 14.0 / 10.8. **MS (Maldi Tof)**: m/z 4282.63 [M^+]$^+$].

(67) ***Diade en $D_{n=0}$: D_0-A***

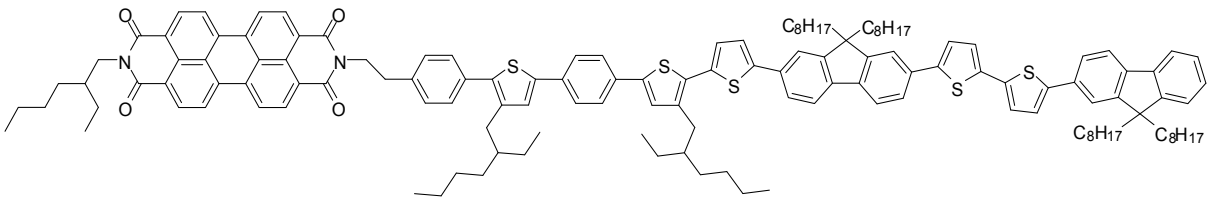


General procedure G (compound 11): H_2N-spacer-TehBTeh-D_0 **(49)** (233 mg, 22 µmol), perylene monoanhydride (89 mg, 18.3 µmol) and zinc acetate (27 mg, 14.7 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/4 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 1540.8 g.mol^{-1}. **Yield** = 81% (230 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.30-8.19 (m, 4H), 8.01-7.89 (d, 4H, J = 8 Hz), 7.75-7.24 (m, 2H), 7.63-7.55 (m, 2H), 7.54-7.42 (m, 8H), 7.39-7.29 (m, 4H), 7.18-7.08 (m, 2H), 7.07 (s, 1H), 4.45-4.25 (m, 2H), 4.17-3.94 (m, 2H), 3.24-3.02 (m, 2H), 2.78-2.67 (m, 2H), 2.67-2.48 (m, 2H), 2.09-1.90 (m, 5H), 1.78-1.67 (m, 1H), 1.65-1.54 (m, 1H), 1.51-0.75 (m, 68H), 0.74-0.53 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.1 / 162.6 / 151.6 / 150.9 / 144.8 / 140.9 / 140.8 / 140.6 / 139.7 / 138.8 / 138.2 / 137.9 / 135.2 / 133.6 / 133.3 / 132.9 / 132.8 / 132.6 / 130.9 / 130.5 / 129.5 / 129.1 / 128.6 / 127.1 / 126.8 / 126.5 / 125.9 / 125.6 / 125.4 / 125.3 / 124.5 / 123.1 / 122.9 / 122.7 / 122.4 / 120.1 / 119.7 / 55.1 / 40.5 / 40.4 / 40.1 / 38.0 / 33.8 / 32.9 / 32.6 / 32.5 / 31.8 / 30.8 / 30.1 / 29.7 / 29.2 / 28.7 / 25.8 / 25.7 / 24.1 / 23.8 / 23.2 / 23.1 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 10.8 / 10.6. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1540.69 [M^+].

(68) ***Diade en $D_{n=1}$: D_1-A***

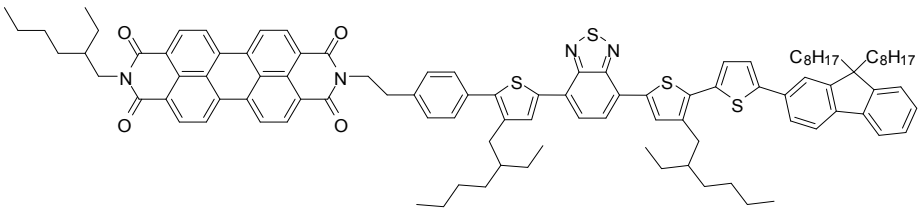


General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBTeh-D_1 **(50)** (420 mg, 26 µmol), perylene monoanhydride (116 mg, 23.7 µmol) and zinc acetate (36 mg, 18.9 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/4 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 2093.1 g.mol^{-1}. **Yield** = 80% (396 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.45-8.34 (m, 4H), 8.23 (d, 4H, J = 8.3 Hz), 7.76-7.67 (m, 4H), 7.66-7.52 (m, 10H), 7.45 (s, 4H), 7.40-7.29 (m, 6H), 7.27-7.20 (m, 3H), 7.17 (s, 2H), 4.45-4.31 (m, 2H), 4.16-3.96 (m, 2H), 3.17-3.05 (m, 2H), 2.83-2.72 (m, 2H), 2.63 (d, 2H, J = 7.3 Hz), 2.16-1.97 (m, 8H), 1.96-1.85 (m, 1H), 1.82-1.69 (m, 1H), 1.68-1.57 (m, 1H), 1.48-1.00 (m, 64H), 0.99-0.74 (m, 30H), 0.73-0.50 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.4 / 162.9 / 151.7 / 151.5 / 150.8 / 144.5 / 143.8 / 143.7 / 140.9 / 140.8 / 140.5 / 140.3 / 140.2 / 139.7 / 138.8 / 138.1 / 137.9 / 136.5 / 136.3 / 135.3 / 134.1 / 133.9 / 133.4 / 132.9 / 132.8 / 132.7 / 130.9 / 130.8 / 129.5 / 129.1 / 129.0 / 127.1 / 126.8 / 126.5 / 125.9 / 125.8 / 125.6 / 124.6 / 124.5 / 124.4 / 124.3 / 123.6 / 123.5 / 123.2 / 123.1 / 122.9 / 122.8 / 122.7 / 120.2 / 120.0 / 119.7 / 55.2 / 55.1 / 44.3 / 41.8 / 40.3 / 40.1 / 37.9 / 33.8 / 33.7 / 32.8 / 32.6 / 32.5 / 31.7 / 30.7 / 30.0 / 29.6 / 29.1 / 28.7 / 28.6 / 25.8 / 25.7 / 24.0 / 23.7 / 23.1 / 23.0 / 22.6 / 14.1 / 14.0 / 10.9 / 10.8 / 10.6. **MS (Maldi Tof)**: m/z 2095.09 [M^+].

(69) ***Diade en $D_{n=0}$: D_0-δ^+-A***



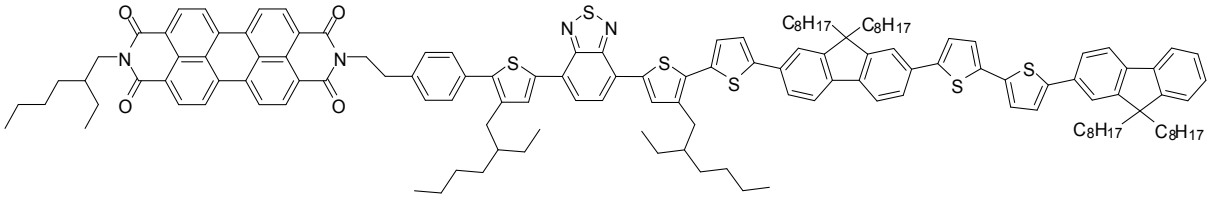
General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBzTeh-D_0 **(51)** (420 mg, 26 μmol), perylene monoanhydride (116 mg, 23.7 μmol) and zinc acetate (36 mg, 18.9 μmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/4 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 1598.7 g.mol^{-1}. **Yield** = 80% (396 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-400 MHz): δ = 8.60-8.58 (dd, 4H, J = 7.9 Hz, 2.8 Hz), 8.43-8.39 (d, 4H, J = 8 Hz), 7.92 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.75-7.68 (m, 2H), 7.67-7.56 (m, 4H), 7.55-7.40 (dd, 4H, J = 15.2 Hz, 8.3 Hz), 7.39-7.29 (m, 4H), 7.24 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 4.47-4.32 (m, 2H), 4.20-3.96 (m, 2H), 3.17-3.02 (m, 2H), 2.82 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.68 (d, 2H, J = 7.2 Hz), 2.09-1.90 (m, 5H), 1.86-1.75 (m, 1H), 1.72-1.62 (m, 1H), 1.48-1.01 (m, 44H), 0.99-0.75 (m, 24H), 0.75-0.53 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.0 / 162.6 / 152.0 / 151.2 / 150.5 / 144.6 / 140.4 / 139.9 / 139.2 / 138.4 / 137.6 / 136.1 / 134.7 / 134.1 / 133.9 / 132.3 / 130.8 / 129.0 / 128.8 / 128.7 / 128.5 / 126.6 / 126.3 / 126.2 / 125.9 / 125.8 / 124.7 / 124.6 / 124.5 / 124.4 / 122.8 / 122.7 / 122.6 / 122.5 / 119.8 / 119.5 / 119.4 / 118.1 / 54.6 / 43.9 / 41.1 / 39.9 / 39.5 / 37.4 / 33.4 / 32.5 / 32.3 / 32.2 / 31.1 / 30.4 / 29.4 / 28.5 / 28.3 / 28.3 / 28.2 / 25.6 / 25.4 / 23.7 /

23.3 / 22.6 / 22.5 / 22.4 / 21.9 / 13.6 / 13.5 / 13.4 / 10.4 / 10.3 / 10.2. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1598.31 [M^+].

(70) ***Diade en $D_{n=1}$: D_1-δ^+-A***

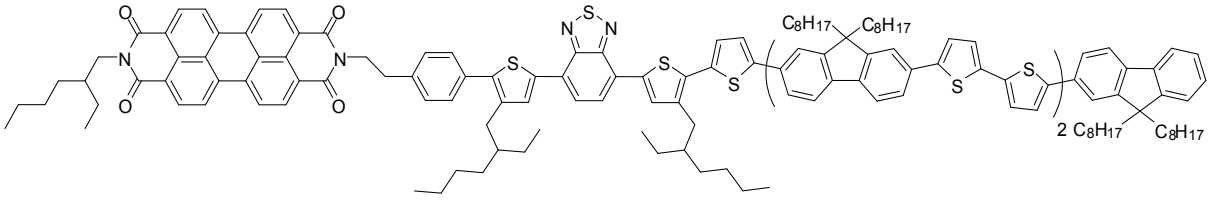


General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBzTeh-D_1 **(52)** (420 mg, 26 µmol), perylene monoanhydride (116 mg, 23.7 µmol) and zinc acetate (36 mg, 18.9 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/4 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 2151.0 g.mol^{-1}. **Yield** = 80% (396 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.70-8.61 (m, 4H), 8.69-8.47 (d, 4H, J = 8 Hz), 7.96 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.77 (s, 2H), 7.73-7.67 (m, 4H), 7.66-7.54 (m, 6H), 7.49-7.44 (q, 4H, J = 14.4 Hz, 8.3 Hz), 7.41-7.29 (m, 6H), 7.27-7.20 (m, 3H), 4.53-4.40 (m, 2H), 4.21-4.00 (m, 2H), 3.17-3.06 (m, 2H), 2.85 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.69 (d, 2H, J = 7.1 Hz), 2.15-1.92 (m, 8H), 1.89-1.74 (m, 1H), 1.73-1.62 (m, 1H), 1.58-1.00 (m, 65H), 0.99-0.51 (m, 38H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.6 / 163.3 / 152.4 / 151.8 / 151.6 / 150.9 / 144.9 / 143.9 / 143.8 / 140.9 / 140.5 / 140.3 / 139.6 / 138.8 / 138.1 / 136.7 / 136.6 / 136.4 / 135.3 / 134.5 / 134.3 / 133.0 / 132.8 / 131.3 / 130.7 / 129.8 / 129.2 / 129.1 / 127.1 / 126.8 / 126.3 / 125.0 / 124.9 / 124.7 / 124.6 / 124.5 / 124.4 / 123.6 / 123.5 / 123.3 / 123.1 / 123.0 / 122.9 / 120.1 / 120.0 / 119.8 / 119.7 / 55.3 / 55.1 / 44.3 / 41.8 / 40.5 / 40.3 / 40.2 / 40.1 / 38.0 / 33.9 / 33.8 / 32.9 / 32.7 / 32.6 / 31.9 / 31.7 / 30.6 / 30.0 / 29.7 / 29.4 / 29.2 / 28.9 / 28.7 / 25.9 / 25.8 / 24.1 / 23.7 / 23.1 / 23.0 / 22.5 / 14.1 / 14.0 / 10.9 / 10.8 / 10.6. **MS (Maldi Tof)**: m/z 2151.08 [M^+].

(71) ***Diade en $D_{n=2}$: D_2-δ^+-A***

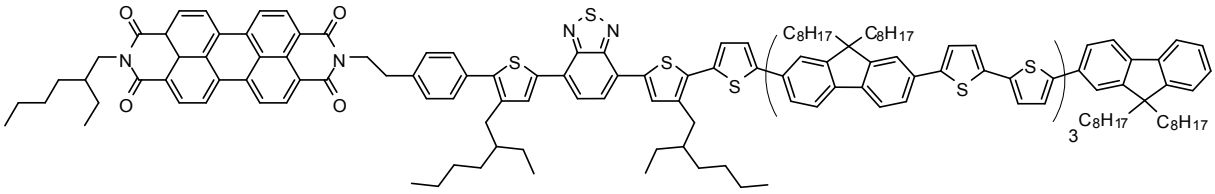


General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBzTeh-D_2 **(53)** (130 mg, 58.6 µmol), perylene monoanhydride (26 mg, 53.2 µmol) and zinc acetate (8 mg, 42.6 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/4 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 2703.4 g.mol^{-1}. **Yield** = 92% (130 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.55-8.45 (m, 4H), 8.32 (d, 4H, J = 8.2 Hz), 7.90 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.74-7.66 (m, 6H), 7.65-7.54 (m, 10H), 7.53-7.42 (m, 5H), 7.39 (d, 2H, J = 3.9 Hz), 7.37-7.29 (m, 7H), 7.25-7.18 (m, 5H), 4.47-4.26 (m, 2H), 4.19-3.96 (m, 2H), 3.19-3.03 (m, 2H), 2.88-2.76 (m, 2H), 2.75-2.61 (m, 2H), 2.18-1.89 (m, 13H), 1.86-1.77 (m, 1H), 1.75-1.66 (m, 1H), 1.52-1.01 (m, 84H), 1.00-0.58 (m, 48H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.4 / 162.9 / 152.2 / 152.1 / 151.7 / 151.5 / 150.8 / 144.8 / 143.8 / 143.7 / 143.6 / 140.8 / 140.5 / 140.2 / 139.4 / 138.7 / 138.1 / 136.5 / 136.4 / 136.3 / 135.2 / 134.1 / 134.0 / 133.9 / 132.8 / 132.7 / 132.6 / 130.9 / 130.6 / 129.5 / 129.1 / 129.0 / 127.1 / 127.0 / 126.8 / 125.9 / 125.8 / 125.4 / 124.7 / 124.6 / 124.4 / 123.6 / 123.5 / 123.3 / 123.1 / 122.9 / 122.8 / 122.7 / 122.6 / 120.2 / 120.0 / 119.7 / 55.3 / 55.1 / 40.3 / 37.9 / 33.8 / 32.8 / 32.6 / 32.5 / 31.7 / 30.7 / 29.9 / 29.6 / 28.7 / 25.8 / 25.7 / 24.1 / 23.7 / 23.2 / 23.1 / 22.6 / 14.2 / 14.0 / 10.8 / 10.6. **MS (Maldi Tof)**: m/z 2703.08 [M^+].

(72) ***Diade en $D_{n=3}$: $D_3\delta^+$-A***

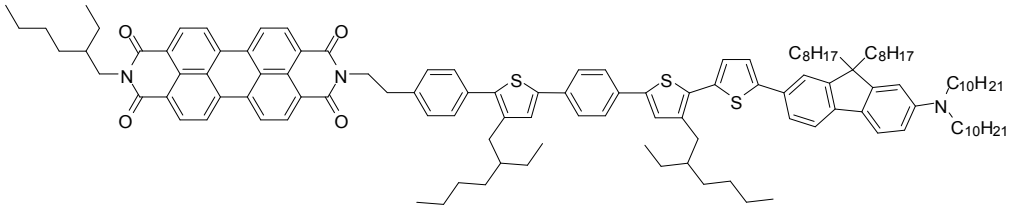


General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBzTeh-D_3 **(54)** (270 mg, 97.4 µmol), perylene monoanhydride (39 mg, 81.2 µmol) and zinc acetate (15 mg, 79.7 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/8 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 3255.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 70% (180 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.56-8.40 (m, 4H), 8.36-8.18 (m, 4H), 7.89 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.73-7.41 (m, 29H), 7.40-7.28 (m, 9H), 7.25-7.10 (m, 7H), 4.43-4.26 (m, 2H), 4.16-3.97 (m, 2H), 3.11-3.01 (m, 2H), 2.87-2.75 (m, 2H), 2.73-2.62 (m, 2H), 2.22-1.89 (m, 16H), 1.85-1.77 (m, 2H), 1.76-1.68 (m, 1H), 1.50-1.01 (m, 104H), 0.98-0.25 (m, 58H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.4 / 162.8 / 152.1 / 151.7 / 151.5 / 144.8 / 143.8 / 143.6 / 140.8 / 140.5 / 140.2 / 139.4 / 138.7 / 138.1 / 136.4 / 136.3 / 135.2 / 134.1 / 133.8 / 132.8 / 132.7 / 131.1 / 130.9 / 130.8 / 130.7 / 129.5 / 129.1 / 128.9 / 127.2 / 127.1 / 127.0 / 126.8 / 125.8 / 125.7 / 124.6 / 124.4 / 123.6 / 123.3 / 123.2 / 123.0 / 122.8 / 122.7 / 122.6 / 120.2 / 120.1 / 119.6 / 55.3 / 55.1 / 40.3 / 40.0 / 37.9 / 33.0 / 32.8 / 32.6 / 32.5 / 31.7 / 30.7 / 29.9 / 29.6 / 29.5 / 29.2 / 28.7 / 25.8 / 25.7 / 24.0 / 23.7 / 23.2 / 23.1 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 10.8 / 10.6. **MS (Maldi Tof)**: m/z 3256.65 [M^+].

(73) ***Diade en $D_{n=0}$: δ^--D_0-A***



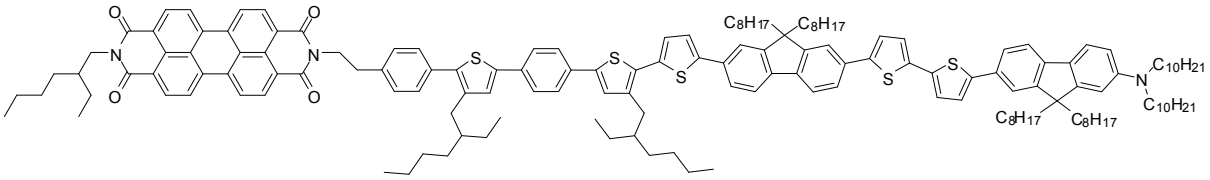
General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBTeh-D_0-N_{10} **(55)** (251 mg, 185 µmol), perylene monoanhydride (82 mg, 168 µmol) and zinc acetate (25 mg, 135 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/9 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 1836.1 g.mol^{-1}. **Yield** = 92% (283 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-400 MHz): δ = 8.31-8.19 (m, 4H), 8.02-7.89 (m, 4H), 7.64-7.60 (m, 2H), 7.59-7.41 (m, 9H), 7.39-7.27 (m, 3H), 7.21-7.07 (m, 4H), 4.48-4.34 (m, 2H), 4.19-3.93 (m, 2H), 3.23-3.10 (m, 2H), 3.09-2.94 (m, 4H), 2.89 (d, 2H, J = 6.3 Hz), 2.63 (d, 2H, J = 6.3 Hz), 2.04-1.89 (m, 5H), 1.81-1.70 (m, 1H), 1.69-1.59 (m, 1H), 1.57-1.00 (m, 72H), 0.98-0.76 (m, 30H), 0.74-0.63 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.0 / 162.5 / 150.7 / 150.0 / 146.9 / 141.5 / 141.0 / 140.8 / 140.4 / 139.1 / 138.8 / 138.1 / 137.9 / 136.9 / 136.5 / 133.5 / 133.3 / 133.2 / 132.9 / 132.0 / 130.6 / 129.8 / 129.5 / 129.1 / 128.6 / 126.7 / 126.4 / 126.3 / 125.8 / 125.5 / 125.3 / 125.2 / 124.8 / 124.6 / 122.9 / 122.7 / 122.4 / 119.2 / 118.9 / 117.9 / 54.8 / 54.1 / 44.2 / 40.5 / 40.1 / 37.9 / 33.9 / 32.8 / 32.5 / 32.4 / 31.9 / 31.8 / 30.7 / 30.1 / 29.7 /

29.6 / 29.3 / 28.6 / 27.6 / 26.2 / 25.7 / 24.0 / 23.9 / 23.1 / 23.0 / 22.7 / 22.6 / 14.2 / 14.1 / 10.8 / 10.7 / 10.6. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1837.02 [M^+].

(74) ***Diade en $D_{n=1}$: δ^--D_1-A***

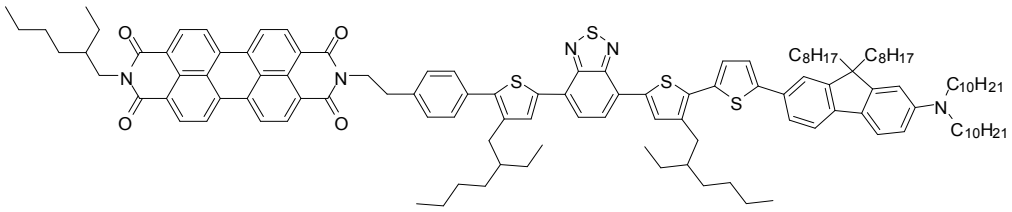


General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBTeh-D_1-N_{10} **(56)** (230 mg, 120 µmol), perylene monoanhydride (49 mg, 0.1 mmol) and zinc acetate (15 mg, 80.5 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/4 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 2446.4 g.mol^{-1}. **Yield** = 81% (198 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.42-8.30 (m, 4H), 8.12 (d, 4H, J = 8.3 Hz), 7.97 (s, 1H), 7.71 (d, 3H, J = 8.1 Hz), 7.66-7.57 (m, 4H), 7.55-7.41 (m, 9H), 7.38-7.27 (m, 5H), 7.23-7.20 (q, 2H, J = 7.3 Hz, 3.8 Hz), 7.18-7.12 (m, 3H), 7.10 (s, 1H), 4.50-4.33 (m, 2H), 4.18-3.97 (m, 2H), 3.22-3.10 (m, 2H), 3.09-2.95 (m,4H), 2.75 (d, 2H, J = 6.5 Hz), 2.63 (d, 2H, J = 6.5 Hz), 2.14-2.03 (m, 4H), 2.02-1.87 (m, 5H), 1.82-1.69 (m, 1H), 1.68-1.59 (m, 1H), 1.57-1.03 (m, 96H), 0.97-0.47 (m, 44H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.2 / 162.7 / 151.7 / 150.7 / 150.1 / 147.0 / 144.6 / 143.2 / 141.0 / 140.9 / 140.8 / 140.3 / 140.1 / 139.7 / 138.8 / 138.2 / 137.9 / 137.6 / 137.5 / 136.8 / 135.3 / 133.8 / 133.5 / 133.4 / 133.1 / 132.9 / 132.6 / 130.8 / 130.7 / 129.6 / 129.5 / 129.1 / 128.7 / 126.7 / 126.6 / 125.9 / 125.6 / 125.1 / 124.6 / 124.5 / 123.9 / 123.6 / 123.1 / 123.0 / 122.8 / 122.5 / 120.1 / 119.8 / 119.2 / 119.0 / 117.9 / 55.2 / 54.8 / 54.0 / 44.2 / 40.4 / 40.1 / 37.9 / 33.7 / 32.8 / 32.6 / 32.5 / 31.9 / 31.8 / 30.7 / 30.1 / 30.0 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 29.2 / 28.7 / 27.6 / 26.2 / 25.8 / 25.7 / 24.0 / 23.9 / 23.8 / 23.1 / 23.0 / 22.7 / 22.6 / 14.1 / 14.0 / 10.8 / 10.6. **MS (Maldi Tof)**: m/z 2389.25 [M^+].

(75) ***Diade en $D_{n=0}$: δ^--D_0-δ^+-A***

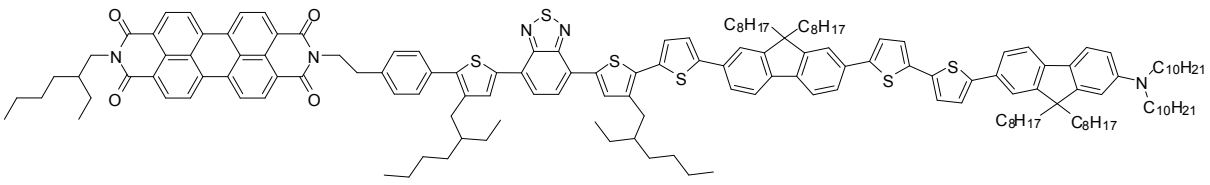


General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBzTeh-D_0-N_{10} **(57)** (250 mg, 162 µmol), perylene monoanhydride (72 mg, 147 µmol) and zinc acetate (22 mg, 118 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/9 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 1894.1 $g.mol^{-1}$. **Yield** = 78% (218 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-400 MHz): δ = 8.52-8.39 (m, 4H), 8.27 (d, 4H, J = 8.2 Hz), 8.00 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.77-7.67 (m, 1H), 7.64-7.40 (m, 7H), 7.39-7.27 (m, 3H), 7.20 (d, 1H, J = 3.8 Hz), 7.16 (s, 1H), 4.48-4.30 (m, 2H), 4.18-3.99 (m, 2H), 3.21-2.97 (m, 6H), 2.85 (d, 2H, J = 6.7 Hz), 2.70 (d, 2H, J = 6.7 Hz), 2.04-1.90 (m, 5H), 1.89-1.77 (m, 1H), 1.75-1.63 (m, 1H), 1.58-1.04 (m, 76 H), 1.01-0.50 (m, 34H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.3 / 162.8 / 152.3 / 152.2 / 150.7 / 150.0 / 146.9 / 141.9 / 140.8 / 140.1 / 146.9 / 141.9 / 140.8 / 140.1 / 138.9 / 138.7 / 138.1 / 136.9 / 136.6 / 136.3 / 135.9 / 134.0 / 133.8 / 132.7 / 131.3 / 130.8 / 130.5 / 129.8 / 129.5 / 129.1 / 128.9 / 126.7 / 126.4 / 125.8 / 125.7 / 125.2 / 125.0 / 124.7 / 123.0 / 122.8 / 122.7 / 122.6 / 119.2 / 118.9 / 117.9 / 54.8 / 54.2 / 44.2 / 40.4 / 40.1 / 37.9 / 34.0 / 33.9 / 32.8 / 32.5 / 32.4 / 31.9 / 31.8 / 30.7 / 30.1 / 29.9 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 28.7 / 28.6 / 27.7 / 26.3 / 25.7 / 24.0 / 23.9 / 23.1 / 23.0 / 22.7 / 22.6 / 14.1 / 14.0 / 10.8 / 10.7 / 10.6. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1894.92 [M^+].

(76) ***Diade en $D_{n=1}$: δ^--D_1-δ^+-A***

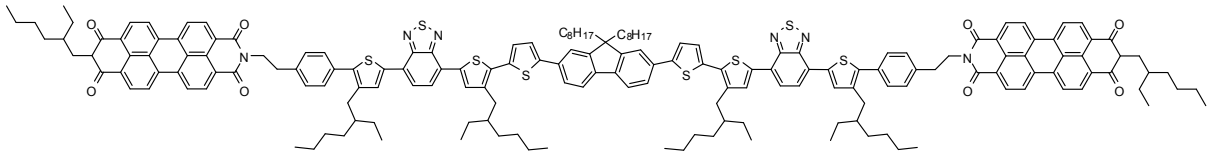


General procedure G (compound 61): H_2N-spacer-TehBzTeh-D_1-N_{10} **(58)** (250 mg, 162 µmol), perylene monoanhydride (72 mg, 147 µmol) and zinc acetate (22 mg, 118 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/$CHCl_3$ 1/9 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 1894.1 g.mol^{-1}. **Yield** = 78% (218 mg).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.48 (d, 4H, J = 7.9 Hz), 8.29 (d, 4H, J = 8.3 Hz), 7.97 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.70-7.69 (m, 3H), 7.68-7.58 (m, 4H), 7.57-7.42 (m, 7H), 7.40 (d, 1H, J = 3.6 Hz), 7.37-7.30 (m, 4H), 7.24-7.20 (q, 3H, J = 6.9 Hz, 3.6 Hz), 7.16 (s, 1H), 4.47-4.27 (m, 2H), 4.19-3.97 (m, 2H), 3.18-2.97 (m, 6H), 2.81 (d, 2H, J = 6.4 Hz), 2.68 (d, 2H, J = 6.4 Hz), 2.16-2.03 (m, 4H), 2.01-1.89 (m, 4H), 1.86-1.76 (m, 1H), 1.75-1.65 (m, 1H), 1.58-1.01 (m, 97H), 1.00-0.56 (m, 44H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 163.4 / 162.9 / 152.2 / 151.8 / 139.5 / 128.8 / 138.2 / 137.6 / 137.5 / 136.8 / 136.3 / 135.2 / 134.1 / 133.3 / 133.2 / 133.0 / 132.7 / 131.2 / 131.1 / 131.0 / 130.9 / 130.7 / 129.7 / 129.5 / 129.1 / 129.0 / 127.1 / 126.9 / 126.8 / 126.5 / 125.9 / 125.8 / 125.4 / 125.2 / 124.8 / 124.7 / 124.6 / 123.9 / 123.8 / 123.5 / 123.4 / 123.3 / 123.2 / 123.1 / 123.0 / 123.0 / 122.9 / 122.8 / 122.7 / 122.6 / 120.1 / 119.7 / 119.0 / 55.3 / 54.9 / 54.0 / 44.3 / 41.8 / 40.5 / 40.0 / 37.9 / 33.8 / 32.7 / 32.6 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 30.0 / 29.7 / 29.6 / 29.4 / 29.3 / 29.2 / 28.8 / 28.7 / 27.6 / 26.2 / 25.9 / 25.8 / 23.9 / 23.8 / 23.2 / 23.1 / 22.7 / 22.6 / 14.2 / 14.0 / 10.8 / 10.6. **MS (Maldi Tof)**: m/z 2447.37 [M^+].

(77) ***Triade A-D-A: A-δ$^+$-D$_0$-δ$^+$-A***

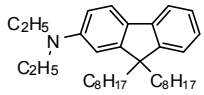


General procedure G (compound 61): H_2N-TehBzTeh-T-F-T-TehBzTeh-NH_2 **(60)** (130 mg, 70.6 μmol), perylene monoanhydride (76 mg, 155 μmol) and zinc acetate (10 mg, 56.5 μmol). Purification by column chromatography on silica gel with $CHCl_3$/MeOH 1/0.02 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 2805.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 26% (52 mg).

^{1}H NMR (CD_2Cl_2-300 MHz): δ = 8.73-8.56 (m, 8H), 8.55-8.42 (m, 6H), 8.04-7.84 (m, 4H), 7.81-7.58 (m, 10H), 7.56-7.43 (m, 8H), 7.42-7.37 (m, 2H), 7.28-7.20 (m, 4H), 4.56-4.37 (m, 4H), 4.23-4.05 (m, 4H), 3.20-3.07 (m, 4H), 2.91-2.81 (m, 4H), 2.74-2.64 (m, 4H), 2.13-2.01 (m, 4H), 2.00-1.92 (m, 2H), 1.88-1.79 (m, 2H), 1.74-1.61 (m, 2H), 1.49-1.04 (m, 68H), 1.02-0.62 (m, 46H); **^{13}C NMR** (CD_2Cl_2-75 MHz): δ = no ^{13}C NMR possible due to the poor solubility of the compound.

(78) ***N,N-diethyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine (N_2-F)***

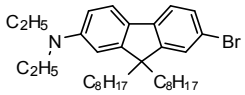


To a solution of 2-bromo-9,9'-dioctylfluorene **(15)** (3 g, 6.4 mmol), diethylamine (2 mL, 19.1 mmol) and sodium-tert-butoxide (1.5 g, 15.9 mmol) in dry toluene (60 mL) were added $Pd(OAc)_2$ (0.7 g, 3.2 mmol) and tri-tert-butylphosphine (0.3 mL, 1.3 mmol) under argon atmosphere. The solution was heated to 100°C under inert condition overnight. After being cooled to RT, the mixture was mixed with AcOEt and the organic layer was washed with H_20 (×2), brine (×2), dried over $MgSO_4$ and finally concentrated. The crude was purified by column chromatography on silica gel with CH_2Cl_2/petroleum ether 1/1 as eluant providing product **(78)**

Compound: Yellow solid. **M** = 461.4 g.mol^{-1}. **Yield** = 76% (2.3 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.59-7.48 (m, 2H), 7.32-7.21 (m, 2H), 7.19-7.10 (m, 1H), 6.74 -6.59 (m, 2H), 3.43 (q, 4H, J = 14 Hz, 7 Hz), 2.01-1.81 (m, 4H), 1.31-1.00 (m, 26H), 0.84 (t, 6H, J = 6.8 Hz), 0.78-0.59 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.3 / 149.7 / 147.7 / 141.9 / 129.7 / 126.5 / 124.6 / 122.5 / 120.3 / 117.9 / 111.1 / 106.8 / 54.8 / 44.8 / 40.6 / 31.8 / 30.1 / 29.3 / 29.2 / 23.7 / 22.6 / 14.1 / 12.6.

(79) ***7-bromo-N,N-diethyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine (N_2-F-Br)***

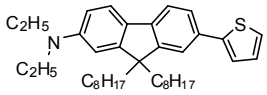


General procedure D (compound 10): N,N-diethyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine **(78)** (2.2 g, 4.7 mmol) and NBS (827 mg, 4.6 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 7/3 as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 539.3 g.mol^{-1}. **Yield** = 84% (2.2 g)**.**

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.96 (s, 1H), 7.73-7.65 (m, 1H), 7.39-7.27 (m, 3H), 7.06 (s, 1H), 3.16 (dd, 4H, J = 14 Hz, 7 Hz), 2.01-1.82 (m, 4H), 1.33-0.97 (m, 26H), 0.82 (t, 6H, J = 6.8 Hz), 0.73-0.52 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 150.7 / 150.3 / 147.4 / 139.9 / 138.2 / 126.8 / 124.6 / 122.7 / 121.4 / 119.3 / 118.8 / 54.9 / 47.5 / 40.3 / 31.7 / 29.9 / 29.1 / 23.7 / 22.5 / 14.0 / 12.0.

(80) ***N,N-diethyl-9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-amine (N_2-F-T)***

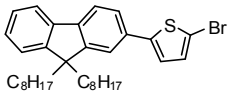


General procedure C (compound 6): 7-bromo-N,N-diethyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine **(79)** (2.1 g, 3.8 mmol), 2-(trimethylstannile)-thiophene **(21)** (1.1 g, 4.2 mmol), Pd_2dba_3 (105 mg, 114 µmol) and P(o-tolyl) (139 mg, 459 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 8/3 as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 543.4 g.mol^{-1}. **Yield** = 65% (1.3 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.93 (s, 1H), 7.70-7.64 (m, 1H), 7.58-7.51 (m, 1H), 7.36-7.21 (m, 4H), 7.11 (s, 1H), 7.06 (dd, 1H, J = 5 Hz, 3.7 Hz), 3.06 (q, 4H, J = 14 Hz, 7 Hz), 2.01-1.85 (m, 4H), 1.31-0.93 (m, 26H), 0.82 (t, 6H, J = 6.8 Hz), 0.74-0.57 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 150.7 / 150.0 / 146.6 / 141.8 / 140.9 / 137.0 / 130.5 / 126.7 / 126.4 / 126.1 / 125.7 / 124.4 / 122.7 / 119.4 / 119.2 / 118.0 / 54.9 / 47.3 / 40.4 / 31.7 / 30.0 / 29.1 / 23.8 / 22.6 / 14.0 / 11.3.

(81) ***2-bromo-5-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophene (F-T-Br)***

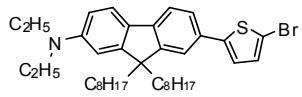


General procedure D (compound 10): 2-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophene **(21)** (2 g, 4.2 mmol), and NBS (738 mg, 4.1 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent.

Compound: Green solid. **M** = 550.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 94% (2.2 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.72-7.66 (m, 2H), 7.53-7.44 (m, 2H), 7.38-7.29 (m, 3H), 7.18 (d, 1H, *J* = 3.8 Hz), 7.12 (d, 1H, *J* = 3.8 Hz), 2.02-1.91 (m, 4H), 1.32-0.96 (m, 20H), 0.81 (t, 6H, *J* = 7.1 Hz), 0.73-0.59 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.1 / 151.3 / 147.1 / 141.6 / 140.8 / 132.7 / 131.3 / 127.7 / 127.2 / 124.8 / 123.4 / 123.3 / 120.4 / 120.3 / 120.2 / 111.1 / 55.6 / 40.6 / 32.1 / 30.3 / 29.5 / 24.1 / 22.9 / 14.2.

(82) ***7-(5-bromothiophen-2-yl)-N,N-diethyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine (N_2-F-T-Br)***

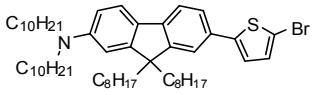


General procedure D (compound 10): N,N-diethyl-9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-amine **(80)** (1.3 g, 2.5 mmol), and NBS (426 mg, 2.4 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 8/2 as eluent.

Compound: Yellow solid. **M** = 621.3 g.mol^{-1}. **Yield** = 89% (1.4 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7.91 (s, 1H), 7.69-7.66 (m, 1H), 7.34-7.26 (m, 4H), 7.14 (s, 1H), 7.02-7.01 (d, 1H, J = 4 Hz), 3.01-2.94 (m, 4H), 1.99-1.92 (m, 4H), 1.55-1.38 (m, 4H), 1.34-0.99 (m, 26H), 0.93-74 (m, 6H), 0.75-0.58 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 150.8 / 150.3 / 145.5 / 142.5 / 140.6 / 137.8 / 130.8 / 128.1 / 126.8 / 123.6 / 122.7 / 119.3 / 118.6 / 117.4 / 114.5 / 54.3 / 47.9 / 31.7 / 29.9 / 29.2 / 29.1 / 23.8 / 22.6 / 14.0 / 11.3.

(83) ***7-(5-bromothiophen-2-yl)-N,N-didecyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine (N_{10}-F-T-Br)***

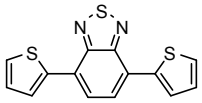


General procedure D (compound 10): N,N-dioctyl-9,9-dioctyl-7-(thiophen-2-yl)fluoren-2-amine **(33)** (1.3 g, 1.7 mmol), and NBS (294 mg, 1.6 mmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether as eluent.

Compound: Yellow oil. **M** = 845.5 g.mol^{-1}. **Yield** = 85% (1.2 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 7,98 (s, 1H), 7.73 (d, 1H, J = 6.9 Hz), 7.46-7.28 (m, 4H), 7.22 (s, 1H), 7.07 (d, 1H, J = 4 Hz), 3.15-2.91 (m, 4H), 2.12-1.92 (m, 4H), 1.65-1.42 (m, 4H), 1.41-1.01 (m, 48H), 0.99-0.79 (m, 12H), 0.76-0.55 (m, 4H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 151.2 / 150.8 / 146.9 / 143.1 / 141.1 / 137.8 / 130.4 / 128.6 / 127.2 / 127.1 / 124.2 / 123.2 / 119.6 / 118.9 / 118.1 / 114.4 / 40.8 / 32.3 / 32.5 / 30.5 / 30.1 / 30.0 / 29.7 / 28.0 / 26.5 / 24.4 / 23.1 / 23.0 / 14.2.

(84) ***4,7-di(thiophen-2-yl)benzo-1,2,5-thiadiazole (T-Bz-T)***

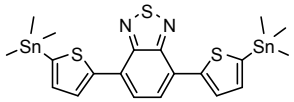


General procedure C (compound 6): 4,7-dibromobenzo-1,2,5-thiadiazole **(5)** (3 g, 10.2 mmol), 2-(trimethylstannile)-thiophene **(20)** (5.5 g, 22.2 mmol), Pd_2dba_3 (280 mg, 307 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (373 mg, 1.2 mmol). Purification by recrystallization in cyclohexane.

Compound: Red solid. **M** = 300.0 g.mol^{-1}. **Yield** = 46% (1.4 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.12 (d, 2H, J = 3.6 Hz), 7.87 (s, 1H), 7.46 (d, 2H, J = 5.2 Hz), 7.24-7.20 (dd, 2H, J = 4.8 Hz, 3.8 Hz); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.6 / 139.3 / 129.0 / 127.5 / 126.7 / 126.0 / 125.7.

(85) ***4,7-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)benzo-1,2,5-thiadiazole (Sn-T-Bz-T-Sn)***

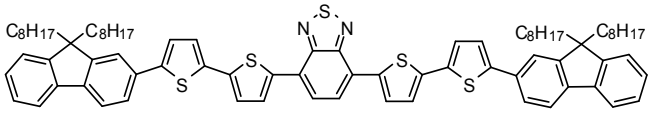


General procedure E (compound 22): 4,7-di(thiophen-2-yl)benzo-1,2,5-thiadiazole **(84)** (1.4 g, 4.6 mmol), diisopropylamine (1.6 mL, 11.5 mmol), *n*-BuLi 2.5 M in hexane (4.6 mL, 11.5 mmol) and trimethyltin chloride 1 M in THF (12 mL, 12 mmol). Purification by recrystallization in acetonitrile.

Compound: Brown solid. **M** = 627.9 g.mol^{-1}. **Yield** = 71% (2.1 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.19 (d, 2H, J = 3.5 Hz), 7.88 (s, 2H), 7.30 (d, 2H, J = 3.5 Hz), 0.44 (s, 9H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.7 / 145.0 / 140.2 / 136.1 / 128.4 / 125.8 / -8.1.

(86) ***FT-TBzT-TF***



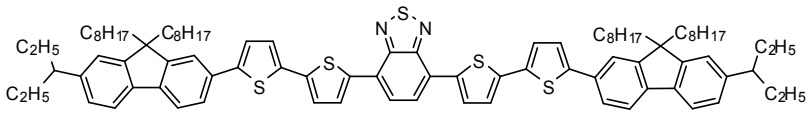
General procedure C (compound 6): 2-bromo-5-(9,9-dioctylfluoren-2-yl)thiophene **(81)** (0.7 g, 1.3 mmol), 4,7-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)benzo-1,2,5-thiadiazole **(85)** (0.4 g,

0.6 mmol), Pd_2dba_3 (17 mg, 19.1 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (23 mg, 76.7 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 4/1 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 1240.6 g.mol^{-1}. **Yield** = 63% (0.5 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = = 8.09 (s, 2H), 7,90 (s, 2H), 7.76-7.74 (m, 4H), 7.66-7.63 (m, 4H), 7.47-7.27 (m, 12H), 2.18-1.98 (m, 8H), 1.38-1.03 (m, 40H), 0.84 (t, 12H, *J* = 6.7 Hz), 0.77-0.58 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.5 / 151.6 / 150.9 / 144.5 / 141.0 / 140.5 / 139.0 / 137.9 / 136.1 / 132.7 / 128.3 / 127.2 / 126.8 / 125.5 / 125.1 / 124.9 / 124.5 / 124.3 / 123.6 / 122.9 / 120.1 / 119.8 / 119.7 / 55.2 / 40.3 / 31.8 / 30.0 / 29.2 / 23.7 / 22.6 / 14.0. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1240.64 [M$^+$].

(87) N_{c2}-FT-TBzT-TF-N_{c2}

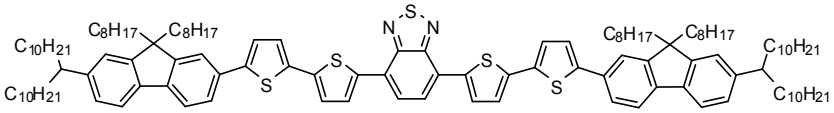


General procedure C (compound 6): 7-(5-bromothiophen-2-yl)-N,N-diethyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine **(82)** (1.3 g, 2.1 mmol), 4,7-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)benzo-1,2,5-thiadiazole **(85)** (0.6 g, 1 mmol), Pd_2dba_3 (26 mg, 29.1 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (35 mg, 116 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 7/3 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 1380.7 g.mol^{-1}. **Yield** = 47% (0.6 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.11 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz), 8.02 (s, 2H), 7,88 (s, 2H), 7.76-7.68 (m, 2H), 7.56 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz), 7.39-7.24 (m, 10H), 7.17 (s, 2H), 3.14 (q, 8H, *J* = 14 Hz, 7 Hz), 2.04-1.89 (m, 8H), 1.30-0.97 (m, 52H), 0.83 (t, 12H, *J* = 6.8 Hz), 0.76-0.58 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.6 / 150.8 / 150.3 / 146.8 / 146.1 / 141.2 / 140.7 / 139.8 / 137.6 / 137.4 / 130.5 / 128.4 / 128.8 / 128.7 / 128.6 / 125.5 / 125.1 / 123.9 / 123.0 / 122.7 / 119.3 / 118.4 / 54.9 / 53.4 / 47.7 / 40.4 / 31.7 / 29.9 / 29.2 / 29.1 / 23.8 / 22.6 / 14.0 / 11.3. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1382.64 [M$^+$].

(88) N_{c10}-FT-TBzT-TF-N_{c10}



General procedure C (compound 6): 7-(5-bromothiophen-2-yl)-N,N-didecyl-9,9-dioctylfluoren-2-amine **(83)** (1.1 g, 1.3 mmol), 4,7-bis(5-(trimethylstannyl)thiophen-2-yl)benzo-1,2,5-thiadiazole **(85)** (0.4 g, 0.6 mmol), Pd_2dba_3 (17 mg, 19.1 µmol) and P-(o-tolyl)$_3$ (23 mg, 76.7 µmol). Purification by column chromatography on silica gel with petroleum ether/CH_2Cl_2 4/1 as eluent.

Compound: Purple solid. **M** = 1829.2 g.mol^{-1}. **Yield** = 61% (0.7 g).

^{1}H NMR ($CDCl_3$-300 MHz): δ = 8.17 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz), 8.02 (s, 2H), 7,95 (s, 2H), 7.77-7.74 (m, 2H), 7.57 (d, 2H, *J* = 3.9 Hz), 7.42-7.27 (m, 10H), 7.23 (s, 2H), 3.10-3.05 (m, 8H), 2.04-1.98 (m, 8H), 1.38-1.04 (m, 104H), 0.95-0.80 (m, 24H), 0.76-0.59 (m, 8H); **^{13}C NMR** ($CDCl_3$-75 MHz): δ = 152.5 / 150.8 / 150.4 / 147.2 / 141.5 / 140.8 / 139.7 / 137.6 / 137.2 / 136.9 / 129.6 / 128.4 / 126.7 / 126.5 / 125.4 / 125.3 / 125.0 / 123.8 / 123.0 / 122.7 / 119.1 / 118.8 / 118.2 / 40.4 / 31.9 / 31.8 / 30.1 / 29.7 / 29.6 / 29.3 / 29.2 / 27.6 / 26.2 / 24.0 / 22.7 / 22.6 / 13.8. **MS (Maldi Tof)**: m/z 1831.28 [M$^+$].

3. Indexation clichés de DRX

Indexation des clichés RX sur poudre - A-δ$^+$-d_0

Numéro	Indexation (h,k,l) des pics[a]	q_{mes}[b] [Å^{-1}]	d_{mes}[c] [Å]	Intensité et forme des pics
1	0 0 1	0,0887	70,8	Très forte
2	0 0 2	0,178	35,3	Faible
3	0 0 3	0,269	23,4	Forte
4	2 0 0, 4 0 0, 2 0 1	0,362	17,4	Forte
5	4 0 0	0,710	8,85	Moyenne
6	4 1 0	1,102	5,70	Moyenne
7	6 1 0	1,36	4,61	Très faible*
8	8 0 0	1,415	4,44	Faible
9	8 0 1	1,652	3,80	Très faible

10	0 2 0	1,70	3,70	Très faible*
	h_{ch} + h_{Dr}	1,4	4,5	Très forte
	h_{PDI}	1,80-1,89	3,50-3,32	Forte

a) Indices de Miller (h, k, l), b) vecteur de diffusion, c) distance interlamellaire, * = mesurées par le modèle GIWAXS, h_{ch} = interactions des chaînes alkyles, h_{Dr} = interactions entre les parties rigides du bloc donneur (thiophène, fluorènes, benzothiadiazole), h_{PDI} = interaction entre les perylènes diimides.
Paramètres de maille : a = 35,4 Å (8), b = 7,43 Å, c = 70,6 Å; α = β = γ = 90°.
V = 18,6 × 10^3 Å^3 (Z = 8); V/Z = 2326 Å^3 [≈ V_{mol} = 2266 Å^3 (± 4%)] où sans le dédoublement de maille selon a : mêmes valeurs q_{calc}, d_{calc} pour les même (h k l) avec h = h/2 : a = 17,4 Å (4), b = 7,43 Å, c = 70,6 Å; α = β = γ = 90°.

Indexation des clichés RX sur poudre - A-δ$^+$-d_1

Numéro	Indexation (h,k,l) des pics[a]	q_{mes}[b] [Å^{-1}]	d_{mes}[c] [Å]	Intensité et forme des pics
1	0 0 1	0,0653	96,3	Très forte
2	0 0 2	0,130	48,5	Faible
3	0 0 3	0,196	32,1	Moyenne
4	0 0 4	0,262	24,0	Faible
5	0 0 5	0,324	19,4	Faible
6	2 0 0, 2 0 1	0,363	17,3	Forte
7	4 0 0	0,714	8,81	Moyenne
8	4 1 0	1,103	5,70	Moyenne
9	8 0 0	1,416	4,44	Faible
10	8 1 0	1,652	3,80	Très faible
	h_{ch} + h_{Dr}	1,4	4,5	Très forte
	h_{PDI}	1,80-1,89	3,50-3,32	Forte

a) Indices de Miller (h, k, l), b) vecteur de diffusion, c) distance interlamellaire, h_{ch} = interactions des chaînes alkyles, h_{Dr} = interactions entre les parties rigides du bloc donneur (thiophène, fluorènes, benzothiadiazole), h_{PDI} = interaction entre les perylènes diimides.
Paramètres de maille : a = 35,4 Å (2), b = 7,44 Å, c = 96,3 Å; α = β = γ = 90°.
V = 25,4 × 10^3 Å^3 (Z = 8); V/Z = 3172 Å^3 [≈ V_{mol} = 3118 Å^3 (± 4%)].

Indexation des clichés RX sur poudre - A-δ$^+$-d_2

Numéro	Indexation (h,k,l) des pics[a]	q_{mes}[b] [Å^{-1}]	d_{mes}[c] [Å]	Intensité et forme des pics
1	0 0 1	0,0509	123,5	Très forte
2	0 0 2	0,102	61,5	Faible

3	0 0 3	0,154	40,8	Moyenne
4	0 0 4	0,21	30	Très faible
5	0 0 5	0,258	24,4	Moyenne
6	0 0 6	0,31	20	Très faible
7	0 0 7, 2 0 0, 2 0 1	0,362	17,3	Forte
8	4 0 0	0,716	8,77	Forte
9	4 1 0	1,106	5,68	Moyenne
	$h_{ch} + h_{Dr}$	1,4	4,5	Très forte
	h_{PDI}	1,80-1,87	3,49-3,37	Forte

a) Indices de Miller (h, k, l), b) vecteur de diffusion, c) distance interlamellaire, h_{ch} = interactions des chaînes alkyles, h_{Dr} = interactions entre les parties rigides du bloc donneur (thiophène, fluorènes, benzothiadiazole), h_{PDI} = interaction entre les perylènes diimides.
Paramètres de maille : a = 35,0 Å (8), b = 7,46 Å, c = 123 Å; α = β = γ = 90°.
V = 32,2 × 10^3 Å^3 (Z = 8); V/Z = 4024 Å^3 [≈ V_{mol} = 3970 Å^3 (± 4%)].

Indexation des clichés RX sur poudre - A-δ^+-d_3

Numéro	Indexation (h,k,l) des pics[a]	q_{mes}[b] [Å^{-1}]	d_{mes}[c] [Å]	Intensité et forme des pics
1	0 0 1	0,0418	150	Très forte
2	0 0 2	0,083	75	Faible
3	0 0 3	0,125	50,2	Moyenne
4	0 0 5	0,211	29,8	Faible
5	0 0 6	0,251	25,1	Très faible
6	0 0 7	0,295	21,3	Faible
7	2 0 0, 2 0 1	0,361	17,4	Forte
8	4 0 0	0,714	8,80	Forte
9	4 1 0	1,104	5,60	Moyenne
	$h_{ch} + h_{Dr}$	1,4	4,5	Très forte
	h_{PDI}	1,80-1,87	3,49-3,37	Forte

a) Indices de Miller (h, k, l), b) vecteur de diffusion, c) distance interlamellaire, h_{ch} = interactions des chaînes alkyles, h_{Dr} = interactions entre les parties rigides du bloc donneur (thiophène, fluorènes, benzothiadiazole), h_{PDI} = interaction entre les perylènes diimides.
Paramètres de maille : a = 35,1 Å (2), b = 7,46 Å, c = 150,3 Å; α = β = γ = 90°.
V = 39,4 × 10^3 Å^3 (Z = 8); V/Z = 4931 Å^3 [≈ V_{mol} = 4821 Å^3 (± 4%)].

Indexation des clichés RX sur poudre - A-d_0-A

Numéro	Indexation (h,k,l) des pics[a]	q_{mes}[b] [Å^{-1}]	d_{mes}[c] [Å]	Intensité et forme des pics
1	0 0 1	0,107	58,8	Très forte
2	0 0 2	0,215	29,3	Moyenne
3	0 0 3	0,319	19,7	Moyenne
4	2 0 0, 2 0 1	0,35	18	Moyenne
5	4 0 0	0,715	8,79	Moyenne
6	4 1 0	1,102	5,70	Moyenne
	h_{ch} + h_{Dr}	1,4	4,5	Très forte
	h_{PDI}	1,80-1,88	3,50-3,34	Forte

a) Indices de Miller (h, k, l), b) vecteur de diffusion, c) distance interlamellaire, h_{ch} = interactions des chaînes alkyles, h_{Dr} = interactions entre les parties rigides du bloc donneur (thiophène, fluorènes, benzothiadiazole), h_{PDI} = interaction entre les perylènes diimides.
Paramètres de maille : a = 35,2 Å (2), b = 7,45 Å, c = 58,9 Å; α = β = γ = 90°.
V = 15,4 × 10^3 Å^3 (Z = 8); V/Z = 3861 Å^3 [≈ V_{mol} = 3834 Å^3 (± 4%)].

Indexation des clichés RX sur poudre - D_0-A-D_0

Numéro	Indexation (h,k,l) des pics[a]	q_{mes}[b] [Å^{-1}]	d_{mes}[c] [Å]	Intensité et forme des pics
1	D_L	0,107	58,8	Très forte
2	D_l	0,215	29,3	Moyenne
	h_{ch} + h_{Dr}	1,4	4,5	Très forte
	h_{PDI}	1,80-1,88	3,50-3,34	Forte

a) Indices de Miller (h, k, l), b) vecteur de diffusion, c) distance interlamellaire, h_{ch} = interactions des chaînes alkyles, h_{Dr} = interactions entre les parties rigides du bloc donneur (thiophène, fluorènes, benzothiadiazole), h_{PDI} = interaction entre les perylènes diimides, D_L = embryon d'interaction lamellaires, Dl = périodicité latérale de chaînes aliphatiques et des parties rigides.

Indexation des clichés RX sur poudre - A-d_1

Numéro	Indexation (h,k,l) des pics[a]	q_{mes}[b] [Å^{-1}]	d_{mes}[c] [Å]	Intensité et forme des pics
1	0 0 1	0,0659	95,3	Très forte
2	0 0 2	0,131	48,1	Faible
3	0 0 3	0,197	31,8	Moyenne
4	0 0 4	0,266	23,6	Très faible
5	2 0 0, 2 0 1	0,363	17,3	Forte

6	4 0 0	0,716	8,77	Forte
7	4 1 0	1,109	5,67	Moyenne
	h_{ch} + h_{Dr}	1,4	4,5	Très forte
	h_{PDI}	1,81-1,86	3,48-3,37	Forte

a) Indices de Miller (h, k, l), b) vecteur de diffusion, c) distance interlamellaire, h_{ch} = interactions des chaînes alkyles, h_{Dr} = interactions entre les parties rigides du bloc donneur (thiophène, fluorènes, benzothiadiazole), h_{PDI} = interaction entre les perylènes diimides.
Paramètres de maille : a = 35,0 Å (8), b = 7,43 Å, c = 95,0 Å; α = β = γ = 90°.
V = 24,8 × 10^3 Å^3 (Z = 8); V/Z = 3095 Å^3 [≈ V_{mol} = 3100 Å^3 (± 4%)].

Indexation des clichés RX sur poudre - A-δ$^+$$d_1$-δ$^-$

Numéro	Indexation (h,k,l) des pics[a]	q_{mes}[b] [Å^{-1}]	d_{mes}[c] [Å]	Intensité et forme des pics
1	0 0 1	0,0637	98,6	Très forte
2	0 0 3	0,192	32,7	Moyenne
3	0 0 4	0,256	24,5	Moyenne
4	0 0 5	0,323	19,5	Moyenne
5	2 0 0, 2 0 1	0,35	17,7	Forte
6	4 0 0	0,720	8,73	Moyenne
7	4 1 0	1,111	5,66	Moyenne
	h_{ch} + h_{Dr}	1,4	4,5	Très forte
	h_{PDI}	1,81-1,86	3,48-3,37	Forte

a) Indices de Miller (h, k, l), b) vecteur de diffusion, c) distance interlamellaire, h_{ch} = interactions des chaînes alkyles, h_{Dr} = interactions entre les parties rigides du bloc donneur (thiophène, fluorènes, benzothiadiazole), h_{PDI} = interaction entre les perylènes diimides.
Paramètres de maille : 1/a* = 35,0 Å, 1/b* = 7,43 Å, 1/c* = 98,2 Å.
V = 29,3 ± 1,2 × 10^3 Å^3 (Z = 8); V_{mol} = 3100 Å^3 (± 4%) ≈ V/Z.
a = 35,0 Å (8), b = 8,53 ± 0,43 Å, c = 112,7 ± 4,5 Å; α = 119,4 ± 4,2°; β = γ = 90°.

Indexation des clichés RX sur poudre - A-d_1-δ$^-$

Numéro	Indexation (h,k,l) des pics[a]	q_{mes}[b] [Å^{-1}]	d_{mes}[c] [Å]	Intensité et forme des pics
1	0 0 1	0,0661	95,0	Très forte
2	0 0 2	0,133	47,2	Moyenne
3	0 0 3	0,200	31,5	Moyenne
4	0 0 4	0,266	23,7	Faible
5	0 0 5	0,333	18,9	Moyenne

6	2 0 0, 2 0 1	0,36	17,3	Forte
7	4 0 0	0,720	8,72	Forte
8	4 1 0	1,105	5,69	Moyenne
	$h_{ch} + h_{Dr}$	1,4	4,5	Très forte
	h_{PDI}	1,81-1,84	3,47-3,41	Forte

a) Indices de Miller (h, k, l), b) vecteur de diffusion, c) distance interlamellaire, h_{ch} = interactions des chaînes alkyles, h_{Dr} = interactions entre les parties rigides du bloc donneur (thiophène, fluorènes, benzothiadiazole), h_{PDI} = interaction entre les perylènes diimides.

Paramètres de maille : 1/a* = 34,9 Å, 1/b* = 7,50 Å, 1/c* = 94,5 Å.

$V = 29,2 \pm 1,2 \times 10^3$ Å^3 (Z = 8); $V_{mol} = 3647$ Å^3 (± 4%) ≈ V/Z.

a = 34,9 Å, b = 8,85 ± 0,35 Å, c = 111,5 ± 4,5 Å; α = 122,0 ± 3,8°; β = γ = 90°.