

UNIVERSITE DE STRASBOURG

THESE

Présentée par

Gilberto HERNANDEZ RAMIREZ

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Domaine : Chimie physique



CRISTAUX LIQUIDES DE TYPE DONNEUR-ACCEPTEUR-DONNEUR POUR LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE

Soutenue le 24 novembre 2010 devant la commission d'examen :

Pr. Jean-François LEGRAND

Rapporteur interne

Dr. Harald BOCK

Rapporteur externe

Pr. André-Jean ATTIAS

Rapporteur externe

Dr. Stéphane MERY

Directeur de Thèse

Remerciements

Je remercie Mr. Daniel Guillon de m'avoir accordé, dans de conditions adverses, l'opportunité de travailler dans son groupe de recherche à l'Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

Je remercie spécialement le Dr Stéphane Mery, mon directeur et auteur intellectuel de cette thèse, pour m'avoir donné la chance de matérialiser sa créativité et ses idées nouvelles sur les cristaux liquides semiconducteurs. Merci pour l'amicale patience et le soutien constant au long de toutes ces années.

Je remercie vivement Mr Jean-François LEGRAND, Mr. Harald BOCK et Mr André-Jean ATTIAS qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être membres du jury pour la présentation de ce travail.

Je tiens à remercier tous les collaborateurs à l'intérieur et à l'extérieur de l'IPCMS qui m'ont permis d'enrichir grandement ce travail : Benoît Heinrich et Cyril Bourgogne de IPCMS (DMO) pour les études de rayons X et les travaux de modélisation moléculaire. Nicolas Leclerc et Laure Biniek du Laboratoire d'Ingénierie des Polymères de Haute Technologie (LIPHT) pour les mesures électrochimiques. Stephan Haacke et Jérémie Leonard de l'IPCMS (DON) pour les mesures spectroscopiques femto-seconde. Olena Yurchenko et Sabine Ludwigs de l'Université de Freiburg, pour la caractérisation spectroélectrochimique. Patrick Lévêque et Thomas Heiser pour les mesures de mobilités de charges et la préparation de cellules photovoltaïques.

De manière générale, j'adresse mes remerciements à tout les membres du Département de Matériaux Organiques (DMO) de l'IPCMS, pour leur accueil, leur disponibilité et pour l'ambiance chaleureuse qui y règne.

TABLES DES MATIERES

Introduction	- 9 -
Chapitre I : Généralités sur le photovoltaïque organique et les cristaux liquides semiconducteurs	- 13 -
I-1. Le photovoltaïque organique	- 13 -
I-1.1. Principe de la conversion photovoltaïque	- 13 -
I-1.1.a Absorption des photons avec création d'excitons	- 14 -
I-1.1.b Diffusion des excitons	- 14 -
I-1.1.c Dissociation des excitons	- 15 -
I-1.1.d Transport des charges et collecte aux électrodes	- 16 -
I-1.2. Grandeurs caractéristiques des cellules solaires organiques	- 16 -
I-1.3. Propriétés des semiconducteurs organiques	- 18 -
I-1.3.a Présentation des semiconducteurs organiques	- 18 -
I-1.3.b Les systèmes conjugués	- 18 -
I-1.3.c Les matériaux donneurs	- 19 -
I-1.3.d Les matériaux accepteurs	- 21 -
I-1.4. Structure des cellules photovoltaïques organiques	- 22 -
I-1.4.a. Structure générale des cellules organiques	- 22 -
I-1.4.b. Structure monocouche	- 23 -
I-1.4.c Structure bicouche (hétérojonction bicouche ou planaire)	- 24 -
I-1.4.d. Réseau interpénétré (hétérojonction en volume)	- 26 -
I-1.4.e. Cellules hybrides organiques/inorganiques	- 28 -
I-1.4.f. Réseau interdigité (structure idéale)	- 29 -
I-2. Les cristaux liquides	- 35 -
I-2.1. Généralités sur les cristaux liquides	- 35 -
I-2.2. Les phases cristal liquides	- 36 -
I.2.2.a. Notion d'ordre moléculaire	- 26 -
I-2.2.b. Les mésophases généralement induites par les mésogènes calamitiques	- 36 -
I-2.2.c. Les mésophases généralement induites par les mésogènes discotiques	- 38 -
I-2.3. Propriétés de transport de charges des cristaux liquides	- 39 -
I-2.3.a Les semiconducteurs discotiques	- 40 -
I-2.3.b. Les semiconducteurs smectiques	- 42 -
I-3. Les Cristaux liquides pour le photovoltaïsme : Etat de l'art	- 47 -
I-3.1. Structure bicouche	- 47 -
I-3.2. Réseau interpénétré	- 48 -
I-3.3. Réseau interdigité (ou nanostructuré)	- 50 -
I-4. Objectif de la thèse	- 54 -
Référence	- 57 -

Chapitre II : Synthèse des matériaux	- 61 -
II-1. Stratégie de synthèse	- 64 -
II-1.1 Préparation du synthon bithiophène	- 65 -
II-1.2. Synthèse des groupes donneurs contenant des chaînes siloxane	- 67 -
II-1.3. Synthèse des amines et des systèmes DAD	- 71 -
II-2. Caractérisation chimique et estimation de la taille des chaînes siloxane des systèmes DAD.	- 74 -
II-2.1. Caractérisation par RMN	- 75 -
II-2.2. Caractérisation par Spectroscopie de Masse	- 78 -
II-2.3. Estimation de la taille moyenne de chaînes siloxanes	- 81 -
II-3. Conclusions	- 83 -
Références	- 84 -
Chapitre III : Caractérisation des propriétés mésomorphes et structurales	- 85 -
III-1 Stabilité thermique	- 86 -
III-2 Caractérisation des propriétés mésomorphes	- 87 -
III-2.1. Microscopie optique entre polariseurs croisés	- 87 -
III-2.2. Analyse enthalpique différentielle	- 88 -
III-2.3. Analyse par diffraction des rayons X	- 89 -
III-3. Organisation des molécules dans les couches smectiques	- 93 -
III-4. Conclusions	- 98 -
Références	- 99 -
Chapitre IV : Propriétés optiques, électrochimiques et Photophysiques	- 101 -
IV-1 Etudes des propriétés optique	- 103 -
IV-1.1 Spectrométrie UV-visible.	- 103 -
IV-1.2. Fluorescence	- 105 -
IV-2. Caractérisation des propriétés électrochimiques	- 108 -
IV-2.1 Voltampérométrie cyclique	- 108 -
IV-2.2 Estimation des niveaux d'énergie HOMO-LUMO	- 112 -
IV-3 Dynamique de formation et recombinaison des paires de charges	- 115 -
IV-3.1. Introduction et présentation de la méthode pompe-sonde	- 115 -
IV-3.2 Etude du DAD2 en solution	- 117 -
IV-3.3 Etude du DAD2 sous forme de film	- 119 -
IV-4 Conclusions	- 121 -
Références	- 123 -

Chapitre V : Propriétés de transport de charge et test de matériaux en cellules photovoltaïques	- 125 -
V.1 Propriétés de transport de charges	- 125 -
V-1.1. Mesure de mobilité par la technique du temps de vol	- 125 -
V-1.2. Préparation des cellules pour la mesure de mobilité de charges	- 126 -
V-1.3. Résultats préliminaires de mobilité de charges	- 126 -
V-2. Essais de mise en évidence des propriétés photovoltaïques	- 127 -
V-2.1. Fabrication des cellules	- 127 -
V-2.2 Tests sous illumination	- 129 -
V-3. Conclusions	- 132 -
Références	- 134 -
Conclusions	-135 -
Annexe	-139 -

Introduction

Ces dernières décennies, une recherche intensive est menée dans le domaine des matériaux organiques conjugués pour l'électronique, notamment l'électronique plastique, qui concerne des applications aussi variées que les transistors, les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques. Les applications en électronique organique nécessitent l'utilisation de matériaux semiconducteurs performants, c'est-à-dire pour lesquels il est possible de contrôler le recouvrement des orbitales π -aromatiques à très longue distance. Dans ce registre, les cristaux liquides constituent des matériaux de choix. Ces matériaux s'organisent spontanément pour conduire à une superposition des parties aromatiques à grande échelle, tout en préservant un caractère fluide, qui confère un effet auto-réparateur de défauts et qui facilite le contrôle de l'orientation de la phase.

Depuis la découverte des cristaux liquides semiconducteurs au début des années 1990, la recherche s'est surtout focalisée sur les systèmes colonnaires. Ces dernières années cependant, les systèmes smectiques retiennent de plus en plus l'attention. En effet, les phases smectiques sont capables de présenter, tout comme les colonnaires, des mobilités de transport de charge remarquables, avec des valeurs approchant $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les systèmes smectiques présentent en outre l'avantage d'offrir des chemins de conduction à deux dimensions (le plan des couches), et non pas à une dimension (l'axe des colonnes) comme dans les colonnaires, ce qui permet aux charges de contourner plus facilement les éventuels défauts de structure. Malgré le fort potentiel des cristaux liquides semiconducteurs smectiques et colonnaires, leur utilisation dans des dispositifs électroniques reste encore rare.

L'électronique organique et plus particulièrement le photovoltaïque organique, est basé en grande partie sur des matériaux polymère. Une cellule photovoltaïque organique nécessite l'association de deux types de semiconducteurs, l'un à caractère donneur (D) d'électron, l'autre à caractère accepteur (A) d'électron. Jusqu'à présent, les meilleures conversions photovoltaïques sont obtenues à partir de réseaux interpénétrés (ou hétérojonctions en volume) constitués d'un mélange peu miscible entre un polymère semiconducteur (D) et un dérivé de fullérène (A). Pour cette morphologie de cellule, la séparation des domaines D et A offre à la fois des interfaces D/A propices à la séparation des charges, et des chemins de percolations privilégiés pour leur transport (les trous dans les domaines de D, les électrons dans les domaines de A). Bien que ce type de morphologie conduise à des rendements tout à fait honorables ($\sim 7\%$ en 2010), elle ne constitue pas une structure idéale, c-à-d un réseau nanostructuré, avec des domaines D et A de taille et d'orientation contrôlées.

A ce jour, les systèmes semiconducteurs D/A nanostructurés pour le photovoltaïque est toujours actuellement très peu étudié, et concerne principalement la famille des copolymères à blocs. L'utilisation de cristaux liquides D/A nanostructurés est encore plus rare.

Au commencement de la thèse, la littérature mentionnait quelques exemples d'utilisation de cristaux liquides pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques, principalement pour des structures de type bicouches. Seules quelques tentatives de préparation de réseaux nanostructurés avaient été effectuées à partir de molécules associant les entités D et A de manière covalente. Ces derniers systèmes cependant n'ont pas conduit à d'effet photovoltaïque significatif principalement du fait de l'absence d'organisation cristal liquide ou de l'absence de structuration des parties D et A.

Sur la base de ces résultats, et fort de l'expérience du groupe dans la préparation de cristaux liquides smectiques semiconducteurs, l'objectif de cette thèse a consisté dans un premier temps, à vérifier s'il était possible de préparer des cristaux liquides smectiques présentant une nanostructuration des parties D et A en sous-couches alternées. L'objectif a consisté dans un deuxième temps à évaluer les propriétés de transport des charges et les propriétés photovoltaïques d'une telle organisation.

En pratique, le travail de thèse a porté sur la synthèse et l'étude de triades aromatiques de type donneur-accepteur-donneur (DAD) dérivé d'oligothiophène (D) et de pérylène diimide (A), et substituées de part et d'autre par des chaînes siloxane. La présence des chaînes siloxane est ici importante. Le fort pouvoir de microségrégation des siloxanes, associé à la symétrie de la molécule devait favoriser la formation d'une phase smectique à sous-couches D/A alternées favorable pour le transport bipolaire et la conversion photovoltaïque.

Dans ce mémoire sont décrits les travaux effectués au cours de cette thèse. Ce mémoire est organisé en cinq chapitres :

Chapitre I : il rappelle le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique et présente l'état de l'art sur les matériaux organiques utilisés pour le photovoltaïque et les différentes morphologies de cellules. Ce chapitre décrit également l'état de l'art sur les cristaux liquides semiconducteurs et les différents travaux utilisant les cristaux liquides pour le photovoltaïque.

Chapitre II : il décrit la synthèse des molécules (triades) de type donneur-accepteur-donneur (DAD) substituées aux deux extrémités par des chaînes siloxanes. Les procédures détaillées sont reportées en annexe. Plusieurs triades ont été synthétisées, notamment en fonction de la taille des chaînes siloxanes et la longueur du bloc donneur. Ce chapitre présente également les résultats de la caractérisation de la pureté des molécules, déterminés notamment par RMN, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

Chapitre III : il présente les résultats de la caractérisation des propriétés thermiques et mésomorphes des triades synthétisées, avec en particulier les résultats d'une étude sur l'influence de longueur des chaînes siloxanes sur les propriétés cristal liquides. Ce chapitre discute également de la conformation et l'organisation des molécules en milieu mésomorphe, à partir d'une étude par diffraction des rayons X et par modélisation moléculaire.

Chapitre IV : il décrit dans un premier temps les résultats de la caractérisation des propriétés optiques et électrochimiques des triades, réalisée à la fois en solution et sous forme de film

cristal liquide. Ces résultats permettent d'évaluer les niveaux énergétiques des différentes triades. Dans un deuxième temps, ce chapitre présente les résultats d'une étude spectroscopique femtoseconde pompe-sonde. Celle-ci a pour but de caractériser la dynamique de formation et de recombinaison des paires de charges, à la fois en solution et dans le film cristal liquide.

Chapitre V : il montre tout d'abord le résultat d'une caractérisation préliminaire du transport de charges, effectuée sur un représentant des triades, par la technique de temps de vol. Ce chapitre décrit ensuite le résultat des premières caractérisations des propriétés photovoltaïques des triades. Ces tests, réalisés sur l'ensemble des triades, ont pour but d'évaluer les performances photovoltaïques de nos triades et de préciser l'influence de différents paramètres de la molécule et de l'organisation de la phase.

Chapitre I

Généralités sur le photovoltaïque organique et les cristaux liquides semiconducteurs

I-1. Le photovoltaïque organique

I-1.1. Principe de la conversion photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active. La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans ces cellules est basée sur l'effet photovoltaïque. Les processus de génération de charges et de leur transport impliquent l'utilisation de matériaux semiconducteurs comme éléments de base des cellules photovoltaïques. Les différentes étapes de la conversion lumière-électricité d'une cellule photovoltaïque organique sont les suivantes (*Figure I-1*):

- Absorption des photons et création des excitons
- Diffusion des excitons
- Dissociation des excitons
- Transport de porteurs de charges.

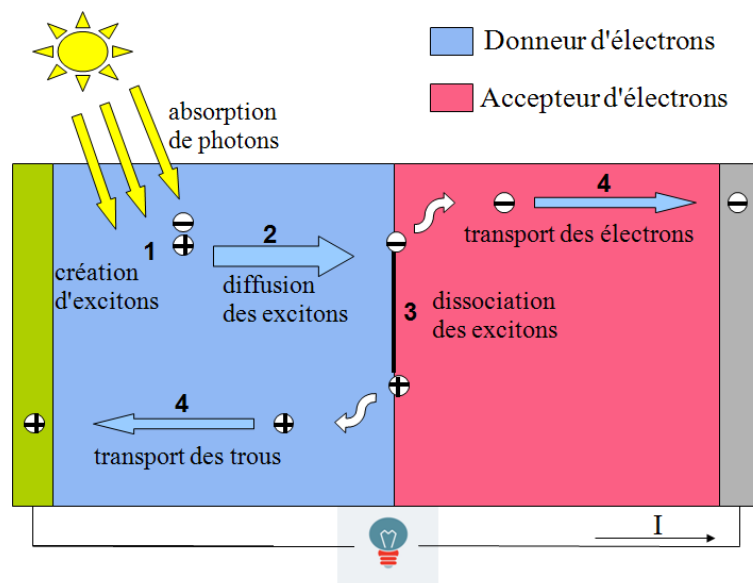


Figure I-1 : Les quatre étapes de la conversion photovoltaïque organique

A chaque étape de ce processus correspondent des pertes et/ou des limitations dont les origines sont diverses et qui tendent bien sûr à diminuer les rendements de conversion. Dans

les parties suivantes nous allons décrire brièvement chacune de ces étapes dans le cas d'une structure à hétérojonction (une couche d'un semiconducteur donneur sur une couche d'un semiconducteur accepteur d'électrons) (*Figure I-1*).

I-1.1.a. Absorption des photons avec création d'excitons

Afin d'atteindre un rendement de conversion en énergie élevé, le matériau actif dans les cellules solaires doit absorber la plus grande partie possible du spectre de la lumière solaire.

Les deux paramètres essentiels dans cette première étape, sont la valeur du coefficient d'absorption (α) qui détermine la longueur de pénétration « utile » de la lumière dans le matériau et la valeur du gap (E_g), qui représente la largeur du spectre solaire absorbé.

La majorité des semiconducteurs organiques ont un gap supérieur à 1,8 eV (contre 1,12 eV pour le silicium monocristallin) qui correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale d'environ 680 nm. Les semiconducteurs organiques présentent généralement un fort coefficient d'absorption ($\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$) qui permet d'absorber la quasi totalité de la lumière incidente sur des faibles épaisseurs, typiquement de l'ordre de 100 nm.

L'absorption des photons entraîne la formation d'excitons : des paires électrons-trou corrélées par des forces de Coulomb. Dans le silicium l'énergie nécessaire pour dissocier un exciton est de 14,7 meV ^[1]. Cela signifie qu'à température ambiante, l'énergie thermique est suffisante pour séparer les charges. C'est pour cela que dans les cellules photovoltaïques en silicium on ne s'intéresse pas à la dissociation des excitons : les charges électriques deviennent quasi immédiatement des porteurs libres. Dans les matériaux organiques, au contraire, leur énergie de liaison E_L est beaucoup plus élevée, comprise entre 0,4 et 1,4 eV ^[2], l'agitation thermique ne suffit pas à séparer les électrons et les trous. Ces porteurs liés ne peuvent pas directement rejoindre les électrodes ; ils doivent d'abord être dissociés par le champ électrique qui règne à l'interface entre le donneur et l'accepteur (interface D/A) comme nous le verrons plus loin.

I-1.1.b. Diffusion des excitons

La deuxième étape est la diffusion des excitons. Les excitons ont une durée de vie τ très courte, de l'ordre de la nanoseconde pour les singulets ^[3], mais beaucoup plus longue pour les triplets (jusqu'à la milliseconde). Si rien ne se produit pendant ce temps τ , la paire électron-trou se recombine et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon (désexcitation radiative) ou en chaleur. Tout est perdu pour le processus de conversion photovoltaïque. Il faut donc dissocier les charges liées avant leur recombinaison.

Les excitons ne sont pas localisés sur une molécule. Pendant leur durée de vie, ils diffusent sur une longueur de diffusion L_D dont la valeur se situe entre quelques nanomètres ^[4] (7,7 nm dans le C_{60} ^[5] et quelques dizaines de nanomètres (30±10 nm dans le ZnPc ^[6], 12±3 nm dans le PPV ^[7], 68±20 nm dans le CuPc ^[8]), exceptionnellement des valeurs de l'ordre du micromètre dans des matériaux fortement ordonnés ^[9,10]. Pour que les excitons puissent atteindre un site de dissociation (c'est-à-dire l'interface D/A), il faut que ceux-ci soient générés à une distance inférieure à L_D de cette jonction. C'est pour cela que, dans les

hétérojonctions bicouches (voir *Figure I-8b*), chaque couche organique a une épaisseur de l'ordre de 50 nm. Construire une couche plus épaisse conduirait à la perte d'une partie des excitons. A titre d'exemple la longueur de diffusion des excitons dans le MEH-PPV est évaluée à 20 nm^[11] et la durée de vie des excitons à 0,64 ns^[12].

I-1.1.c. Dissociation des excitons

Lorsque les excitons rejoignent la jonction D/A, les deux charges qui les composent se séparent à condition que l'une d'entre elles passe (soit transférée) de l'autre côté de la jonction. On obtient alors une paire de polarons : une charge positive (« trou ») dans le donneur et une charge négative (électron) dans l'accepteur. La *Figure I-2* illustre ce processus et permet d'établir la condition de transfert en fonction de l'énergie de la HOMO (orbital moléculaire occupée la plus haute) et de celle de la LUMO (orbital moléculaire inoccupée la plus basse). Puisqu'il n'y a pas d'apport d'énergie au moment du transfert, celui-ci ne peut s'effectuer que si l'énergie finale (celle de la paire de polarons $E_{CT} = I_p - AE$) est inférieure à l'énergie initiale (celle de l'exciton). En d'autres termes, l'énergie de l'ensemble des deux charges séparées doit être plus petite que celle de l'exciton. La *Figure I-2* montre le cas où les excitons sont générés dans le donneur. Il y a transfert de l'électron du donneur vers l'accepteur. A l'opposé, lorsque les excitons sont générés dans l'accepteur, c'est le trou qui doit passer de l'accepteur vers le donneur avec la même condition sur les énergies : $E_{CT} = I_p - AE < E_{EX}$ ^[13,14]. Ainsi, la position relative des niveaux HOMO et LUMO des deux matériaux détermine la probabilité de dissociation des excitons.

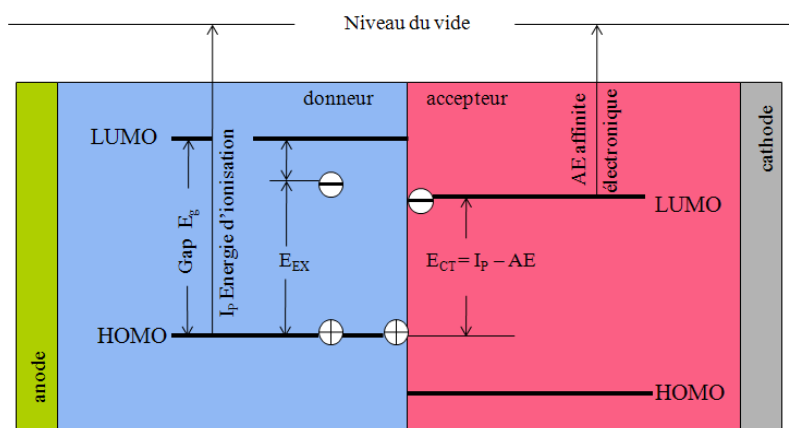


Figure I-2 : Conditions de dissociation des excitons par transfert de charges à l'interface D/A.

I-1.1.d. Transport des charges et collecte aux électrodes

Dans cette quatrième étape les porteurs de charges, situés au voisinage de l'interface D/A, doivent rejoindre les électrodes en traversant le film donneur ou accepteur. Le déplacement des charges est généré par le champ électrique interne, lié aux niveaux de Fermi des 2 électrodes, qui sont de nature différente. Le processus de transport est généralement contrôlé par un mécanisme de saut entre sites. (Conduction de type *Poole-Frenkel*)^[15]. Pour cela les mobilités des électrons (μ_e) et des trous (μ_h) doivent être les plus grandes possibles, au moins égales à $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, pour des épaisseurs de film de 100 nm. De plus il est important que leurs valeurs soient proches pour les deux matériaux D et A utilisés, de façon à ce que les charges n'arrivent pas plus vite à l'une des deux électrodes. En règle générale, les matériaux organiques présentent de faibles valeurs de mobilité, par exemple de l'ordre de 10^{-6} à $10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour Alq_3 ^[16]. Cependant, dans des conditions où les molécules s'ordonnent correctement, ces valeurs peuvent atteindre $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. C'est par exemple le cas du P3HT lorsque les mesures sont effectuées dans le plan du film, au sein d'un transistor organique^[17]. Malheureusement, dans les cellules solaires, cette valeur décroît de 2 à 3 ordres de grandeur dans la direction perpendiculaire aux électrodes pour des hétérojonctions en volume avec des mélanges P3HT:PCBM^[18].

La valeur des mobilités dépend de nombreux facteurs. Parmi les plus importants on peut citer la présence d'impuretés (d'origine chimique), les défauts structuraux et les défauts d'orientation. Il a été montré que le pentacène pouvait conduire à des films cristallins bien ordonnés avec des mobilités supérieures à $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, dans le cas d'une purification poussée du matériau et d'un dépôt contrôlé par évaporation sous vide^[19]. Lorsque les porteurs ont traversé les couches organiques, ils arrivent aux interfaces avec les électrodes. Ils doivent alors être collectés pour rejoindre le circuit électrique extérieur.

I-1.2. Grandeurs caractéristiques des cellules solaires organiques

Le moyen le plus pratique et rapide pour caractériser les paramètres électriques d'une cellule photovoltaïque est l'acquisition de la caractéristique courant-tension (*Figure I-3*).

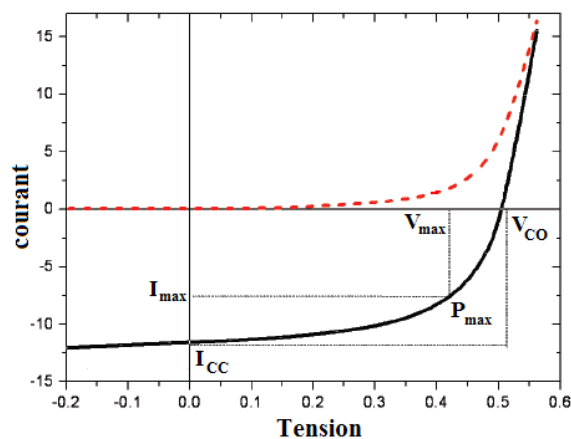


Figure I-3 : Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

L'analyse graphique de cette courbe donne accès aux paramètres clés de la cellule notamment ceux qui permettent de calculer le rendement externe de conversion photo-électrique η d'une cellule solaire photovoltaïque qui est donné par la relation :

$$\eta = \frac{I_{CC} V_{CO} FF}{P_{inc}}$$

où

- P_{inc} est la puissance solaire incidente qui s'exprime en $W.m^{-2}$
- V_{CO} est la tension de circuit ouvert exprimée en V, qui correspond à la tension sous éclairément mesurée aux bornes de la cellule lorsqu'aucun courant ne la traverse.
- I_{CC} est le courant de court circuit exprimée en mA. Il correspond au courant qui circule dans la cellule sous éclairément, sans application de tension
- FF est le facteur de forme ou facteur de remplissage. Il permet d'évaluer la qualité de la forme de la courbe I(V). Plus la valeur du facteur de forme est élevée, plus la caractéristique de la cellule se rapproche de celle d'une source idéale de courant I_{CC} . Il est déterminé par l'équation suivante:

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{CC} V_{CO}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{CC} V_{CO}}$$

- les valeurs V_{max} et I_{max} sont définies de telle sorte que le produit $|V_{max} \cdot I_{max}|$ soit maximal (*Figure I-3*). Ce produit correspond à la puissance maximale P_{max} pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque.

Le rendement quantique externe, noté EQE, appelé aussi IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency), est le nombre d'électrons générés par photon incident. Ce rendement ne prend pas en considération les photons réfléchis et transmis. Il est donné par la relation suivante :

$$EQE = \frac{h J_{CC} c}{e G \lambda} = 1,24 \frac{J_{CC}}{G \lambda}$$

où J_{CC} est la densité de court circuit (le photocourant mesuré, exprimé comme étant le nombre d'électrons collectés par unité de temps et de surface : $mA.cm^{-2}$) ; G est l'éclairément 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 ($\mu m.s^{-1}$) et e est la charge électronique (C).

Les grandeurs décrites ci-dessus peuvent être déterminées dans des conditions d'illumination particulières, appelées conditions de test standard ^[20]. Ces conditions correspondent à la température de 25 °C sous une irradiation de $100 mW.cm^{-2}$, avec un nombre de masse d'air 1.5 (AM1.5). Le coefficient AM caractérise l'effet de l'épaisseur d'atmosphère sur la radiation solaire. Quand le soleil fait un angle de 48° par rapport au zénith, la lumière incidente est nommée AM1.5. La répartition spectrale du spectre solaire AM1.5 est donnée en *Figure I-4*.

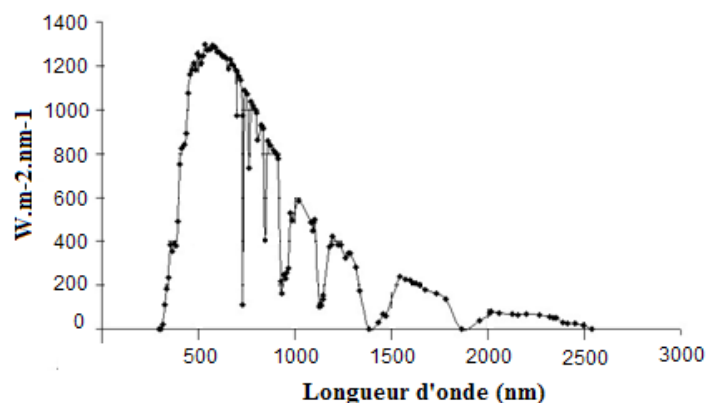


Figure I-4 : Spectre de la lumière AM1,5

I-1.3. Propriétés des semiconducteurs organiques

I-1.3.a. Présentation des semiconducteurs organiques

Les matériaux organiques semiconducteurs peuvent se classer en deux catégories : les petites molécules et les polymères conjugués. Ils sont déposés en films minces, le plus souvent par évaporation pour les premières, exclusivement par voie humide pour les seconds. Les oligomères sont des petits fragments de polymères de longueur définie (jusqu'à une vingtaine d'unités de répétition environ). Ils peuvent être solubles ou non, et forment généralement des films minces polycristallins. Les petites molécules se caractérisent par leur faible masse moléculaire qui ne dépasse pas quelques milliers d'unités de masse atomique.

Nous allons présenter une brève revue des polymères et petites molécules semi-conducteurs pour le photovoltaïque et décrire plus longuement les cristaux liquides semiconducteurs dans un prochain paragraphe (I-2.3).

I-1.3.b. Les systèmes conjugués

Suite aux travaux de A. J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa en 1977 sur des semi-conducteurs organiques dérivés de polyacétylènes dopés ^[21], les systèmes organiques conjugués ont fait l'objet de recherches intensives. Les auteurs ont montré qu'il était possible d'accroître la conductivité électrique du polyacétylène (PA) de plusieurs ordres de grandeurs (de 10^{-5} à 10^3 S.cm⁻¹) par dopage. A la suite du polyacétylène, d'autres systèmes conjugués ont été étudiés comme les polyparaphénylènes (PPP), les polypyrroles (PPy), les polythiophènes (PT) ou enfin les poly(phénylène-vinylènes) (PPV). Parmi les applications des systèmes conjugués on compte les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champ et les cellules photovoltaïques.

Les électrons π jouent un rôle majeur dans les systèmes conjugués puisque leur ionisation (éjection ou capture des électrons) est aisée. Au niveau moléculaire, les électrons peuvent être éjectés des plus hauts niveaux électroniques (π) occupés de la molécule HOMO ou capturés dans les plus bas niveaux électroniques (π^*) inoccupés 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 et LUMO. Ces positions sont aussi accessibles par calcul

moléculaire (Gaussien). La différence d'énergie HOMO-LUMO correspond à l'écart entre les orbitales liantes et anti-liantes ; elle forme la bande d'énergie interdite qui est voisine de la valeur du gap optique. Cette donnée est aisément accessible sur le spectre d'absorption de la molécule en solution. La délocalisation des électrons π confère au système des propriétés de polarisabilité et une rigidité qui augmentent avec la conjugaison. En effet, au fur et à mesure de l'allongement de la molécule, l'écart entre chacun des niveaux π (ou π^*) diminue, et la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO diminue aussi. Cela explique le déplacement du maximum d'absorption vers le rouge lors de l'augmentation de la conjugaison. A la limite de la chaîne infinie, les orbitales sont (en théorie) si proches qu'elles forment une bande d'énergie. On parle alors de bande de conduction (BC, ensemble des orbitales π^*) et de bande de valence (BV, ensemble des orbitales π) séparées par une bande interdite d'énergie E_g . Le modèle des bandes permet alors d'expliquer les propriétés originales des systèmes conjugués en phase solide.

Bien que les termes HOMO et LUMO caractérisent la molécule isolée, il est pourtant d'usage d'employer ces termes en phase solide.

Par la position relative des niveaux HOMO et LUMO de matériaux organiques différents, il est possible de les classer comme donneur (D) ou accepteur (A) d'électrons. Un matériau à caractère donneur est un composé riche en électron, qui a tendance à donner facilement un électron, son potentiel d'ionisation I_p est donc faible. Inversement, un matériau à caractère accepteur est pauvre en électron et a tendance à accepter facilement un électron ; son affinité électronique AE est donc élevée.

Dans le cas des cellules photovoltaïques, nous considérerons que les semiconducteurs à caractère donneur sont des conducteurs de trous et les semiconducteurs à caractère accepteur sont des conducteurs d'électrons.

I-1.3.c. Les matériaux donneurs

Les molécules servant de donneurs d'électrons sont caractérisées par la présence d'électrons π . Ces électrons peuvent être excités par des photons du spectre visible ou proches du visible, les faisant passer de l'orbitale de la HOMO à celle de la LUMO : c'est ce qu'on appelle la transition π - π^* .

La majorité des polymères conjugués ont un caractère donneur d'électrons. Parmi ceux-ci on distingue principalement les polymères ^[22-25] à base d'unités phénylène-vinylènes, thiophènes, fluorènes, ou carbazoles.

Les petites molécules à caractère donneur sont également plus courantes que celles à caractère accepteur. On distingue ainsi le pentacène (P5), les phtalocyanines de métaux (MPc), et les arylamines ^[26-28] telles que la TPD, la TAPC et la MTDATA ^[29] entre autres. Le rubrène est l'un de ces cas des plus remarquables parmi les petites molécules à caractère donneur. Ce matériau est connu pour avoir une mobilité de trous parmi les plus élevées des semiconducteurs organiques ($40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ^[30]. Les structures des polymères et de petites molécules de type donneur les plus utilisées dans les cellules photovoltaïques sont présentées en *Figure I-5*.

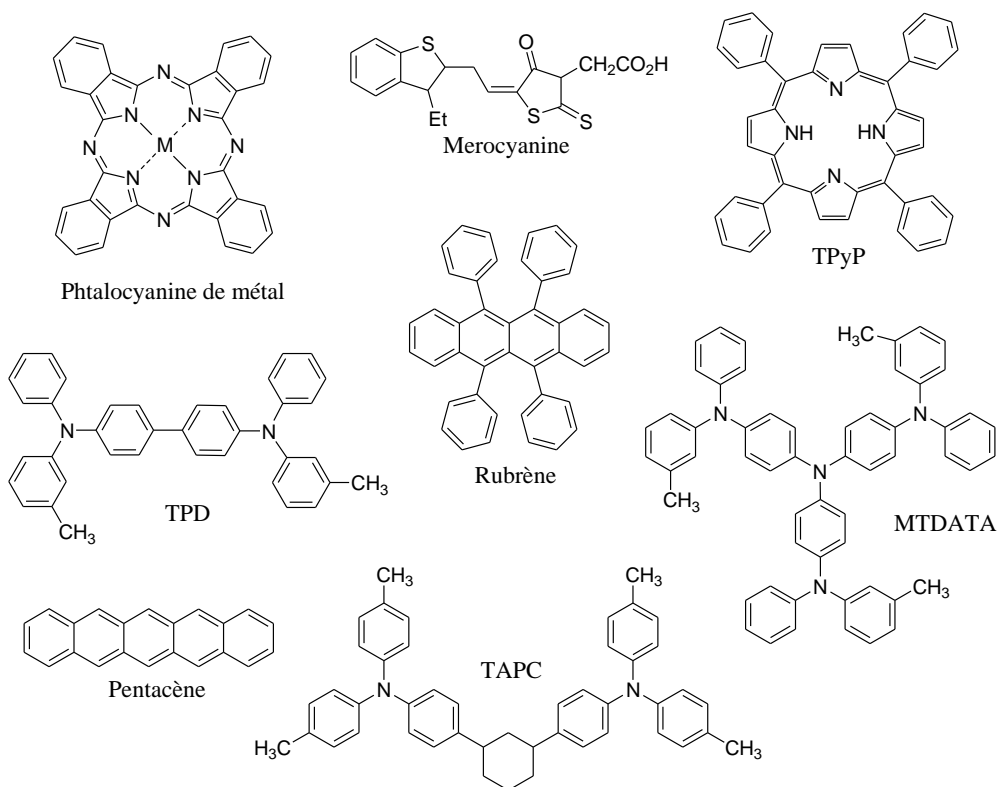
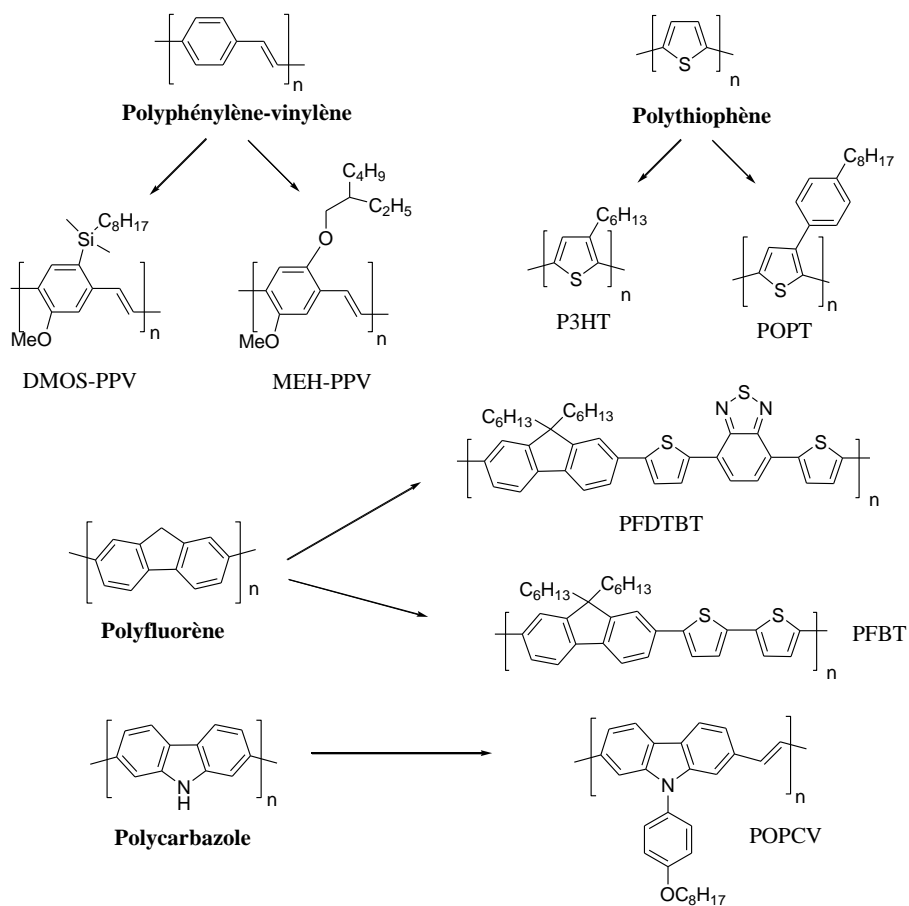


Figure I-5 : Exemples de polymères conjugués et de petites molécules à caractère donneur d'électrons utilisés comme semiconducteurs organiques

I-1.3.d. Les matériaux accepteurs

A ce jour, il existe une faible variété de matériaux organiques accepteurs d'électrons. Cela s'explique principalement par la mauvaise stabilité générale des molécules une fois qu'elles portent un électron. Pour être utilisés dans des dispositifs photovoltaïques, les semiconducteurs accepteurs d'électrons doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- une affinité électronique (AE) plus élevée que celle du semiconducteur donneur
- une affinité électronique (AE) très proche du travail de sortie de la cathode (W_{cathode})
- une mobilité des électrons élevée
- une bonne stabilité chimie et thermique.

Les matériaux qui répondent positivement à ces critères sont les suivants (Figure I-6) :

- Le fullérène C_{60} , et notamment son dérivé soluble : PCBM
 - Les dérivés de pérylène diimide [31-33]
 - Les dérivés de triazole [34]
 - les dérivés de benzothiazole [35]
 - Alq₃
 - Les dérivés de naphthalène diimide (NTCDI) [36]
- Le PCBM et le C_{60} sont les matériaux accepteurs d'électrons les plus utilisés en électronique organique.

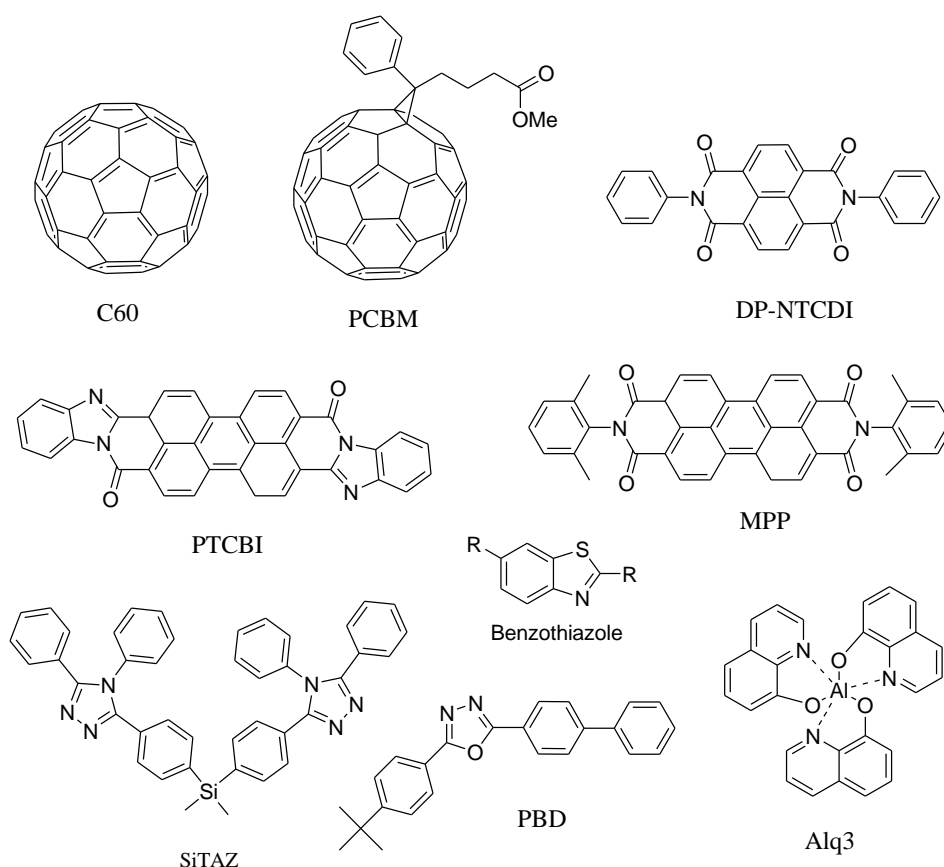


Figure I-6 : Exemples de molécules à caractère accepteur d'électrons utilisés comme semiconducteurs organiques.

I-1.4. Structure des cellules photovoltaïques organiques

I-1.4.a. Structure générale des cellules organiques

La cellule photovoltaïque est le siège de la photoexcitation, de la création d'excitons, de dissociation des excitons en charges libres et du transport de ces charges aux électrodes. Pour ne pas nuire à l'un de ces mécanismes, on doit vérifier certains critères. Il faut tout d'abord s'assurer que la lumière incidente pénètre bien dans la couche active. Pour cela on choisit généralement une électrode transparente à base d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) qui est couramment utilisée en tant qu'anode. Sur cette électrode d'ITO, on dépose ensuite le plus souvent une couche de transport intermédiaire à base de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) dopé avec du poly(styrènesulfonate) (PSS), qui a pour rôle de réduire la rugosité de surface, d'améliorer l'injection des charges et de supprimer le contact direct entre l'oxyde et la couche photoactive organique qui peut être nocif ^[37]. La couche photoactive est ensuite déposée sur cette couche de PEDOT:PSS.

Une fine couche interfaciale peut aussi être déposée directement sur la cathode. Le rôle de cette fine couche, généralement constituée de fluorure de lithium (LiF) ou de bathocuproïne (BCP), est de réduire la dissociation des excitons à l'interface entre le semiconducteur organique et la couche métallique (cathode). Par ailleurs, une électrode métallique de forte épaisseur permet de réfléchir les rayons lumineux transmis dans l'empilement et de les faire traverser une seconde fois la couche active. Ce phénomène de réflexion permet d'augmenter l'absorption jusqu'à près de 30%. La représentation d'un empilement : substrat transparent/anode transparente/PEDOT:PSS/couche photoactive/couche d'interface/cathode réfléchissante est schématisé en *Figure I-7*.

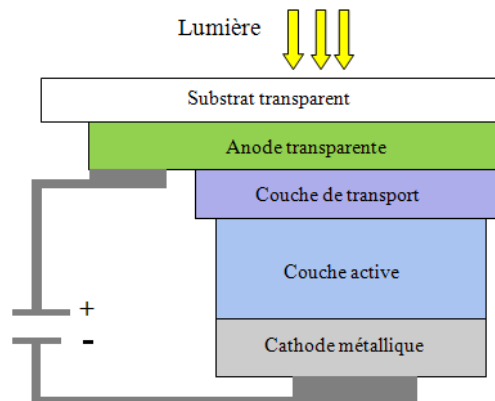


Figure I-7 : Schéma général d'une cellule organique photovoltaïque.

En fonction de l'architecture de la couche active, les cellules photovoltaïques organiques peuvent se classer de la manière suivante :

- Structure monocouche
- Structure bicouche
- Réseau interpénétré
- Réseau interdigité (Structure idéale)

Nous allons décrire brièvement les quatre principales morphologies de cellules photovoltaïques organiques, en citant pour chacune d'elles les meilleures performances obtenues dans le cas de petites molécules et de polymères (*Figure I-8*). Nous allons également mentionner un cas particulier de cellules hybrides nanostructurées. La comparaison entre les différentes structures et les différents matériaux restera toutefois difficile car les mesures ont rarement été réalisées dans les mêmes conditions (nature du spectre d'illumination, puissance lumineuse, nature des électrodes, épaisseur de la couche active, nature des couches intermédiaires...).

Le cas de cellules photovoltaïques à base de cristaux liquides sera décrit dans un prochain paragraphe (I-3), étant donné l'intérêt particulier que représente celui-ci dans ce travail.

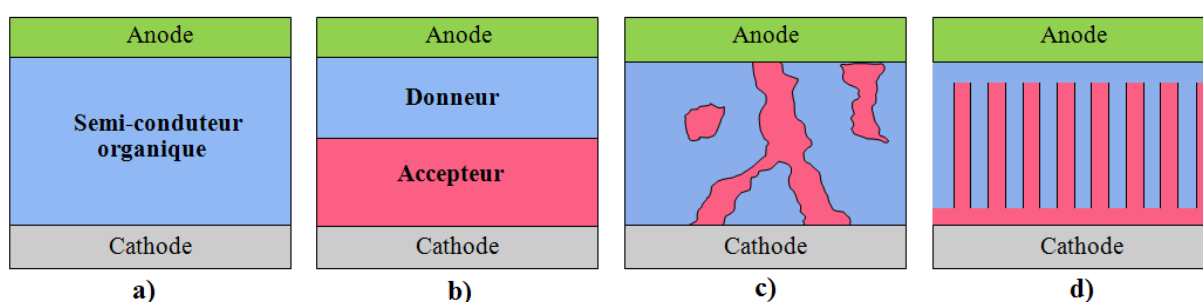


Figure I-8 : Illustration des quatre principales morphologies de cellules photovoltaïques organiques : a) structure monocouche ; b) structure bicouche ; c) réseau interpénétré ; d) réseau interdigité (structure idéale).

I-1.4.b. Structure monocouche

En général, les cellules photovoltaïques organiques monocouches sont décrites comme étant de type Schottky. Elles se présentent sous la forme métal/matériau organique/métal (l'ITO constituant le plus souvent l'anode) (*Figure I-8a*). Les propriétés photovoltaïques dépendent alors fortement de la nature des électrodes, puisque la séparation des charges a lieu au niveau de l'électrode. Le choix des métaux est donc déterminant pour réaliser un contact ohmique d'un côté et non ohmique de l'autre. Par définition ^[38], le contact métal/semiconducteur est ohmique si sa résistance (son impédance) est négligeable devant celle du volume du semiconducteur lui-même. Le contact ohmique agit comme un réservoir de charges ; la conduction des porteurs de charges est contrôlée par l'impédance du semiconducteur et est limitée par son volume.

Les rendements publiés pour ces structures sont faibles (inférieurs à 0,1% sauf ^[39]) à cause d'une hauteur de barrière d'énergie insuffisante pour dissocier efficacement les excitons. Dans ces cellules en outre, les électrons et les trous qui sont par chance générés doivent se déplacer dans le même matériau pour rejoindre les électrodes, en provoquant ainsi des pertes par recombinaison assez importantes. Enfin, dans cette structure simple, l'utilisation d'un matériau unique conduit difficilement à une bonne absorption du spectre solaire.

i) Structure monocouche à base de petites molécules

En 1974, A. K. Ghosh *et al.* ont élaboré une cellule photovoltaïque organique Schottky avec la phtalocyanine de magnésium : Al/MgPc/Ag^[40]. Ils ont obtenus un rendement de l'ordre 0,01 % sous incidence monochromatique (690 nm). La longueur de diffusion électronique a été estimée à 1,5 nm.

En 1978, D. L. Morel *et al.* ont présenté une cellule PV ayant un rendement de l'ordre 1 % sous éclairage AM1^[41]. Dans ce travail une couche de mérocyanine est prise en sandwich entre deux électrodes métalliques d'aluminium et d'argent. Le photocourant généré dans cette structure est gouverné par la diffusion des excitons vers l'interface organique/aluminium où ils se dissocient en électron et trou^[42].

Des travaux similaires ont été menés sur les phtalocyanines de Zinc par Fan et Faulkner^[43] en 1978. Les rendements publiés pour ces structures sont faibles (inférieurs à 10⁻² % sauf^[42]) à cause d'une hauteur de barrière d'énergie insuffisante pour dissocier efficacement les excitons, mais aussi à cause d'un faible facteur de forme. Une forte amélioration des cellules photovoltaïques organiques a été apportée par l'utilisation d'hétérojonctions.

ii) Structure monocouche à base de polymères

Des études de cellules photovoltaïques à base du poly(phénylène-vinylène) (PPV) ont été menées par Karg et Reis^[44,45]. La structure ITO/PPV/Al a montré des propriétés photovoltaïques sous illumination avec une tension de circuit ouvert de 1 V, un courant de court-circuit de l'ordre de 1 mA.cm⁻² et un rendement de conversion de 0,1 %. Dans cette structure, la zone de déplétion est formée à l'interface Al/PPV. Les faibles performances obtenues avec la structure ITO/PPV/Al sont attribuées à la faible mobilité des trous dans le PPV.

Glenis *et al.* ont étudié une cellule de type Schottky à base de poly(3-méthylthiophène) ou P3MT^[46]. La couche active est déposée par voie électrochimique sur une électrode d'or. Le rendement de conversion de cette cellule (Al/P3MT/Au) sous incidence monochromatique (470 nm) à 0,8 mW.cm⁻², est de 4 %. Cette valeur est réduite à 0,01 % sous un éclairage de 100 mW.cm⁻².

I-1.4.c Structure bicouche (hétérojonction bicouche ou planaire)

Les structures bicouches sont composées d'une jonction active planaire séparant une couche d'un semiconducteur donneur et une couche d'un semiconducteur accepteur. Cette jonction planaire est appelée jonction hétérogène ou hétérojonction. La structure d'une cellule bicouche est présentée en *Figure I-8b*.

Dans la configuration bicouche, la dissociation des excitons est réalisée par transfert de charges à l'interface donneur/accepteur. Le rendement de dissociation des excitons est nettement meilleure dans les cellules bicouches que dans celui des cellules de type Schottky.

Comme nous l'avons décrit dans la section I-1.1.c, la dissociation des excitons à l'interface semiconducteur/semiconducteur peut être réalisée si le potentiel d'ionisation (I_p) du donneur est inférieur au potentiel d'ionisation de l'accepteur et si l'affinité électronique (AE) du donneur est inférieure à celle de l'accepteur (voir *Figure I-2*).

Dans la structure bicouche, il est important que l'épaisseur des couches soit inférieure à la longueur de diffusion des excitons (L_{diff}) pour réduire les pertes par recombinaison. Un des avantages des cellules photovoltaïques organiques bicouches par rapport aux cellules de type Schottky est l'augmentation de la largeur de la zone d'absorption utile qui est égale à la somme de la longueur de diffusion des excitons dans le donneur et dans l'accepteur. De plus, si on choisit deux semiconducteurs organiques dont le spectre d'absorption est complémentaire, on bénéficie de l'absorption des deux matériaux. Enfin et surtout, le transport de trous et d'électrons a lieu dans deux matériaux séparés, ce qui réduit les pertes par recombinaison. Cependant les cellules bicouches ne donnent pas encore totale satisfaction car la largeur de la zone d'absorption utile se limite à la longueur de diffusion des excitons dans les semiconducteurs donneurs et accepteurs. Or, ces longueurs de diffusion sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres ce qui au final correspond à une largeur de la zone d'absorption qui est seulement de l'ordre de la dizaine de nm.

i) Structure bicouche à base de petites molécules

Les cellules PV organiques de structure bicouche ont commencé à être développées dès le début des années 80. Y. Harima *et al.* ont utilisé la phthalocyanine de zinc (ZnPc) comme donneur et des dérivés de porphyrine comme accepteur. La cellule ayant la structure Au/ZnPc/TPyP/Al^[47] a présenté un rendement de 2 % sous illumination monochromatique (430 nm) à 100 mW.cm⁻².

En 1985, C.W. Tang *et al.*^[48] ont élaboré une structure bicouche à base de phthalocyanine de cuivre (CuPc) et de 3,4,9,10-pérylène-tétracarboxylique-bis-benzimidazole (PTCBI). Tang a proposé l'idée de la jonction D-A. La cellule de structure ITO/CuPc (30 nm)/PTCBI (50 nm)/Ag a conduit à un rendement d'environ 1 %, avec FF = 0,65, $J_{CC} = 2,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $V_{CO} = 0,45 \text{ V}$. Le bon rendement obtenu est interprété par une dissociation efficace des excitons à l'interface CuPc/PTCBI où règne un important champ électrique.

Rostalski *et al.*^[49] (2000) ont réalisé une cellule composée de phthalocyanine de zinc (ZnPc) et de N,N'-diméthyl-3,4,9,10-pérylène-bis-carboximide (MPP) dans une structure ITO/MPP (20 nm)/ZnPc (220 nm)/Au. Le rendement obtenu est de 0,5 % sous 82 mW.cm⁻². Ces auteurs ont également étudié le spectre de photocourant de court-circuit de cette structure. Dans le cas d'illumination du côté ITO, le spectre de photocourant correspond au spectre d'absorption du MPP tandis que dans le cas d'illumination du côté Au, il correspond au spectre d'absorption du ZnPc. Ils ont constaté que le photocourant était généré à proximité de l'interface des couches organiques.

En 2000 Peumans et Forrest ^[50] ont obtenu un rendement de 2,4 % à partir d'une structure ITO/PEDOT/CuPc/PTCBI/BCP/Al. Avec la structure ITO/PEDOT:PSS/CuPc/C60/BCP/Al ils ont obtenu un rendement de 3,6 % sous AM1,5 ^[51], avec les caractéristiques suivantes : $V_{CO} = 0,45$ V, $J_{CC} = 18,8$ mA.cm⁻² et FF = 0,52. La surface active de cette cellule est néanmoins très petite : $7,85.10^{-3}$ cm².

ii) Structure bicouche à base de polymères

En 1993, N.S. Sariciftci *et al.* ^[52] ont obtenu un rendement de 0,04 % sous illumination monochromatique (514 nm) avec la structure ITO/MEH-PPV/C₆₀/Au. Quelques années plus tard Halls *et al.* ^[53] ont réalisé la même structure en remplaçant la cathode Au par Al, et ont estimé la longueur de diffusion excitonique à 7 ± 1 nm.

Un rendement de 0,71 % a été publié par A. J. Breeze *et al.* ^[54] (2004) avec une structure bicouche formée avec du pérylène benzimidazole (PBI) et du polymère M3EH-PPV. Les caractéristiques de cette cellule sont : $V_{CO} = 0,63$ V, $J_{CC} = 1,96$ mA.cm⁻² et FF = 0,46.

I-1.4.d. Réseau interpénétré (ou hétérojonction en volume)

On définit le mélange interpénétré comme le mélange en volume d'un semiconducteur donneur et d'un semiconducteur accepteur, déposés à la tournette ou par co-évaporation. La couche produite est composée d'un mélange hétérogène de D et A répartis aléatoirement dans le volume de la couche (*Figure I-8c*). Idéalement, le mélange interpénétré est composé de domaines de phases dont la largeur (L) est inférieure au double de la longueur de diffusion. En effet si on a $L < 2 L_{diff}$ tous les excitons photogénérés dans l'une des phases ont une bonne probabilité de diffuser (sans recombinaison) jusqu'à une interface donneur/accepteur pour s'y dissocier, quelle que soit la position du site de création de l'exciton. Cette structure permet de s'affranchir de la limitation de l'épaisseur de la cellule par la longueur de diffusion des excitons.

Dans les hétérojonctions en volume, on considère que le transport de charges s'effectue via les chemins de percolation à travers les phases. La morphologie des mélanges interpénétrés doit être parfaitement maîtrisée, si l'on veut éviter les recombinaisons de charges suite à la rupture d'un chemin de percolation ^[55,56]. Cependant, même si le transport de charges est moins efficace que dans les hétérojonctions bicouches, le rendement des cellules à structure interpénétrée reste tout de même meilleur.

La différence principale avec les jonctions bicouches est que la somme des interfaces donneur/accepteur est nettement plus importante dans les mélanges interpénétrés car les interfaces occupent la totalité du volume de la couche active.

Si les hétérojonctions en volume représentent une avancée substantielle dans les performances de cellules PV organiques, celles-ci possèdent aussi certains inconvénients. D'abord, puisque la plupart des cellules se fabriquent par dépôt à la tournette, il est nécessaire que les deux

matériaux soient bien solubles dans le même solvant. Ensuite, pour assurer un bon fonctionnement des cellules, les domaines de D et A doivent être en contact avec leur électrode correspondante. Il faut surtout éviter la formation de domaines isolés, optiquement actifs mais électriquement inactifs, qui réduisent de manière significative l'efficacité des cellules.

i) Réseau interpénétré à base des petites molécules

Les structures interpénétrées à base de mélange de phtalocyanine (donneur) et de C₆₀ ont été largement étudiées [57-59].

Un rendement de 5 % a été publié par J. Xue *et al.* [60] en 2005, avec une structure interpénétrée CuPc:C₆₀. Les auteurs ont isolé le mélange CuPc:C₆₀ des électrodes en utilisant des couches bloquantes de CuPC côté anode, et C₆₀ côté cathode. Les caractéristiques de la cellule étaient les suivantes : FF = 0,61, J_{CC} = 18 mA.cm⁻² et V_{CO} = 0,54 V. En supprimant la couche bloquante de CuPc, ces mêmes auteurs ont mesuré des rendements plus faibles (3,5 %), ce qui apporte la preuve de l'intérêt des couches bloquantes pour réduire les phénomènes de recombinaison aux électrodes [61].

En 2007, M.Y. Chan *et al.* ont menée une étude sur le dopage des couches donneur (CuPc) et accepteur (C₆₀) par le rubrène (voir *Figure I-5*) [62]. Partant d'une structure bicouche CuPc:C₆₀, l'introduction du rubrène comme troisième constituant, a permis de doubler le rendement en le faisant passer 2,62 % (J_{CC} = 15 mA.cm⁻², V_{CO} = 0,42 V et FF = 0,42) à 5,58 % (J_{CC} = 30 mA.cm⁻², V_{CO} = 0,58 V et FF = 0,32). Les raisons de l'amélioration des performances sont dues au passage d'un système bicouche à un système interpénétré, et à l'augmentation de l'absorption du mélange.

ii) Réseau interpénétré à base des polymères

A partir de 1995, Yu *et al.* [62] proposèrent d'associer sous forme de mélange le poly(1,4-(2-méthoxy-5-éthylhexyloxy)phénylène vinylène) (MEH-PPV) et le fullerène (C₆₀). Cette cellule a permis d'obtenir un rendement de conversion de 2,9 % sous un éclairage monochromatique d'intensité 20 mW.cm⁻².

Par la suite (2001), un rendement de 3 % sous illumination AM1.5 a été obtenu par Brabec *et al.* [64] avec les mêmes constituants. Les auteurs ont tout particulièrement étudié l'influence de la composition du composite MEH-PPV:C60 sur la morphologie des films et le rendement.

En 2003, Sariciftci *et al.* montrent que le rendement de cellules composées d'un mélange interpénétré de P3HT et de PCBM dépasse les rendements des cellules composées d'un dérivé

de poly(phénylène-vinylène) et de PCBM ^[65]. Dès lors l'utilisation du P3HT en tant que polymère conjugué donneur dans les mélanges interpénétrés va se généraliser.

En 2005, Reyes-Reyes ^[66] a montré que l'effet de recuit améliorait les performances. Dans un premier temps ces auteurs ont préparé des cellules avec un mélange P3HT et PCBM avec un rendement de 1,11 % ($V_{CO} = 0,65$ V, $J_{CC} = 3,86$ mA.cm⁻², FF = 0,34). Après recuit sur le même mélange, le rendement augmente jusqu'à environ 5 % ($J_{CC} = 11$ mA.cm⁻², $V_{CO} = 0,6$ V). Ces auteurs ont attribué l'amélioration des performances par le changement de la cristallinité du P3HT et de la morphologie du film.

En 2007 David L. Carroll ^[67] et son équipe ont publié un rendement de 6,1 % obtenu après recuit d'un mélange P3HT:PCBM dans la proportion en masse de 1:0,6.

Des chercheurs de l'Université de Californie à Santa Barbara (UCSB) ^[68] ont montré qu'il était possible de contrôler la séparation de phase entre le polymère et le fullerène en ajoutant un alcane dithiol. L'amélioration de la morphologie du mélange interpénétré a permis de doubler le rendement de conversion photoélectrique, le faisant passer de 2,8 à 5,5 %. Enfin, un rendement de 6,7 % a été atteint en 2007 par l'équipe de l'UCSB avec une cellule tandem composée de deux couches de mélanges interpénétrés dont les spectres d'absorption sont complémentaires ^[69]. Cette étude montre aussi que l'inclusion d'une couche de TiO_x déposée par voie sol-gel peut jouer un rôle d'espaceur optique et remplacer efficacement la couche métallique semi-transparente entre les deux cellules.

Les meilleures performances obtenues à ce jour (2010) avec ce type de cellules viennent d'être publiées par des chercheurs de l'Université de Chicago ^[70] à partir d'un mélange de PC₇₁BM et du polymère PTB7 (dérivé de benzodithiophène) à large domaine d'absorption, qui a conduit à un rendement record de 7,4 %.

I-1.4.e. Cellules hybrides organiques/inorganiques

Les cellules hybrides sont composées d'un semiconducteur organique (à caractère donneur) et d'un semiconducteur inorganique tel que l'oxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de zinc (ZnO) ou le séléniure de cadmium (CdSe) qui agit comme accepteur et assure le transport des électrons. L'association de ces deux composés peut se faire notamment par mélange de nanoparticules dans le semiconducteur organique, ou alors par infiltration du matériau organique dans une couche d'inorganique nanoporeux (voire nanostructurée) (*Figure I-9*).

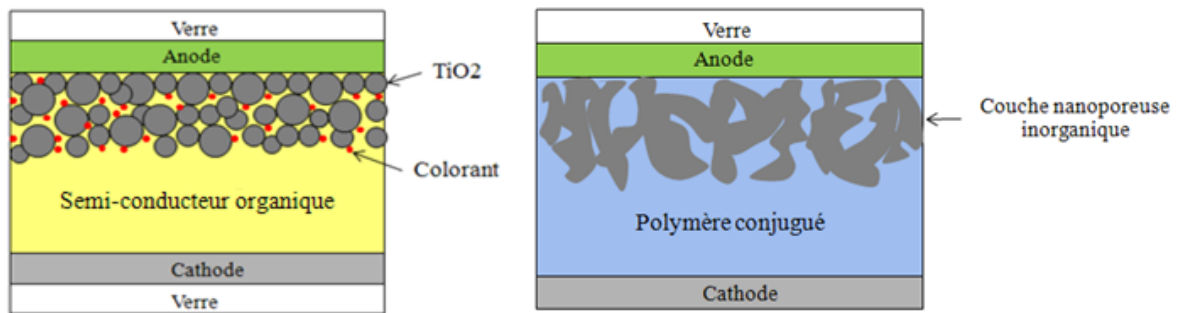


Figure I-9 : Exemples de cellules hybrides à base de semiconducteurs organiques et inorganiques.

Dans les cellules hybrides les porteurs de charge se déplacent par saut de site en site, comme dans les cellules organiques classiques. Le rendement de ce type de cellules a réellement décollé en 2002 en atteignant 1,7 % dans des mélanges de bâtonnets de CdSe dans le P3HT. Récemment des chercheurs de Lausanne ont obtenu avec des cellules hybrides à colorants, des rendements de l'ordre de 4 % [71].

Le principal avantage des cellules hybrides est l'utilisation de composés inorganiques d'une grande stabilité thermique et photochimique au regard des composés organiques (accepteurs) habituels, tels que le PCBM et le C₆₀. Ce type de cellule bénéficie en outre des qualités des matériaux organiques (souplesse, facilité de mise en forme) et des qualités des matériaux inorganiques (bon conducteurs d'électrons).

Le cas particulier de cellules hybrides avec une couche inorganique nanostructurée est détaillé dans la section suivante.

I-1.4.f. Réseau interdigité (ou nanostructuré)

Le réseau interdigité correspond à une structure à hétérojonction en volume, optimisée (Figure I-8d). Sa morphologie est contrôlée, de manière à augmenter considérablement la quantité d'interface D/A (siège de la dissociation des charges) et à offrir des chemins continus de D et de A jusqu'aux électrodes.

La couche active est composée d'un mélange hétérogène de deux matériaux (semiconducteur donneur et semiconducteur accepteur), formant un réseau nanostructuré. La morphologie correspond à un réseau de colonnes ou de lamelles D et A orientées perpendiculairement à la surface du dépôt. De manière idéale, la dimension latérale des colonnes ou des lamelles doit être de l'ordre de 10 à 20 nm, qui correspond à la longueur de diffusion caractéristique des excitons dans un milieu organique classique. De manière idéale encore, la cellule présente deux couches minces intermédiaires bloquantes, l'une (D pur) sur l'anode, l'autre (A pure) sur la cathode. Ces couches constituent une barrière de diffusion pour les charges qui se

dirigent vers la mauvaise électrode ; elles permettent ainsi de minimiser les pertes de charges par recombinaison.

La plupart des travaux visant à préparer des réseaux nanostructurés sont basés sur l'association de composés à caractère donneur et accepteur, liés de manière covalente. Cependant rares sont les systèmes qui montrent une nanostructuration, et plus rares encore sont ceux qui conduisent à un effet PV. En effet, il est bien souvent difficile d'associer dans un même système, la bonne morphologie avec de bonnes propriétés d'absorption et de transport de charges, notamment. La structure interdigitée est difficile à réaliser par simple mélange de deux composés. Cependant, des approches intéressantes ont été menées ces dernières années à partir de molécules capables de s'auto-organiser. Un certains nombres de ces systèmes forment des phases cristal liquides. Ces cas particuliers sont abordés ultérieurement dans une section spécifique (I-3-c).

Un certains nombre de matériaux peuvent être utilisés dans la préparation de cellules PV de morphologie interdigitée. Nous allons maintenant discuter de ces matériaux, que nous avons regroupés selon les trois catégories suivantes :

- les copolymères à blocs
- les molécules D-A liées de manière covalente
- Les oxydes métalliques nanostructurés et semiconducteurs organiques

i) Réseau interdigité à base de copolymères à blocs

Les copolymères à blocs présentent un intérêt tout particulier pour la préparation de systèmes biphasiques D/A. Il est en effet bien établi que les polymères (ou oligomères) de nature chimiques différentes sont immiscibles entre eux. Ainsi, lorsqu'on lie de manière covalente deux polymères différents, ils forment en général un système biphasique, dont la structure dépend de la taille des blocs et de leur paramètre d'interaction ^[72-74]. La phase lamellaire est la structure habituellement recherchée pour le PV, elle est obtenue en considérant en première approche, une proportion massique équivalente de deux blocs à caractère A et D.

Parmi les premiers copolymères à blocs pour des applications photovoltaïques, on peut citer le travail de G. Hadziioannou ^[75] (2001) sur des systèmes « rod-coil » qui présentent une séquence rigide conjuguée d'oligo(phénylène-vinylène) (OPV) et une séquence souple sur laquelle sont greffés des dérivés de C₆₀ (*Figure I-10*). Ces premiers essais ont abouti à des rendements de l'ordre de 0,3% sous spectre AM1.5. Les faibles rendements s'expliquent principalement par le transport de charges peu efficace dans ces matériaux.

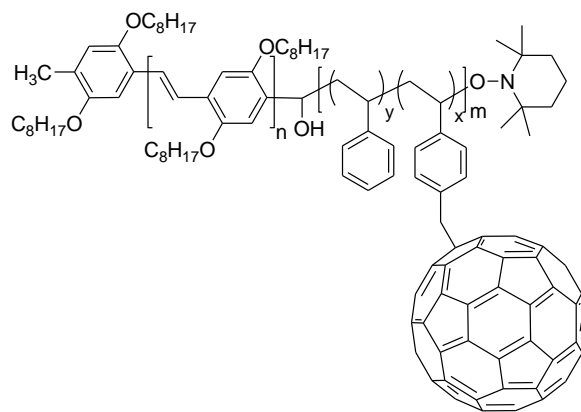


Figure I-10 : Structure du premier copolymère dibloc D/A, publié par G. Hadziioannou *et al.*

La même année (2001), Zang et collaborateurs ^[76] ont publié des travaux sur des copolymères à blocs à base de thiophène et de fullerène pyrrolidine (*Figure I-11*). Les systèmes biphasiques obtenus ont conduit à un rendement de 0,6 % (FF = 0,25, $V_{CO} = 0,75$ V) sous illumination monochromatique (505 nm) à $0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$.

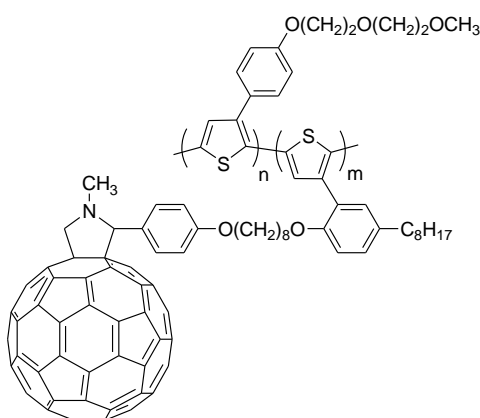


Figure I-11 : Structure du copolymère dibloc D/A publié par Zang *et al.*

Par la suite, Thelakkat et collaborateurs (2007) ^[77] ont présentés des copolymères diblocs, dont l'un des blocs est porteur d'unités triphénylaminés (D), l'autre de groupes perylène diimides (A) (*Figure I-12*). Ces copolymères forment une phase lamellaire, dont l'épaisseur des lamelles est voisine de 15 nm, ce qui correspond globalement à la longueur de diffusion des excitons dans ces matériaux. Des cellules préparées avec ses matériaux ont abouti à un rendement de l'ordre de 0,32 % ($J_{CC} = 1,14 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{CO} = 0,69$ V et FF = 0,32) sous illumination AM1,5 d'intensité 77 mW.m^{-2} .

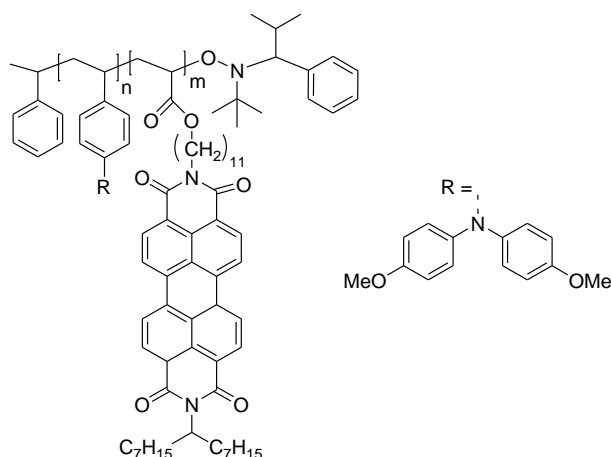


Figure I-12 : Structure du copolymère dibloc D/A publié par Thelakkat *et al.*

Plus récemment en 2009, Russell *et al.* [78] ont montré l'effet d'un traitement thermique sur des cellules nanostructurées de copolymères à base de polythiophène et de pérylène diimide (*Figure I-13*). Les premières mesures sur les films bruts ont conduits à un rendement de 0,11% ($J_{CC} = 0,67 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{CO} = 0,59 \text{ V}$, $FF = 0,28$). Après un recuit à 150°C pendant 20 minutes, le rendement a augmenté jusqu'à 0,49 % ($J_{CC} = 2,57 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{CO} = 0,51 \text{ V}$, $FF = 0,37$). L'augmentation du rendement et de J_{CC} est attribuée à une amélioration de la microséparation de phase qui facilite le transport de charge.

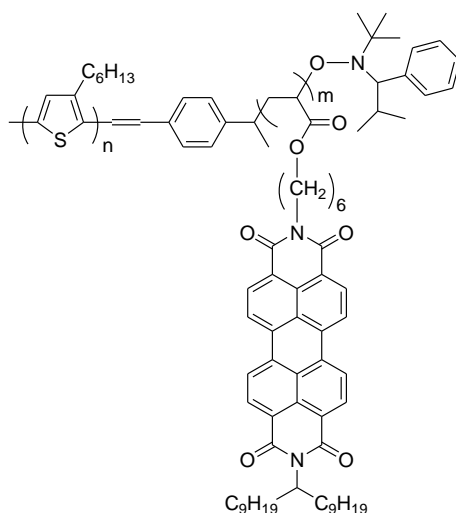


Figure I-13 : Structure du copolymère dibloc D/A publié par Russell *et al.*

ii) Réseau interdigité à base de molécules D-A liées de manière covalente

La littérature mentionne plusieurs exemples de systèmes de bas poids moléculaires associant une partie D et une partie A de manière covalente, pour des propriétés PV. Il s'agit le plus souvent de diades (D-A) ou de triades (D-A-D). Dans la grande majorité des cas, ces systèmes

ne conduisent qu'à un milieu monophasique ou alors avec une microségrégation insuffisante des parties D et A. Il s'ensuit alors des performances PV très faibles.

On peut ainsi citer en exemple les diades à base d'oligomères conjugués et de C₆₀ publiés par Nierengarten *et al.* [79] (2004) qui a conduit à des rendements inférieurs à 0,03 % sous illumination monochromatique. Les faibles rendements sont attribués notamment aux faibles mobilités de transport des électrons et des trous (μ^- et $\mu^+ \sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) dans ces systèmes. On peut citer encore en exemple les triades à base de pérylène diimide et de carbazole publiés par Ratier *et al.* [80] (2008), qui présentent un très faible effet PV ($J_{\text{CC}} = 0,048 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 0,06 \text{ V}$) sous illumination AM1.5 à $98 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Figure I-14). Les auteurs ont estimé que la monocouche de triade agissait globalement comme un seul matériau de type accepteur, plutôt que comme une hétérojonction D-A.

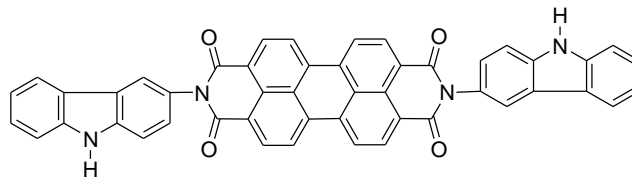


Figure I-14 : Structure du système D-A-D utilisé par Ratier *et al*

Certains auteurs cherchent à induire une séparation de phase en rajoutant dans les diades ou triades des molécules de A ou D. Il est alors possible d'obtenir un mélange hétérogène, capable de former une structure interpénétrée (et non pas interdigitée). C'est le cas par exemple des travaux de Bäuerle publiés en 2005, sur des diades et triades à base d'oligothiophène et de pérylèneimide, mélangés à des dérivés de C₆₀ (PCBM) [81].

Le meilleur rendement obtenu à ce jour avec système moléculaire D-A, a été reporté par Hashimoto en 2009 [82]. La molécule est une diade associant un oligo(phénylène-vinylène) (OPV) et un dérivé de C₆₀ à l'aide d'un long espaceur (Figure I-15). Après un recuit à 150°C sous atmosphère inerte, ce système est capable de se microségréger et de conduire à une cristallisation partielle des parties OPV entre elles. Sous les conditions standards (illumination AM1,5 à $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), le rendement a atteint une valeur de 1,28 %, ($J_{\text{CC}} = 3,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{OC}} = 0,88 \text{ V}$). Ce résultat très encourageant est attribué au transport de charges efficace dans les empilements π -aromatiques des blocs donneurs organisés.

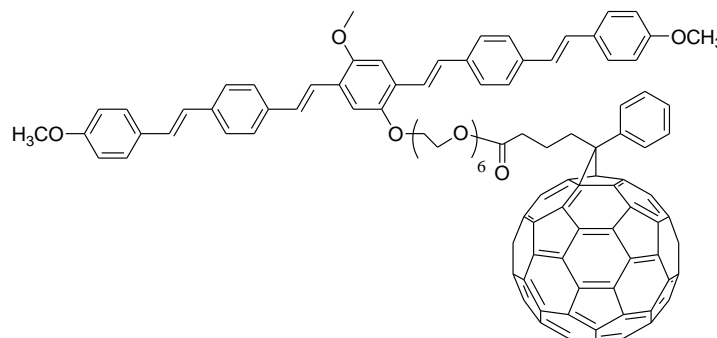


Figure I-15 : Structure de la diade A/D publié par Hashimoto *et al.*

D'autres systèmes moléculaires D-A, capables de conduire à des structures organisées pour le PV, ont été publiés dans la littérature. Il s'agit de systèmes cristaux liquides. Du fait de leur intérêt tout particulier dans ce travail, ils sont présentés et discutés séparément, dans le chapitre I.3.

iii) Réseau interdigité à base d'oxydes métalliques nanostructurés dans un semiconducteur organique

On assiste depuis quelques années au développement de cellules PV hybrides nanostructurées, qui résultent le plus souvent de l'association d'une couche d'oxyde métallique nanostructurée (ZnO ou TiO₂) à un polymère semiconducteur (à caractère donneur) [83,84]. La stratégie consiste à préparer un tapis de nano-bâtonnets d'oxyde (orientés perpendiculairement au substrat) qui a pour but de collecter les électrons dans le volume et leur offrir des canaux de conduction directs jusqu'à la cathode. Il est bon de préciser que les nanocristaux d'oxydes métalliques présentent des mobilités d'électrons très élevées, par exemple 100 cm².V⁻¹.s⁻¹ dans le ZnO [85]. Sur ce tapis d'oxyde est ensuite déposé un semiconducteur organique qui devra pénétrer au sein du réseau nanostructuré pour conduire au réseau interdigité, tel que présenté dans la *Figure I-16*.

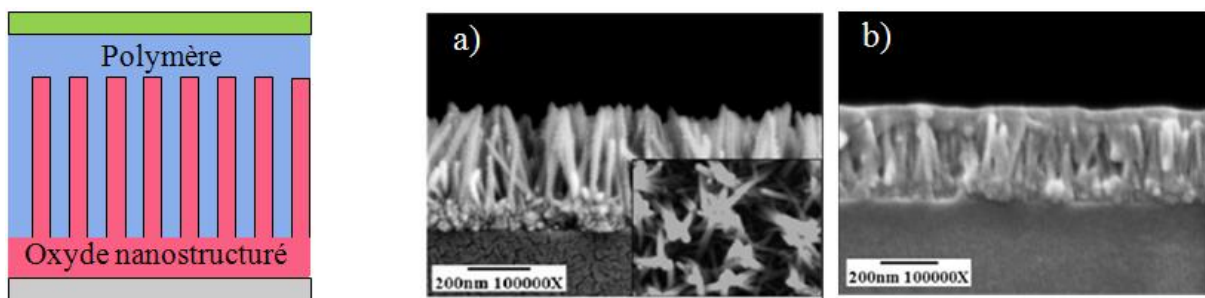


Figure I-16 : Structure d'un réseau interdigité à base d'oxyde nanostructuré et d'un polymère semiconducteur. a) Nano-bâtonnets d'oxyde orientés verticalement par rapport au substrat ; b) imprégnation de la couche d'oxyde par un polymère pour créer le réseau interdigité.

Olson et Ginley (2006) [86] comptent parmi les pionniers dans la préparation de cellules PV hybrides nanostructurées. Ces auteurs ont publiés la préparation de structures interdigitées à base de ZnO et de polymère P3HT, conduisant à un rendement de 0,53 % ($J_{CC} = 2,2 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{CO} = 0,44 \text{ V}$ et $FF = 0,56$). Les performances obtenues sont nettement meilleures que pour un système bicouche non structuré ($\eta = 0,15 \%$, $J_{CC} = 0,52 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{CO} = 0,5 \text{ V}$ et $FF = 0,55$). Dans le cas du réseau interdigité, la faible valeur de V_{CO} mesurée (comparativement à la valeur du gap entre ZnO et P3HT de 0,9 V) a été attribuée au faible degré de dissociation des excitons, provoqué par le grand espacement entre les bâtonnets de ZnO (estimé autour de 100 nm). Pour améliorer la dissociation des excitons, un mélange de P3HT/PCBM a été utilisé comme partie organique, ce qui a conduit à une augmentation du rendement à 2,03 % ($J_{CC} = 10,0 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{CO} = 0,475 \text{ V}$ et $FF = 0,43$).

En 2008, Hashimoto *et al* ^[87] ont obtenu un rendement record de 3,9 % avec ce type de structure, composée de bâtonnets de ZnO d'environ 300 nm et d'un mélange P3HT/PCBM. Ces auteurs ont montré que la dissociation des excitons s'effectuait essentiellement à l'interface P3HT/PCBM, et que le ZnO fonctionnait principalement comme un transporteur de charges additionnel de forte mobilité.

Plus récemment en 2009, Chen *et al* ^[88] ont réalisé une étude similaire, en utilisant du TiO₂ nanostructuré avec le P3HT. Ils ont obtenu un rendement de 2,20 % ($J_{CC} = 4,33 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{CO} = 0,78 \text{ V}$ et $FF = 0,65$). Une modification de la surface des bâtonnets de TiO₂ par un colorant (le CuPc ou un dérivé de Ruthénium) a permis de localiser l'absorption et la dissociation des charges au niveau de l'interface oxyde/organique, limitant ainsi les pertes par recombinaison.

I-2. Les cristaux liquides

I-2.1. Généralités sur les cristaux liquides

Le terme de *phase cristal liquide* ou *mésophase* est utilisé pour désigner une phase présentant un ordre intermédiaire entre la phase solide cristalline et la phase liquide isotrope. Le terme *cristal liquide* est également employé pour décrire un matériau qui présente des mésophases. Les cristaux liquides (CL) peuvent être classés en fonction de la condition d'apparition des mésophases. Lorsque celles-ci apparaissent sous l'effet d'une variation de température, on parle alors de CL *thermotropes* ; lorsqu'elles apparaissent sous l'effet d'une variation dans un solvant donné, il s'agit de CL *lyotropes*. L'apparition des mésophases peut se faire de façon réversible, à l'échauffement et au refroidissement, elles sont alors qualifiées de *phases énantiotropes*. Les phases métastables, qui n'apparaissent qu'au refroidissement, sont appelées *phases monotropes*.

Les molécules susceptibles de s'organiser spontanément pour former des mésophases sont qualifiées de *mésogènes* et peuvent être décrites par leur forme géométrique. La plus couramment rencontrée est la forme bâtonnet, les mésogènes correspondant sont appelés *calamitiques*. On trouve également la forme disque (*discotiques*), planche (*sanidiques*), pyramide (*pyramidiques*), coude ('*bananes*')...

D'une manière générale, pour qu'une molécule puisse induire des mésophases, elle doit présenter une forme rigide anisotrope et/ou au moins deux parties chimiquement incompatibles lui conférant un caractère amphipathique. En fait, la majorité des mésogènes sont constitués de deux parties distinctes (*Figure I-17*) : un cœur rigide, le plus souvent aromatique (généralement de forme bâtonnet ou disque), substitué par une ou plusieurs chaîne(s) paraffinique(s) souple(s). Le cœur rigide permet l'introduction de l'anisotropie géométrique, son incompatibilité chimique avec les chaînes paraffiniques apporte le caractère amphipathique.

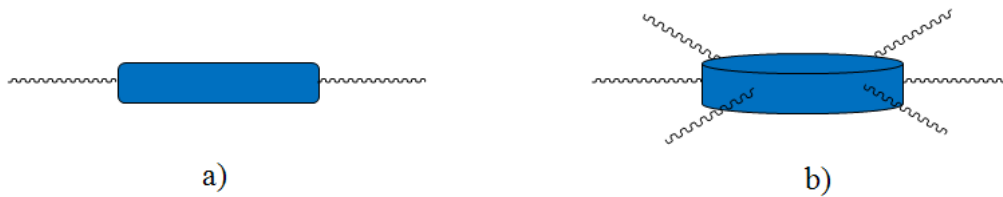


Figure I-17 : Schémas d'un mésogène calamitique (a) et discotique (b).

I-2.2. Les phases cristal liquides

Durant ce travail, nous nous sommes essentiellement intéressés aux phases cristal liquides thermotropes induites par les mésogènes calamitiques et discotiques. Seules les principales mésophases généralement induites par ces deux types de molécules seront donc décrites.

I.2.2.a. Notion d'ordre moléculaire

Les mésophases sont caractérisées par la présence d'un ordre moléculaire intermédiaire entre celui du solide cristallisé et du liquide isotrope. Dans un matériau organique, cet ordre est caractérisé par deux composantes qui tiennent compte des corrélations à longue portée en orientation et en position des molécules entre elles.

L'*ordre orientationnel* décrit l'orientation moyenne des molécules les unes par rapport aux autres. Lorsqu'il est présent, toutes les molécules s'alignent en moyenne dans une direction commune, qu'il est possible de décrire par un directeur noté \vec{n} . Les phases cristal liquides nécessitent au minimum l'existence de cet ordre orientationnel.

L'*ordre positionnel* définit la position moyenne des molécules entre elles, cet ordre pouvant s'établir à une, deux, ou trois dimensions. Un ordre à trois dimensions définit un réseau tridimensionnel comme dans le cas d'un solide cristallin. La position des molécules est alors figée, bloquant toutes possibilités de déplacement. Un ordre à une (ou deux) dimension(s) définit des empilements dans lesquels les molécules ont encore respectivement deux (ou un) degré(s) de liberté de mouvement, qui autorise(nt) certains déplacements moléculaires.

I-2.2.b. Les mésophases généralement induites par les mésogènes calamitiques

Lorsque la température d'un cristal liquide thermotrope est abaissée, la transition de l'état liquide isotrope vers l'état cristallin passe par une ou plusieurs mésophases. Lorsque plusieurs mésophases sont présentes, la séquence d'apparition correspond en règle générale, à l'introduction progressive d'ordre moléculaire dans le matériau.

La mésophase présentant le moins d'ordre est la phase *nématique*, notée *N*. Elle ne présente qu'un ordre orientationnel, induit par la seule anisotropie géométrique des molécules. Elle est caractérisée par son directeur \vec{n} indiquant l'orientation moyenne du grand axe des molécules (*Figure I-18*).

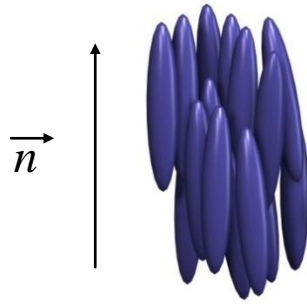


Figure I-18 : Représentation schématique d'une phase nématique.

A cet ordre orientationnel peut s'ajouter un ordre positionnel à plus basse température : les molécules s'organisent alors en couches pour donner des phases *smectiques*. Ces couches sont principalement induites par des phénomènes de microségrégation dus au caractère amphipathique des mésogènes. Lorsque cet ordre positionnel n'est qu'à une dimension, on parle de phases smectiques désordonnées : les molécules à l'intérieur des couches ont une totale liberté de mouvement comme dans une phase liquide isotrope. Ces mésophases sont notées en fonction de l'orientation moyenne des molécules par rapport à la normale aux couches : *SmA* pour une orientation normale et *SmC* pour une inclinaison d'un angle θ (Figure I-19).

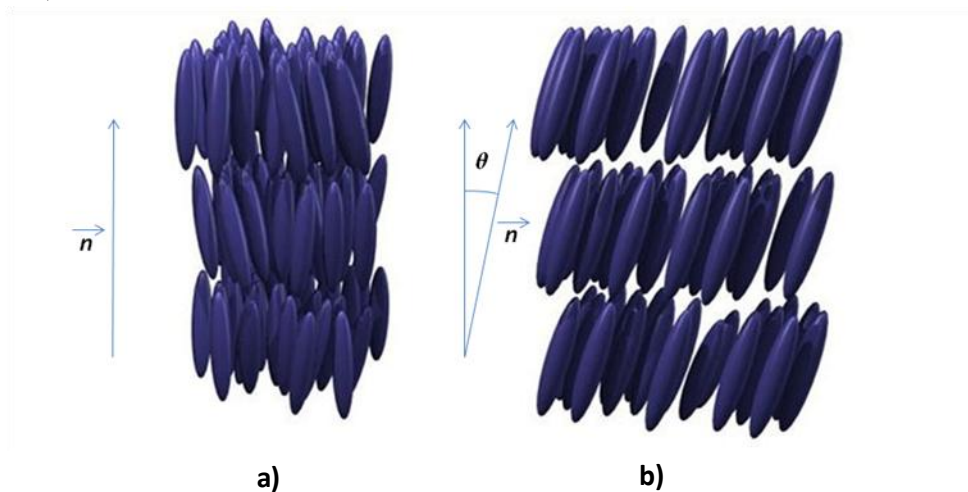


Figure I-19 : Représentation schématique de trois couches moléculaires en phase *SmA* (a) et en phase *SmC* (b).

Un ordre positionnel à trois dimensions correspond à des mésophases smectiques ordonnées. A l'intérieur des couches, les cœurs s'organisent selon des empilements hexagonaux ou rectangulaires à plus ou moins longue portée. Les mésophases sont alors notées pour chaque type d'empilement, notamment en fonction de l'orientation moyenne des molécules à l'intérieur des couches. Ainsi pour un empilement hexagonal ou rectangulaire, une orientation normale aux couches donnera respectivement une mésophase *SmB* ou *SmE* (Figure I-20) et une orientation inclinée, une mésophase *SmG* ou *SmH*.

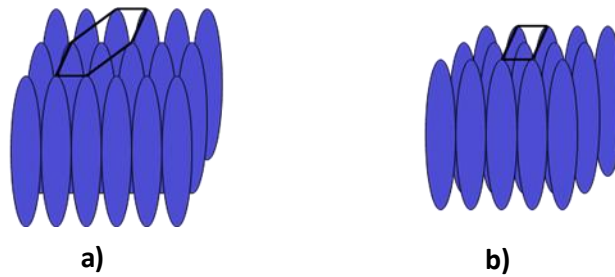


Figure I-20 : Organisation d'une couche de molécules en phase SmB (a) et en phase SmE (b).

Ces mésophases smectiques ordonnées présentent un ordre orientationnel et un ordre positionnel des cœurs à trois dimensions ; les chaînes latérales conservent toutefois un caractère isotrope. Lorsque ces dernières cristallisent, on quitte alors le domaine des phases cristal liquides pour celui des phases cristallines.

I-2.2.c. Les mésophases généralement induites par les mésogènes discotiques

Comme pour les mésogènes calamitiques, la mésophase présentant le moins d'ordre est la phase nématique, caractérisée par la présence du seul ordre orientationnel. Le type le plus couramment rencontré est la phase nématique colonnaire N_c , dans laquelle les mésogènes discotiques s'organisent pour former des colonnes ne présentant pas de corrélations de position à longue portée. Cette structure est induite à la fois par l'anisotropie géométrique de la molécule et dans une faible mesure, par son caractère amphipatique.

Lorsque les phénomènes de microségrégation entre les cœurs et les chaînes se renforcent, il peut apparaître un ordre de position à deux dimensions des colonnes. Celles-ci peuvent s'organiser selon un arrangement hexagonal, rectangulaire ou oblique pour former respectivement les mésophases Col_H , Col_R , Col_{Obi} (Figure I-21). Dans ce types de mésophases, les colonnes sont libres de coulisser les unes par rapport aux autres, on parle alors de mésophases discotiques, à la condition que les chaînes paraffiniques conservent un caractère isotrope.

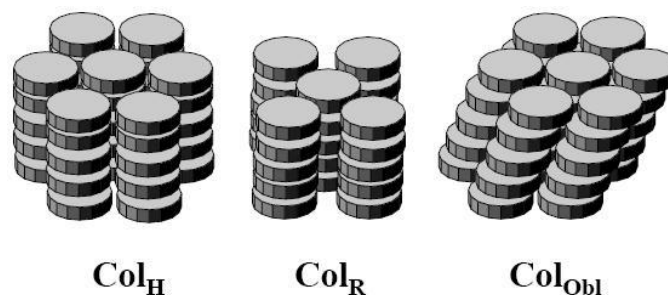


Figure I-21 : Représentation schématique d'un arrangement hexagonal, rectangulaire et oblique dans la phase colonnaire.

I-2.3. Propriétés de transport de charges des cristaux liquides

Comme nous l'avons vu dans la partie I.1.3., le transport de charges dans les semiconducteurs organiques s'effectue principalement par saut entre molécules, et la conduction est d'autant meilleure que le milieu est ordonné. Dans les composés organiques, un bon transport de charge nécessite donc de bonnes interactions π - π intermoléculaires, c'est à dire des empilements parallèles de molécules avec un fort recouvrement orbitalaire π .

Des mobilités de transport de charges aussi élevées que $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ont été mesurées dans des monocristaux organiques, où la structure est hautement ordonnée [19]. Malheureusement, la préparation d'un monocristal est difficile à réaliser, d'autant plus sur des dimensions importantes. Le plus généralement, on obtient une structure polycristalline ou multi-domaine, dont les joints de grain (les frontières) constituent des barrières au transport de charges.

A côté des monocristaux organiques, les cristaux liquides présentent un intérêt tout particulier pour le transport de charges. Tout d'abord, le phénomène de micro-ségrégation qui s'observe dans ces matériaux, conduit à une superposition spontanée des parties aromatiques les unes sur les autres, donnant lieu à un recouvrement des orbitales π . Ensuite, le caractère liquide confère aux CLs un effet auto-réparateur de défauts de structure : les défauts peuvent se résorber sous l'effet de l'agitation thermique, ce qui n'est pas le cas pour les phases cristallines. Enfin, les phases cristal liquides peuvent être orientées et organisées sur de longues distances, notamment par des techniques de traitements de surface, bien connues dans le domaine des afficheurs.

A partir du milieu des années 1990, des mobilités de transport de charges exceptionnelles (supérieures à $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ont été mesurées dans certaines phases cristal liquide. Depuis, les cristaux liquides semiconducteurs suscitent beaucoup d'intérêt puisqu'ils présentent d'énormes potentiels pour des applications en optoélectronique et tout particulièrement dans le domaine de l'électronique plastique [89-93].

Ces propriétés de transport remarquables ont été observées aussi bien dans les phases cristal liquides de type colonnaire [91,94] que de type smectique [92,95]. Dans les phases colonnaires la conduction s'effectue essentiellement le long de l'axe des colonnes, tandis que dans les phases smectiques le transport de charges s'effectue dans le plan des couches. Quelle que soit la phase cristal liquide, la forte anisotropie de conduction nécessite une orientation des molécules à grande échelle (colonnes ou couches smectiques perpendiculaires aux électrodes).

I-2.3.a Les semiconducteurs discotiques

L'organisation colonnaire des cristaux liquides discotiques leur confère des propriétés de transport de charges fortement anisotropes. N. Boden et ses collaborateurs ont ainsi mis en évidence une mobilité des charges environ 10^3 fois plus élevée le long de l'axe des colonnes que dans la direction perpendiculaire [96]. Cette anisotropie s'explique par la distance qui

sépare deux molécules voisines dans la même colonne ($d \approx 3,5 \text{ \AA}$) de celle qui existe entre deux colonnes adjacentes ($D = 20 \text{ \AA}$ environ) ^[97]. Cette proximité des disques entraîne un fort recouvrement des orbitales π le long de la colonne qui est très favorable au transport de charges. Le mécanisme habituellement cité est le transport par saut, assisté par effet tunnel. Les valeurs de mobilité mesurées dans les cristaux liquides discotiques varient selon les matériaux et sont généralement compris entre 10^{-4} et $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les plus fortes mobilités ont été publiées par Müllen *et al.* sur des dérivés d'hexabenzocoronènes qui présentent un transport de trous avec des valeurs de mobilité de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[98].

Intéressons nous maintenant à l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés de transport. Prenons par exemple le cas du dérivé de triphénylène, présenté sur la *Figure I-22*, dont les propriétés physiques ont été largement étudiées ^[99]. En toute première approche, le cœur aromatique permet d'assurer la forme discotique, alors que les chaînes aliphatiques latérales flexibles influent surtout sur les propriétés de la mésophase. L'autre fonction du cœur est de déterminer les propriétés électroniques mais aussi l'absorption optique (et donc le gap HOMO-LUMO). Les hétéroatomes éventuellement présents dans les cœurs et les fonctions polaires qui lient les chaînes au cœur permettent de définir le caractère donneur ou accepteur. Une molécule discotique sans hétéroatome ni fonction polaire est naturellement riche en électrons qui lui confère en général un caractère donneur.

Pour un même type de phase, la taille du disque aromatique joue un rôle important sur les propriétés de transport de charges, comme cela a été démontré par Warman *et al.* en 2001 ^[99]. Des mesures de mobilité dans la phase Col_H du triphénylène, du perylène azocarboxyldiimide, du coronène monoimide, et du *peri*-hexabenzocoronène (*Figure I-22*), ont montré une augmentation très nette de la mobilité avec la taille du cœur aromatique. Cette augmentation de mobilité avec la taille des disques s'explique par l'augmentation de la surface de contact entre molécules (donc du recouvrement orbitalaire) et de la réduction d'amplitude de déplacement et de rotation des disques aromatiques. Ces deux effets combinés conduisent ainsi à une diminution du désordre dans les colonnes.

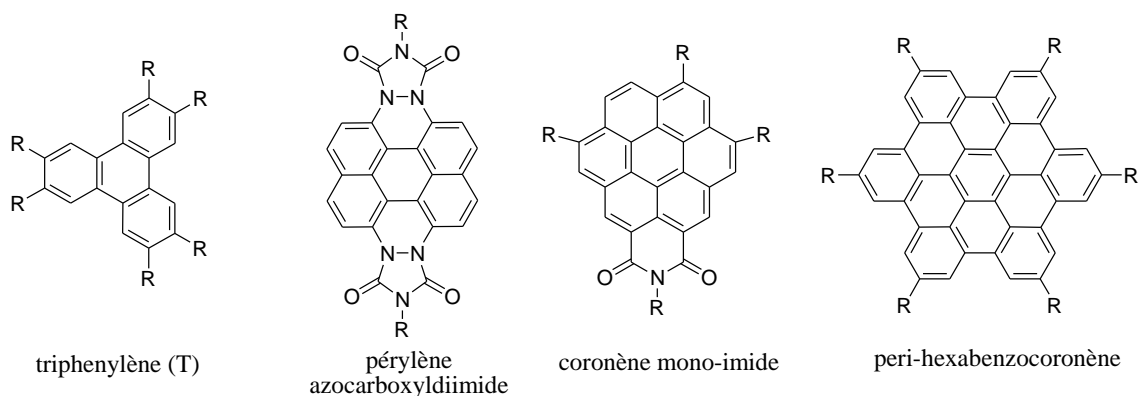


Figure I-22 : Structures chimiques des molécules étudiées par Warman sur l'influence de la taille du disque aromatique sur la valeur des mobilités

Le degré d'organisation des molécules dans les colonnes est un autre facteur de grande importance dans le transport de charges. Ce phénomène a été mis en évidence par Haarer *et al.* ^[100] par l'étude comparative de dérivés de triphénylène (*Figure I-22*) présentant des phases de nature différente. Cette étude montre que la valeur de mobilité est d'autant plus grande que la liberté de mouvements moléculaires dans la phase est réduite.

Toutes les applications des cristaux liquides discotiques utilisant la propriété de transport de charge (transistors, cellules PV, diodes électroluminescentes...) requiert un contrôle de l'orientation des colonnes par rapport au substrat (et donc par rapport aux électrodes). Cette orientation est déterminante pour obtenir une bonne performance des dispositifs. L'arrangement planaire ^[101] (*c.a.d.* avec les colonnes « à plat » sur le substrat) correspond à l'organisation idéale pour la fabrication de transistors à effet de champ (*Figure I-22a*). En revanche, l'arrangement homéotrope ^[101] (*c.a.d.* avec les colonnes orientées perpendiculairement au substrat) est requise pour la préparation de cellules PV (*Figure I-22b*). Le type d'orientation dépend de l'ancrage des molécules aux surfaces, donc de leur nature. D'une manière très générale, les molécules discotiques ont tendance à s'ancrer plutôt à plat sur de nombreux types de surface, conduisant à une orientation homéotrope des colonnes ^[102-105]. Un recuit thermique ou un traitement dans une atmosphère saturée de solvant est généralement effectué dans le but de développer l'orientation sur de grandes distances. Malgré ces différentes actions, l'utilisation de cristaux liquides discotiques dans la préparation de cellules photovoltaïques reste toujours limitée par la difficulté à contrôler l'orientation des colonnes à longue distance et par le fait que le transport est unidimensionnel (selon l'axe des colonnes). Le transport est très dépendant de la qualité d'organisation et d'orientation de ces colonnes : tout défaut de structure (ou chimique) au sein de la colonne est capable d'interrompre le transport dans la colonne.

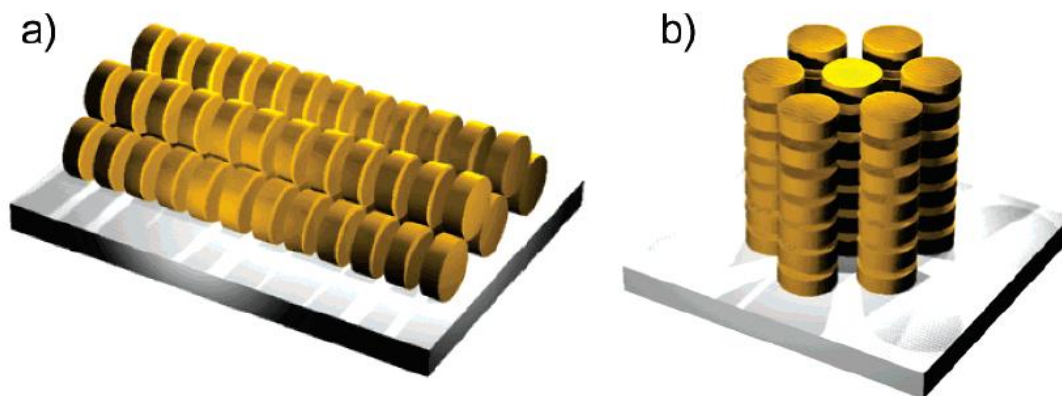


Figure I-22 : Arrangement des colonnes discotiques selon une orientation a) planaire, avec l'axe des colonnes orienté parallèlement au substrat ; b) homéotrope, avec l'axe des colonnes orienté verticalement au substrat.

I-2.3.b. Les semiconducteurs smectiques

Longtemps considérés comme moins performants que les colonnaires, les semiconducteurs de type smectiques attirent de plus en plus l'attention. Ces derniers présentent tout d'abord certains avantages sur les discotiques, comme un polymorphisme en général plus riche et des mésophases habituellement plus faciles à orienter macroscopiquement. De plus, dans les phases smectiques le transport de charges s'effectue à 2 dimensions, au sein des couches smectiques, et non plus à une dimension comme c'est le cas dans les phases colonnaires. Les éventuels défauts de structure peuvent donc être contournés plus facilement.

Les premiers travaux témoignant de la présence d'un transport de charges dans les phases smectiques, ont été publiés par Closs *et al* en 1993 ^[106]. Ces auteurs ont montré la présence de photocourant dans des mésophases smectiques désordonnées (SmA et SmC) de dérivés d'oxadiazole et de thiadiazole, sans apporter la preuve de la nature électronique du courant, ni mesurer de valeur des mobilités.

Plus tard en 1998, Tokuhisa *et al.* ^[107] ont mis en évidence sur un autre dérivé d'oxadiazole (*Figure I-23*) une photoconduction assurée par des électrons, caractérisée par des mobilités de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans une mésophase smectique ordonnée SmX.

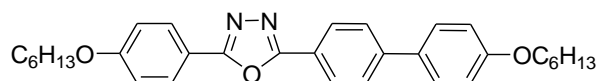


Figure I-23 : Structure chimique du dérivé d'oxadiazole photoconducteur, étudié par Closs *et al.*

De nombreux résultats très intéressants ont par la suite été publiés par Hanna *et al.* En 1996, les auteurs ont d'abord mis en évidence un transport de charges positives, caractérisé par des mobilités de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la phase SmA d'un dérivé de benzothiazole (*Figure I-24a*) ^[108-110]. En 1998 dans un dérivé de naphthalène (*Figure I-24b*), ils ont montré l'existence d'un saut des valeurs de mobilités de $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en phase SmA à $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en phase SmC.

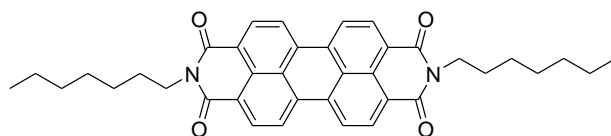


Figure I-25 : Structure chimique d'un dérivé de pérylène diimide conduisant à une organisation cristal liquide de type lamello-colonnaire.

Même à courte portée, la présence d'interactions π dans des phases smectiques améliore notablement le transport de charges.

Ainsi en 2001, des travaux réalisés au laboratoire (Département des Matériaux Organiques de l'IPCMS) ont permis de mettre en évidence des mobilités de $2.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}s^{-1}$ dans une phase SmA présentant un ordre local colonnaire ^[120]. Cette valeur est élevée compte tenu du caractère désordonné de la phase. Cette mésophase SmA particulière a été obtenue à partir de dérivés de benzothiénobenzothiophène, présentant une structure rigide aromatique plane (*Figure I-26a*). Il est bon de préciser que ces systèmes présentent un transport de charges ambipolaire, peu courant dans les cristaux liquides et qui signifie que le système est capable de transporter les deux types de porteurs (électrons et trous) avec les mêmes mobilités.

Ultérieurement (2003), notre laboratoire a également publié des mobilités analogues ($\sim 10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}s^{-1}$) pour un transport de trous, dans une mésophase SmC obtenue à partir de dérivés de phénylanthracène (*Figure I-26b*) ^[121]. Cette mésophase présente des interactions π , moins marquées que précédemment, qui témoigne d'un empilement local des cœurs anthracènes au sein des couches.

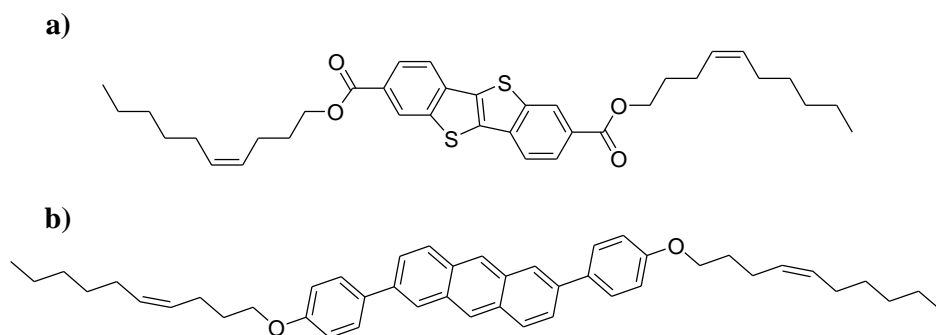


Figure I-26 : Structure chimique des dérivés de benzothiénobenzothiophène et de phénylanthracène synthétisés à l'IPCMS qui présentent des phases smectiques désordonnées avec un ordre local colonnaire.

En 2005, Hanna a publié de fortes valeurs de mobilité ($\sim 0,1 \text{ cm}^2.V^{-1}s^{-1}$) dans des terthiophènes ^[115] et quaterthiophènes ^[122] asymétriques en phase smectique ordonnée à température ambiante (*Figure I-27*). Ces valeurs sont comparables à celles mesurées dans les monocristaux organiques.

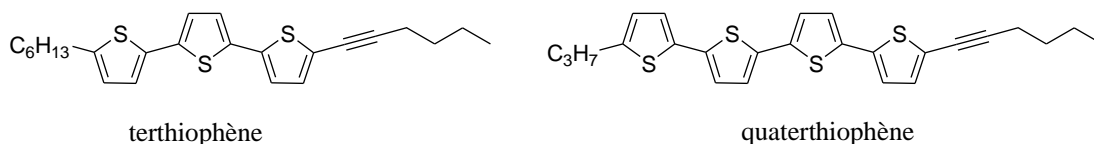


Figure I-27 : Structure chimique des terthiophènes et quaterthiophènes asymétriques étudiés par Hanna.

En 2007, Shimizu et collaborateurs ont réalisé des transistors à effet de champ, pour mesurer la mobilité d'un dérivé de naphthalène-bisthiophène, en phase cristalline (*Figure I-28*)^[123]. Ce composé a conduit à des valeurs de mobilités de $0,14 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à température ambiante. Le caractère cristal liquide de ce composé a contribué à obtenir une bonne orientation du film cristallin à plus basse température.

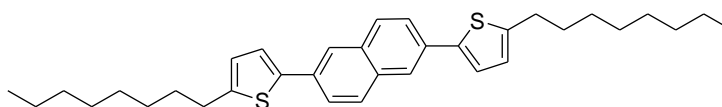


Figure I-28 : Structure chimique du naphthalène-bisthiophène étudié par Shimizu *et al.*

Comme pour les cristaux liquides discotiques, l'orientation des couches smectiques par rapport aux électrodes (donc au substrat) détermine les performances du transport de charges et par la même du dispositif optoélectronique. Comme nous l'avons mentionné auparavant, le transport de charges dans les smectiques s'effectue préférentiellement dans le plan des couches. Ainsi pour la réalisation de cellules PV, la meilleure configuration du système correspond à des couches orientées perpendiculairement aux substrats, ce qui signifie que les molécules doivent présenter un ancrage planaire, comme schématisé sur la *Figure I-29a*.

Pour la réalisation de transistors à effet de champ par contre, c'est la configuration inverse qui est recherchée, avec les couches smectiques orientées parallèlement au substrat, les molécules présentant un ancrage homéotrope, comme schématisé sur la *Figure I-29b*.

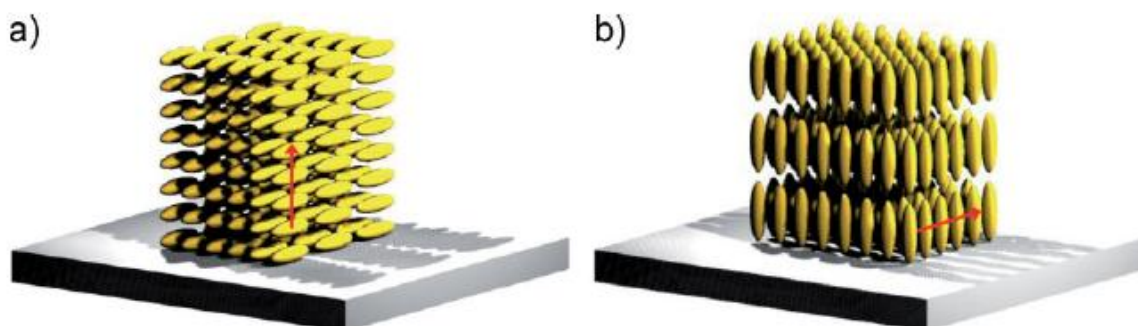


Figure I-29 : Arrangement des couches smectiques par rapport au substrat selon une orientation : a) planaire et b) homeotropique. La flèche rouge indique la direction préférentielle du transport de charges.

D'excellentes propriétés de transport de charges ont également été mises en évidence dans les polymères, présentant des organisations smectiques ^[101]. Depuis la fin des années 1990, de nombreux polymères semiconducteurs ont ainsi été étudiés et utilisés pour des applications en électronique organique. Ces systèmes sont des polymères aromatiques totalement conjugués, substitués par des chaînes latérales alkyles. Les squelettes aromatiques conjugués des polymères peuvent être assimilés à des rubans conducteurs, qui sont capables de s'empiler parallèlement les uns sur les autres, par de fortes interactions π pour conduire à des couches conductrices.

Les propriétés de transport des polymères dépendent de tous les paramètres qui affectent l'organisation des polymères entre eux. On peut citer par exemple la localisation et la régiosélectivité des chaînes latérales qui influent sur la qualité de l'empilement des polymères, ou encore le recuit thermique qui joue sur le taux de cristallinité du système ^[124,125]. Les propriétés de transport dépendent également fortement de l'orientation des polymères sur le substrat. Ces polymères peuvent en effet adopter deux types de configurations, comme schématisées sur la *Figure I-30*. Lorsque les polymères s'ancrent à plat sur le substrat, ils offrent des plans de conduction verticaux qui constituent une structure favorable pour une cellule PV (cf. *Figure I-30a*). Si les polymères s'ancrent sur la tranche, ils offrent alors des plans de conduction parallèles au substrat qui convient à un transistor à effet de champ (cf. *Figure I-30b*).

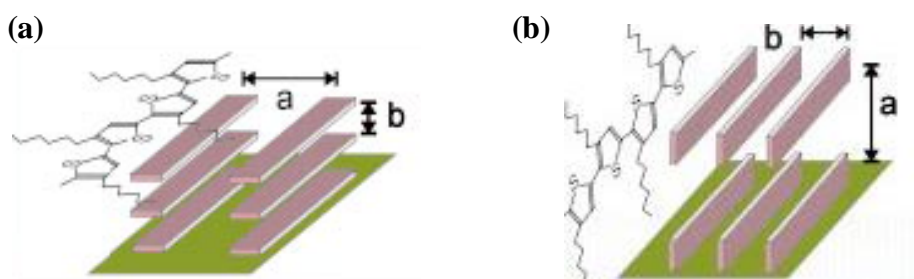


Figure I-30 : Illustration des deux orientations de polymères conjugués avec un ancrage des polymères « à plat » (a) ou « sur la tranche » (b), induisant des chemins de conduction respectivement perpendiculaires ou parallèles au substrat.

Les meilleurs polymères semiconducteurs publiés à ce jour sont des systèmes à base de thiophène et de fluorène (homopolymères ou copolymères alternés) ^[101,124,125]. Parmi les exemples les plus marquants, on peut citer le copolymère de McCulloch (*Figure I-31*) pour lequel il a été possible de stabiliser une structure convenablement organisée et orientée pour mesurer, par transistor à effet de champ, des valeurs de mobilité de l'ordre de $0,2$ à $0,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[125].

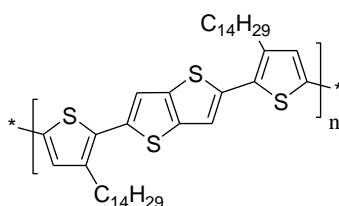


Figure I-31 : Structure chimique du polymère smectique élaboré par McCulloch.

I-3. Les Cristaux liquides pour le photovoltaïque : Etat de l'art

Malgré l'énorme potentiel que représentent les cristaux liquides semiconducteurs en électronique moléculaire et notamment pour le photovoltaïque, l'utilisation de ces matériaux dans des cellules PV reste encore limitée à quelques travaux de recherche. Ces travaux concernent aussi bien les mésophases de type colonnaire que de type smectique, obtenus respectivement à partir de molécules discotiques et calamitiques.

Les parties qui vont suivre décrivent quelques études sur l'incorporation de CL dans des cellules PV visant à préparer des structures bicouches, des réseaux interpénétrés et des réseaux interdigités (ou nanostructurés).

I-3.1. Structure bicouche

Petrisch *et al.* ^[126] à Cambridge en 1999 ont préparé un film mince de phtalocyanine (HPc) présentant une mésophase colonnaire sur lequel a été déposé une couche d'un dérivé de pérylène (PPEI) non mésomorphe, pour fabriquer une cellule bicouche (*Figure I-32*). Les résultats publiés sont décevants, le matériau colonnaire ne semble pas participer à la photogénération des charges. Par ailleurs, un démouillage du film sur les électrodes est observé pendant le recuit.

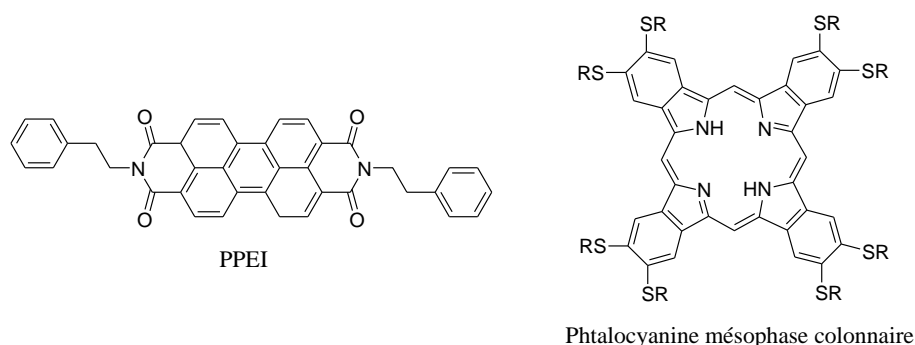


Figure I-32 : Structure des molécules utilisées par Petrisch dans l'élaboration d'une structure bicouche.

Une structure bicouche similaire a été préparée par Kim en 2003, à base d'un dérivé cristallin du pérylène diimide (PTCDI) et de la phtalocyanine de zinc (ZnPc) ^[127] (voir *Figure I-5*). Des cellules de configuration ITO/ZnPc:PTCDI-C7/Ga:In ont été étudiées sous lumière blanche ($\lambda \geq 400$ nm) d'intensité 100 W.cm^{-2} . Ces études ont permis de mettre en évidence une corrélation entre les caractéristiques de la cellule et l'épaisseur des couches. Ainsi, pour des films de 25 nm de PTCDI et de ZnPc, les caractéristiques suivantes ont été obtenues pour la cellule : $J_{CC} = 1,6 \text{ mA.cm}^{-2}$, $V_{CO} = 0,6 \text{ V}$ et $FF = 40 \%$.

H. Bock et ses collaborateurs ^[128] ont réalisé (2005) des cellules associant un triphénylène éther (TP) CL comme partie donneur, avec différents types de pérylène imine CL (PDIIn) comme parties accepteurs (*Figure I-33*). Sous illumination monochromatique ($\lambda = 466 \text{ nm}$) ces structures bicouches de configuration ITO/TP/PDIIn/Al ont montré des propriétés

photovoltaïques avec des valeurs telles que $J_{CC} = 45 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $V_{CO} = 0,7 \text{ V}$ et $FF = 40 \%$. Une dépendance entre la tension de circuit ouvert (V_{CO}) et le traitement de la couche d'ITO (sur laquelle a été déposée la couche active) a été mise en évidence lors de cette étude. Ce phénomène est attribué à la dépendance du travail de sorti du matériau organique par rapport au travail de sorti de l'ITO, due à la formation de dipôles. D'autres études (2007) réalisées par ces mêmes auteurs et utilisant un autre donneur (un dérivé de pérylène) ont également conduit à des propriétés PV, malgré des problèmes de démouillage du composé organique sur l'électrode d'ITO [129].

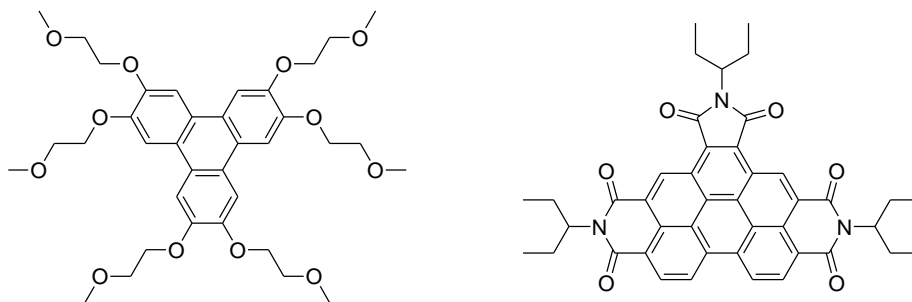


Figure I-33 : Exemple de molécules utilisées par H. Bock dans l'élaboration de cellule PV bicouche.

I-3.2. Réseau interpénétré

Les meilleurs résultats obtenus avec un composé mésomorphe ont été publiés par Müllen *et al.* en 2001 [130,131] avec une hétérojonction en volume réalisée avec un mélange entre un CL discotique dérivé d'hexabenzocoronène et un dérivé cristallin du pérylène diimide (Figure I-34). Ce mélange entre un matériau cristallin et un cristal liquide a donné de manière surprenante un réseau interpénétré, qui a abouti à un rendement de 2 % ($J_{CC} = 3,35 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; $V_{CO} = 0,69 \text{ V}$; $FF = 0,40$) sous éclairage monochromatique ($\lambda = 490 \text{ nm}$) d'intensité $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Aucun recuit n'a été effectué dans cette étude. Les auteurs ont supposé que l'orientation de l'hexabenzocoronène (HBC) colonnaire à température ambiante est obtenue pendant le dépôt à la tournette.

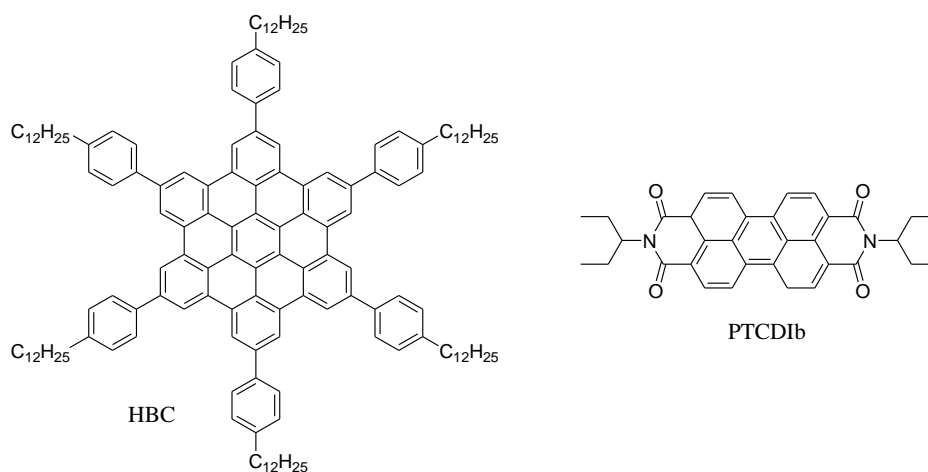


Figure I-34 : Molécules utilisées par Müllen *et al.* pour la réalisation d'un réseau interpénétré.

En 2003, B. Kippelen *et al.* ^[132] ont fabriqué une cellule comportant un film mince (20 nm) d'un mélange de phtalocyanine de cuivre colonnaire (DL-CuPc) (voir *Figure I-5*) et de C₆₀ (voir *Figure I-6*), pris en sandwich entre du PEDOT:PSS sur ITO (anode) et de la bathocuproïne sur aluminium (cathode). Après recuit, il a été observé une augmentation du photocourant (x 3,5) ainsi qu'une diminution de la résistance série et de la tension de circuit ouvert. Les auteurs précisent que le recuit peut permettre la réalisation de jonctions interpénétrées performantes.

En 2007, Hashimoto ^[133] a testé un nouveau cristal liquide au caractère accepteur, dérivé de décacylène (C7-DC) (*Figure I-35*) pour préparer une hétérojonction en volume avec le polymère à caractère donneur MEH-PPV (Voir *Figure I-5*). Sous illumination monochromatique ($\lambda = 500$ nm) d'intensité 0,73 mW.cm⁻², ces cellules ont donné un rendement de 0,14 % ($J_{CC} = 3,6$ μ A.cm⁻² ; $V_{CO} = 1,3$ V et FF = 0,22). Un recuit de la couche active à 100°C pendant 30 min a conduit à une amélioration du rendement (0,30 %). Les faibles valeurs du facteur de forme (FF) et de la densité de courant (J_{CC}) sont attribuées à la faible miscibilité du C7-DC dans le polymère MEH-PPV.

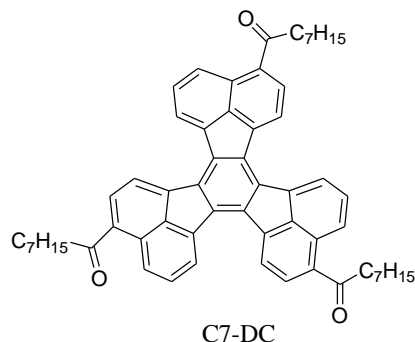


Figure I-35 : Dérivé de décacylène cristal liquide au caractère accepteur utilisé par Hashimoto.

Un tout autre système mésomorphe PV a été publié par Kelly et O'Neill en 2007 ^[134]. Il s'agit d'un réseau nématique obtenu à partir d'un oligomère nématique polymérisable à base de thiophène et de fluorène (donneur) et un dérivé de pérylène diimide (accepteur) (*Figure I-36*). L'insertion du pérylène diimide dans les pores du réseau nématique conduit à une structure de type hétérojonction en volume. Le rendement de conversion de cette cellule sous incidence monochromatique (475 nm) à 0,28 mW.cm⁻², atteint la valeur de 0,8 %. Cette valeur est réduite à 0,25 % sous une plus forte illumination à 81 mW.cm⁻².

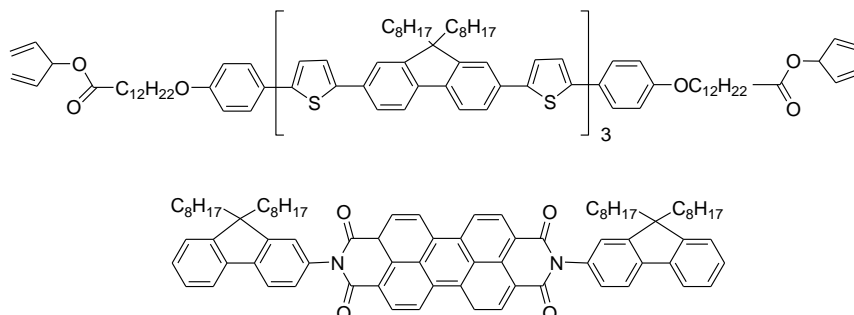


Figure I-36 : Molécules utilisées par Kelly et O'Neill dans la réalisation de leur hétérojonction en volume.

I-3.3. Réseau interdigité (ou nanostructuré)

La littérature mentionne quelques tentatives de préparation de réseaux interdigités D/A à base de cristaux liquides. Ces travaux portent sur des molécules associant des unités à caractère donneur et accepteur liées de manière covalente et pour lequel il est recherché une microségrégation de phase.

L'une des premières études a été réalisée par Nierengarten et collaborateurs en 2002 ^[135]. Les molécules sont constituées d'un fullerène (A) et d'un oligo(phénylène-vinylène) (D), liés de manière covalente à une troisième entité moléculaire à base de cynaobiphényles qui a pour rôle de stabiliser un état mésomorphe (*Figure I-37*). Ces systèmes s'organisent en phase de type SmA avec formation *a priori* de sous-couches distinctes de fullérènes, d'oligothiophènes et de mésogènes. Malgré cette configuration favorable, aucune valeur de mobilité de charges ni de conversion photovoltaïque n'a été publiée. Il est probable que l'organisation des oligothiophènes soit fortement gênée par la présence des autres parties aromatiques, limitant ainsi fortement le transport de charges.

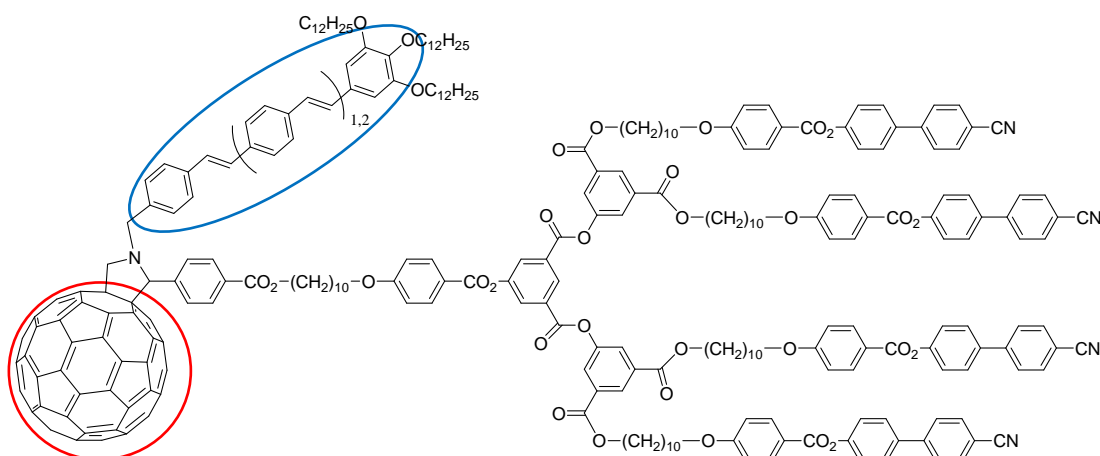


Figure I-37 : Structure du système synthétisé par Nierengarten *et al.*

Les blocs donneur et accepteur sont signalés respectivement par les couleurs bleue et rouge.

La même année en 2002, Janssen *et al.* ^[136] ont publié une étude concernant des molécules associant de manière covalente des parties phénylènevinylènes (D) et pérylène diimide (A) sous forme de triades D-A-D. Ces systèmes sont mésomorphes mais seulement à hautes températures, au-delà de 200°C. Aucune caractérisation du transport de charge ou des propriétés photovoltaïques n'a été publiée. Il est probable que ces systèmes ne présentent pas de conduction dans l'état cristallin du fait de la présence de joints de grain ou encore d'un empilement non homogène des parties D et A, comme illustré sur la *Figure I-38*.

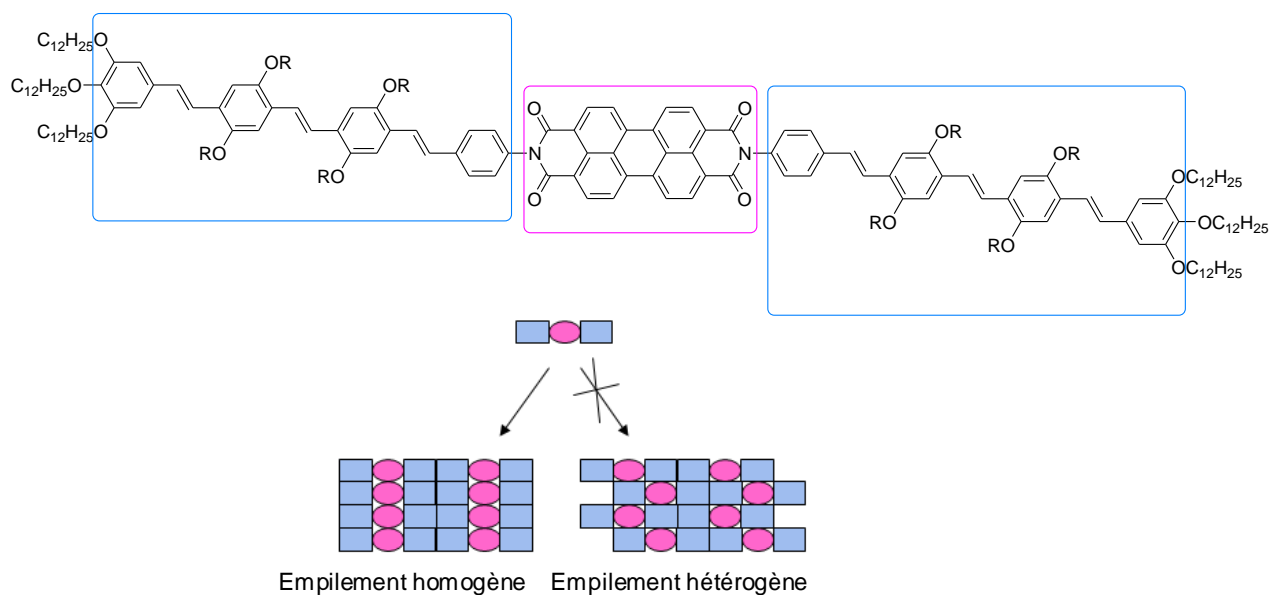


Figure I-38 : Structure de la triade (D-A-D) publiée par Janssen *et al.*, avec une illustration de l'empilement homogène (recherchée) et hétérogène des parties D et A

Au laboratoire en 2004, ont été synthétisés des triades aromatiques de type D-A-D, substituées de part et d'autre par des chaînes siloxanes (*Figure I-39*). Ces chaînes siloxanes ont été introduites dans le but de forcer, par effet de microségrégation, l'empilement homogène des parties D et A. Les molécules sont constituées d'un cœur pérylène diimide (A) associé à deux blocs phénylnaphtalènes (D) par l'intermédiaire d'un espaceur de type éthylèneoxy. Deux types de chaînes siloxanes ont été testées ; des chaînes courtes ($n=1$) et des chaînes poly-moléculaires plus longues ($n\sim 10$).

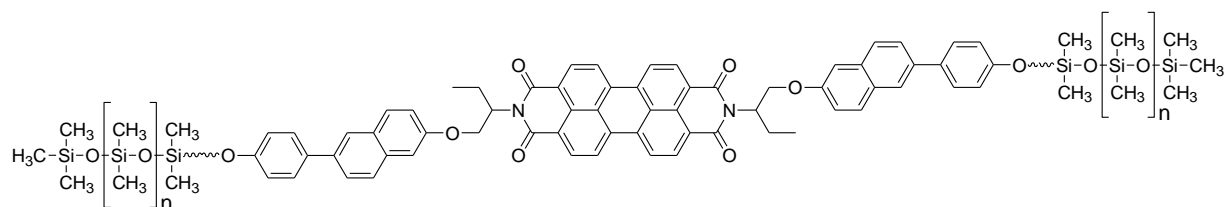


Figure I-39 : Triades (D-A-D) contenant des chaînes terminales siloxanes à fort pouvoir microségrégant, synthétisées au laboratoire.

Ce travail exploratoire a montré l'effet remarquable des chaînes siloxanes sur la stabilisation du caractère mésomorphe. En effet, seules les longues chaînes siloxanes ont conduit à une mésophase (type smectique) en l'occurrence sur une très large plage de température (entre -120 et $+220^\circ\text{C}$), alors que les courtes chaînes n'ont donné qu'un état purement cristallin ($T_f \sim 280^\circ\text{C}$).

Une étude des propriétés de transport de charge, réalisée par la technique de temps de vol, n'a cependant pas permis de mettre en évidence de conduction dans ces systèmes. Il semble que

l'espacateur éthylèneoxy, supposé « trop long », autorise le repliement des blocs D et A sur eux-mêmes, empêchant ainsi la formation de sous-couches conductrices alternées D/A. Compte tenu de l'absence de transport de charge, aucune caractérisation des propriétés photovoltaïques n'a été effectuée sur ces triades.

Des molécules de structure D-A à base d'oligothiophène (D) et de fullerène (A), comportant à la fois des groupes hydrophiles et hydrophobes (*Figure I-40*) ont été préparés par Aida en 2007 ^[137]. Ces molécules présentent une phase de type SmA au voisinage de la température ambiante. Des mesures de mobilité de transport de charge montrent des valeurs de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la mésophase. La technique de mesure par microonde utilisée ne permet pas de spécifier le type de charges transportées (électrons, trous ou les deux à la fois). La présence des groupes hydrophiles et paraffiniques dans la même molécule, favorise la microségrégation et empêche *a priori* l'interaction des parties D et A. Cette structure chimique semble conduire à une auto-organisation favorable des parties D et A en sous-couches alternées. Cependant, aucun résultat de conversion photovoltaïque n'a encore été publié dans la mésophase de ces composés.

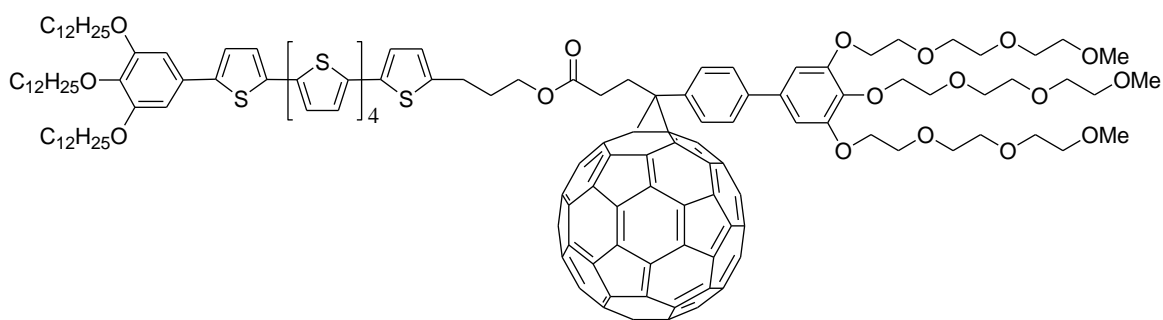


Figure I-40 : Structure d'un système D-A photoconducteur publié par Aida.

La même année (2007), Hashimoto a mis en évidence un effet photovoltaïque dans une nanostructure supramoléculaire obtenue à partir d'une diade constituée d'un fullerène (A) latéralement substitué à un oligothiophène (D) (*Figure I-41*) ^[138]. Le système s'organise pour conduire à une nanostructure lamellaire de type cristal liquide, avec une ségrégation supposée des fullérènes dans les sous-couches. Dans les conditions standards (AM1.5 ; $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), les cellules réalisées à partir de cette diade ont conduit à un rendement de 0,15 % ($J_{\text{CC}} = 0,93 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{CO}} = 0,70 \text{ V}$, $\text{FF} = 0,23$). Pour comparaison, une hétérojonction en volume (réseau interpénétré) constituée du mélange des entités D (oligothiophène) et A (PCBM) ont aboutit à un rendement plus faible de 0,09 % ($J_{\text{CC}} = 0,53 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $V_{\text{CO}} = 0,76 \text{ V}$, $\text{FF} = 0,28$). La faible valeur du facteur de forme (FF) dans les deux cas est attribuée à l'orientation non optimisée des domaines conducteurs par rapport au substrat qui limite le transport de charges.

Une étude ultérieure a été réalisée par ces mêmes auteurs (2008), en dopant la diade avec la partie D ou A ^[139]. Les résultats montrent qu'il est possible d'augmenter la valeur du facteur de forme ainsi que la cristallisation des parties D, conduisant ainsi à une amélioration sensible des performances du système.

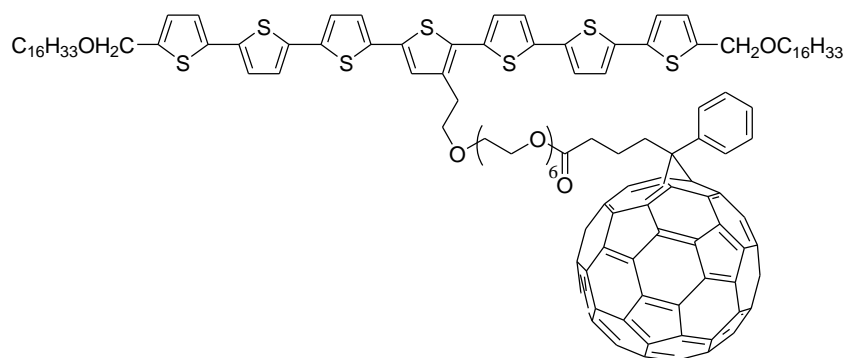


Figure I-41 : Structure du système D-A utilisé par Hashimoto pour l'élaboration d'un réseau mésomorphe nanostructuré.

Plus récemment en 2009, Y. Geng et al ont publié un rendement photovoltaïque record de 1,5 % pour un réseau interdigité organique à partir d'une série de diades composées d'un perylène diimide et d'un oligo(fluorène-bithiophène) (Figure I-42) [140]. Plusieurs diades ont été préparées avec le bloc D de longueur variable. L'ensemble des matériaux présente des mésophases lamellaires, avec un état vitreux à basse température (en deçà de 90°C). Des films nanostructurés hautement ordonnés ont été obtenus après alignement sous vapeur de solvant. Il a été observé que les performances photovoltaïques augmentaient avec la longueur du bloc donneur, pour conduire pour le composé présenté sur la Figure I-41, aux caractéristiques suivantes : $J_{CC} = 4,49 \text{ mA.cm}^{-2}$; $V_{CO} = 0,87 \text{ V}$ et $FF = 0,38$ (éclairage AM1.5, 100 mW.cm^{-2}).

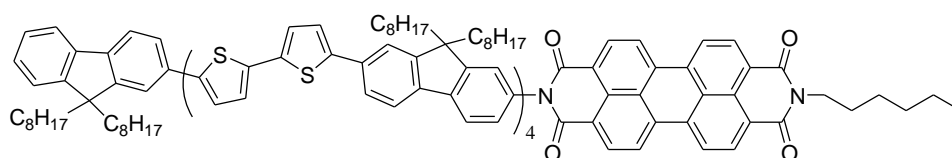


Figure I-42 : Structure de la diade (D-A) utilisée par Geng pour la préparation de réseau mésomorphe nanostructuré.

Ce dernier résultat est très encourageant et prometteur. Il démontre que des systèmes D-A liés de manière covalente, peuvent conduire à des réseaux mésomorphes à structure D/A alternée présentant des propriétés photovoltaïques intéressantes.

L'ensemble des travaux sur les diades ou triades cependant, montre la difficulté à réunir tous les paramètres nécessaires pour obtenir un réseau mésomorphe nanostructuré pour des applications PV. La relève d'un tel défi passe avant tout par la conception et la synthèse de molécules associant des entités D et A, capables de conduire à une juxtaposition de canaux D/A alternés dans une organisation mésomorphe au voisinage de la température ambiante. C'est sur ce défi que porte le travail de thèse, développé dans la partie suivante.

I-4. Objectif de la thèse

L'objectif de cette thèse consiste à préparer des cristaux liquides semiconducteurs associant des entités à caractère donneur (D) et accepteur (A), capables de s'organiser en phase smectique et de se nanostructurer pour donner un réseau de couches conductrices alternées D/A, pour des applications photovoltaïques.

Au démarrage de ce projet en 2006, les cellules PV à structure D/A interdigitée avait déjà été avancée comme étant une structure idéale, puisqu'elle offrait une grande interface D/A et des chemins de conduction continus jusqu'aux électrodes. Les premiers exemples de copolymères à blocs D/A nanostructurés avaient déjà été publiés, présentant toutefois des effets PV faibles. En 2006, les cristaux liquides avaient déjà été explorés pour des applications PV. Dans les rares études publiées, les cristaux liquides ne constituaient souvent que l'un des composants de mélanges dans des cellules de type bicouches. Les effets PV mesurés étaient généralement faibles (voire inexistant), principalement du fait des systèmes moléculaires non optimisés et de la difficulté à contrôler leur organisation.

Les molécules imaginées dans ce travail de thèse sont des triades aromatiques de type « donneur-accepteur-donneur » (DAD), substituées de part et d'autre par des chaînes siloxanes (*Figure I-43*). La présence des chaînes siloxanes est ici essentielle. Tout d'abord, le fort pouvoir de ségrégation de ces chaînes, associé à la symétrie de la molécule, doivent favoriser la formation d'une phase smectique avec superposition des parties D et A, pour conduire à une nanostructure à sous-couches alternées D/A, favorable pour la conversion photovoltaïque. Ensuite, la grande flexibilité des chaînes siloxanes (et leur caractère amorphe associé) a pour objectif de déstabiliser fortement la phase cristalline, qui présente trop souvent des joints de grains, néfastes au transport de charge

Des travaux préliminaires exploratoires réalisés au laboratoire en 2004 (*Figure I-39*), ont permis de démontrer l'importance des chaînes siloxanes et de l'espaceur (entre les blocs D et A) sur la stabilisation de la phase smectique à sous-couches D/A alternées dans des systèmes DAD. Les résultats ont ainsi permis de montrer que les chaînes siloxanes doivent être suffisamment longues pour stabiliser la phase smectique. Par ailleurs, l'espaceur entre les blocs D et A doit *a priori* contribuer à la bonne superposition des blocs A d'une part, et des blocs D d'autre part. Par contre, cet espaceur ne doit pas être trop long pour éviter le repliement des blocs D et A sur eux-mêmes.

Compte tenu de ces résultats préliminaires, les molécules envisagées dans ce travail de thèse présentent la structure chimique générale suivante (*Figure I-43*) :

Le bloc accepteur est un pérylène diimide. Le bloc donneur est un oligothiophène conjugué présentant deux ou quatre unités thiophènes. L'association des blocs D et A se fait par l'intermédiaire ou non, d'un court espaceur éthylène. Les chaînes siloxanes sont suffisamment longues et de longueur variable ($\langle n \rangle$ compris entre 8 et 16).

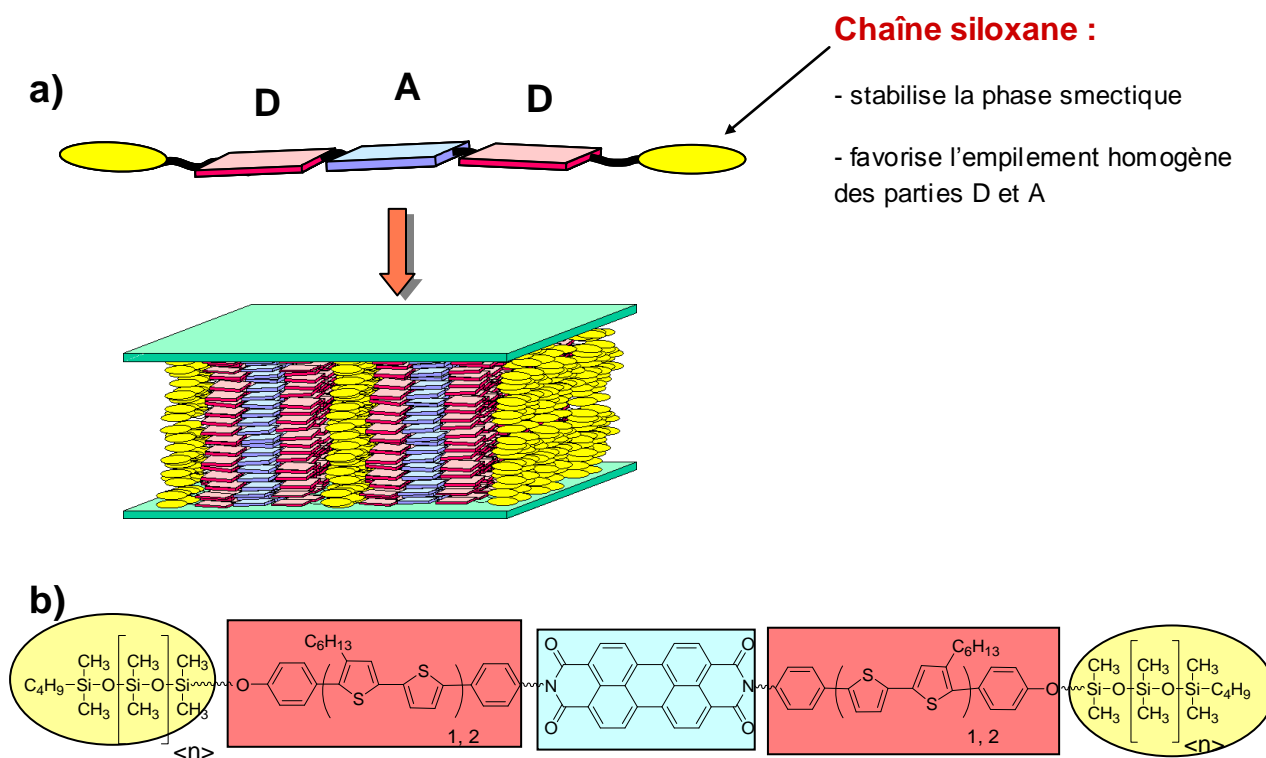


Figure I-43 : a) Schéma des cristaux liquides semiconducteurs de type D-A-D et substitués de part et d'autre par des chaînes siloxanes. L'organisation moléculaire recherchée consiste en une phase smectique, présentant des sous-couches conductrices alternées D/A, orientées perpendiculairement aux substrats.

b) Les triades aromatiques visées sont constituées d'un pérylène diimide central (A) liés à des oligothiophènes (D)

L'objectif du travail de thèse vise tout d'abord à préparer les molécules. Plusieurs triades seront synthétisées. Le mode opératoire des synthèses et les résultats des caractérisations des molécules seront décrits dans le chapitre II suivant, ainsi qu'en annexe.

Une fois préparés, les molécules feront l'objet d'une caractérisation des propriétés mésomorphes et structurales. L'utilisation de différentes techniques (telles que la diffraction de rayons X, les calculs moléculaires, la calorimétrie différentielle, la microscopie optique en lumière polarisée) permettra d'étudier tout particulièrement l'organisation des molécules et leurs différentes parties constitutives, en fonction de la température. Les résultats seront décrits dans le chapitre III.

Une caractérisation des propriétés optiques, électrochimiques et photochimiques seront ensuite réalisées sur les triades, à la fois en solution et sous forme de film. Ces caractérisations permettront d'apporter des informations précieuses pour l'application PV potentielle des triades, notamment leurs propriétés d'absorption et leurs diagrammes d'énergie. L'utilisation de la spectroscopie (femto-seconde) pompe-sonde permettra d'étudier la formation et l'évolution des états excités. Le résultat de ces caractérisations sera rassemblé dans le chapitre IV.

Les matériaux qui conjugueront les meilleures propriétés optiques, thermiques et d'organisation feront ensuite l'objet d'une caractérisation de leurs propriétés de transport de charge et photovoltaïques. Les propriétés de transport seront caractérisées à partir de la mesure des mobilités par la technique de temps de vol. Les propriétés photovoltaïques seront caractérisées à partir de l'analyse de la courbe courant-tension de cellules, constituées de la triade comme seul constituant actif. Les résultats seront rassemblés dans le chapitre V.

Enfin la conclusion générale permettra de préciser l'intérêt des triades D-A-D à terminaison siloxanes synthétisées, pour la réalisation de nanostructures mésomorphes à segments D/A alternées, pour des applications photovoltaïques.

Références

- [1] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod Université, 5^e édition, page 335, (1994).
- [2] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos, R.A. Pascal Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 181, 3-4, (2000).
- [3] C. Chin, C. Im, *G. J. Chem. Phys.*, **124**, 024907, (2006).
- [4] M. McGehee, S. Scully, M. Summers, *The American Institute of Chemical Engineers, AIChE, 2006 Annual Meeting San Francisco, CA*, November 12-17 (2006).
- [5] L.A.A. Pettersson, L.S. Roman, O. Inganäs, *J. Appl. Phys.*, **86**, 487 (1999).
- [6] H.R. Kerp, H. Donker, R.B.M. Koehorst, T.J. Schaafsma, E.E. van Faassen, *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 302 (1998).
- [7] K. Kim, B.H. Kim, S.H. Joo, J.S. Park, J. Joo, J.I. Jin, *Adv. Mat.*, **17**, 464, (2005).
- [8] T. Stübinger, W. Brütting, *J. Appl. Phys.*, **90**, 3632 (2001).
- [9] B.A. Gregg, J. Sprague, M.W. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **101**, 5362, (1997).
- [10] L. Cisse, P. Destruel, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinat, H. Bock, E. Grelet, *Chem. Phys. Lett.*, **476**, 89, (2009).
- [11] L.C. Lin, H.F. Meng, J.T. Shy, S.F. Horng, L.S. Yu, *Chem. Phys. Rev. Lett.*, **90**, 36601, (2003).
- [12] T.J. Savenije, J.M. Warman, A. Goossens, *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 148, (1998).
- [13] J.J. Halls, J. Cornil, D.A. dos Santos, R. Sibey, D.H. Hwang, A.B. Holmes, J.L. Brédas, R.H. Friend, *Phys. Rev. B*, **60**, 5721, (1999).
- [14] V. Lemaire, M. Steel, D. Beljonne, J.L. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6077, (2005).
- [15] J.R. Yeagan, H. L. Taylor, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5600 (2009).
- [16] R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V.S. Valencia, P.A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3618, (1995).
- [17] P.J. Brown, H. Sirringhaus, M. Harrison, M. Shkunov, R.H. Friend, *Phys. Rev. B*, **63**, 125204, (2001).
- [18] Y. Kim, S. Cook, M. Tuladhar, A. Choulis, J. Nelson, M. Giles, M. Ree, *Nature Materials*, **5**, (3), 197, (2006).
- [19] D.C. Diimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **14**, 99, (2002)
- [20] www.py.unsw.edu.au/am1.5.htm.
- [21] C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, E. J. Louis, Y.W. Park, H. Shirakawa, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098, (1977).
- [22] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **107**, 1324, (2007).
- [23] J. Chen, Y. Cao, *Accounts of Chem. Res.*, **42**, (11), 1709, (2009).
- [24] Y.J. Cheng, S-H. Yang, Ch-S. Hsu, *Chem. Rev.*, **109**, 5868, (2009).
- [25] A.C. Arias, J.D. MacKenzie, I. McCulloch, *Chem. Rev.*, **110**, 3, (2010).
- [26] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1, (2000).
- [27] P. Strohriegel, J.V. Grazulevicius, *Adv. Mater.*, **14**, 1439, (2002).
- [28] D. Hertel, H. Bässler, *ChemPhysChem.*, **9**, 666, (2008).
- [29] J. Li, Ch-S. Lee, S. Lee, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3268, (2005).
- [30] T. Hasegawa, J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**, 024314, (2009).
- [31] E.E. Neuteboom, S. Meskers, P.A. van Hal, J. van Duren, E. W. Meijer, R.A.J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cornil, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, D. Beljonne, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (28), 8625, (2003).
- [32] P. Jonkheijm, N. Stutzmann, Z. Chen, D. M. de Leeuw, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, (29), 9535, (2006).
- [33] S. Erten, F. Meghdadi, S. Günes, R. Koeppel, N.S. Sariciftci, S. Icli, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **36**, 225, (2007).
- [34] P.D. Jarowski, Y. Wu, W.B. Schweizer, F. Diederich, *Org. Lett.*, **10** (15), 3347, (2008).
- [35] V. Hrobarikova, P. Hrobarik, P. Gajdo, I. Fitolis, M. Fakis, P. Persephonis, P. Zahradn, *J. Org. Chem.*, **75** (9), 3053, (2010).
- [36] H.E. Katz, A.J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, A. Dobadalapur, *Nature*, **404**, 478, (2000).
- [37] N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, and S. Yoo, *Thin Solid Films*, **445**, 342, (2003).

- [38] Moliton A. dans *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants.*, Springer, Ed.: Paris, p 281, (2003).
- [39] A. K. Ghosh, T. J. Feng, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5982, (1978).
- [40] A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe, *J. Appl. Phys.*, **45**, 230 (1974).
- [41] D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. J. Feng, E. L. Stogrin, P. E. Purwin, C. Fishman, *Appl. Phys. Lett.*, **32**, 495 (1978).
- [42] A. K. Ghosh, T. J. Feng, *J. Appl. Phys.*, **49**, 5982 (1978).
- [43] F. R. Fan, L. R. Faulkner, *J. Chem. Phys.*, **69**, 3341 (1978).
- [44] S. Karg, W. Reiss, V. Dyaconov, M. Schwoerer, *Synth. Met.*, **54**, 427, (1993).
- [45] W. Reis, S. Karg, V. Diakonov, M. Meier, M. Schwoerer, *J. Luminescence*, **60-61**, 902, (1994).
- [46] S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, *Thin Solid Films*, **139**, 221, (1986).
- [47] Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 1144, (1984).
- [48] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 2, (1986).
- [49] J. Rostalski, D. Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **63**, 37, (2000).
- [50] P. Peumans, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2650, (2000).
- [51] P. Peumans, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 126, (2001).
- [52] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky and F. Wudl, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 585, (1993).
- [53] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti and A. B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3120, (1996).
- [54] A. J. Breeze, A. Salomon, D. S. Ginley, B. A. Gregg, H. Tillmann and H.-H. Hörhold, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3085, (2004)
- [55] T. Martens, J. D'Haen, T. Munters, Z. Beelen, L. Goris, J. Manca, M. D'Olieslaeger, D. Vanderzande, L. De Schepper, R. Andriessen, *Synth. Met.*, **138**, 243, (2003).
- [56] H. Hoppe, T. Glatzel, M. Niggemann, W. Schwinger, F. Schaefer, A. Hinsch, M. Ch. Lux-Steiner, N.S. Sariciftci, *Thin Solid Films*, **511**, 587, (2006).
- [57] S. Heutz, *Solar Energy materials & Solar Cells*, **83**, 229, (2004).
- [58] T. Toccoli, *Synthetic Metals*, **138**, 3, (2003).
- [59] B. Brousse, B. Ratier, A. Moliton, *Thin Solid Films*, **451-452**, 81, (2004).
- [60] J. Xue B.P. Rand S. Uchida, S.R. Forrest, *Advanced materials*, **17**, 66, (2005).
- [61] S. Uchida, J. Xue, B.P. Rand and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4218, (2004).
- [62] M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 023504 (2007) et erratum **91**, 089902, (2007)
- [63] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789, (1995).
- [64] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 1, (2001).
- [65] F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 85, (2003).
- [66] Marisol Reyes-Reyes, Kyungkon Kim, and David L. Carroll, *Applied Physics Letters*, **87**, 083506, (2005).
- [67] Jiwen Liu, Manoj A. G. Namboothiry, and David L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, (2007).
- [68] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *Nat. Mater.*, **6**, 497, (2007).
- [69] J. Young, K.K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, and A.J. Heeger, *Science*, **317**, 222, (2007).
- [70] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.*, **22**, 1, (2010).
- [71] L. Schmidt-Mende, S.M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 013504, (2005).
- [72] A. Skoulios, *J. Phys. Coll.* **C5**, 293, (1971)
- [73] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas *Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications* – Wiley (2003).
- [74] F.S. Bates, F.H. Fredrickson, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **41**, 525, (1990)
- [75] B. de Boer, U. Stalmach, C. Melzer, V. V. Kraznikov, G. Hadziioannou, *Polymer*, **42**, 9097, (2001).
- [76] F. Zhang, M. Svensson, M.R. Andersson, M. Maggini, S. Bucella, E. Menna, O. Inganäs, *Adv. Mater.*, **13**, 171, (2001).
- [77] M. Sommer, S.M. Linder, M. Thelakkat, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1493, (2007).
- [78] Q. Zhang, A. Cirpan, T. P. Russell, T. Emrick, *Macromolecules*, **42**, 1079, (2009).
- [79] J.F. Nierengarten, *Solar Energy Mater. & solar Cells* **83**, 187, (2004).

- [80] R. Aïch, B. Ratier, F. Tran-Van, F. Goubard, C. Chevrot, *Thin Solid Film*, **516**, 7171, (2008)
- [81] J. Cremer, P. Bäuerle, *Eur. J. Org. Chem.* 3715-3723, (2005).
- [82] T. Nishizawa, H. K. Lim, K. Tajima, K. Hashimoto, *Chem. Commun.*, 2469-2471, (2009).
- [83] J. Bouclé, P. Ravirajan, J. Nelson, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3141, (2007)
- [84] M. Skompska, *Synth. Metals*. **160**, 1, (2010)
- [85] T. Makino, T. Segawa, Y. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, *Apply, Phys. Lett*, **87**, 022101, (2003).
- [86] D.C. Olson, J. Piris, R.T. Collins, S.E. Shaheen, D. S. Ginley, *Thin Solid Films*, **496**, 26, (2006).
- [87] K. Takanezawa, K. Tajima, K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 063308, (2008).
- [88] Y.-Y. Lin, T.-H. Chu, S.-S. Li, C.-H. Chuang, C.-H. Chang, W.-F. Su, C.-P. Chang, M.-W. Chu, C.-W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3644, (2009).
- [89] R.J. Busby, O.R. Lozman, *Curr. Opinion in Solid State and Mat, Sci.*, **6**, 569, (2002).
- [90] M. O'Neill, S. Kelly, *Adv. Mater.*, **15**, 1135, (2002).
- [91] S. Sergeev, W. Pisula, Y.H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1902, (2007).
- [92] Y. Shimizu, K. Oikawa, K. Nakayama, D. Guillon, *J. Mater. Chem.*, **17**, 4223, (2007).
- [93] J. Hanna, *Proc. of SPIE*, **4801**, 99, (2002).
- [94] A.M. van de Craats, J.M. Warman, A. Ferchtenkötter, J.D. Brand, M.A. Harbinson, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **11**, 1469, (1999).
- [95] M. Funahashi, J.I. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2574, (2000).
- [96] N. Boden, R.J. Bushby, J. Clements, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5920, (1993).
- [97] T. Wang D. Yan, J. Luo, E. Zhou, O. Karthaus, H. Ringsdorf, *Liquid Crystals*, **23**, 869, (1997).
- [98] A.M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **11**, 1469, (1999).
- [99] A M. van de Craats , J.M. Warman, *Adv. Mater.*, **13**, 130, (2001).
- [100] J. Simmerer, B. Gliisen, W. Paulus, A. Kettner, P. Schuhmacher, D. Adam, K.-H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J. H. Wendorf, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Adv. Mater.*, **8**, 815, (1996).
- [101] W. Pisula, M. Zorn, J. Y. Chang, K. Müllen, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1179, (2009).
- [102] N. Terasawa, H. Monobe, K. Kiyohara, Y. Shimizu, *Chem. Commun.*, 1678, (2003).
- [103] H. Bock, A. Babeau, I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 532, (2002).
- [104] S.-W. Kang, Q. Li, B.D. Chapman, R. Pindak, L. Li, M. Nakata, S. Kumar, *Chem. Mater.*, **19**, 5657, (2007).
- [105] V. de Cuper, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W.R. Salaneck, Y.H. Geerts, *Langmuir*, **22**, 7798, (2006).
- [106] F. Closs, K. Siemensmeyer, T. Frey, D. Funhoff, *Liq. Cryst.*, **14**, 629, (1993).
- [107] H. Tokuhisa, M. Era, T. Tsutsui, *Adv. Mater.*, **10**, 404, (1998).
- [108] M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 703, (1996).
- [109] M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **304**, 429, (1997).
- [110] M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2184, (1997).
- [111] M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3733, (1998).
- [112] M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **331**, 509, (1999).
- [113] M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2584, (1999).
- [114] M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 132, (1999).
- [115] M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2574, (2000).
- [116] M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Chemical Physics Letters*, **397**, 319, (2004).
- [117] H. Ahn, A. Ohno, J.-I. Hanna, *J. Appl. Phys.*, **102**, 093718, (2007).
- [118] C.W. Struijk, A.B. Sieval, J.E. Dakhurst, P. Kimkes, R.B. Koehorst, H. Donker, S.J. Piken, A.M. van de Craats, J.M. Warman, H. Zuilhof, E.J. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11057, (2000).
- [119] A.M. van de Craats, J.M. Warman, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, K. Müllen, *Synth. Met.*, **102**, 1550, (1999).
- [120] S. Méry, D. Haristoy, J.-F. Nicoud, D. Guillon, S. Diele, H. Monobec, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 37, (2002).
- [121] S. Méry, D. Haristoy, J.-F. Nicoud, D. Guillon, H. Monobec, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1622, (2003).
- [122] M. Funahashi, J.-I. Hanna, *Adv. Mater.*, **17**, 594, (2005).

- [123] K. Oikawa, H. Monobe, K. Nakayama, T. Kimoto, K. Tsuchiya, B. Heinrich, D. Guillon, Y. Shimizu, M. Yokoyama, *Adv. Mater.*, **19**, 1864, (2007).
- [124] H. Siringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature*, **401**, 685, (1999).
- [125] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. Chabynyc, R.J. Kline, M. McGehee, M.F. Toney, *Nature Materials*, **5**, 328, (2006).
- [126] K. Petrisch, R.H. Friend, A. Lux, G. Rozenberg, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Synth. Metals*, **102**, 1776, (1999).
- [127] J. Y. Kim, A. J. Bard, *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 11, (2004).
- [128] M. Oukachmih, P. Destruel, I. Seguy, G. Ablart, P. Jolinat, S. Archambeau, M. Mabilia, S. Fouet, H. Bock, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **85**, 535, (2005).
- [129] S. Archambeau, H. Bock, I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, *J. Mater. Sci.: Mater in Elect.*, (2007).
- [130] Schmidt-Mende, K. Müllen, E. Moons, J.D. McKenzie, *Science*, **293**, 1119, (2001)
- [131] Schmidt-Mende, K. Müllen, A. Fechtenkötter, R.H. Friend, J.D. MacKenzie, *Physica E*, **14**, 263, (2002).
- [132] B. Kippelen, S. Yo, B. Doremq, C.L. Donley, C. Carter, W. Xia, B.A. Minch, D.F. O'Brien, N.R. Armstrong, *NCPV and Solar Program Review Meeting NREL*, 431-434, (2003).
- [133] K. Hirota, K. Tajima, K. Hashimoto, *Synth. Met.*, **157**, 290, (2007).
- [134] W.C. Tsoi, M. O'Neill, M.P. Aldred, S.P. Kitney, P. Vlachos, S.M. Kelly, *Chem. Mater.*, **19**, 5474, (2007).
- [135] S. Campidelli, R. Deschenaux, J.-F. Eckert, D. Guillon, J.-F. Nierengarten, *Chem. Commun.*, 656, (2002).
- [136] E. Peeters, S. Meskers, R.J. Janssen, E.W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, **8**, 4470, (2002).
- [137] W.-S. Li, Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8886, (2008).
- [138] T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto, *J. Mater. Chem.*, **17**, 2440, (2007).
- [139] T. Nishizawa, K. Tajima, K. Hashimoto, *Nanotechnology.*, **19**, 424017, (2008).
- [140] L. Bu, X. Guo, B. Yu, Y. Qu, Z. Xie, D. Yan, Y. Geng, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13243, (2009).

Chapitre II

Synthèse des matériaux

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les molécules préparées dans le cadre de cette recherche sont constituées d'une triade aromatique de type « Donneur-Accepteur-Donneur » (DAD), substituée aux deux extrémités par des chaînes siloxanes. L'influence des chaînes siloxanes sur les propriétés thermiques et mécaniques de matériaux organiques est bien connue au Département des Matériaux Organiques de l'IPCMS. Ces chaînes ont déjà été utilisées pour diminuer les températures de fusion, pour stabiliser la formation d'un état vitreux ou encore pour stabiliser certaines organisations liquides cristallines ^[1]. Dans le cas présent, la grande flexibilité des chaînes siloxanes et leur forte incompatibilité chimique par rapport aux parties hydrocarbonées, doivent avoir pour conséquence la déstabilisation de l'état cristallin au profit d'une mésophase smectique, présentant une nanostructuration des blocs siloxanes, donneurs et accepteurs, sous forme de lamelles alternées (voir chapitre I). Les systèmes DAD imaginés dans ce travail de thèse peuvent être schématisés de la façon suivante (*Figure II-1*).

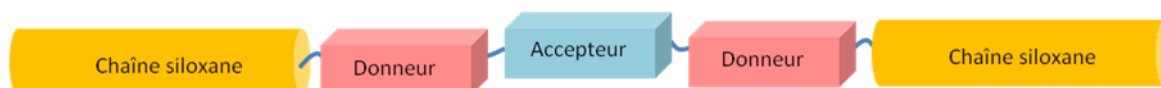


Figure II-1 : Structure générale des systèmes DAD visés.

Afin d'effectuer une étude complète et systématique, nous avons envisagé la préparation de trois cœurs aromatiques DAD différents. Dans tous les cas le groupe accepteur (A) est le pérylène diimide (*Figure II-2*), bien connu dans le domaine des semiconducteurs organiques, comme transporteur d'électrons ^[2]. Les dérivés de pérylènes diimides ont une forme de planche qui conduit généralement à des empilements à fort recouvrement orbitalaire, parfois au sein d'organisation de type cristal liquide, permettant d'assurer un transport d'électrons avec des mobilités élevées ^[3]. En outre, la forte stabilité thermique, chimique et photochimique des pérylènes diimides, associées à leur absorption importante dans le domaine du visible, en font des matériaux de choix dans l'élaboration de dispositifs photovoltaïques ^[4].



Figure II-2 : Le pérylène diimide constitue le groupe accepteur dans les trois systèmes DAD.

Les oligothiophènes et autres dérivés du thiophène ont habituellement un caractère donneur d'électron. Ils sont connus pour compter parmi les meilleurs semiconducteurs organiques, surtout lorsque ceux-ci s'organisent sous forme de phases liquide cristallines, notamment ^[5,6]. Actuellement, les dérivés du thiophène occupent une place importante dans le développement technologique de composants et dispositifs électroniques organiques comme les transistors, les diodes et les cellules photovoltaïques ^[7]. Pour nos matériaux, nous avons ainsi choisi de synthétiser des groupes donneurs comprenant le motif bithiophène. Une chaîne hexyle a été introduite sur chaque unité bithiophène (un groupe thiophène sur deux) pour améliorer la solubilité des molécules mais aussi pour augmenter la section moléculaire des blocs donneurs pour être en adéquation avec celle du cœur pérylène diimide. Nous avons réalisé les trois variantes suivantes (*Figure II-3*) :

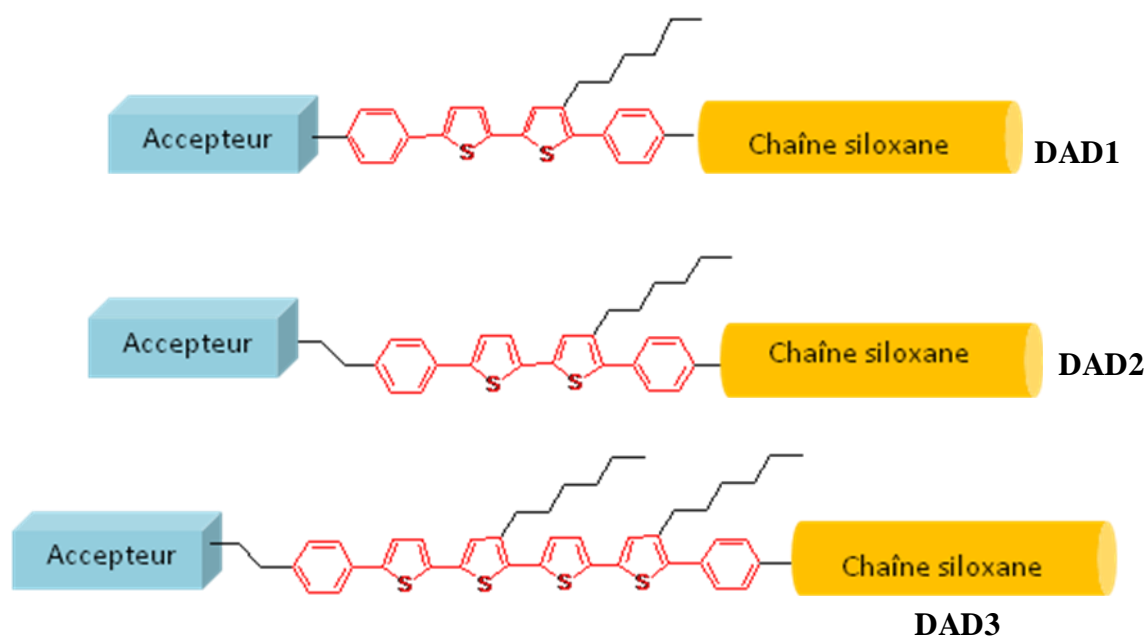


Figure II-3 : Structure des groupes donneurs sélectionnés.

Les trois systèmes moléculaires ci-dessus comportent des chaînes siloxanes aux extrémités (**DAD1**, **DAD2** et **DAD3**). Un système DAD a néanmoins été préparé sans chaînes siloxanes (**DAD4**, dérivé du **DAD2**), afin de préciser l'influence de ces chaînes sur la solubilité et la stabilité du caractère cristal liquide. Dans les systèmes **DAD2**, **DAD3**, **DAD4**, les blocs donneurs et accepteurs sont reliés par un court espaceur éthylène ; dans le composé **DAD1**, par contre, les deux blocs sont directement reliés entre eux.

Ce chapitre est dédié à la synthèse des systèmes DAD et à leur caractérisation physico-chimique. La stratégie de synthèse des systèmes DAD est décrite sur le schéma de rétro-synthèse montré dans la *Figure II-4*. La méthodologie consiste à greffer en dernière étape, l'amine **Am** sur le dianhydride de l'acide pérylène 3,4,9,10-tétracarboxylique **PERY**. L'amine **Am** est obtenue par une synthèse multi-étape, dont l'un des intermédiaires clef est le bithiophène asymétrique **TH5**. Ce chapitre est divisé en quatre sous-parties :

- Préparation du synthon bithiophène
- Synthèses des groupes donneurs contenant des chaînes siloxanes
- Synthèses des amines et préparation des systèmes DAD.
- Caractérisation et estimation de la pureté des systèmes DAD.

Les procédures de synthèse et les résultats des caractérisations sont reportés et détaillés en annexe.

II-1. Stratégie de synthèse

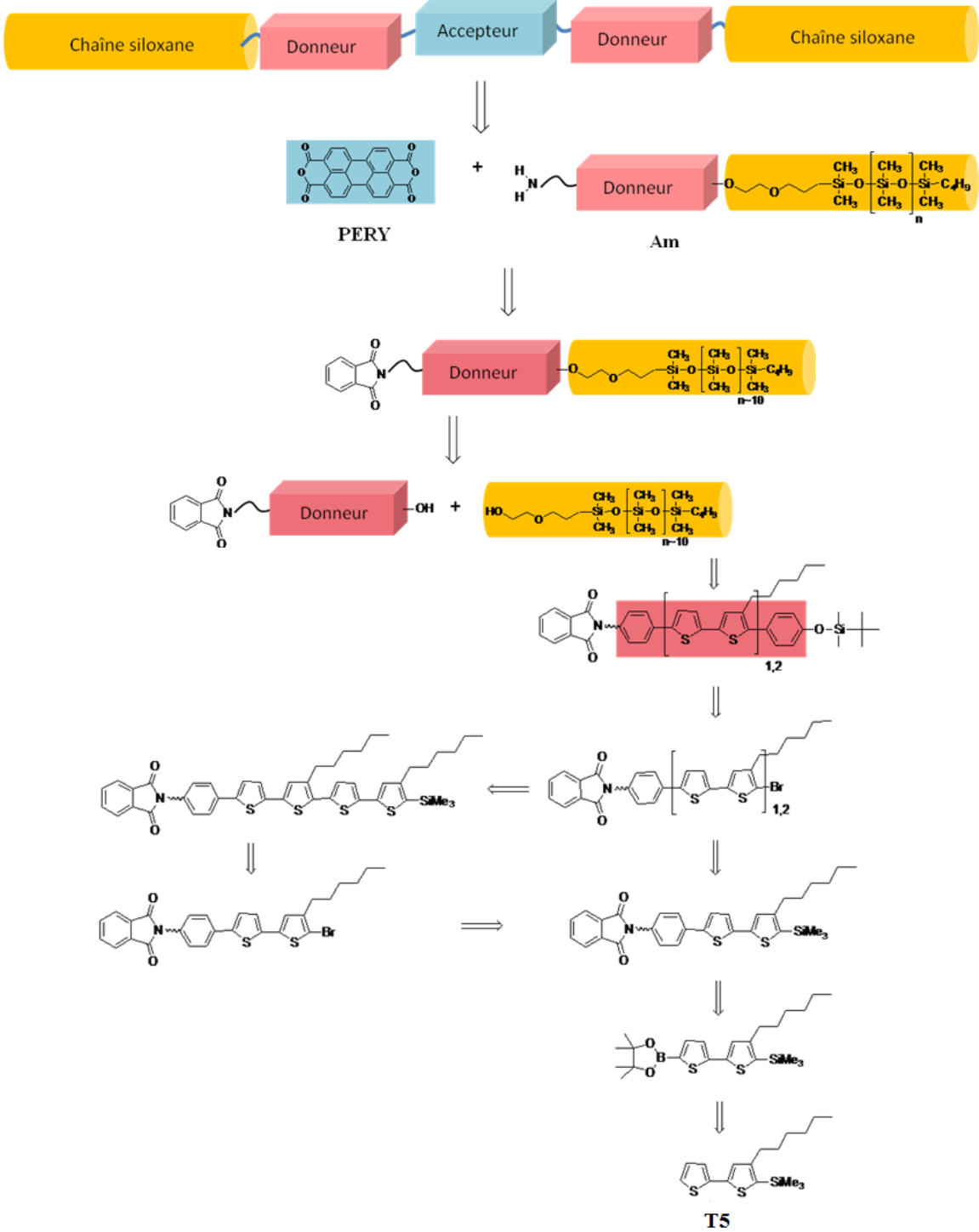
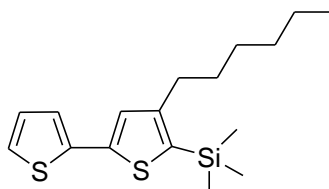


Figure II-4 : Schéma général de rétro-synthèse du système DAD.

II-1.1. Préparation du synthon bithiophène

La stratégie de synthèse repose, dans un premier temps, sur la préparation du synthon 4-hexyl-5-triméthylsilyl-2,2'-bi(thiophène) **T5** (Figure II-5) qui est la molécule de base pour la préparation de tous les groupes donneurs des systèmes DAD visés.



T5

Figure II-5 : Synthon bithiophène

Nous avons commencé par la synthèse du 2-triméthylsilyl-3-hexylthiophène **T3**, précurseur du synthon **T5**. La première étape consiste à préparer le 3-hexylthiophène à partir d'un couplage de *Kumada-Corriu* ^[8] catalysé par du nickel, entre le 3-bromothiophène et le 1-bromohexane commerciaux. Ensuite le dérivé bromé **T2** est obtenu par réaction avec le N-bromosuccinimide (agent de bromation) en milieu CHCl₃/acide acétique (1:1) avec un bon rendement ^[9]. Dans l'étape suivante, l'atome de brome (en position 2 du thiophène) est substitué par le groupe protecteur triméthylsilyle pour donner la molécule **T3**. Cette substitution est obtenue au préalable par une étape de lithiation (*n*-BuLi, THF, -78°C), suivie d'une addition de chlorotriméthylsilane (Figure II-6).

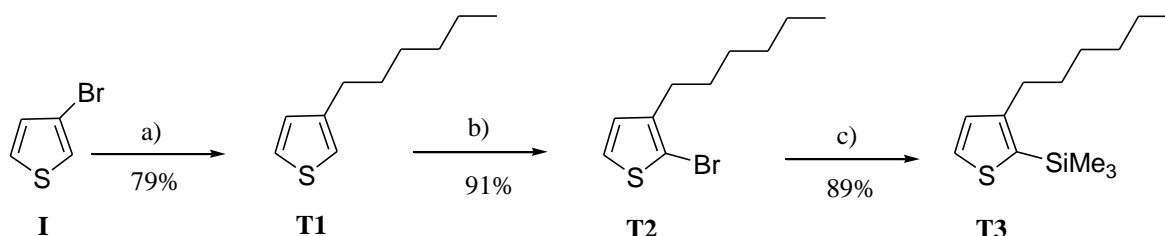


Figure II-6 : Synthèse du 2-triméthylsilyl-3-hexylthiophène **T3**, précurseur du synthon **T5**. a) Bromohexane, Mg, Ni(dppp)Cl₂, Et₂O, T. amb.; b) NBS, CH₃COOH/CHCl₃, T. amb.; c) *n*-BuLi, THF, -78°C puis ClSiMe₃ de -78°C à T. amb.

Pour la préparation du synthon **T5** à partir de **T3**, trois différentes procédures ont été testées. Dans un premier temps nous avons tenté un couplage direct entre **T3** et le 2-bromothiophène par la réaction modifiée de *Negishi* décrite par Lützen ^[10], en présence de tétrakis(triphénylphosphine) palladium (0). Cette réaction implique la formation « in situ » de l'espèce intermédiaire **ClZn-T3** non isolable, et conduit à la formation de **T5** mais avec un faible rendement (Figure II-7).

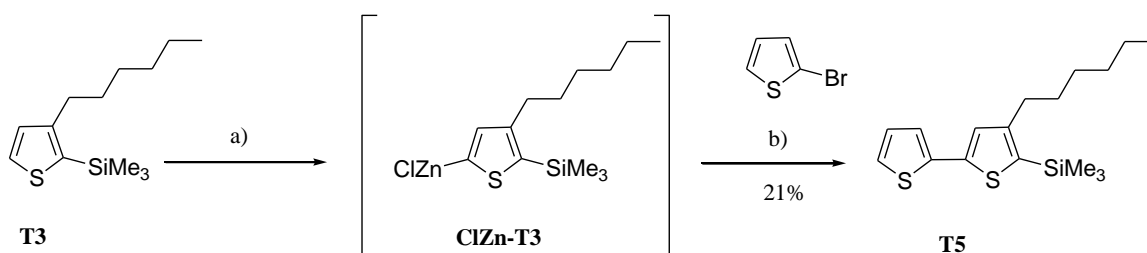


Figure II-7 : Synthèse du synthon bithiophène **T5** à l'aide de la réaction de *Negishi*.
a) BuLi, ZnCl₂, THF, -78°C à T. amb. ; b) 2-bromothiophène, Pd(PPh₃)₄, THF, reflux.

Afin d'améliorer le rendement nous avons exploré deux voies alternatives pour préparer le synthon **T5** à partir de **T3**.

D'abord nous avons réalisé un couplage croisé de *Stille* ^[11] entre le dérivé d'étain **T4a** et le 2-bromothiophène. Le composé **T4a** a été synthétisé par addition de *n*-BuLi sur **T3** en milieu THF à -78°C, puis l'organolithien formé a été piégé par ClSnBu₃. Le brut **T4a** a été utilisé sans purification préalable. Nous avons réalisé le couplage de *Stille* de ce dernier dérivé d'étain avec du 2-bromothiophène en présence de tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0). Bien que le rendement de ce couplage soit plus important que le couplage direct de *Negishi* décrit précédemment, le rendement global depuis **T3** est seulement de 46% (*Figure II-8*).

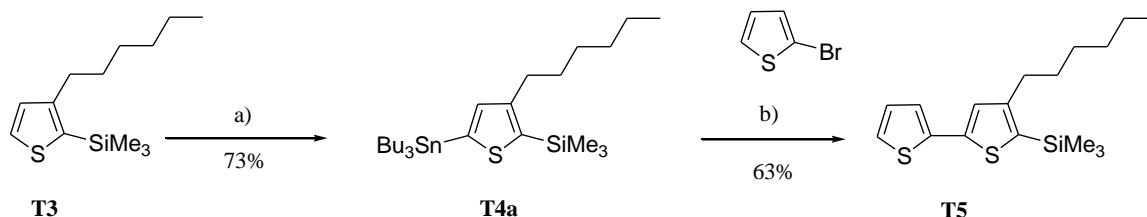


Figure II-8 : Synthèse du synthon bithiophène **T5** à l'aide de la réaction de *Stille*.
a) BuLi, ClSnBu₃, THF, -78°C à T. amb. ; b) 2-bromothiophène, Pd(PPh₃)₄, Toluène, reflux.

Pour la seconde alternative, nous avons cherché à optimiser la synthèse du **T5** en utilisant la réaction de *Suzuki-Miyaura* ^[12]. Nous avons d'abord préparé le dérivé bromé **T4b** en nous inspirant de la méthode décrite par McCullough et collaborateurs ^[13]. Nous avons commencé par la formation « in situ » de l'organolithien sur **T3** en milieu THF à -78°C. Une solution de CBr₄ dans du THF a été ensuite additionnée goutte à goutte pour conduire à la formation du composé **T4b**. Ensuite, le couplage de *Suzuki-Miyaura* entre ce dernier composé et l'acide 2-thiényl boronique dans le *DME* a conduit au synthon **T5** désiré, cette fois-ci avec un excellent rendement global (*Figure II-9*).

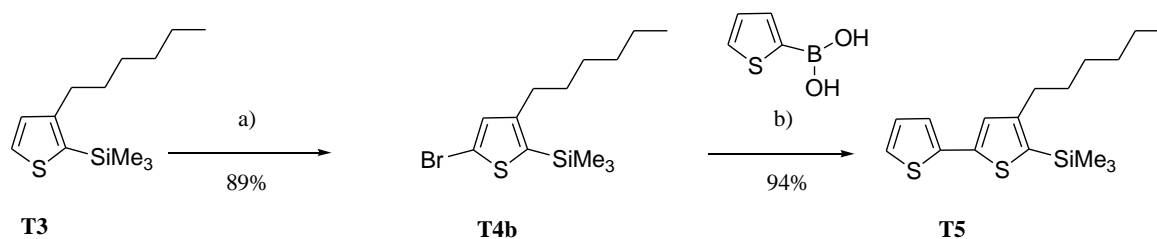


Figure II-9 : Synthèse du synthon bithiophène **T5** à l'aide de la réaction de *Suzuki-Miyaura*. a) BuLi, CBr₄, THF, -78°C à -30°C ; b) Pd(PPh₃)₄, NaHCO₃, DME, reflux.

II-1.2. Synthèse des groupes donneurs contenant des chaînes siloxanes

Cette partie décrit la synthèse des groupes donneurs, substitués à une extrémité par la chaîne siloxane et à l'autre extrémité par le groupe phthalimide, précurseur de la fonction amine. Les schémas de synthèse correspondants sont présentés sur les *Figures II-10, II-11 et II-12*. Les trois groupes donneurs désignés dans ce travail, ont été préparés en suivant pour chacun, un chemin de réaction multi-étapes à partir de l'ester boronique **T5a** (*Figure II-11*). Cet ester est préparé selon une méthode classique de synthèse «one-pot». Dans un premier temps, un organolithien intermédiaire est préparé par addition de *n*-butyllithium sur le bithiophène **T5** en solution dans le *THF* à -78°C (échange halogène-métal). Lorsque la totalité du composé de départ est consommée, l'organolithien formé est piégé par le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane. Pour l'étape suivante nous avons synthétisé deux dérivés phénylphthalimides : le N-(4-iodophényl)phthalimide **Pht1** et le N-(4-bromophénéthyl)phthalimide **Pht2**, précurseurs des amines pour la synthèse des systèmes DAD sans espaceur (**DAD1**) et avec espaceur éthylène (**DAD2**, **DAD3** et **DAD4**), respectivement (cf. *Figure II-3*). Le dérivé **Pht1** est préparé par réaction entre l'anhydride phthalique et le 4-iodoaniline, le **Pht2** par réaction de Mitsunobu^[14] entre la phthalimide et le 4-bromophénéthol. Le couplage de *Suzuki-Miyaura* entre l'ester boronique **T5a** avec chacun de ces deux dérivés **Pht1** et **Pht2**, conduit respectivement au composé **Pht1a** et au composé **Pht2a**. La substitution du groupe triméthylsilyle par le brome est obtenue quantitativement par action du NBS en milieu CHCl₃/acide acétique (1:1) pour donner respectivement les composés **Pht1b** et **Pht2b**^[15].

La stratégie de synthèse que nous avons élaboré rend possible l'ajout successif d'un grand nombre de motifs bithiophène sur les noyaux oligothiophènes de **Pht1b** et de **Pht2b**. Dans cette étude, nous nous sommes limités à la préparation de composés comportant deux unités bithiophène (le **Pht3a**, obtenu par réaction de *Suzuki-Miyura* entre **Pht2b** et **T5a**, et son dérivé bromé correspondant **Pht3b**) (*Figure II-10*).

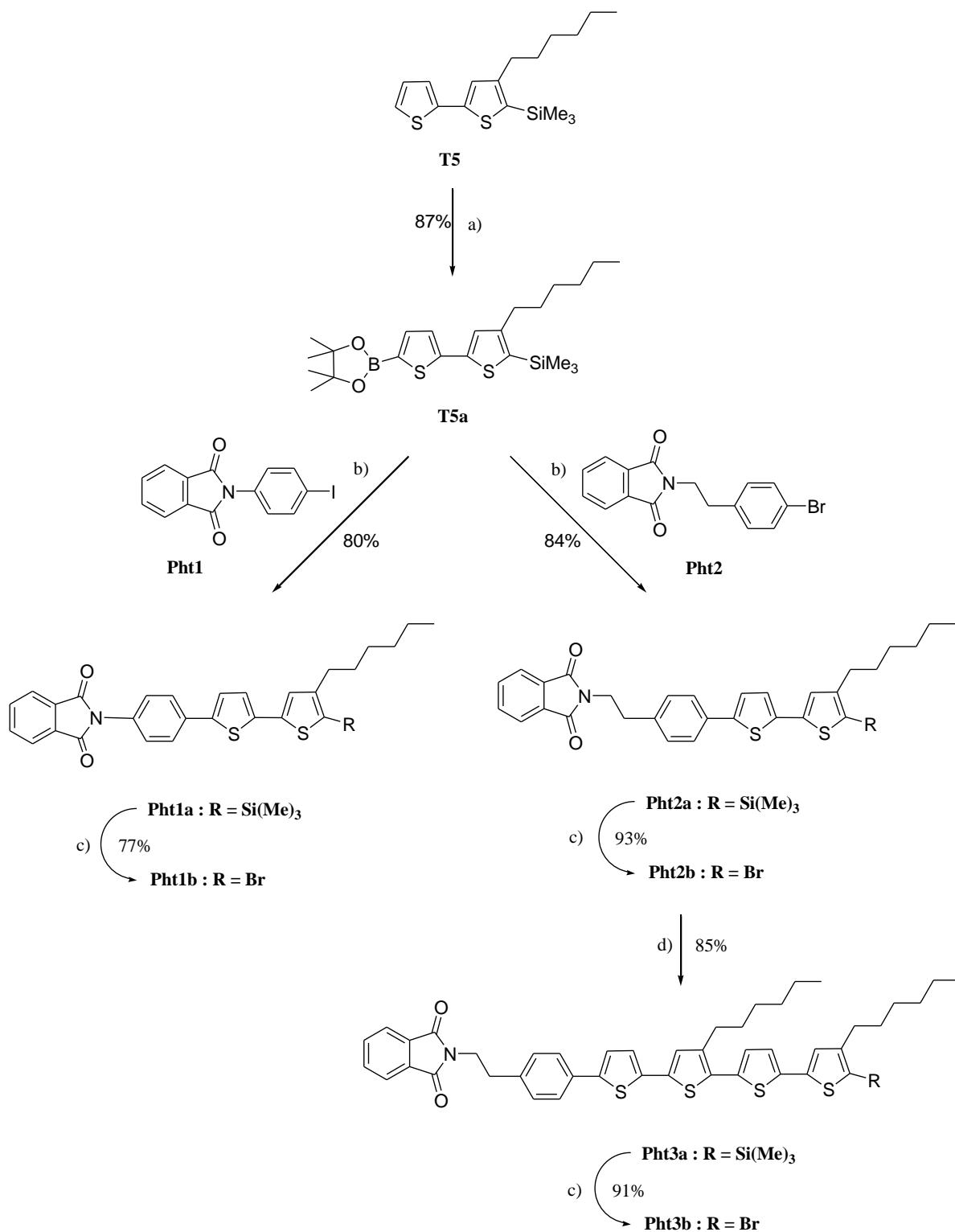


Figure II-10 : Protection du synthon **T5** avec deux dérivés de phtalimide. a) BuLi, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl 1,3,2-dioxaborolane, THF, -78°C à T. amb. ; b) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Toluène, reflux ; c) NBS, CH₃COOH/CHCl₃, T. amb. ; d) **T5a**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Toluène, reflux.

Les dérivés bromés **Pht1b**, **Pht2b** et **Pht3b**, sont soumis à un nouveau couplage de *Suzuki-Miyaura* avec le 4-(*tert*-butyldiméthoxyphényl) dioxaborolane **EsPhTBS** (préparé préalablement au laboratoire à partir du 4-bromo(*tert*-butyldiméthylsiloxy)benzène, en utilisant la même procédure que pour l'ester boronique **T5a** décrit précédemment). Ce nouveau couplage a conduit à la formation des composés **Pht1c**, **Pht2c** et **Pht3c**. Un traitement de ces derniers composés avec du fluorure de tétrabutylammonium en solution dans le THF technique permet de récupérer les phénols **Pht1d**, **Pht2d** et **Pht3d** (*Figure II-11*).

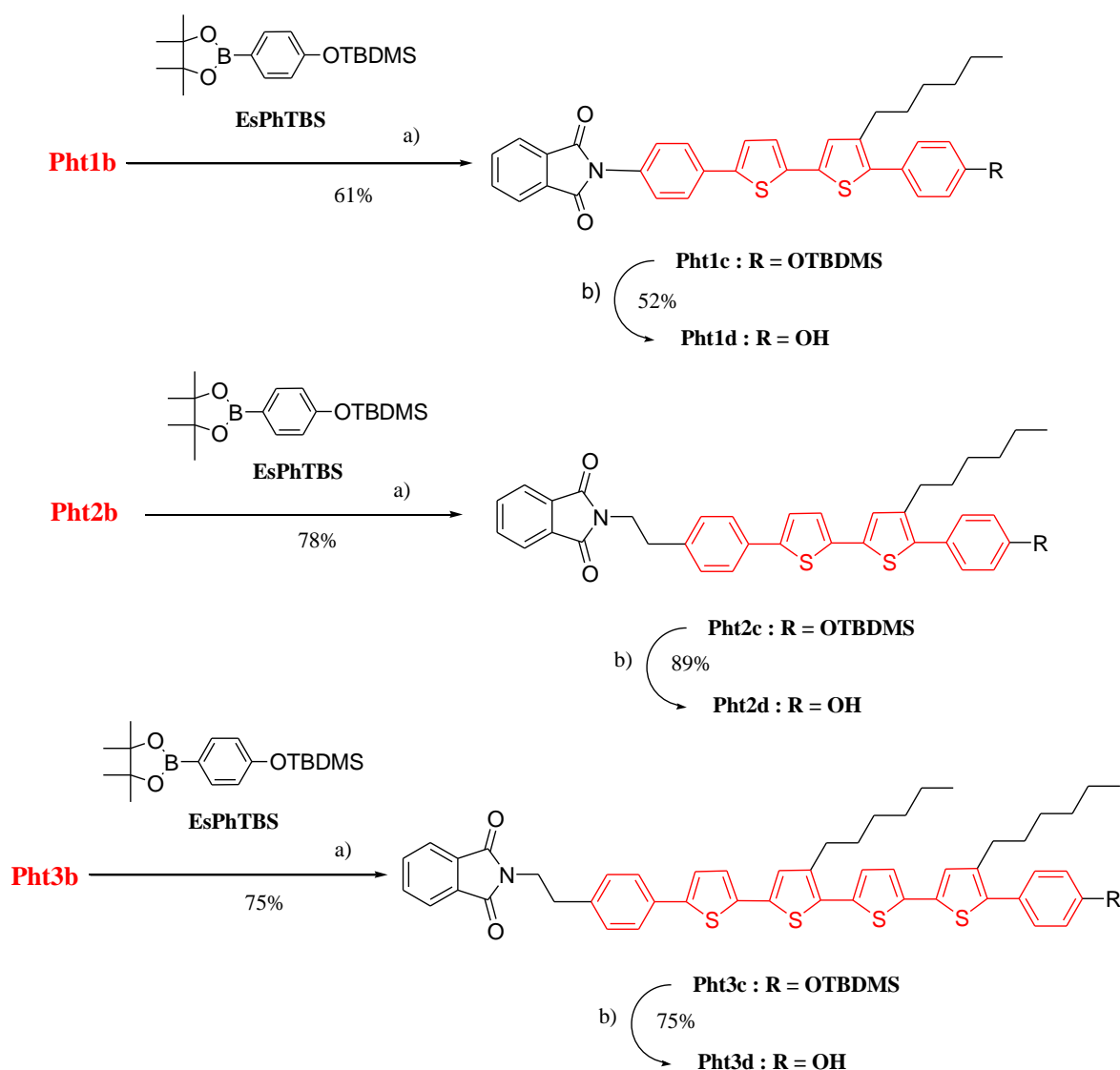


Figure II-11 : Schéma réactionnel du greffage du groupe phénol sur les blocs donneurs : a) Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, Toluène, reflux ; b) TBAF, THF, T. amb.

La fonction alcool des composés **Pht1d**, **Pht2d** et **Pht3d** permet l'introduction de la chaîne siloxane à l'aide d'une réaction de *Mitsunobu* avec le MCRC-12 (« MonoCarbinol Terminated Polydiméthylsiloxane » commercialisé par Gelest) en milieu THF, pour donner les dérivés silylés **Pht1e**, **Pht2e** et **Pht3e** correspondants. Le MCRC-12 consiste en un

mélange d'oligo(diméthylsiloxanes), terminés à une extrémité par une chaîne propoxyéthanol, et contenant un nombre moyen d'unité diméthylsiloxane $n \sim 10$ (poids moléculaire donné à environ 1000 g.mol^{-1}). Lors de la purification du composé **Pht2e** par chromatographie, nous avons effectué un fractionnement du mélange selon la taille de la chaîne siloxane, pour isoler trois fractions avec un nombre moyen d'unités siloxane $n \sim 8, 11$ et 16 (correspondant respectivement aux composés **Pht2e₈**, **Pht2e₁₁** et **Pht2e₁₆**). Pour les composés **Pht1e** et **Pht3e**, préparés en plus faible quantité, nous n'avons pas cherché à effectuer un fractionnement lors de la chromatographie ; les composés présentent donc un nombre moyen de chaîne siloxane $n \sim 10$, identique à celui du MCRC-12. (Figure II-12).

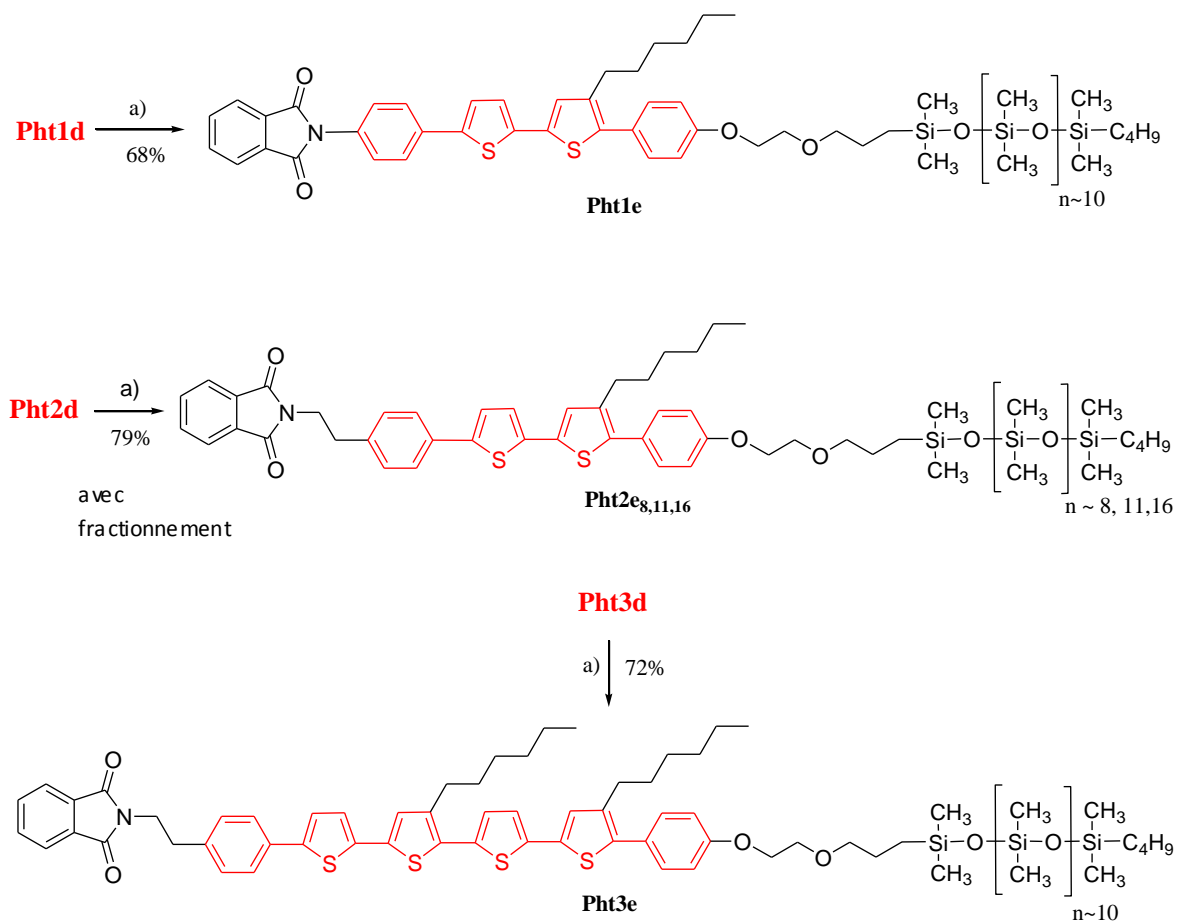


Figure II-12 : Greffage des chaînes siloxane sur les groupes donneurs par réaction de Mitsunobu :
a) MCRC-12, PPh_3 , DIAD, 5°C à 50°C .

II-1.3. Synthèse des amines et des systèmes DAD

Ayant synthétisé les trois groupes donneurs, présentant à une extrémité la chaîne siloxane et à l'autre un groupe phtalimide, l'objectif est maintenant de *i/* cliver le groupe phtalimide pour libérer l'amine par une procédure dérivée d'*Ing-Manske* et de *ii/* faire réagir cette amine sur le dianhydride d'acide du 3,4,9,10-pérylène tétracarboxylique pour achever la synthèse des systèmes DAD.

Les chaînes siloxanes étant sensibles aux acides et aux bases, le clivage du groupe phtalimide doit être réalisé dans des conditions douces. Les premiers essais de clivage ont ainsi été effectués par aminolyse en présence d'un excès de méthylamine en excès en milieu éthanol (solution commerciale à 33% dans l'éthanol) ^[16]. Cette méthode, très pratique, permet de récupérer l'amine souhaitée après simple évaporation des espèces volatiles (méthylamine et éthanol) et filtration du N,N-diméthylcarboxamide (*Figure II-13b*). En pratique cependant, et malgré des essais en température (jusqu'à 80°C) dans un autoclave pendant plusieurs jours et la présence d'un grand excès de méthylamine (jusqu'à 500 équivalents), cette méthode a systématiquement conduit à des rendements faibles, entraînant une purification des amines longue et délicate. Ces résultats nous ont donc amené à utiliser une méthode de clivage du phtalimide plus classique, par hydrazinolyse ^[17], mais en s'affranchissant de traitement basique et/ou acide fort pour récupérer l'amine (*Figure II-13a*).

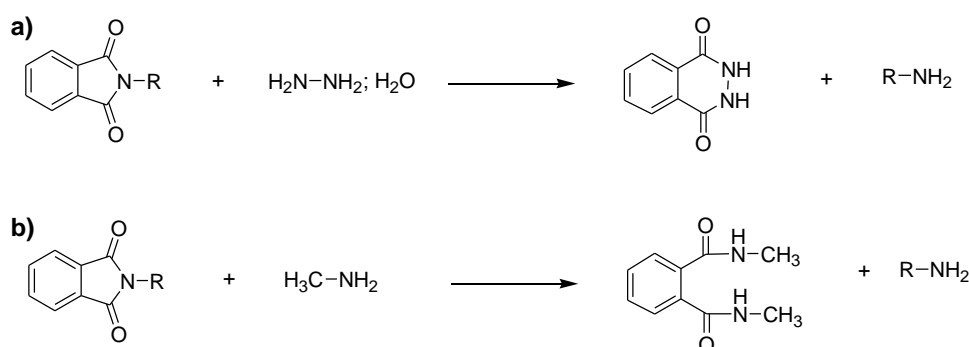


Figure II-13 : Libération de l'amine par clivage du phtalimide par action a) d'hydrazine hydrate (hydrazinolyse : réaction de *Ing-Manske*) ou b) de méthylamine (aminolyse).

La déprotection a ainsi été réalisée sur les phtalimides (**Pht1e**, **Pht2e**_{8,11,16}, et **Pht3e**), par action d'hydrazine hydrate en milieu EtOH/THF (5:1) à 75°C pendant 3 heures (*Figure II-14*). Une évaporation suivie d'un lavage par une solution basique (NaOH, 2%) permet d'éliminer le phtalhydrazide et de récupérer les amines correspondantes (**Am1**, **Am2**_{8,11,16} et **Am3**) avec de bons rendements. Ces amines ont été utilisées sans autre purification dans l'étape suivante.

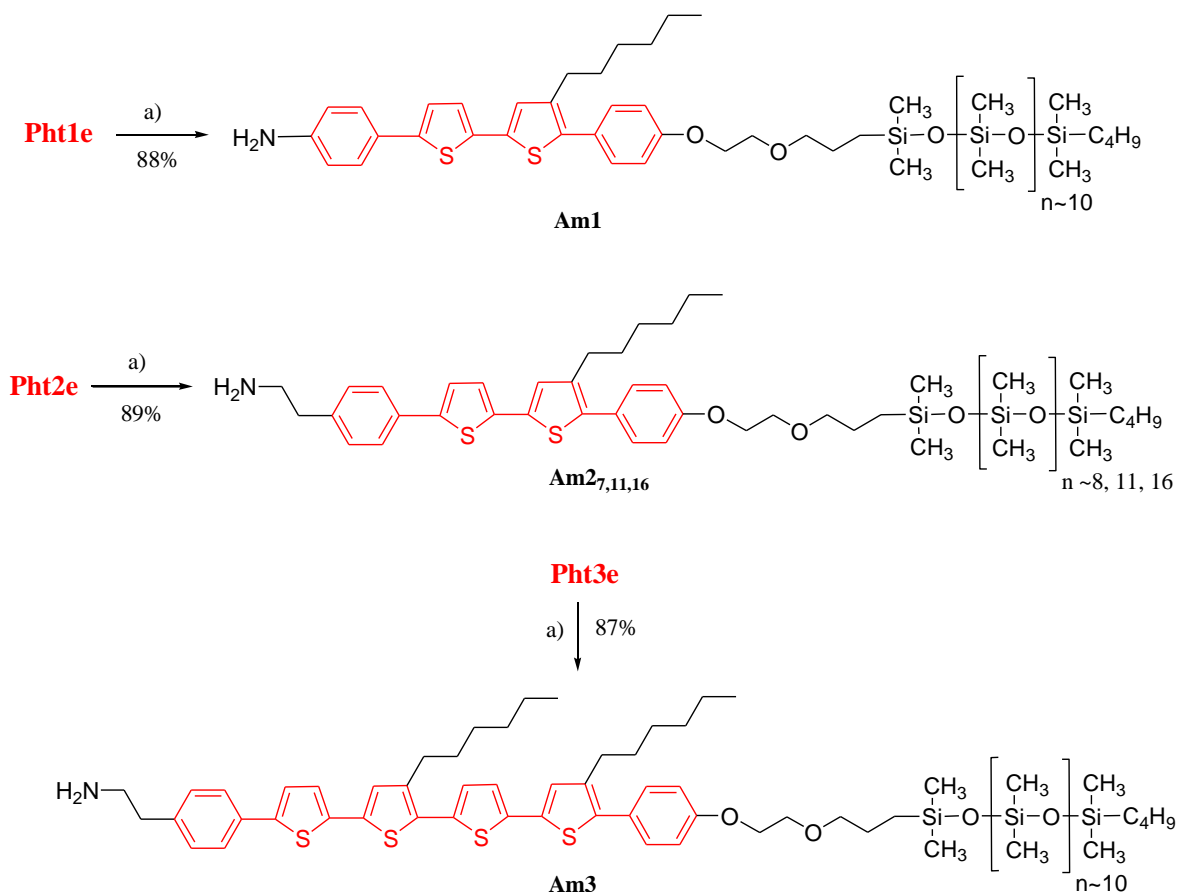


Figure II-14 : Synthèse des amines : a) $\text{NH}_2\text{NH}_2:\text{H}_2\text{O}$, EtOH/THF (5:1), 75°C.

La dernière étape de préparation des systèmes DAD consiste en la réaction d'imidation entre le dianhydride d'acide pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique et les amines silylées **Am2**, **Am1_{8,11,16}** et **Am3**. Cette réaction a été effectuée dans la quinoline en présence d'acétate de zinc à 200°C. 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. Cette purification a été réalisée en plusieurs étapes. D'abord nous avons effectué une première précipitation du brut de réaction dans un mélange toluène/méthanol (1:1). Ensuite, une extraction solide-liquide du précipité avec du CHCl_3 à été réalisée à l'aide d'un Soxhlet. Le produit récupéré a été soumis à une chromatographie flash sur silice avec un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (0 à 20% de MeOH) comme éluant. Enfin, une dernière précipitation dans le même mélange toluène/MeOH a permis de récupérer les composés avec une bonne pureté (*Figure II-15*).

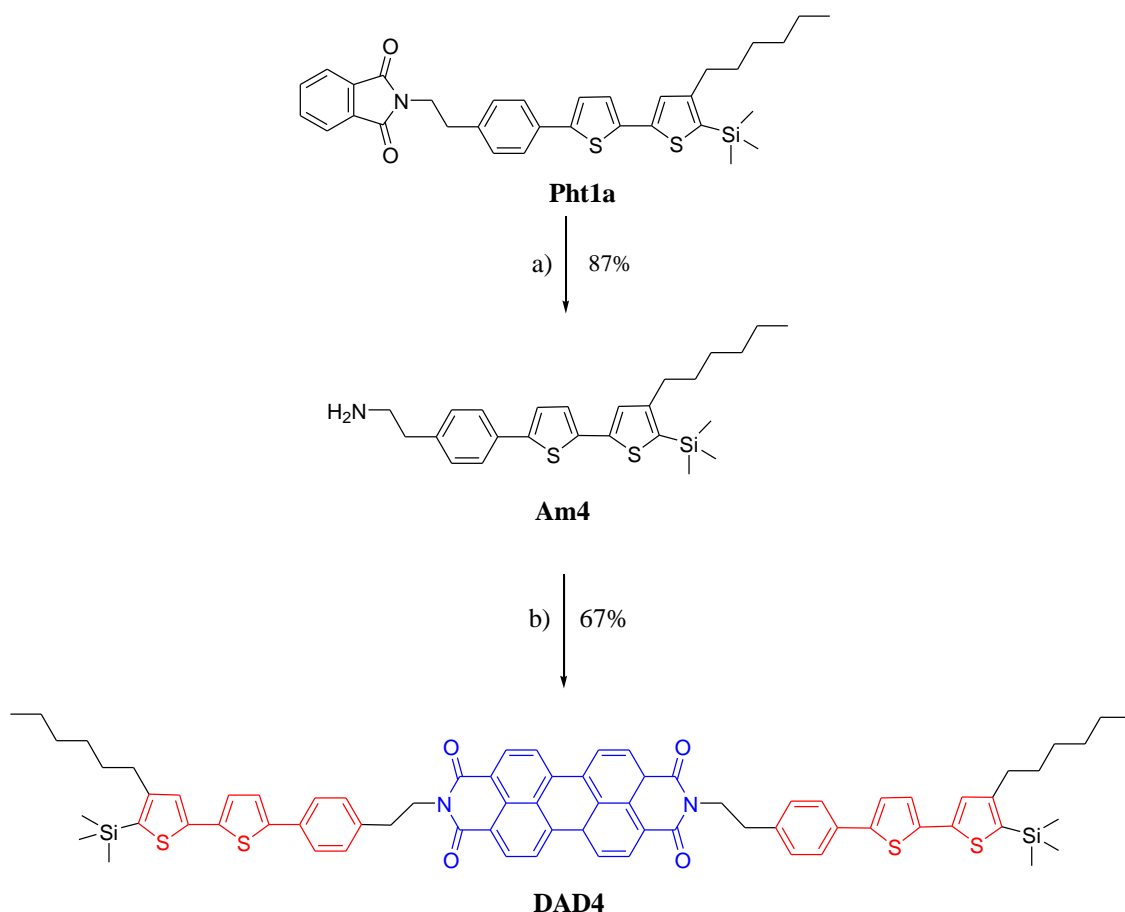


Figure II-16 : Préparation des systèmes DAD sans chaînes siloxane par greffage de l'amine **Am4** sur le dianhydride d'acide du pérylène **PERY** : a) $\text{NH}_2\text{NH}_2:\text{H}_2\text{O}$, EtOH/THF (5:1), 75°C. b) Dianhydride d'acide pérylène 3,4,9,10-tétracarboxylique, $\text{Zn}(\text{AcO})_2:\text{H}_2\text{O}$, quinoline, 200°C.

II-2. Caractérisation de la pureté chimique et estimation de la taille des chaînes siloxane des systèmes DAD.

Les systèmes DAD ayant été synthétisés, cette partie est consacrée à la caractérisation chimique de ces composés. Le premier objectif de cette partie consiste à estimer la pureté des molécules, à partir des résultats des analyses par RMN du proton et par spectrométrie de masse. Le second objectif consiste à déterminer les caractéristiques des chaînes siloxanes greffées sur les systèmes DAD. Celles-ci sont issues d'un mélange commercial polymoléculaire ; il convient donc de déterminer le nombre moyen d'unités siloxanes contenu dans les chaînes. Cette détermination est d'autant plus importante dans le cas du système **DAD2-Si_n**, pour lequel un fractionnement a été réalisé pour isoler trois fractions de taille de chaînes différentes. Le nombre moyen d'unités diméthylsiloxane (**n**) est calculé par trois techniques d'analyse différentes : la RMN du proton, la spectrométrie de masse et le dosage de l'élément silicium.

II-2.1. Caractérisation par RMN

La RMN s'est avérée très utile pour confirmer la structure et estimer le degré de pureté des composés. En pratique, la RMN ^1H a été systématiquement utilisée pour analyser tous les composés et la RMN ^{13}C , seulement dans le cas où la solubilité était suffisante pour effectuer la mesure (Voir le détail de la caractérisation en annexe).

L'étude des spectres des composés des dernières étapes de synthèse, nous a permis de confirmer le clivage total des phtalimides silylés pour obtenir les amines correspondantes. Comme le montrent les spectres de RMN ^1H donnés en exemple sur la *Figure II-17*, nous constatons pour le composé **Am2**, la disparition totale de deux signaux doublet dédoublés caractéristiques des protons du groupe phtalimide (vers 7,7 et 7,9 ppm) et l'apparition d'un massif correspondant au groupe amine (vers 1,5 ppm). Par ailleurs, le passage de la partie « espaceur » éthylène phtalimide (**Pht2e**) à éthylèneamine (**Am2**) entraîne un déblindage très net des protons **6** (2,8 à 3,05 ppm) et **7** (3,0 à 3,9 ppm). En outre, nous constatons que la chaîne siloxane reste intacte après la réaction d'hydrazinolyse et du traitement basique associé. Enfin, l'absence de trace de phtalimide ou de phtalhydrazide résiduel dans le spectre de l'amine **Am2**, nous permet de considérer ce brut de réaction suffisamment pur pour être utilisé tel quel dans l'étape ultérieure. Toutes ces caractéristiques sont observées dans les spectres RMN ^1H des trois autres amines **Am1**, **Am3** et **Am4**.

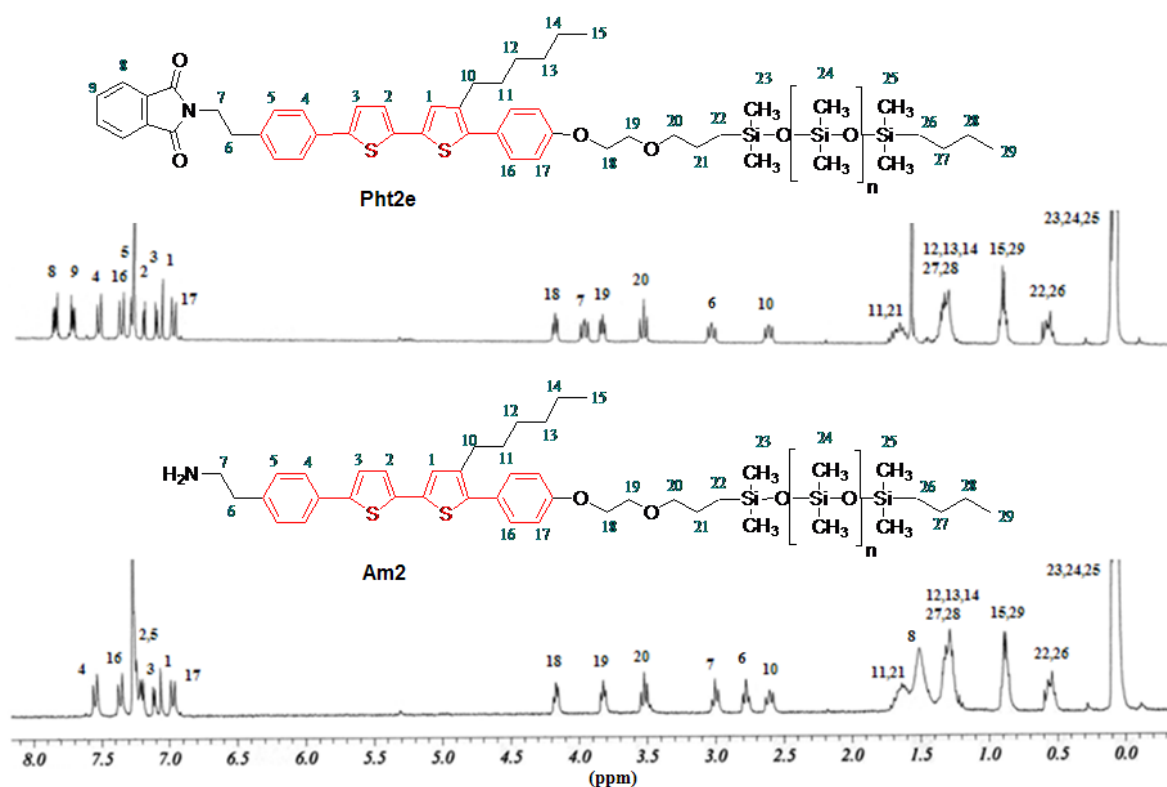


Figure II-17 : Exemple de spectres RMN ^1H d'un phtalimide silylé (**Pht2e**) et de son amine correspondante (**Am2**).

L'analyse des spectres des quatre systèmes DAD met en évidence la bonne réaction de greffage des deux blocs donneurs sur le cœur pérylène bisimide (*Figure II-18*). En effet, dans

tout les cas nous observons l'apparition de doublet dédoublé vers 8,7 ppm, caractéristiques des protons du groupe pérylène. Par ailleurs, l'ensemble des pics a été correctement attribué pour les systèmes porteurs de chaînes siloxanes (**DAD1**, **DAD2** et **DAD3**). En outre, nous avons déterminé, à la précision de la RMN, la taille moyenne des chaînes siloxane (et donc aussi la masse moléculaire moyenne) de chacun de ces composés, à partir de l'intégration des pics correspondant aux protons méthylsiloxane Si-CH₃ (voir la partie II-4.3).

Certains spectres présentent un rapport signal/bruit important, dû à la faible solubilité des composés. Ce fait est nettement plus marqué dans le cas du **DAD4**, dépourvu de chaîne siloxane. Pour ce composé, la présence de pics et massifs supplémentaires laissent supposer la présence d'agrégats ou encore d'impuretés résiduelles.

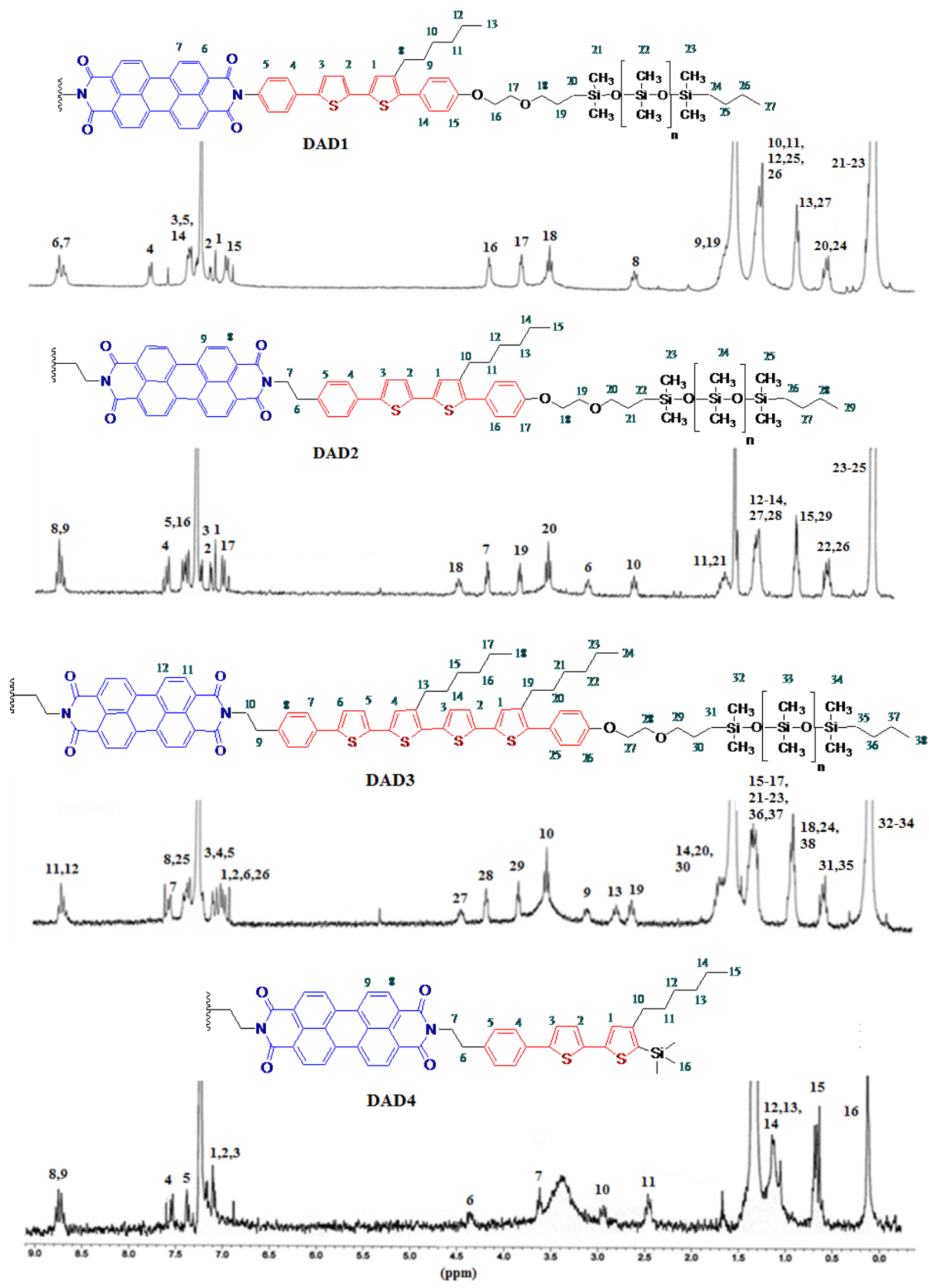


Figure II-18 : Spectres RMN ¹H des quatre systèmes DAD.

II-2.2. Caractérisation par Spectroscopie de Masse

La spectroscopie de masse de type Maldi-TOF, a permis de contrôler la pureté de nos composés DAD. Cette technique a également permis de visualiser la polymolécularité des chaînes oligosiloxane et d'en estimer le nombre moyen par molécules. L'examen des spectres des composés **DAD2** et **DAD3** (Figures II-19 et II-20) montre une série de pics régulièrement espacés d'une valeur $m/z = 74,02$ g/mol, qui correspond à la masse molaire d'une unité diméthylsiloxane (-SiMe₂O-). La valeur de chacun de ces pics est en accord avec le calcul théorique des masses molaires attendues (voir les tableaux 3 et 5 en annexe). La grande distribution de ces de pics témoigne de la polymolécularité importante des chaînes siloxanes. Par ailleurs, la forme gaussienne de la distribution des pics, permet d'estimer le nombre moyen d'unité siloxane à partir de la position de son maximum : $n \sim 10$ et 9 , respectivement pour les composés **DAD2** et **DAD3**.

En observant plus attentivement les spectres des composés **DAD2** et **DAD3** (Figures II-19 et II-20), on distingue une seconde distribution de pics vers les plus faibles masses et de moindre intensité, notés d'un astérisque (*). Ces pics, donc l'intensité varie en fonction des conditions d'analyse, correspondent à une fragmentation des chaînes siloxanes lors de la mesure du spectre.

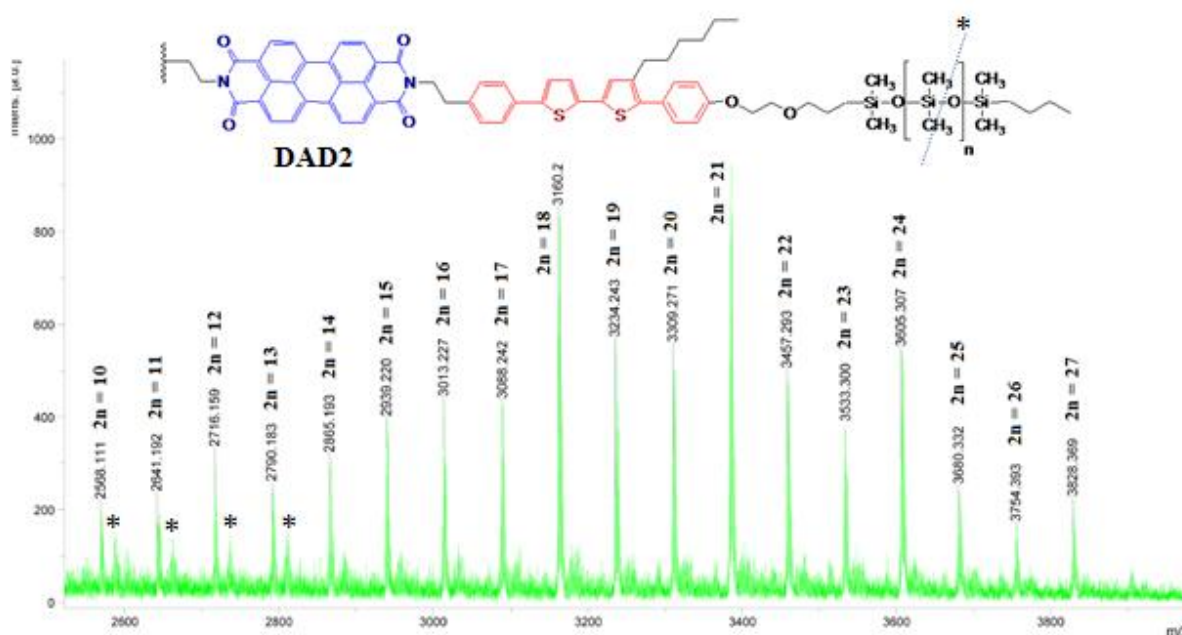


Figure II-19 : Spectre de masse Maldi-TOF du composé **DAD2-Si₁₁**. La distribution des pics témoigne de la polymolécularité des chaînes oligosiloxane.

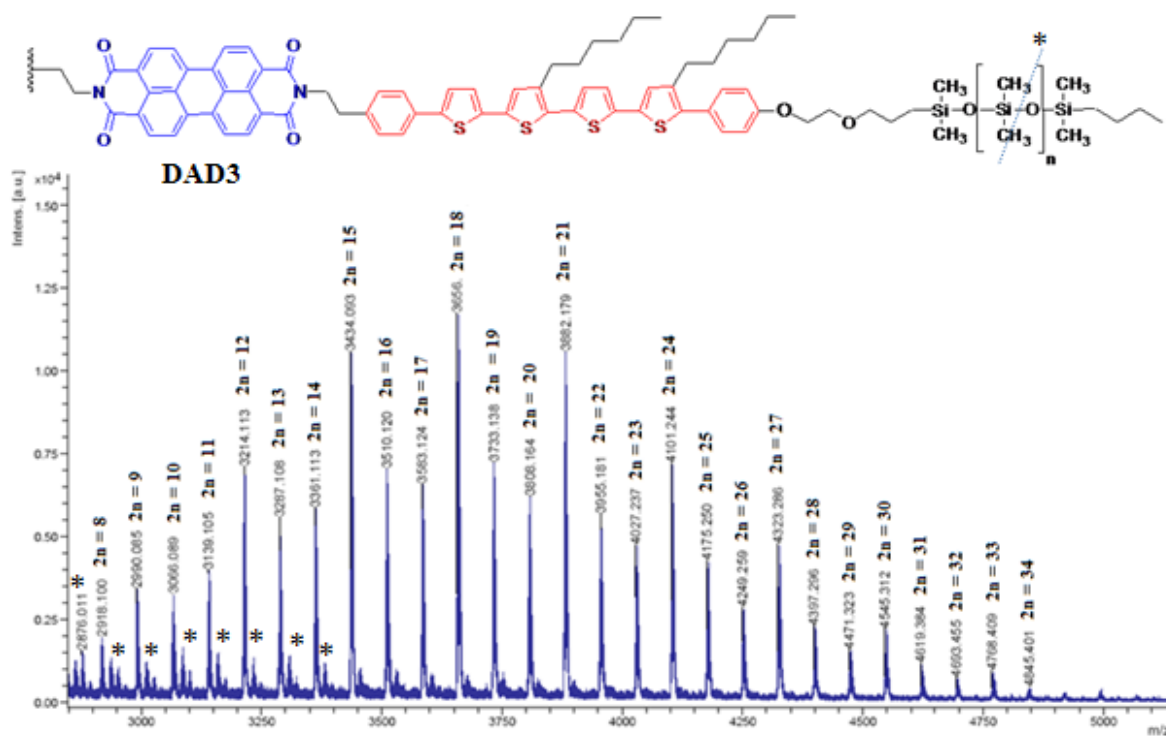


Figure II-20 : Spectre de masse MALDI-TOF du composé **DAD3**. La distribution des pics témoigne de la polymolécularité des chaînes oligosiloxane.

Dans le cas du système **DAD1**, la fragmentation des molécules lors de l'analyse est encore plus marquée (Figure II-21, page suivante). Sur le spectre de ce composé, on distingue plusieurs distributions de pics régulièrement espacés de la même valeur $m/z = 74,0$ g/mol. La séquence des pics les plus intenses correspond aux masses molaires du composé attendu avec un nombre d'unités siloxane variable, autour de la valeur moyenne $n \sim 10$. Intercalé dans cette distribution, on distingue trois autres séquences de pics, qui ont été attribuées aux trois types de fragmentation suivantes :

- i) coupure de la chaîne siloxane (*)
- ii) coupure de la fonction éther de l'aromatique (Ar-O-/-CH₂) (◆),
- iii) coupure de la fonction éther de la chaîne alkyle (ArOCH₂-/-CH₂OCH₂) (◼)

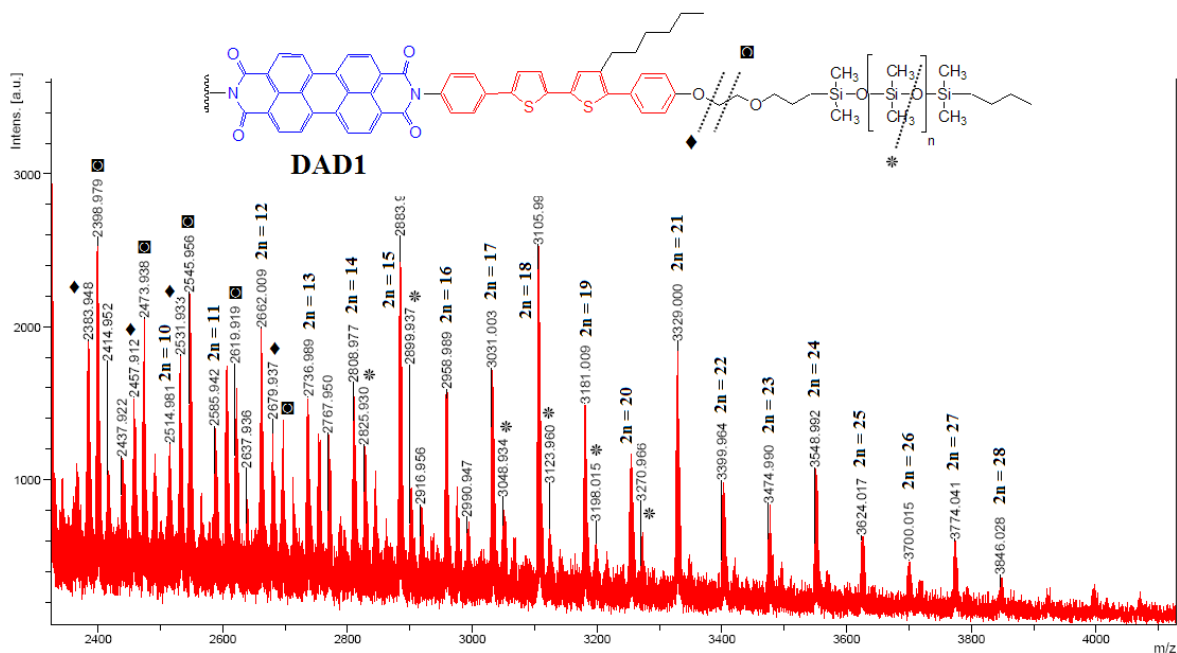


Figure II-21 : Spectre de masse Maldi-TOF du composé **DAD1**. La distribution des pics témoigne de la polymolécularité des chaînes oligosiloxane. Une fragmentation liée à l'analyse est observée au niveau des chaînes siloxane (*), de la fonction éther de l'aromatique (ArO/-CH₂) (◆) et de la fonction éther de la chaîne alkyle (ArOCH₂-/-CH₂) (◻)

Le spectre du composé **DAD4** (*Figure II-22*) est beaucoup plus simple à analyser que les précédents. N'ayant pas de chaîne siloxane, ce composé est constitué d'une molécule unique, dont la valeur m/z du pic de plus forte masse (m/z = 1240,36 g/mol) correspond à sa masse exacte théorique : 1240,42 g/mol. Par ailleurs, plusieurs pics apparaissent à plus faible valeurs de masse, qui sont attribués à une fragmentation de la molécule lors de l'analyse, au niveau du groupe triméthylsilyle, du donneur aromatique ou encore de l'espaceur éthylène, comme indiqué sur la *Figure II-22*, page suivante.

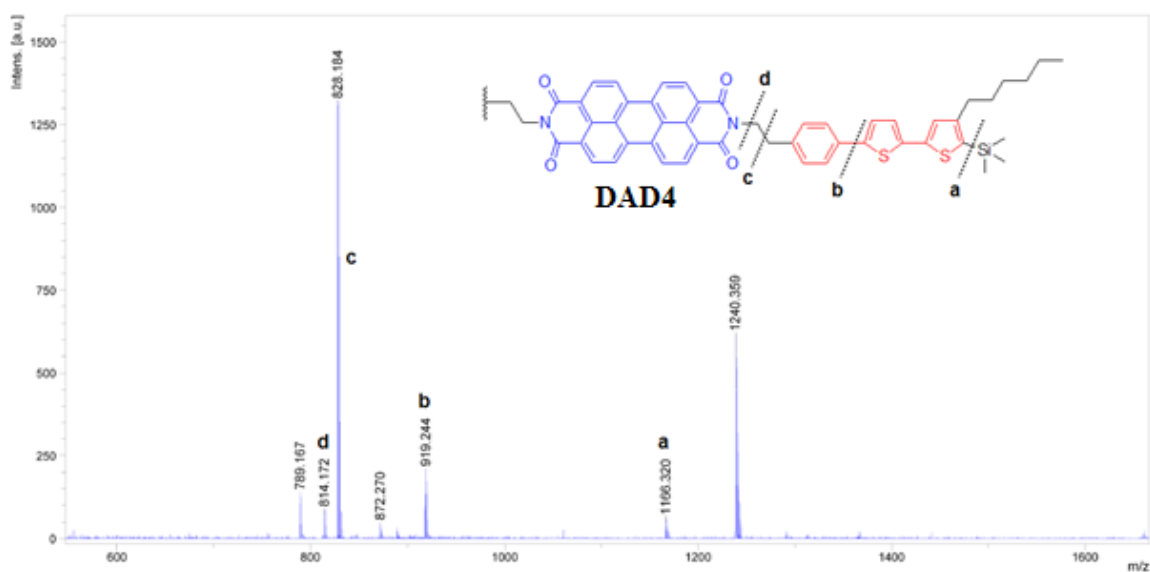


Figure II-22 : Spectre de masse Maldi-TOF du composé **DAD4**, montrant les endroits de fragmentations lors de la mesure.

II-2.3. Estimation de la taille moyenne de chaînes siloxanes

Cette partie est consacrée à l'estimation de la taille moyenne des chaînes siloxanes dans les composés DAD1, DAD2 et DAD3. Tous ces composés ont été préparés à partir d'un mélange de chaînes commerciales, noté MCRC-12 (« monocarbinol terminated polydimethylsiloxane ») issu d'un même lot, dont la masse molaire moyenne donnée par le fabricant (Gelest) est $M \sim 1000 \text{ g.mol}^{-1}$, ce qui correspond à un nombre moyen d'unités diméthylsiloxane $n \sim 10$ (Figure II-23).

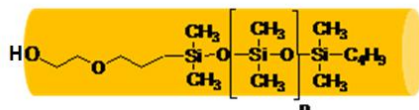


Figure II-23 : Produit commercial MCRC12 utilisé pour le greffage des chaînes siloxanes, dont la masse moléculaire moyenne donnée par le fabricant est de 1000 g.mol^{-1} , ce qui correspond à une valeur $n \sim 10$.

Les composés **DAD1** et **DAD3** proviennent de synthèses au cours desquels aucun fractionnement particulier n'a été réalisé pour isoler des fractions selon la taille des chaînes. En théorie, ces composés sont donc supposés avoir, depuis le départ, le même nombre moyen d'unité siloxane et la même polymolécularité. Les composés **DAD2** par contre, sont issus d'un intermédiaire phtalimide **Pht2e** préalablement fractionné en trois lots de tailles de chaînes variables (fract. 1, 2 et 3), qui ont donné respectivement trois fractions de composés **DAD2** (fract. 1, 2 et 3) caractérisés par différentes tailles de chaînes.

Pour chacun des composés **DAD1**, **DAD2**, et **DAD3** et leurs intermédiaires phtalimides correspondants, la détermination du nombre moyen d'unités diméthylsiloxane a été effectuée à l'aide de 3 techniques différentes : La RMN du proton, la spectrométrie de masse (Maldi-TOF) et le dosage de l'élément silicium.

L'analyse par RMN ¹H a été réalisée à l'IPCMS. Le nombre d'unités siloxane n est déterminé à partir de l'intégration des pics des protons méthylsiloxane (SiCH₃) par rapport à certains protons du bloc donneur et de la chaîne propoxyéthanol.

Les spectres de masse ont été réalisés au laboratoire de spectrométrie de masse bio-organique de l'ECPM (J.M. Strub). Le nombre moyen d'unités siloxane n est estimé à partir de la valeur du maximum de la gaussienne de la distribution des masses, comme décrit dans la partie précédente (II-5-2).

Enfin, le dosage de l'élément silicium a été effectué au laboratoire d'analyse de l'Institut Charles Sadron (M.F. Péguet). Le nombre moyen d'unités siloxane n est estimé à partir du taux de silicium mesuré dans la molécule.

Les résultats sont rassemblés dans le *Tableau II-1* ci-dessous.

Tableau II-1 : Nombre moyen d'unités diméthylsiloxane (n) dans les composés **DAD1**, **DAD2** et **DAD3**, ainsi que dans les intermédiaires phtalimides, déterminés par RMN ¹H, spectroscopie de masse (Maldi-TOF) et dosage de l'élément silicium.

Méthode	Phtalimides silylés « n »					Systèmes DAD « n »				
	Pht1e	Pht2e			Pht3e	DAD1	DAD2			DAD3
		Frac. 1	Frac. 2	Frac. 3			Frac. 1	Frac. 2	Frac. 3	
RMN (*)	12	8	11	16	11	10	8	11	16	12
MALDI-TOF (*)	10	6	10	15	9	9	7	10	15	11
Dosage Si (*)	8,7	7	11,2	16,7	--	6,6	9,0	10,0	15,0	8,0

* estimation de l'incertitude sur les mesures : RMN (± 1), MALDI-TOF ($\pm 0,5$), dosage Si ($\pm 0,3$).

L'examen du *Tableau II-1*, montre tout d'abord que le nombre moyen d'unités siloxane déterminés par les trois méthodes (RMN ¹H, spectrométrie de masse et dosage du silicium) donnent des valeurs globalement comparables, à plus ou moins une unité près. Dans le cas particulier des composés non fractionnés cependant (**DAD1** et **DAD3**), les valeurs déterminées par dosage du silicium sont inférieures de 2 à 4 unités à celles obtenues par les deux autres méthodes.

Bien que l'incertitude sur la mesure estimée par la méthode du dosage ($\pm 0,3$ unité) est inférieure à celle des deux autres (± 1 unité), nous avons choisi d'écarter cette méthode d'évaluation car elle donne des valeurs pas toujours cohérentes par rapport aux autres méthodes.

Les valeurs déterminées par RMN semblent être les plus fiables. Même si la mesure est parfois délicate du fait de la faible solubilité des molécules, cette méthode apparaît comme la plus pertinente des trois et conduit aux mêmes résultats pour les composés DAD et leurs précurseurs phtalimides.

Dans la suite de ce travail, nous avons donc choisi de retenir les valeurs de n, déterminées par RMN du proton.

II-3. Conclusions

Ce chapitre décrit la synthèse de nouvelles molécules constituées d'une triade aromatique de type « donneur-accepteur-donneur » (DAD) et porteuse d'une chaîne oligosiloxane aux deux extrémités, dans le but de préparer des films smectiques présentant une nanostructuration des blocs donneurs (D) et accepteurs (A) pour des propriétés de transport et photovoltaïques.

Dans cette optique, nous avons préparé des dérivés d'oligothiophènes (D) porteurs d'une chaîne siloxane, que nous avons ensuite incorporés de part et d'autre d'un dérivé de pérylène (A) en suivant une voie de synthèse convergente. Parmi les différentes réactions de synthèses utilisées, on peut souligner tout particulièrement le couplage C-C par la méthode de *Suzuki-Miyaura* qui s'est avérée particulièrement efficace pour préparer la partie D, et l'hydrazinolyse du phtalimide qui a permis de déprotéger l'amine sans entraîner de coupure de la chaîne siloxane.

Dans le but d'étudier l'influence de la structure chimique sur les propriétés des matériaux (mésomorphes, de transport et photovoltaïques...), nous avons fait varier un certain nombre de paramètres structuraux, telle que la longueur de la partie D (2 ou 4 unités thiophène), la présence ou non d'un espaceur éthylène entre la partie D et A, ou encore la longueur de la chaîne siloxane. Au total, 7 composés DAD ont été synthétisés.

Les composés DAD et leurs intermédiaires présentent une bonne pureté, comme en témoignent les résultats de la caractérisation par RMN (^1H et ^{13}C), la spectrométrie de masse et l'analyse élémentaire. Les chaînes siloxanes étant issues d'un mélange commercial polymoléculaire, un effort tout particulier a été porté sur la caractérisation de ces chaînes dans les composés DAD. La RMN ^1H s'est avérée être la technique la plus pertinente, par rapport à la spectrométrie de masse et le dosage du silicium, pour déterminer le nombre moyen d'unités diméthylsiloxane dans la chaîne. La spectrométrie de masse par contre, s'est révélée très intéressante pour visualiser la polymolécularité importante des chaînes.

Références

- [1] a) F. Moingeon, J. Roeser, P. Masson, F. Arnaud, S Méry, *Chem. Commun.* **1341**, (2008) ; b) D. Guillon, M.A. Osipov, S. Méry, M. Siffert, J.F. Nicoud, C. Bourgogne, P. Sebastiao, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2700, (2001) ; c) N. Ouali, L. Noirez, S. Méry, A. Skoulios *Macromolecules*, **33**, 6185, (2000) ; d) P. Sebastião, S. Méry, M. Sieffert, J.F. Nicoud, Y. Galerne, D. Guillon. *Ferroelectrics*, **212**, 133, (1998) ; e) L. Mager, S. Méry, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **322**, 21, (1998) ; f) S. Méry, D. Löttsch, G. Heppke, R. Shashidhar, *Liq. Cryst.*, **23**, 629, (1997).
- [2] a) Z.D. Popovic, R.O. Loutfy, A.M. Hor, *Can. J. Chem.* **63**, 134, (1985) ; b) P.R. Malenfant, C.D. Dimitrakopoulos, J. D. Gelorme, L.L. Kosbar, T.O. Graham, A. Curioni; W. Andreoni, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2517, (2002).
- [3] a) C.W. Struijk, A.B. Sieval, J.E.J. Dakhorst, M. van Dijk, P. Kimbes, R.B.M. Koehorst, H. Donker, T.J. Schaafsma, S.J. Picken, A.M. van de Craats, J.M. Warman, H. Zuilhof, E.J.R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11057, (2000) ; b) B.A. Gregg, R.A. Cormier, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9952, (1998) ; c) Z. An, J. Yu, S.C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L.D.A. Siebbeles, B. Kippelen, S.A. Marder, *Adv. Mater.*, **17**, 2580, (2005).
- [4] a) L. Schmidt-Mende, A. FechtenKötter, K. Müllen, E. Moons, R.H. Friend, J.D. MacKenzie, *Science*, **293**, 1119, (2001) ; b) E.E. Neuteboom, S.C.J. Meskers, P.A. van Hal, J.K.J. van Duren, E.W. Meijer, R.A.J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cronil, R. Lazzaroni, J.L. Brédas, D. Beljonne, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8625, (2003).
- [5] a) I. MacCulloch, M. Heney, C. Bailey, K. Genevicius, I. MacDonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabiny, R.J. Kline, M. D. MacGehee, M. F. Toney, *Nature Materials*, **5**, 328, (2006) ; b) H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de Leeuw, *Nature*, **401**, 685, (1999).
- [6] a) F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, G. Horowitz, F. Deloffre, B. Servet, S. Ries, P. A Inot, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8716, (1993) ; b) M. Funahashi, J.I. Hanna, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2574, (2000).
- [7] a) M. Funahashi, *Polym. J.*, **41**, 459, (2009) ; (b) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature Mater.*, **4**, 864, (2005) ; c) J. Cremer, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **16**, 874, (2006). (d) X. Zhan, Z. Tan, B. Domercq, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, Y. Li, D. Zhu, B. Kippelen, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7246, (2007).
- [8] C.V. Pham, H. B. Mark, H. Zimmer, *Synthetic Commun.*, **16**, 689, (1986).
- [9] K.J. Hoffmann, P.H.J. Carlsen, *Synth. Comm.*, **29(9)**, 1607, (1999).
- [10] U. Kiehne, J. Bunzen, H. Staats, A. Lützen, *Synthesis*, **1061**, (2007).
- [11] a) V. Farina, V. Krishnamurthy, W. Scott, *J. Org. React.*, **50**, 1, (1997) ; b) C. Zhao, Y. Zhang, M.K. Ng, *J. Org. Chem.*, **72**, 6364, (2007).
- [12] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457, (1995).
- [13] R.S. Loewe, P.C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R.D. McCulloch, *Macromolecules*, **34**, 4324, (2001).
- [14] O. Mitsunobu, *Synthesis*, **1**, (1981).
- [15] C. Li, J. Shi, L. Xu, Y. Wang, Y. Cheng, H. Wang, *J. Org. Chem.*, **74**, 408, (2009).
- [16] a) F. Effenberger, S. Heid, *Synthesis*, **1126**, (1995) ; b) M.S. Motawia, J. Wengel, A.E.S. Abdel-Megid, E.B. Pedersen, *Synthesis*, 384, (1989).
- [17] a) M.N. Khan, *J. Org. Chem.*, **60**, 4536, (1995) ; b) L.S. Hegedus, M.S. Holden, J.M. McKearin, *Organic Syntheses collective volumes*, **7**, 501, (1990).

Chapitre III

Propriétés mésomorphes et structurales

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés cristal liquides des différentes triades :

- **DAD1, DAD2 et DAD3** « brutes », pour lesquels les chaînes siloxanes n'ont pas subi de fractionnement. Ces trois échantillons présentent ainsi des caractéristiques de chaînes identiques avec une forte polymolécularité et un nombre moyen d'unités siloxanes $n \sim 11$ (*Figure III.1*). L'étude de ces 3 échantillons permettra donc de préciser l'influence des parties aromatiques (taille du bloc D et présence de l'espaceur entre les parties D et A) sur les propriétés mésomorphes.
- **DAD2** « fractionnées », notées **DAD2-Si₈**, **DAD2-Si₁₁** et **DAD2-Si₁₆**, issues d'un fractionnement qui a permis d'isoler des tailles de chaînes variables, autour de $n \sim 8, 11$ et 16 (cf. chapitre II.2 et *Figure III.1*). L'étude de ces 3 échantillons permettra donc de préciser l'influence de la proportion des chaînes siloxanes sur les propriétés mésomorphes du composé **DAD2**.

Ce chapitre traite dans un premier temps de la stabilité thermique des triades, déterminée par analyse thermogravimétrique. La caractérisation des propriétés mésomorphes est présentée en deuxième partie. Les résultats sont issus des trois techniques complémentaires : la microscopie optique en lumière polarisée, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X (RX). L'organisation des molécules dans la mésophase est décrite dans une troisième partie. Cette étude est réalisée à partir des résultats de diffraction des rayons X et de modélisation moléculaire. Enfin, une conclusion permet de résumer les propriétés mésomorphes et structurales des différentes triades et de les comparer entre elles.

L'ensemble des caractérisations présentées dans ce chapitre a été réalisé au sein de notre laboratoire. Les études par DSC et diffraction des RX ont été effectuées en collaboration avec Benoît Heinrich. Les travaux de modélisation et calculs moléculaires ont été réalisés par Cyril Bourgogne.

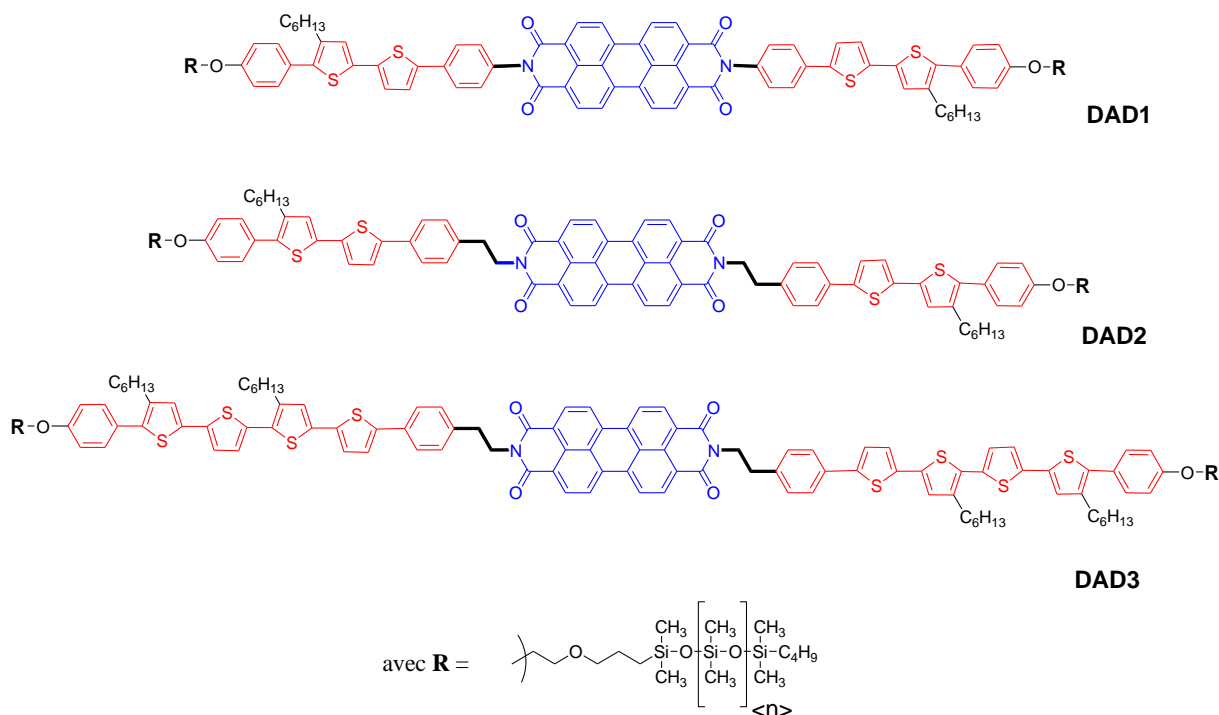


Figure III-1 : Formules des triades (**DAD1**, **DAD2** et **DAD3**) étudiées dans ce chapitre.

III-1. Stabilité thermique

Avant d'entreprendre la caractérisation des propriétés mésomorphes, les triades **DAD1**, **DAD2** et **DAD3** ont fait l'objet d'une analyse thermogravimétrique dans le but d'évaluer leur stabilité thermique. Cette analyse est essentielle pour l'étude des propriétés mésomorphes qui nécessite souvent plusieurs cycles de chauffage et refroidissement pour une caractérisation complète des composés. La perte de masse de nos triades a été enregistrée par chauffage à 10°C par minute entre 20 et 300°C, sous air. Les thermogrammes ainsi obtenus ont permis de déterminer la température de dégradation de chacun des composés. Un comportement très similaire a été obtenu pour l'ensemble des échantillons : les triades sont stables thermiquement jusqu'à une température d'environ 250°C, comme en témoignent les thermogrammes de **DAD1** et **DAD2-Si₁₁**, donnés à titre d'exemple sur la *Figure III-2*.

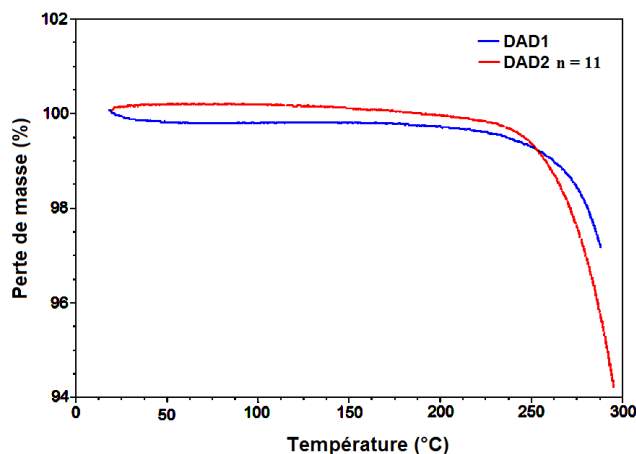


Figure III-2 : Thermogrammes des triades **DAD1** et **DAD2-Si₁₁**.

III-2. Caractérisation des propriétés mésomorphes

III-2.1. Microscopie optique entre polariseurs croisés

Tous les échantillons que nous avons observés au microscope en lumière polarisée sont biréfringents et présentent une forte absorption dans le visible, comme en témoigne la couleur rouge sombre du film de **DAD3** présenté en exemple sur la *Figure III-3*.

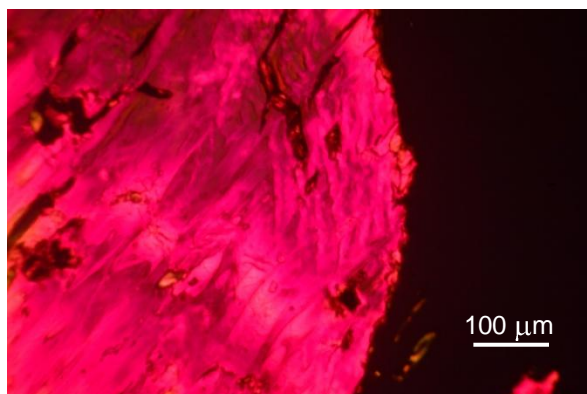


Figure III-3 : Microscopie optique en lumière polarisée du composé **DAD3** à 200°C

Les trois fractions du composé **DAD2** ($n = 8, 11$ et 16) et le composé **DAD3** sont mous à température ambiante et peuvent être déformés lorsqu'on appuie sur la lame de verre sur laquelle ils sont déposés, ce qui montre leur caractère fluide. La biréfringence, associée au caractère fluide indiquent que les échantillons présentent un caractère mésomorphe, dès la température ambiante. Par chauffage, aucune modification de la texture n'est observée jusqu'à la dégradation des composés, qui devient visible à partir de 280°C pour les composés **DAD2** et 300°C pour le **DAD3** (en accord avec les résultats d'analyse thermogravimétrique). Les

matériaux **DAD2** et **DAD3** se dégradent donc avant le passage à l'état liquide, supposé être au-delà de 300°C. L'impossibilité de passer à l'état isotrope (donc de faire des recuits au voisinage de la transition I-N) n'a pas permis de faire croître des domaines de tailles suffisantes permettant d'identifier la nature de la mésophase. L'absence de changement de texture laisse supposer que les composés **DAD2** (n = 8, 11 et 16) et **DAD3** présentent une seule et unique mésophase, a priori de type smectique, sur toute la gamme de température explorée (de l'ambiante, jusqu'à 280°C).

Le composé **DAD1** présente un caractère mésomorphe plus ambigu. Bien qu'il soit biréfringent, sa consistance n'est pas complètement molle à température ambiante et son caractère fluide n'est visible qu'à partir d'environ 110°C. De manière identique aux autres triades cependant, le composé **DAD1** commence à se dégrader vers 300°C, avant même son passage à l'état liquide. L'absence de changement de la texture semble indiquer ici encore la présence d'une seule et unique mésophase sur la gamme de température explorée.

III-2.2. Analyse enthalpique différentielle

Les composés DAD ont été soumis à des cycles de chauffage et de refroidissement à différentes vitesses, dans une gamme de températures allant de -150°C à +200°C. Les échantillons n'ont pas été étudiés à des températures supérieures à 200°C, par crainte que leur dégradation n'endommage la cellule de mesure.

L'analyse enthalpique différentielle montre que l'ensemble des composés DAD ne présentent qu'un seul événement thermique dans la large plage de température étudiée, comme en témoigne le thermogramme du composé **DAD2** n = 16, donné en exemple dans la *Figure III-4*. Cet événement qui se déroule à basse température correspond à une transition vitreuse (ou T_g pour « glass transition »). Toutes les fractions du composé **DAD2** (n = 8, 11 et 16) présente une température de transition vitreuse autour de $T_g \approx -120^\circ\text{C}$ (*Figure III-4*, encadré), qui montre que la taille de la chaîne siloxane (pour $n \geq 8$) n'a pas d'influence significative sur la valeur de T_g .

L'analyse calorimétrique des composés **DAD1** et **DAD3** conduit aux mêmes caractéristiques que pour les composés **DAD2** : le seul et unique événement thermique observé sur toute la gamme de température explorée est une transition vitreuse, à une température $T_g \approx -120^\circ\text{C}$.

Ces résultats de calorimétrie, en combinaison avec les observations par microscopie optique en lumière polarisée, semblent donc indiquer que l'ensemble des triades ne possèdent qu'une seule mésophase, sur une plage de température remarquablement large : de -120°C à 280°C pour **DAD2** et -120°C à 300°C pour **DAD1** et **DAD3**. Par ailleurs, le fait qu'un comportement similaire soit observé pour l'ensemble des triades, indépendamment de la taille de la chaîne siloxane et de la nature du groupe donneur (**D1**, **D2** ou **D3**), laisse signifier que ce comportement thermique n'est régi que par la présence des chaînes siloxanes. Partant du principe que le fort pouvoir ségrégeant ^[1-3] des chaînes siloxanes entraîne une organisation des molécules en phase smectique ; il est raisonnable de penser que la proportion des chaînes

siloxanes dans la triade est suffisamment importante pour qu'une augmentation de la taille des chaînes ($n=8, 11$ à $n=16$) n'influe pas sur la nature de la phase mais seulement sur l'épaisseur des couches.

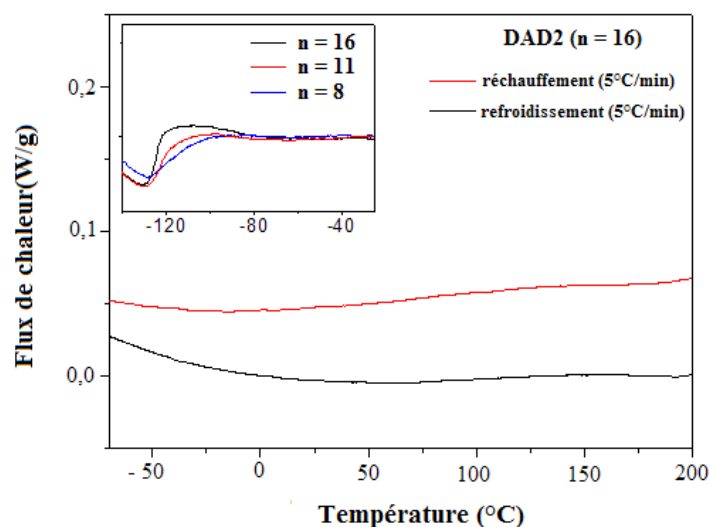


Figure III-4 : Thermogrammes du **DAD2 n = 16** effectués en montée et descente de température à une vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Une transition vitreuse est systématiquement observée vers $T_g \sim -120^{\circ}\text{C}$ pour l'ensemble des triades.

III-2.3. Analyse par diffraction des rayons X

Commençons l'analyse des résultats de la diffraction des rayons X par les triades **DAD2**, représentées par les 3 fractions $n = 8$, $n = 11$ et $n = 16$ (**DAD2-Si₈**, **DAD2-Si₁₁** et **DAD2-Si₁₆**) ainsi que l'échantillon de **DAD2** « brut » (non fractionné).

Les clichés de diffraction des 4 échantillons de **DAD2** sont caractéristiques d'une phase cristalline de type smectique désordonnée (type SmA), comme le démontrent les diffractogrammes (à $T = 180^{\circ}\text{C}$) sur la *Figure III-5*. L'ensemble des clichés présentent la même signature, quels que soient l'échantillon et la température (entre 25°C et 180°C). Les échantillons de **DAD2** présentent donc le même type de mésophase sur toute la gamme de température explorée. Un recuit à température élevée (180°C) n'a simplement pour effet que d'améliorer l'organisation des molécules. Aux petits angles de diffraction, on distingue des pics de réflexions fines allant jusqu'au 4^{ème} ordre de diffraction (cas du **DAD2-Si₁₆**) correspondant à l'indexation $(hkl) = (001)$, (002) , (003) et (004) . Comme en témoignent les valeurs reportées sur le *Tableau III-1*, la distance interlamellaire augmente avec la taille de la chaîne siloxane ($d = 59,61$ à $73,44$ Å pour **DAD2-Si₈** à **DAD2-Si₁₆**) et l'échantillon non fractionné présente une distance inter-couche intermédiaire ($d = 68,6$ Å pour **DAD2** « brut »). Aux grands angles de diffraction, l'ensemble des clichés présentent deux bandes diffuses, notées **A** et **B**. La bande **A** est caractéristique de la présence de faibles interactions π - π ($\sim 3,9$ Å) liées à la superposition des cœurs aromatiques ^[4-6]. L'autre bande diffuse **B** ($\sim 7,2$ Å) correspond à la distance latérale moyenne entre les chaînes siloxanes ^[7].

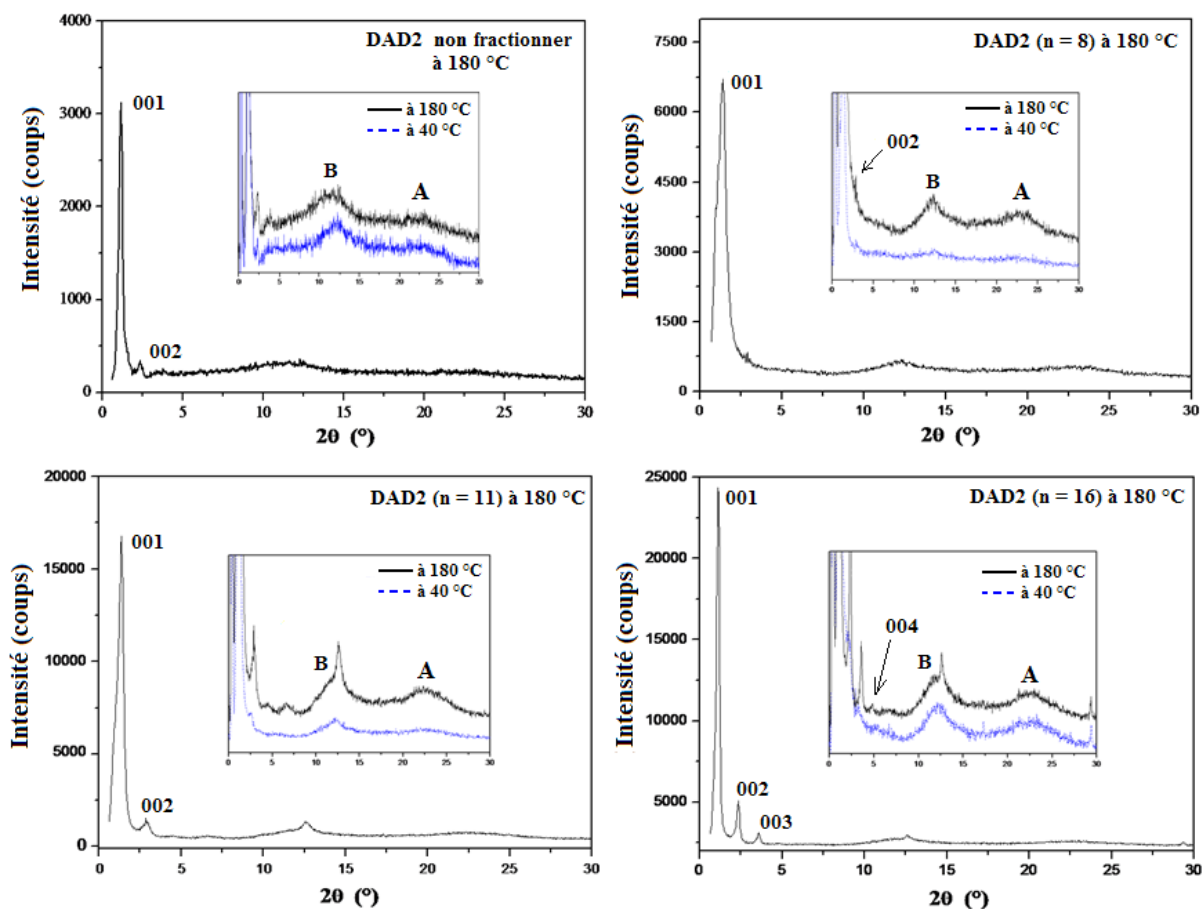


Figure III-5 : Diffractogrammes obtenus pour la triade **DAD2** brute (non fractionnée) et les trois fractions de triades **DAD2** ($n = 8$, $n = 11$ et $n = 16$)

Lors de l'analyse enthalpique différentielle (chapitre III-2), nous avons trouvé que la taille des chaînes siloxanes n'avait pas d'influence significative sur les propriétés thermiques des 3 fractions de **DAD2**. Néanmoins, nous pouvons constater par l'observation des diffractogrammes de la Figure III-5, que la taille des chaînes siloxanes se répercute sur l'organisation à longue distance, comme en témoignent le nombre et l'intensité des réflexions fines. Ainsi, nous pouvons voir qu'entre la fraction **DAD2-Si₈** et **DAD2-Si₁₁**, le deuxième pic correspondant à l'harmonique (002) est plus intense et beaucoup mieux défini dans ce dernier cas. Pour la fraction **DAD2-Si₁₆**, il est même possible d'observer le pic de 4^{ème} ordre, ce qui indique que les couches smectiques sont bien définies et présentent un ordre à très longue portée. L'amélioration de l'organisation moléculaire avec la taille des chaînes siloxanes est également mise en évidence par la valeur de la distance de corrélation ξ , mesurée à partir de la largeur du 1^{er} pic de diffraction (001) à mi-hauteur (à température ambiante après un recuit à 180°C). La valeur de ξ augmente ainsi de 180, 300 à 600 Å pour des tailles de chaîne croissantes de $n=8$, 11 à 16 (cf. Tableau III-1). Il est également intéressant de noter que la polymolécularité (supposée plus forte pour **DAD2** « brute » que pour la fraction **DAD2-Si₁₁**) ne doit pas avoir une influence primordiale, puisque ces deux composés présentent des valeurs de ξ analogues ($\xi = 240$ et 300 Å, respectivement).

Tableau III-1 : Valeurs des distances caractéristiques des triades DAD obtenues par diffraction des rayons X.

Triade ⁽¹⁾	$\langle Si \rangle$ ⁽²⁾	Indexation (h,k,l) des pics aux petits angles	d (épaisseur des couches) à T=25°C (en Å) ⁽³⁾	Distance de corrélation ξ à T=25°C (en Å) ⁽³⁾	Distances d'interaction liées aux bandes diffuses à T=25°C (en Å) ⁽³⁾
DAD1	10	001	65,4	80	7,34 ; ---
DAD2	11	001, 002	68,60	240	7,28 ; 3,75
DAD2-Si₈	8	001, 002	59,61	180	7,11 ; 3,94
DAD2-Si₁₁	11	001, 002	60,97	300	7,18 ; 3,90
DAD2-Si₁₆	16	001, 002, 003, 004	73,44	600	7,32 ; 3,94
DAD3	12	001	70,07	220	7,62 ⁽⁴⁾ ; 3,88 ⁽⁴⁾

⁽¹⁾triades « brutes », ou fractionnées (cas des **DAD2-Si_n**) ; ⁽²⁾nombre moyen d'unités siloxane dans la chaîne ; ⁽³⁾après recuit à 180°C ; ⁽⁴⁾mesuré à 180°C.

Examinons maintenant les diffractogrammes correspondants aux composés **DAD1** et **DAD3**, présentés respectivement sur les *Figures III-6* et *III-7*. La première analyse nous montre des clichés analogues aux précédents qui indiquent que l'ensemble des triades présentent qualitativement les mêmes caractéristiques structurales d'une mésophase smectique (type SmA).

Le cliché de diffraction du **DAD3**, donné en exemple sur la *Figure III-6*, présente une seule réflexion fine aux petits angles, attribuée à l'indexation (hkl) = (001) d'une phase lamellaire et correspondant à une distance interlamellaire $d = 70,1 \text{ \AA}$. Le cliché met également en évidence la présence des deux bandes diffuses **A** et **B** mentionnées précédemment et correspondant aux mêmes distances caractéristiques (cf. *Tableau III-1*). La comparaison des résultats du **DAD3** avec ceux du **DAD2**, nous montre donc que l'allongement de la partie aromatique du donneur, n'a pas d'influence sur la structure de la phase, ni même sur la portée de l'organisation (même longueur de corrélation ξ). Il semble donc que l'organisation structurale des triades soit régie essentiellement par la présence des chaînes siloxanes.

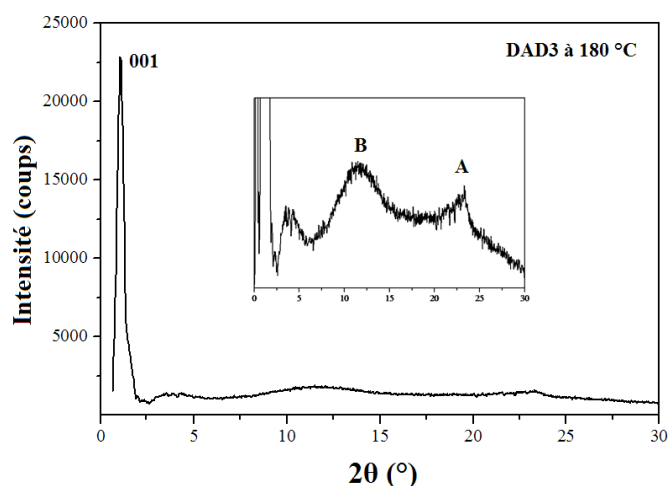


Figure III-6 : Diffractogramme obtenu pour le composé **DAD3**.

L'analyse des clichés de diffraction du composé **DAD1** a permis de mettre en évidence une organisation lamellaire des molécules similaire aux précédentes, mais uniquement à une échelle locale. Lors d'une première étude, la première réflexion fine (001) aux petits angles est peu intense et se trouve nettement parasitée par la diffusion de l'air (*Figure III-7a*). Une seconde mesure a donc été effectuée sous vide, et en utilisant une autre ligne de diffraction permettant des mesures à très petits angles. Le second cliché de diffraction (*Figure III-7b*), montre ainsi une bande de diffraction (001) large, témoignant d'une organisation lamellaire à courte portée avec une longueur de corrélation de l'ordre de 80 Å. La position de la bande de diffraction (001) correspond à une distance moyenne de couche, $d = 65,4$ Å.

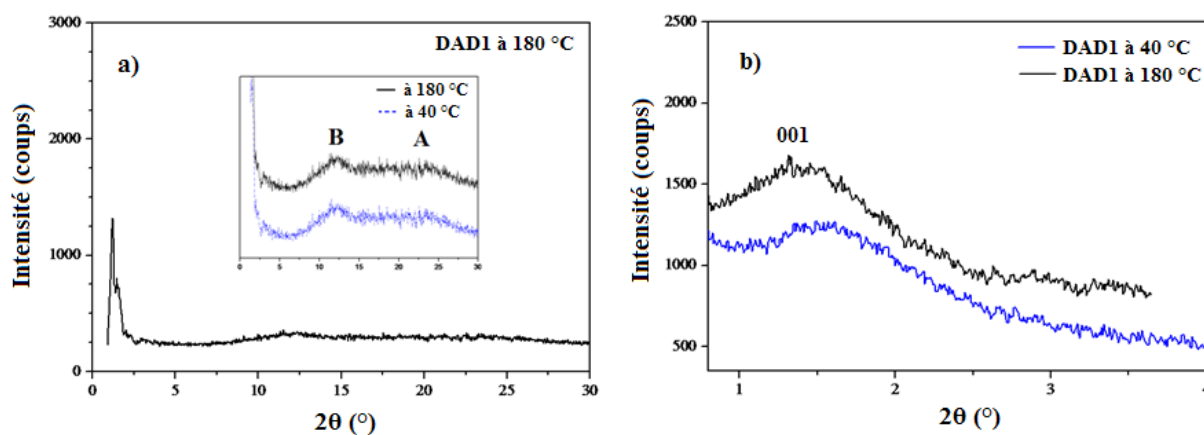


Figure III-7 : Diffractogramme obtenus pour le composé **DAD1**.

La comparaison des résultats du **DAD1** avec ceux du **DAD2**, nous montre donc que l'absence d'espaceur entre les blocs D et A, ne modifie pas la structure de la phase, mais limite sérieusement la portée de l'organisation puisque un ordre très local est obtenu dans le cas du **DAD1**. Ce résultat semble indiquer que l'apport d'une certaine flexibilité dans les parties aromatiques (par la présence d'un court espaceur entre D et A) est favorable pour l'organisation moléculaire des parties D et A à longue distance.

Nous verrons plus en détail dans la partie suivante l'importance de l'espaceur dans l'organisation moléculaire des triades dans les couches smectiques.

III-3. Organisation des molécules dans les couches smectiques

Un des paramètres caractéristiques des phases smectiques est la périodicité lamellaire d , qui est souvent comparée à la longueur L d'une molécule dans sa conformation étendue pour définir l'inclinaison moyenne des molécules dans les couches (Figure III-8).

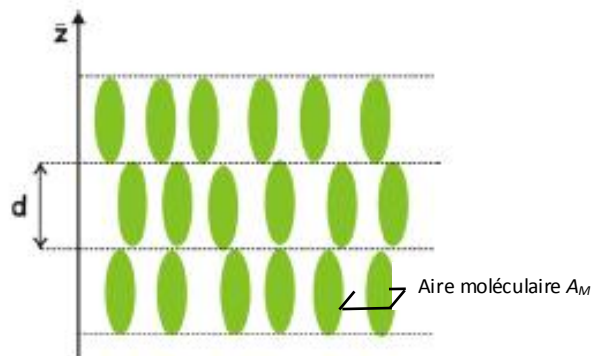


Figure III-8 : Représentation schématique d'une phase smectique.

Dans le but de préciser l'organisation de nos triades DAD au sein des couches smectiques, nous avons pris en considération leur valeur d'aire moléculaire A_M (qui représente l'aire occupée par une molécule dans le plan de couches), déterminée à partir des équations suivantes :

$$A_M = \frac{V_{mol}}{d} \qquad V_{mol} = \frac{M}{N_A \rho}$$

où V_{mol} est le volume moléculaire, M est la masse molaire, N_A est le nombre d'Avogadro et ρ est la densité prise égale 1 à 25 °C.

Prenons par exemple le cas de **DAD2-Si₁₁**. La longueur de cette molécule entièrement étirée L est d'environ 136 Å (déterminé par modélisation moléculaire) alors que la périodicité de la couche d (déterminée par rayons X) est égale à 60,97 Å, avec une aire moléculaire A_M égale à 94,47 Å² (à 25°C).

Dans un premier temps, on constate que la valeur de A_M est importante ; elle correspond à environ deux fois la valeur de la section moléculaire d'une chaîne siloxane étirée $\sigma_{SiOx} \sim 45$ Å² [8]. Ce résultat indique que les chaînes siloxanes doivent être interdigitées, pour conduire à une structure monocouche de siloxane dans les lamelles smectiques.

Dans un deuxième temps, la comparaison des distances moléculaires fait apparaître un écart important entre L (~136 Å) et d (60,97 Å) : la longueur de la molécule totalement étirée est

donc bien inférieure à l'épaisseur des couches. Par ailleurs et comme on l'a vu précédemment, les parties aromatiques doivent occuper une aire moléculaire $A_M = 94,47 \text{ \AA}^2$.

Le respect d'une aire moléculaire aussi importante implique aux parties aromatiques d'adopter l'une ou l'autre des organisations suivantes :

- la triade aromatique est fortement inclinée dans les couches
- les blocs A et D de la triade aromatique sont repliés sur eux-mêmes.

Une modélisation moléculaire (mécanique moléculaire) a été effectuée au laboratoire par C. Bourgogne, pour rechercher les conformations les plus stables pour la molécule de **DAD2-Si₁₁** isolée, dans le vide. Cette recherche a conduit à deux puits de potentiel correspondant à deux conformations distinctes : une conformation étirée et une conformation en Z avec repliement total des blocs A et D sur eux-mêmes (*Figure III-9*). La valeur des énergies issue de cette modélisation montre, une conformation plus stable pour la forme en Z (-895,13 Kcal/mol) que pour la forme étirée (-852,94 Kcal/mol). A première vue cependant, la conformation en Z semble peu probable car elle implique une torsion importante des liaisons de la molécule. La stabilité de cette conformation en Z provient essentiellement des interactions π intramoléculaires dans la molécule isolée.

Avant de discuter et comparer la stabilité des conformations (étirée et en Z), considérons que ces deux conformations sont réalistes. Dans un tel cas, elles sont susceptibles de conduire aux deux types d'assemblages moléculaires en phase smectique schématisés sur la *Figure III-10*.

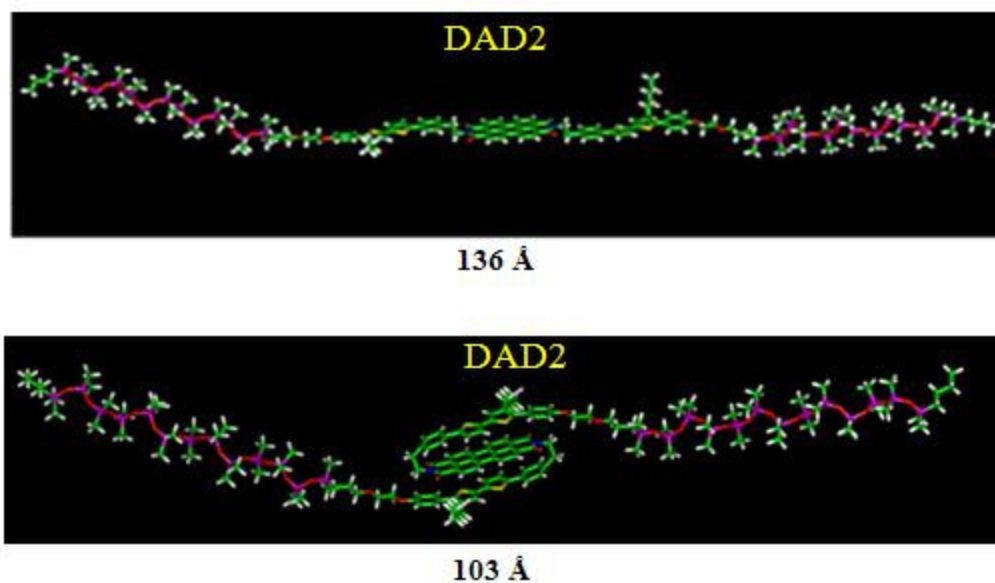


Figure III-9 : Longueur moléculaire des conformations repliée en Z et étirée de **DAD2-Si₁₁** après modélisation (mécanique moléculaire) de la molécule unique, dans le vide.

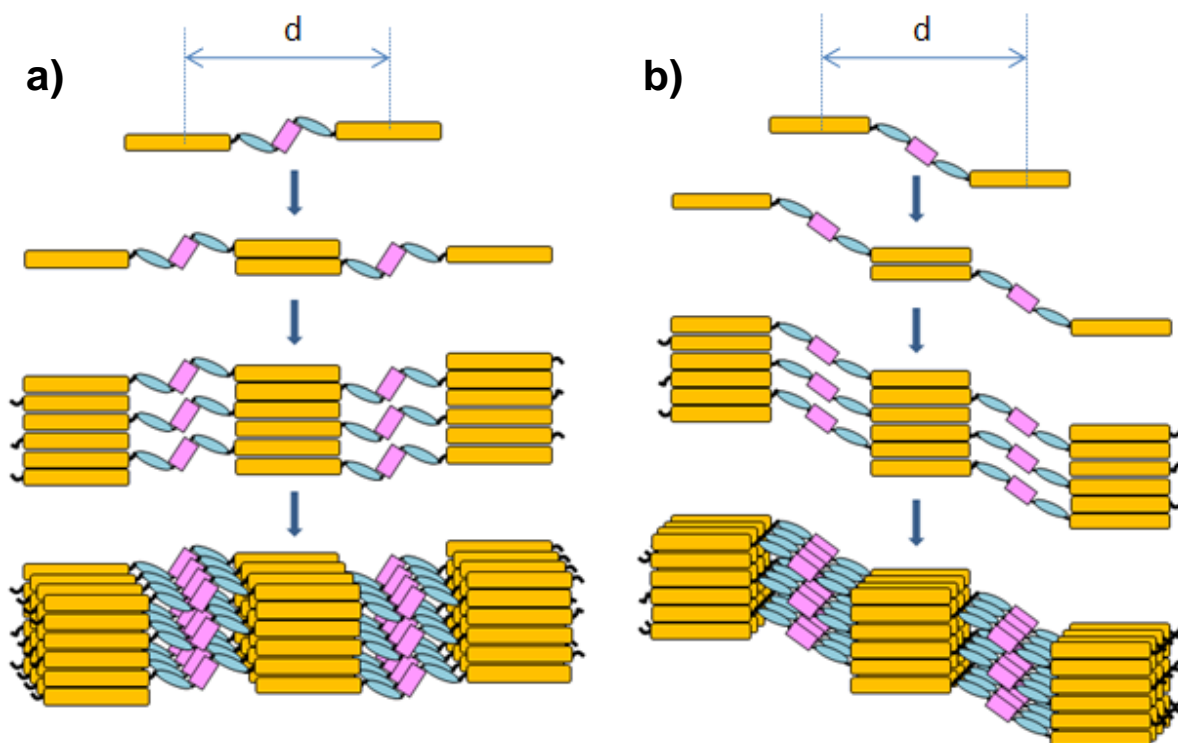


Figure III-10 : Représentation schématique de deux assemblages de molécules **DAD2** en phase smectique SmA, avec des conformères de forme Z (a) ou étirée (b). La forte valeur de l'aire moléculaire A_M implique l'interdigitation des chaînes siloxanes avec repliement des parties D et A sur elles-mêmes (a), ou avec inclinaison de la triade aromatique par rapport à la normale aux couches (b).

La modélisation par mécanique moléculaire réalisée sur l'ensemble des molécules conduit qualitativement aux mêmes résultats : les 2 conformations (étirée et en Z) sont *a priori* stables pour toutes les triades, à l'exception du **DAD1**. Ce dernier n'est stable qu'en conformation étirée, la conformation en Z étant exclue du fait de l'absence d'espaceur éthylène « flexible » entre les blocs A et D. Par ailleurs, toutes les triades montrent une forte valeur d'aire moléculaire (A_M entre 85 et 95 Å²), qui conduit dans l'hypothèse de la conformation étirée à une forte inclinaison des triades aromatiques dans les couches smectiques, d'un angle Ang_A compris entre 70 et 75° (cf. *Tableau III-2*).

Tableau III-2 : Résultats de la caractérisation des triades issues de l'étude de diffraction des rayons X et de la modélisation (mécanique moléculaire)

Paramètre	DAD1	DAD2 n = 8	DAD2 n = 11	DAD2 n = 16	DAD3
L (Å)	128	126,5	136,2	152,5	147
d (Å)	61,70	59,61	60,97	73,44	70,70
A_M (Å ²)	87,62	83,99	94,47	95,53	90,12
Ang_A	73,4	72,7	74,6	74,8	73,9

L (longueur moléculaire pour conformation étirée) ; d (distance inter-lamellaire) ; A_M (Aire moléculaire) ; Ang_A (angle d'inclinaison de la triade aromatique par rapport à la normale aux couches dans le cas d'une conformation étirée)

Est-il possible de prédire la conformation la plus probable des triades, entre la forme Z et la forme étirée ?

Le résultat de la modélisation par mécanique moléculaire conduit à des valeurs d'énergie contradictoires selon les triades (*Tableau III-3*) : le **DAD2** est plus stable dans sa forme Z, le **DAD3** dans sa forme étirée. A titre de comparaison, c'est également la forme Z la plus stable, dans le cas du **PNP-PERY-PNP**, une autre triade à terminaisons siloxanes, précédemment préparée au laboratoire (*Figure III-11*).

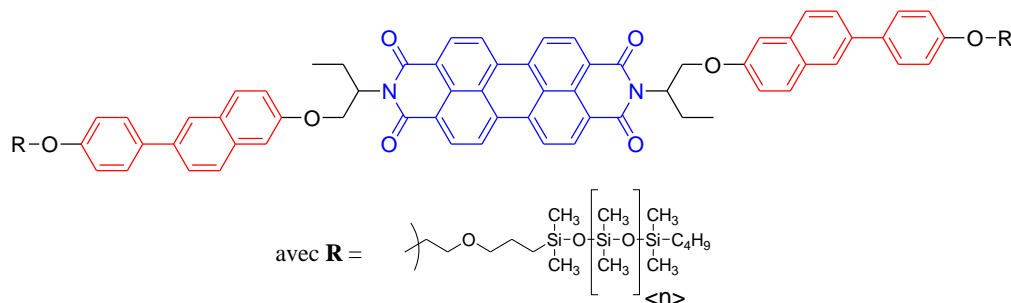


Figure III-11 : Formule de la triade **PNP-PERY-PNP** précédemment synthétisée

La comparaison directe des énergies entre les 2 conformères est délicate car on est en présence de molécule isolée sans interaction avec les molécules voisines et parce que le conformère Z inclut des interactions π intramoléculaires fortement stabilisantes.

Pour une meilleure comparaison entre les systèmes nous avons donc calculé les minima d'énergie pour des molécules non plus uniques, mais appariées (dimères), dans le cas des conformères Z et étirés. En pratique, nous avons effectuée une modélisation (mécanique moléculaire) sur deux conformères identiques et empilés l'un sur l'autre latéralement, de manière à faire apparaître des interactions π inter-moléculaires. Les valeurs des énergies des dimères sont rassemblées dans le *Tableau III-3*.

Tableau III-3 : Valeurs des énergies (Kcal.mol⁻¹) calculées par mécanique moléculaire et par calculs semi-empiriques MOPAC, dans le cas de molécules isolées ou appariées (dimères), de conformation étirée ou en Z.

	Mécanique moléculaire				MOPAC (AM1)	
	Molécule isolée		Dimère		Molécule isolée	
Conformère	étiré	Z	étiré	Z	étiré	Z
DAD1 n=11	-797,18	----	-1767,08	----		----
DAD2 n=11	-853,94	-895,13	-1880,1	-1895,33	-2842,70	-2798,79
DAD3 n=11	-777,73	-721,63	-1779,51	-1546,81	-2781,35	-2736,61
PNP-PERY-PNP	-681,3	-737,48	-1489,96	-1576,31	-2678,80	-2655,40

La comparaison des valeurs d'énergie des dimères (*Tableau III-3*) montre ici encore des résultats contradictoires quant à la stabilité de la forme Z ou étirée : le dimère **DAD3** apparaît plus stable dans sa forme étirée, alors que les **DAD2** et **PNP-PERY-PNP** sont plus stables dans leur forme Z. La lecture attentive des valeurs du tableau montre cependant pour toutes les triades les mêmes résultats suivants :

- L'énergie des dimères est toujours inférieure à la somme des énergies de 2 molécules uniques, ce qui indique que les interactions π intermoléculaires stabilisent fortement l'assemblage.
- Le gain en énergie dû aux interactions π intermoléculaires est systématiquement supérieur pour les dimères de forme étirée que pour ceux de forme Z, ce qui tend à démontrer qu'en ajoutant d'autres molécules à l'assemblage, les conformères étirés conduiront aux organisations les plus stables.

Intuitivement, il semble peu probable que la conformation en Z soit stable, compte tenu des forces de torsion considérables nécessaires pour replier la molécule sur elle-même, surtout dans le cas du court espaceur éthylène des **DAD2** et **DAD3**. Il est donc raisonnable de penser que le champ de force utilisé pour les calculs surestime les énergies d'interaction non liantes. Dans ce cas, la stabilité du conformère Z se trouverait artificiellement renforcée par les interactions non liantes, telles que les interactions π -intramoléculaires. A partir de cette hypothèse, nous avons calculé l'énergie des différents conformères isolés par une méthode quantique semi-empirique MOPAC-AM1 (collaboration interne avec C. Bourgogne). Les résultats conduisent cette fois et pour toutes les triades, à des énergies plus favorables pour le conformère étiré (*Tableau III-3*). Ces résultats confortent ainsi l'hypothèse que le champ de force utilisé en mécanique moléculaire surestime artificiellement le conformère Z.

En définitive, les triades doivent vraisemblablement adopter une conformation étirée, qui est la plus stable par rapport à la conformation en Z. L'assemblage de telles molécules de

conformation étirée en phase smectique implique une forte inclinaison de la triade aromatique dans les couches, pour conduire à des organisations telles que celle schématisée sur la *Figure III-10*.

III-4. Conclusions

Toutes les triades synthétisées sont mésomorphes et présentent les mêmes caractéristiques : présence d'une mésophase de type SmA sur une plage de température remarquablement large, entre -120 et + 280°C. La mésophase est limitée à basse température par une température de transition vitreuse (T_g) et à haute température par une température de dégradation (T_{dec}).

Il est bon de noter que la présence d'un caractère mésomorphe sur un domaine de température de l'ordre de 400°C n'est pas courante dans les cristaux liquides, surtout dans le cas d'une mésophase unique. La stabilité exceptionnelle de cette phase smectique est due au fort pouvoir microségrégant des chaînes siloxanes situées aux deux extrémités de la triade aromatique de forme allongée. Par ailleurs, le fait que toutes les triades présentent la même mésophase sur la même plage de température démontre que c'est bien la chaîne siloxane qui régit l'organisation cristal liquide de ces molécules.

La diffraction des rayons X nous a permis de caractériser plus en détail la nature de la mésophase, notamment dans le but de préciser l'influence de la structure chimique. Ainsi, l'allongement de la taille de la chaîne siloxane (nombre d'unités siloxanes allant de n = 8, 11 à 16) n'a pour effet que d'augmenter l'épaisseur des couches ainsi que la portée de l'organisation. D'autre part, la mise en évidence d'interactions π , plus ou moins faibles, démontre l'empilement des parties aromatiques les unes sur les autres.

Les triades possèdent dans leur structure chimique un court espaceur éthylène entre les blocs donneur (D) et accepteur (A). La suppression de cet espaceur a pour effet de réduire considérablement la portée de l'organisation smectique à une échelle locale. Ce résultat démontre ainsi l'importance d'une légère flexibilité dans la partie aromatique pour aider à l'organisation des blocs D et A entre eux. La longueur de cet espaceur est cependant trop court pour conduire à un repliement total des blocs A et D sur eux-mêmes, dans une conformation en forme de Z. Des calculs moléculaires montrent en effet que le conformère en Z est moins stable énergétiquement qu'un conformère de forme allongée.

Pour finir, sur la base des résultats de diffraction des RX et de calculs d'aire moléculaire, on montre que l'organisation des molécules de conformation allongée doit conduire à une inclinaison importante de la triade aromatique par rapport à la normale aux couches smectiques. Malgré cette inclinaison importante, les blocs A et D doivent se superposer sur eux-mêmes pour conduire à une nanostructuration des parties A et D en lamelles alternées. Une telle mésophase à canaux D/A séparés correspond ainsi à l'organisation recherchée. Le chapitre qui va suivre a pour objet de mesurer les propriétés optiques, électrochimiques ainsi qu'à l'étude des états excités des matériaux **DAD1**, **DAD2** et **DAD3**.

Références

- [1] E. Wischerhoff, R. Zentel, *Liq. Cryst.*, **18**, 745 (1995)
- [2] M. Ibn-Elhaj, A. Skoulios, D. Guillon, J. Newton, P. Hodge, H.J. Coles, *Liq. Cryst.* **19**, 373, (1995)
- [3] G.H. Mehl, J.W. Goodby, *Chem Ber.*, **129**, 521, (1996)
- [4] C.W. Struijck, A. B. Sieval, P. Kimkes, H. Donker, S. J. Picken, H. Zuilhof, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11057, (2000).
- [5] S. Méry, D. Haristoy, J.F. Nicoud, D. Guillon, S. Diele, H. Monobe, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 37, (2002).
- [6] S. Méry, D. Haristoy, J.F. Nicoud, D. Guillon, H. Monobe, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1622, (2003).
- [7] D. Guillon, M.A. Osipov, S. Méry, M. Siffert, J.F. Nicoud, C. Bourgogne, P. Sebastiao. *J. of Mater. Chem.*, **11**, 2700, (2001).
- [8] J.L. Gallani, S. Méry, Y. Galerne, D. Guillon, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 11627, (2004)

Chapitre IV

Propriétés optiques, électrochimiques et photophysiques

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés optiques, électrochimiques ainsi qu'à l'étude des états excités des matériaux **DAD1**, **DAD2** et **DAD3**.

Tout d'abord, les propriétés optiques de nos matériaux ont été déterminées en mesurant leurs spectres d'absorption et d'émission, respectivement par spectroscopie UV-Vis et de fluorescence.

Les propriétés électrochimiques ont ensuite été caractérisées par voltampérométrie cyclique, en mesurant les potentiels d'oxydation et de réduction. Ces mesures électrochimiques ont été réalisées au Laboratoire d'Ingénierie des Polymères de Haute Technologie (LIPHT, Strasbourg), en collaboration avec L. Biniek et N. Leclerc. L'association des résultats des mesures d'absorption et d'électrochimie nous a notamment permis de calculer la position relative des niveaux HOMO et LUMO, et de préciser ainsi le diagramme d'énergie de nos systèmes donneur-accepteur.

Enfin, l'étude des phénomènes photophysiques ultrarapides a été réalisée par une technique spectroscopique (femto-seconde) pompe-sonde, dans le but de mesurer le temps de formation et la durée de vie des états excités pour un représentant de la série : le composé **DAD2**. Ces mesures spectroscopiques femto-secondes ont été réalisées au sein du Département de Nanophotonique et d'Optique ultra-rapide de notre Institut (IPCMS-DON), par T. Roland, J. Léonard et S. Haacke.

L'ensemble des études a été effectuée sur les triades **DAD1**, **DAD2** et **DAD3**, ainsi que sur leurs précurseurs donneurs et accepteurs respectifs. Dans le cas des études optiques et spectroscopiques, les groupes donneurs sont représentés par les dérivés aminés (**Am1**, **Am2** et **Am3**). Dans le cas des études électrochimiques cependant, ce sont les dérivés phthalimides (**Pht1e**, **Pht2e** et **Pht3e**) qui ont été choisis, par crainte d'une stabilité insuffisante de la fonction amine dans les conditions des mesures. Le groupe accepteur (**A**) utilisé comme référence est un pérylène bisimide substitué par des chaînes siloxanes (**PERY**), bien soluble dans les solvants organiques, qui avait préalablement été synthétisé au laboratoire.

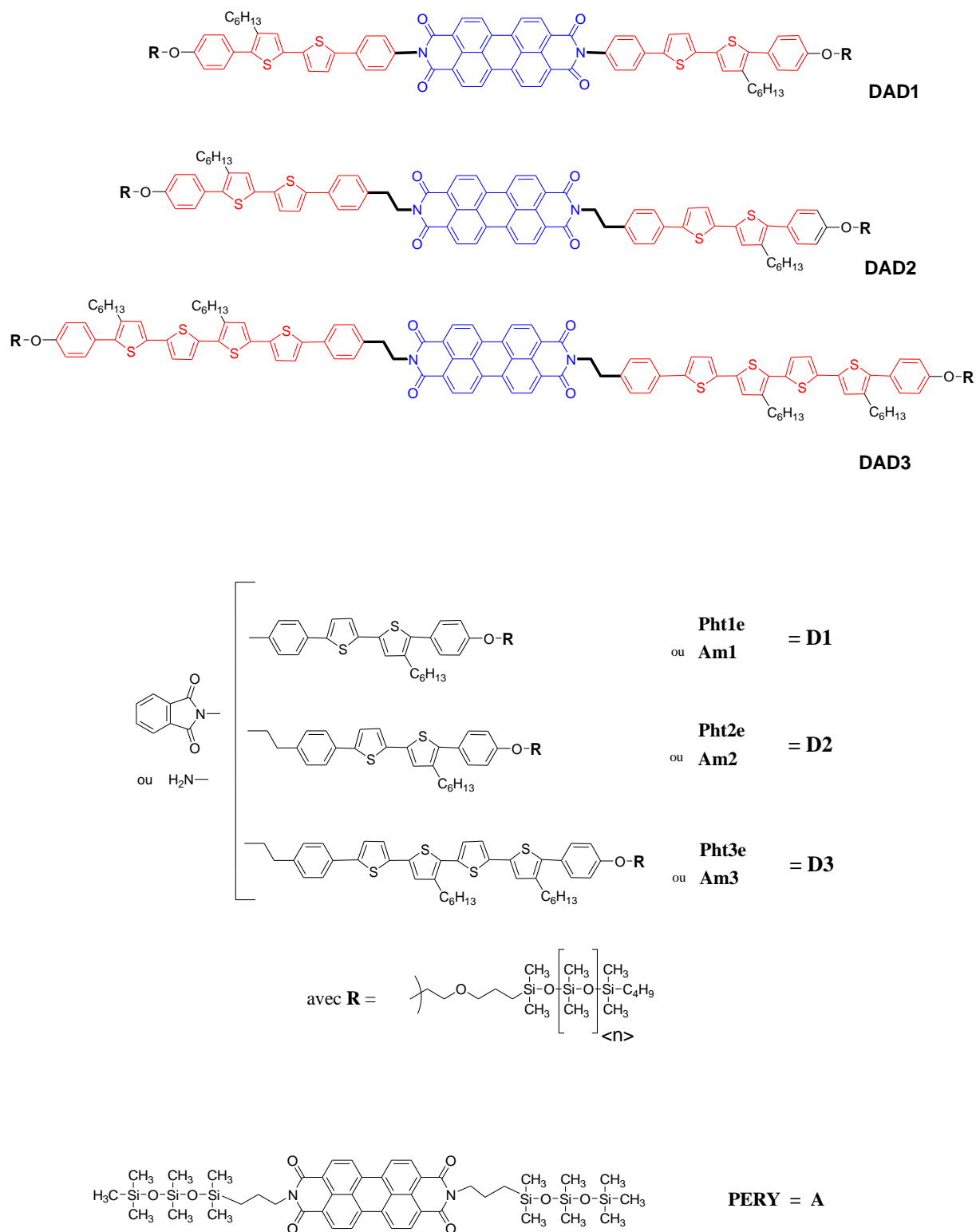


Figure IV-1 : Formules des triades (**DAD1**, **DAD2** et **DAD3**) et de leurs précurseurs donneurs (**D1**, **D2** et **D3**) et accepteur (**A**) correspondants, mentionnés dans ce chapitre.

IV-1. Etudes des propriétés optiques

IV-1.1. Spectrométrie UV-visible.

Les premières études par spectrométrie d'absorption, ont consisté à comparer les spectres des triades avec ceux de leurs précurseurs D et A, en solution dans CH_2Cl_2 .

Les spectres normalisés en solution du système **DAD2**, du **PERY** de référence, et de celui de l'amine **Am2** sont montrés à titre d'exemple dans la *Figure IV-2*. On observe que les parties D et A absorbent dans des domaines de longueur d'onde différents, couvrant une partie importante du spectre visible. Le spectre du composé de référence **PERY** montre les trois bandes vibrationnelles spécifiques du pérylène bisimide à 460, 488 et 526 nm ($\epsilon = 19000$, 52000 et 86000 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), tandis que celui de l'amine **Am2** présente une bande à 368 nm, qui correspond aux transitions $\pi\text{-}\pi^*$ du segment donneur (oligothiophène) ^[1,2]. Le spectre correspondant au **DAD2** présente la signature exacte des deux segments D et A, sans bande d'absorption supplémentaire. Ce résultat suggère une absence de complexe à transfert de charge du système en solution, vraisemblablement du fait de l'impossibilité de repliement de la triade pour mettre les blocs D et A en contact. Le même résultat est observé pour les systèmes **DAD1** et **DAD3**.

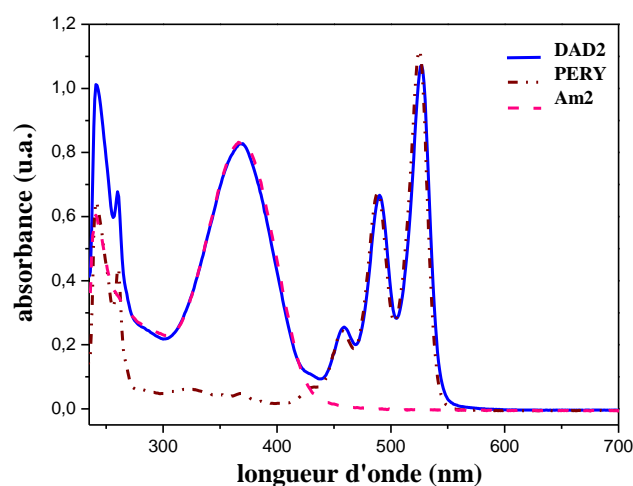


Figure IV-2 : Spectres normalisés d'absorption du **PERY**, du **DAD2** et de l'amine **Am2** en solution, donnés à titre d'exemple d'un système DAD et de leurs groupes A et D correspondants.

Les spectres correspondants aux trois systèmes **DAD1**, **DAD2**, **DAD3** en solution sont montrés dans la *Figure IV-3*. Tout d'abord, on remarque que les spectres d'absorption des composés **DAD1** et **DAD2** sont quasiment identiques ; ce qui est normal puisque ces composés ne diffèrent que par la présence (ou non) d'un espaceur éthylène entre les blocs D et A, non conjugués entre eux. Ensuite, par rapport aux composés **DAD1** et **DAD2**, le composé **DAD3** présente une bande d'absorption $\pi\text{-}\pi^*$ nettement décalée vers le rouge (λ_{max} de 368 à 417 nm) ainsi qu'une augmentation du coefficient d'absorption molaire associé (ϵ de ~ 67000 à $100000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ce résultat attendu, résulte de l'accroissement du caractère conjugué du groupe donneur du **DAD3** par l'insertion d'une unité bithiophène supplémentaire.

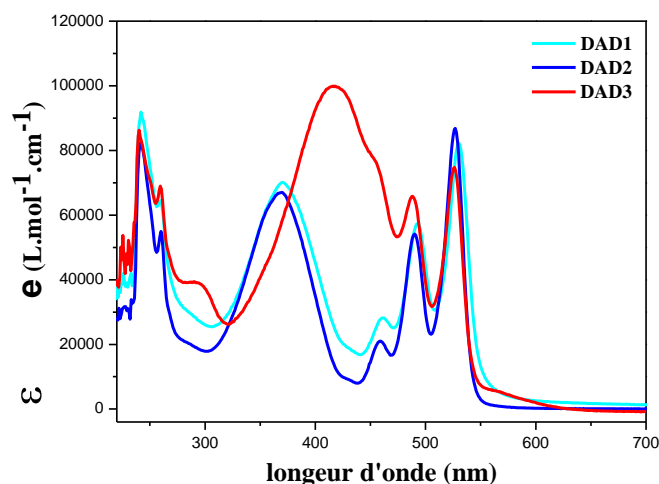


Figure IV-3 : Spectres d'absorption des trois systèmes, **DAD1**, **DAD2** et **DAD3** en solution

Par rapport aux spectres enregistrés en solution, les spectres des films (préparés à la tournette et recuits pendant 15 min à 100°C) présentent un décalage bathochrome de l'absorption ainsi qu'un élargissement des bandes. Cet effet est plus marqué pour la partie accepteuse. Cette comparaison peut être effectuée à partir des spectres du composé **DAD2** en solution et en film, donnés en exemple sur la *Figure IV-4*.

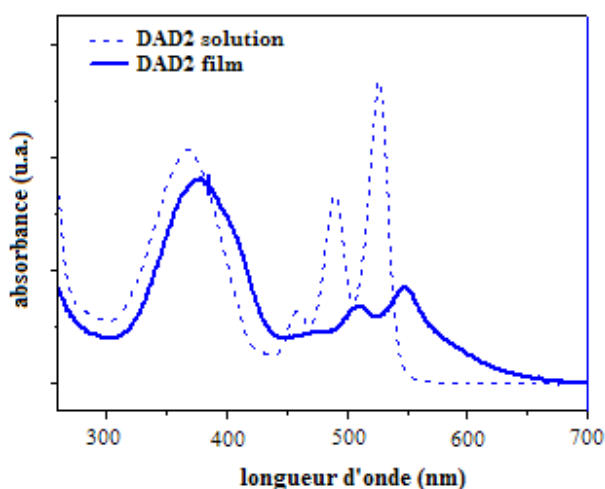


Figure IV-4 : Spectres d'absorption de système **DAD2** en solution et en film.

Les spectres des films des trois systèmes **DAD1**, **DAD2** et **DAD3** présentent les mêmes caractéristiques (cf. *Figure IV-5*). Dans le cas du composé **DAD3**, on remarque par ailleurs un blanchiment des trois bandes vibrationnelles correspondantes au **PERY** et l'apparition d'un épaulement vers 600 nm qui est généré par une agrégation de type « H » des parties A, c'est-à-dire un empilement face à face des parties pérylène ^[3,4] (*Figure IV-5*). Ce phénomène d'agrégation des parties A doit également conduire, pour des raisons de symétrie, à l'empilement des parties D entre elles, pour former des films nanostructurés à canaux séparés D et A ^[5]. L'apparition d'un épaulement vers 600 nm (moins prononcé) est également

observée dans le spectre de **DAD2**, tandis que dans le spectre de **DAD1** ce phénomène n'est pas visible. La présence des agrégats « H » pour les systèmes **DAD2** et **DAD3** est en accord avec l'organisation de ces systèmes en phase smectique mis en évidence par diffraction des rayons X.

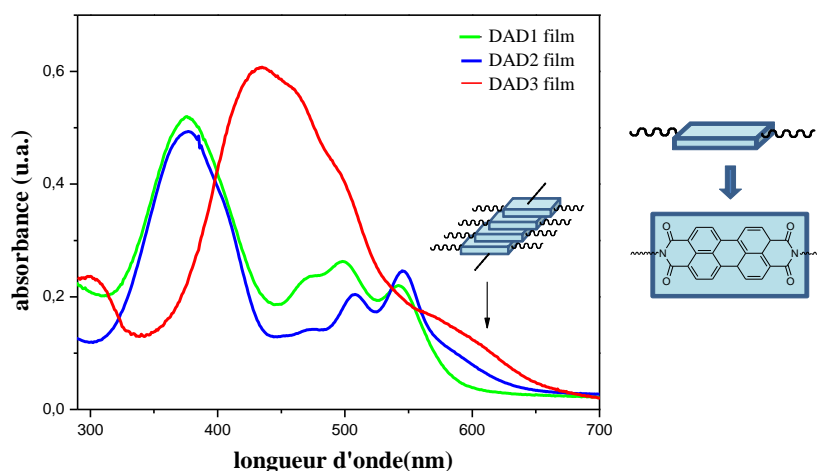


Figure IV-5 : Spectres d'absorption des trois systèmes, **DAD1**, **DAD2** et **DAD3** sous forme de film. L'épaulement vers 600 nm pour le **DAD2** et **DAD3** témoigne de la formation d'agrégats « H » des parties **PERY**.

IV-1.2. Fluorescence

Afin d'étudier la possibilité d'un transfert d'énergie ou d'électrons entre les parties D et A de nos triades, nous avons analysé leur fluorescence en solution (CH_2Cl_2 , $c = 10^{-5}$ M), puis sous forme de film. Tout d'abord, les spectres d'émission et d'excitation des systèmes en solution **DAD1**, **DAD2**, **DAD3**, ainsi que leurs blocs constitutifs donneurs **Am1 (D1)**, **Am2 (D2)**, **Am3 (D3)** et accepteur **PERY**, sont montrés en *Figure IV-6*.

L'observation des spectres des triades **DAD1**, **DAD2** et **DAD3** sur les *Figures IV-6a-c*, met en évidence une extinction quasi totale (>95%) de la fluorescence en solution pour les trois triades, quelle que soit l'excitation de la partie D ou A. En examinant par exemple les spectres du système **DAD1** (*Figure IV-6a*), on constate l'annihilation de la fluorescence du **DAD1** aussi bien après excitation du bloc donneur à 370 nm, que du bloc accepteur à 461, 492 ou encore à 530 nm. Ce résultat important suggère la possibilité d'un transfert électronique ou énergétique, à la fois de D vers A ($\text{D}^* \rightarrow \text{A}$) et de A vers D ($\text{A}^* \rightarrow \text{D}$), selon la longueur d'excitation utilisée. Le même phénomène est observé pour les autres triades **DAD2** et **DAD3** (*Figures IV-6b et IV-6c*). Il est important de souligner que ce piégeage de la fluorescence n'existe pas lorsque les blocs D et A sont mélangés en solution, mais uniquement lorsqu'ils sont associés de manière covalente au sein de la triade. Le spectre d'émission du mélange **Am2** et **PERY** (2 :1) après excitation à 374 nm présenté en *Figure IV-7* (tracé marron) illustre ce phénomène. Ce résultat démontre l'importance de la proximité des espèces D et A pour obtenir le transfert énergétique ou électronique entre les deux espèces.

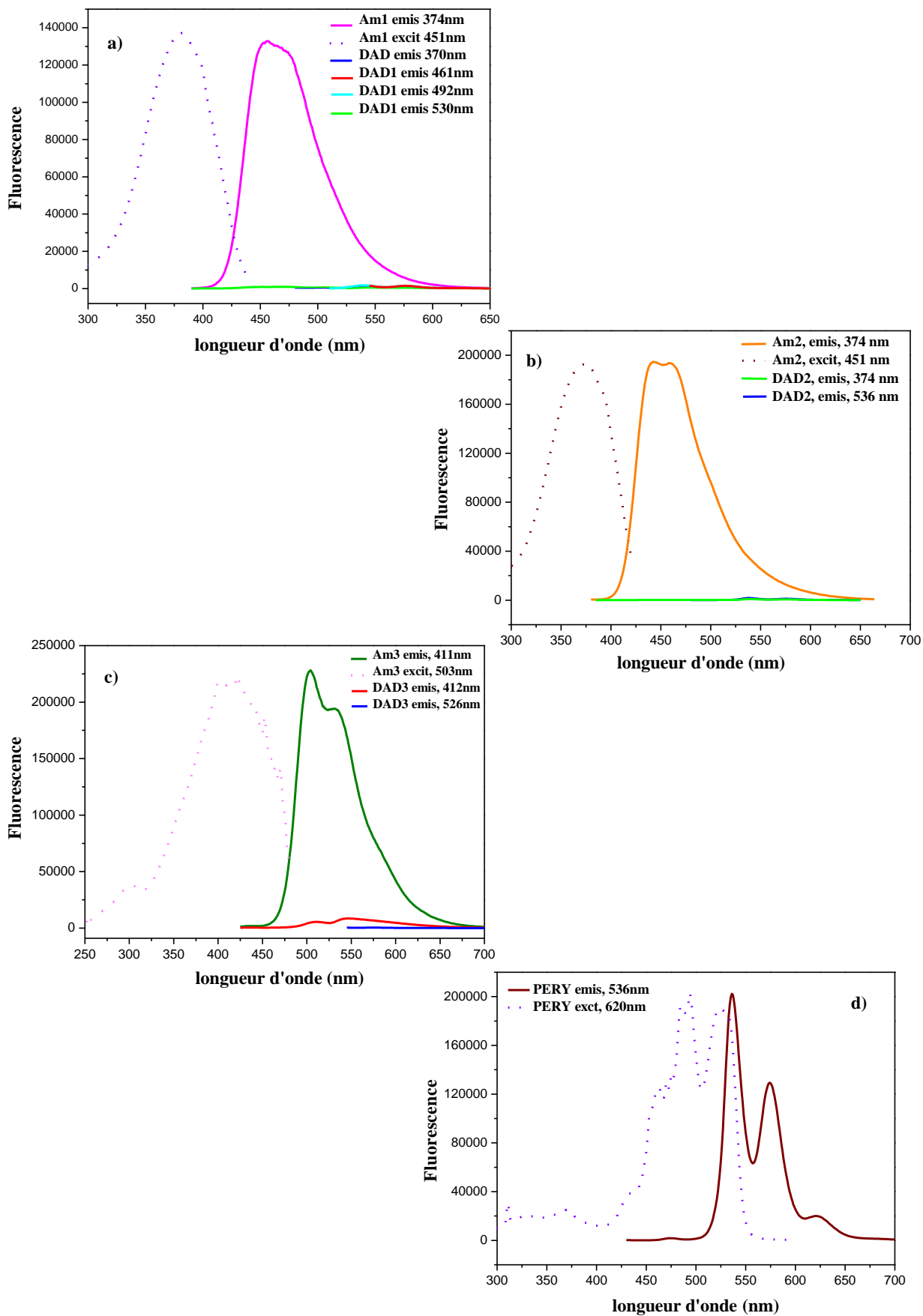


Figure VI-6 : Spectres d'émission et d'excitation de fluorescence des triades et de leur bloc donneur correspondant : **DAD1** et **Am1** (a), **DAD2** et **Am2** (b), **DAD3** et **Am3** (c), ainsi que du **PERY** (d)

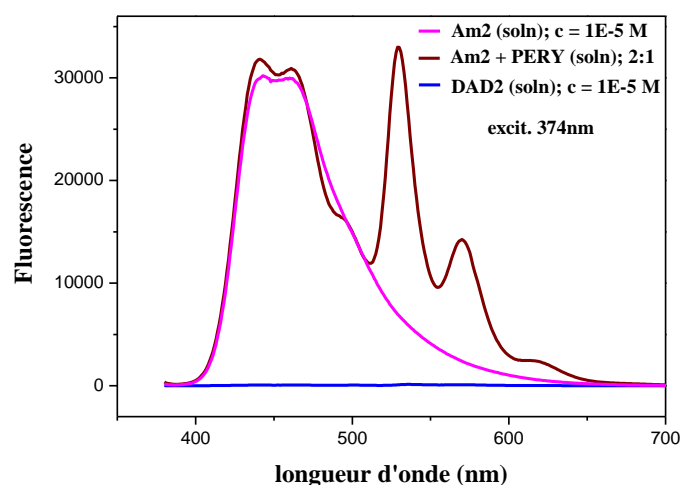


Figure IV-7 : Spectres d'émission de l'amine **Am2**, du **DAD2** et du mélange **Am2 + PERY** (2 :1) en solution dans le CH_2Cl_2 , après excitation à 374 nm.

Des spectres d'émission et d'excitation ont également été effectués sous forme de film, pour un représentant de la série, le **DAD2** et son donneur correspondant **Am2** (*Figure IV-8*). De manière qualitative, les résultats sont identiques aux expériences en solution : une suppression de la fluorescence est observée, dans ce cas après excitation du groupe donneur à 380 nm. Ce résultat témoigne ici encore de l'existence d'une désexcitation de la triade par transfert d'énergie ou d'un transfert électronique entre les espèces D et A.

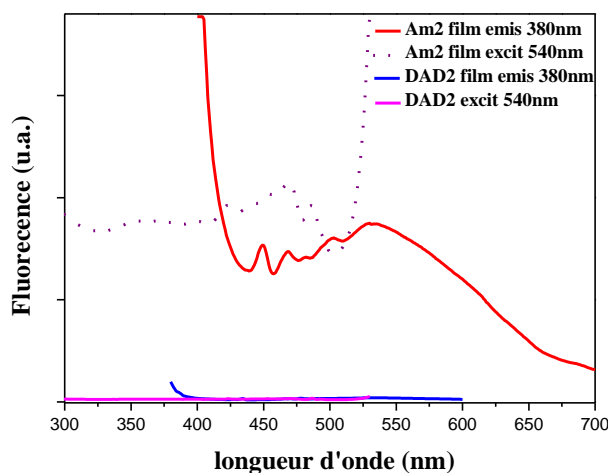


Figure IV-8 : Spectres d'émission et d'excitation des composés **DAD2** et de l'amine **Am2** correspondant, sous forme de film.

Pour conclure sur les études de fluorescence, et compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus, il est raisonnable de privilégier un processus de la désexcitation de la triade par transfert de charge par rapport au transfert énergétique. En effet, si une désexcitation $\text{D}^* \rightarrow \text{A}$

par transfert d'énergie est a priori possible (du fait du recouvrement des spectres d'émission de D et d'absorption de A), elle devrait conduire à l'émission de fluorescence de A lorsqu'on excite D dans DAD, ce qui n'est pas observé. Un autre processus doit donc intervenir. De plus, le transfert d'énergie inverse $A^* \rightarrow D$, est impossible car le recouvrement des spectres d'émission de A et d'absorption de D est nul. Ce raisonnement tend donc à privilégier pour nos triades une désexcitation par transfert de nature électronique, comme illustré sur la *Figure IV-9*.

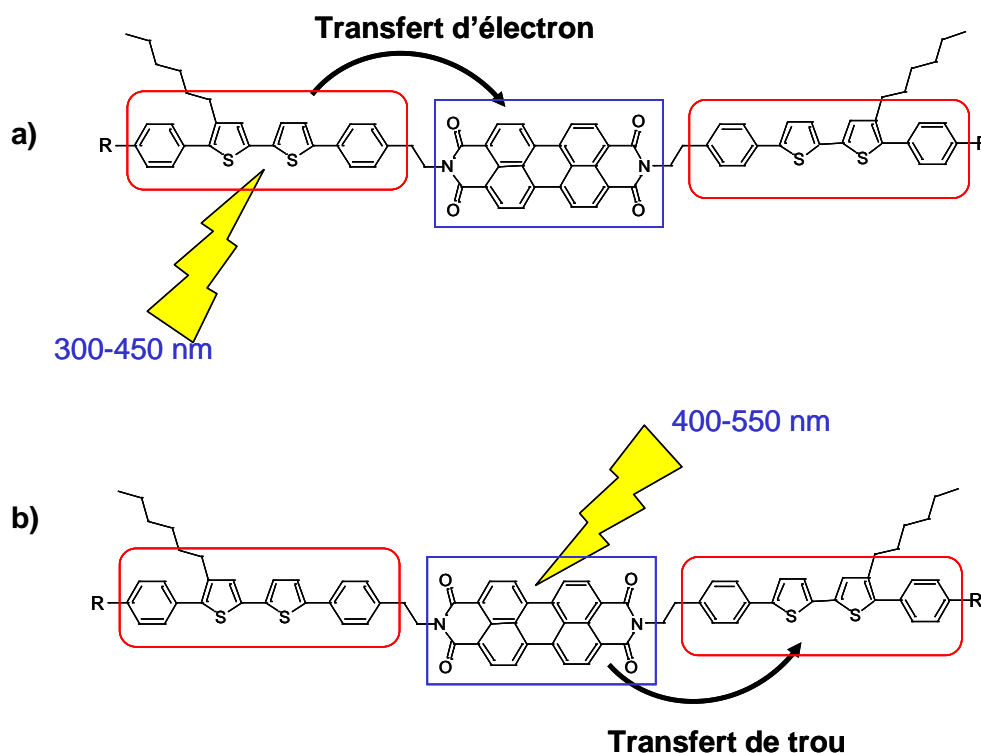


Figure IV-9. Illustration du processus de désexcitation du **DAD2** par transfert électronique ; a) désexcitation de D^* par un transfert d'électron vers A, (b) désexcitation de A^* par un transfert de trou vers D.

IV-2. Caractérisation des propriétés électrochimiques

La caractérisation des propriétés électrochimiques a consisté dans un premier temps, à la mesure des potentiels d'oxydoréduction de nos composés, en utilisant la technique de voltampérométrie cyclique. Ces mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Ingénierie des Polymères de Hautes Technologies de l'ECPM, en collaboration avec L. Biniek et N. Leclerc. Les valeurs des potentiels redox nous ont permis dans un deuxième temps, d'estimer les diagrammes d'énergie HOMO et LUMO de nos triades.

IV-2.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie (ou voltammétrie) cyclique (VC) est basée sur la variation linéaire du potentiel dans le temps. Dans un dispositif de VC, ce potentiel a pour valeur initiale E_0 et augmente jusqu'à un potentiel de retour E_r , avant de revenir à sa valeur initiale (premier

cycle). Plusieurs cycles peuvent être effectués, le courant dans le système étant enregistré pour un intervalle de potentiel donné. La cellule électrochimique est constituée de 3 électrodes (travail, contre-électrode et référence) et d'un électrolyte. L'électrode de référence, dont le potentiel est constant, sert de standard pour la mesure du potentiel de l'électrode de travail. Les réactions chimiques étudiées ont lieu à la surface de l'électrode de travail. Enfin, la contre-électrode est utilisée comme source d'électrons permettant le passage du courant entre le circuit externe et la cellule. L'électrolyte est le milieu à travers lequel le transport des charges peut avoir lieu sous forme de mouvements d'ions.

L'analyse par VC a été effectuée sur les triades **DAD2** et **DAD3**, ainsi que sur les blocs constitutifs accepteur (**PERY**) et donneur (**Pht2e = D2** et **Pht3e = D3**) correspondants (voir formules sur la *Figure IV-1*). La triade **DAD1** n'a pas été étudiée du fait de sa trop faible solubilité. Les mesures ont été réalisées en solution (CH_2Cl_2 , $c = 10^{-4}$ M) et en film (CH_3CN), en présence de 0,1 M de tétrafluorure ou perchlorate de N-tétrabutylammonium comme sel de fond. La gamme de potentiel explorée est comprise entre $-2,0$ et $+1,8$ V, avec des vitesses de balayage de 20 ou 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les mesures sont calibrées par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS).

Les premières analyses, effectuées en solution, correspondent aux blocs accepteur **PERY** et donneur **D2** et **D3**. Le Voltampérogramme du composé **PERY** (*Figure IV-10a*) montre uniquement deux vagues de réduction réversibles ($E_{red1}^{pic} = -0,60$ et $E_{red2}^{pic} = -0,95$ V/ECS) qui correspondent à la formation respectivement du radical monoanion $\text{A}^{\bullet-}$ et du dianion A^{2-} (*Figure IV-10b*) [6]. Ces valeurs de potentiels sont en accord avec celles reportées dans la littérature pour des systèmes analogues [7,8].

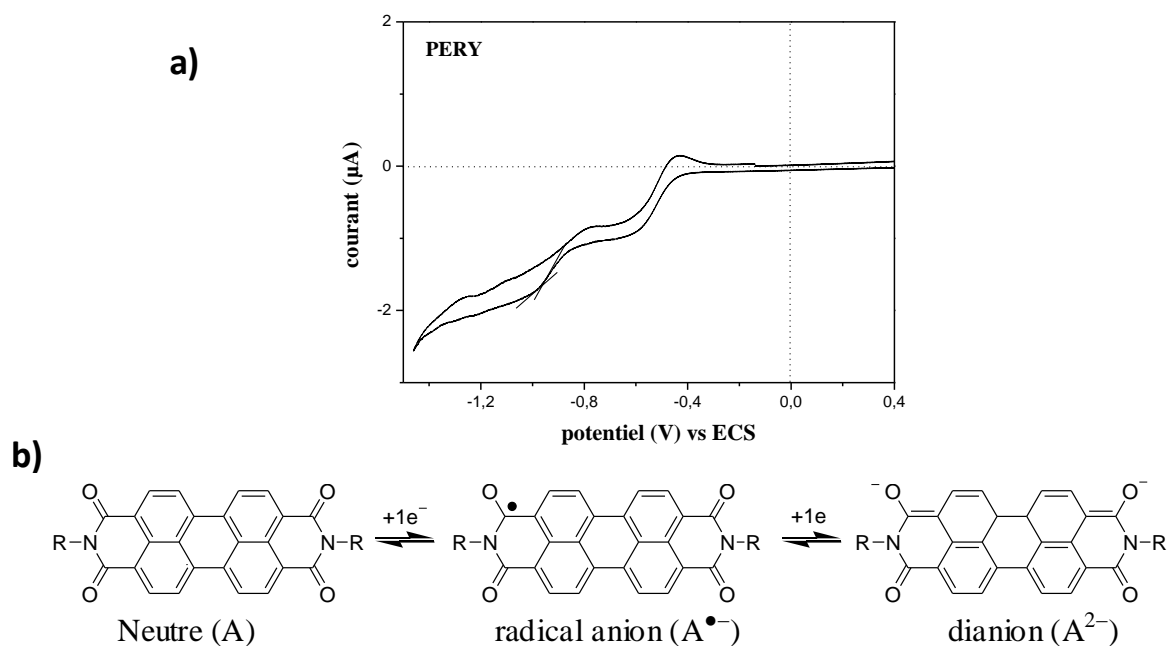


Figure IV-10 : a) Voltampérogramme cyclique de la molécule de référence **PERY** (CH_2Cl_2 , 10^{-4} M, NBu_4ClO_4 (0,1 M), $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). b) Structures des espèces formées durant la réduction du composé **PERY**.

Les voltampérogrammes des donneurs **D2** et **D3** sont présentés sur la *Figure IV-11*. Dans le cas de **D2** (*Figure IV-11a*) on observe deux vagues d'oxydation réversibles ($E_{ox1}^{pic} = 1,10$ et $E_{ox2}^{pic} = 1,44$ V/ECS) qui doivent correspondre respectivement à la formation des espèces D^+ et D^{2+} . En revanche, on n'observe pas de signal de réduction de ce donneur, même en explorant les potentiels négatifs jusqu'à -2 V. Le donneur **D3** (*Figure IV-11b*) montre également deux pics d'oxydation réversibles mais décalés vers des potentiels plus faibles ($E_{ox1}^{pic} = 0,87$ et $E_{ox2}^{pic} = 1,08$ V/ECS) par rapport au donneur **D2**, ce qui est normal compte tenu de la plus grande longueur de conjugaison électronique dans **D3**. Ce donneur **D3** présente par ailleurs un pic de réduction réversible à des potentiels négatifs importants ($E_{red1}^{pic} = -1,51$ V/ECS).

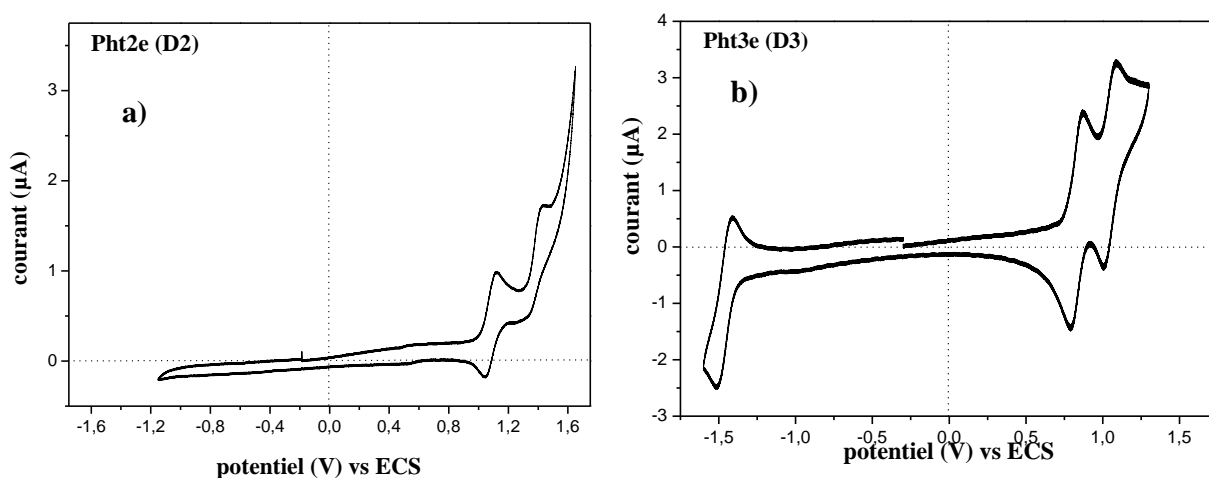


Figure IV-11 : Voltampérogrammes cycliques des donneurs **Pht2e (D2)** et **Pht3e (D3)**, en solution dans CH_2Cl_2 (5×10^{-4} M), NBu_4ClO_4 (0,1 M), $v = 50$ mV.s $^{-1}$.

Les voltampérogrammes suivants correspondent aux triades **DAD2** et **DAD3** en solution. Dans le cas de **DAD2** (*Figure IV-12a*), on observe un pic d'oxydation ($E_{ox1}^{pic} = 1,10$ V/ECS) qui apparaît au même potentiel que pour le premier pic d'oxydation du donneur **D2**. En revanche, aucune autre vague d'oxydation n'est visible aux potentiels supérieurs ($\sim 1,4$ V/ECS), contrairement au composé **D2**. La région des potentiels négatifs montre deux vagues de réduction ($E_{red1}^{pic} = -0,50$ et $E_{red2}^{pic} = -0,71$ V/ECS) correspondant au groupe accepteur, décalées vers des potentiels légèrement plus faibles par rapport au composé **PERY**. En ce qui concerne le système **DAD3** en solution (*Figure IV-12b*), le voltampérogramme présente deux vagues d'oxydation ($E_{ox1}^{pic} = 0,84$ et $E_{ox2}^{pic} = 1,13$ V/ECS) et deux vagues de réduction ($E_{red1}^{pic} = -0,58$ et $E_{red2}^{pic} = -0,87$ V/ECS) avec des valeurs de potentiel très voisines de celles des blocs constitutifs **PERY** et **D3**.

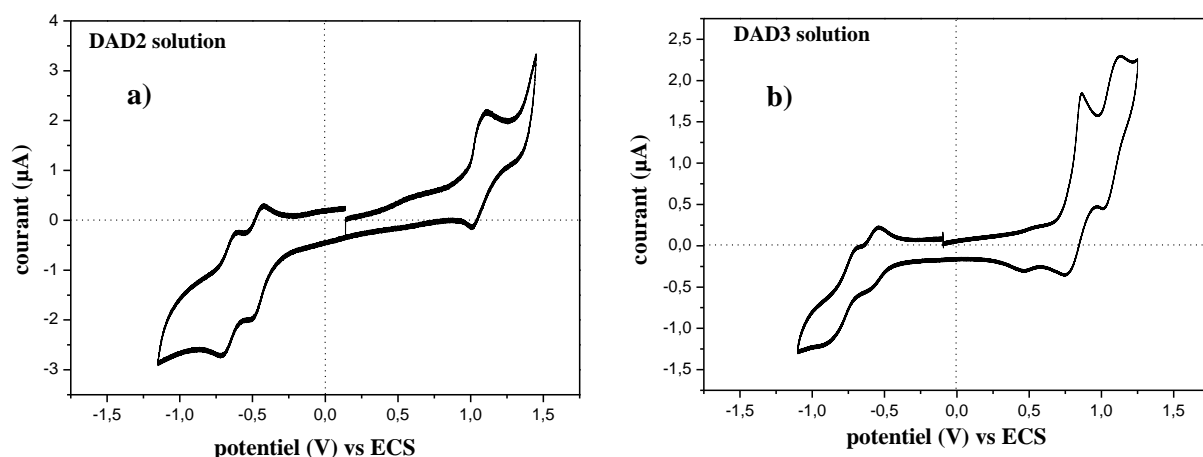


Figure IV-12 : Voltampérogrammes cycliques de a) **DAD2** et b) **DAD3**, en solution dans CH_2Cl_2 (10^{-4} M), NBu_4ClO_4 (0,1 M), $v = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour finir, nous avons réalisé des mesures de VC sur des films minces de **DAD2** et **DAD3**. Sur les voltampérogrammes présentés en *Figure IV-13*, on retrouve clairement la signature des vagues d'oxydation des donneurs **D2** et **D3**, ainsi que les vagues de réduction liés au bloc **PERY**. Pour les deux systèmes **DAD2** et **DAD3**, la valeur des pics de potentiels mesurée sur les films est quasiment identique à celle mesurée en solution (cf. *Tableau IV-1*, page suivante). Dans le domaine des potentiels cathodiques des films des deux triades cependant, on n'observe pas la réversibilité du premier cycle de réduction du **PERY**, qui correspond au retour du dianion A^{2-} sous forme neutre. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'agrégation des groupes pérylène entre eux, comme ce qui semble avoir été montré aussi par spectrométrie d'absorption des films de **DAD2** et **DAD3** (chapitre IV-1.1.).

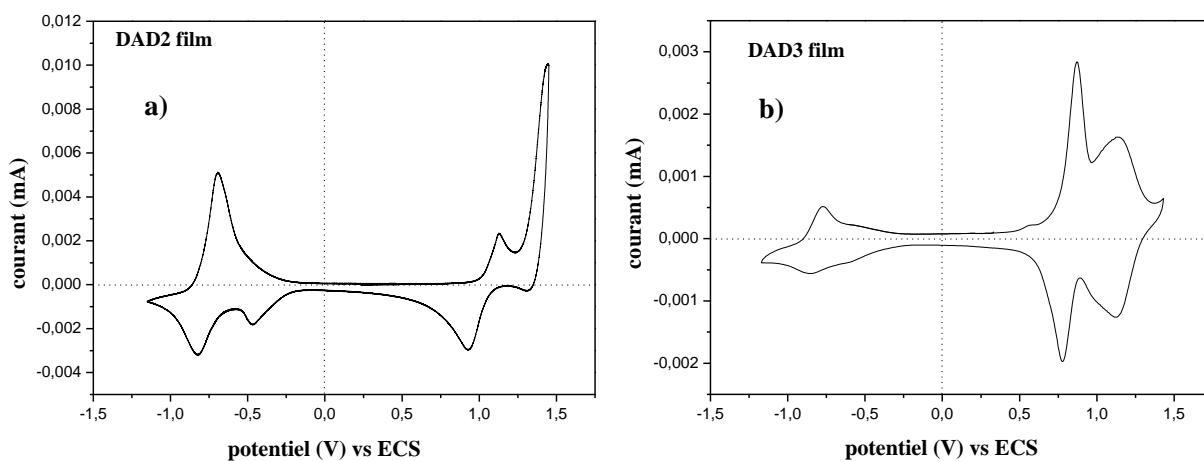


Figure IV-13 : Voltampérogrammes cycliques de films de a) **DAD2** et b) **DAD3** (film sur Pt, électrode de Pt, électrolyte : NBu_4BF_4 (0,1 M) dans CH_3CN , $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

IV-2.2. Estimation des niveaux d'énergie HOMO-LUMO

Les diagrammes d'énergie sont essentiels pour la conception de dispositifs optoélectroniques organiques dont le principe de fonctionnement est déterminé par les états excités des matériaux et leurs niveaux d'énergie correspondants (tels que les cellules photovoltaïques). Pour cette raison, nous avons cherché à déterminer les valeurs absolues des niveaux d'énergie HOMO et LUMO de nos systèmes **DAD2** et **DAD3** en solution, et en film. En pratique, ces niveaux d'énergie ont été calculés à partir des valeurs des potentiels redox et des gaps optiques, obtenues respectivement par voltampérométrie cyclique et spectrométrie d'absorption UV-vis. Les mesures de potentiels redox ont été calibrées par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS), dont la valeur d'énergie est +4,4 eV, par rapport à l'énergie du vide ^[9-11]. Par conséquent, les premières valeurs d'énergie ont pu être calculées à partir des relations suivantes :

$$\text{HOMO}_D = - I_p = -(E_{ox}^{onset} + 4,4)$$

$$\text{LUMO}_A = - AE = -(E_{red}^{onset} + 4,4)$$

Les termes HOMO_D et LUMO_A correspondent respectivement à la valeur de la HOMO du bloc donneur (D) et la LUMO du bloc accepteur (A) dans la triade DAD (par rapport à l'énergie du vide). Il est bon de noter que les termes HOMO_D et LUMO_A , sont directement liés au potentiel d'ionisation I_p et à l'affinité électronique AE . La valeur E_{ox}^{onset} correspond à la valeur de démarrage de l'oxydation, mesuré à partir du point d'intersection de la tangente à la première vague d'oxydation et la ligne de base (courant nul). La valeur de E_{red}^{onset} est déterminé de la même façon, mais en considérant la première vague de réduction. La valeur des niveaux d'énergie complémentaires LUMO_D et HOMO_A a ensuite été déduite des valeurs d'énergie précédemment calculées et du gap optique $E_{gA}^{opt.}$ et $E_{gD}^{opt.}$ (calculés à partir du seuil d'absorption optique via l'équation $E_g^{opt.} = 1240/\lambda_{lim}$), en utilisant les relations suivantes :

$$\text{LUMO}_D = \text{HOMO}_D + E_{gD}^{opt.}$$

$$\text{HOMO}_A = \text{LUMO}_A - E_{gA}^{opt.}$$

Enfin, la différence d'énergie ΔE entre les niveaux HOMO_D et LUMO_A a systématiquement été calculé pour toutes les triades, à partir de la relation ci-dessous. La connaissance de ΔE est importante car sa valeur est très proche de la tension de circuit ouvert (V_{oc}) qui détermine les performances de la cellule photovoltaïque (cf. Chap I) ^[12].

$$\Delta E = \text{HOMO}_D - \text{LUMO}_A$$

Le résultat de l'ensemble des calculs est rassemblé dans le *Tableau IV-1* et sur les diagrammes d'énergie présentés sur la *Figure IV-14*.

Tableau IV-1 : Valeurs des potentiels électrochimiques et des différences d'énergie pour les triades **DAD2** et **DAD3**, ainsi que pour leur blocs accepteur (**PERY**) et donneur (**D2** et **D3**) constitutifs, issus de mesures en solution ou sous forme de film.

Composé	Potentiels électrochimiques (V/ECS)						Différence d'énergie		
	E_{red2}^{pic} ^a	E_{red1}^{pic} ^a	E_{red}^{onset} ^b	E_{ox1}^{pic} ^a	E_{ox2}^{pic} ^a	E_{ox}^{onset} ^b	$E_{gA}^{opt.}$ ^c	$E_{gD}^{opt.}$ ^c	ΔE ^d
PERY solution	-0,95	-0,60	-0,44	---	---	---	2,30	---	---
D2 solution	---	---	---	1,10	1,44	0,98	---	2,91	---
D3 solution	---	-1,51	-1,36	0,87	1,08	0,73	---	2,53	---
DAD2 solution	-0,71	-0,50	-0,28	1,10	---	0,94	2,28	2,92	1,20
DAD3 solution	-0,87	-0,58	-0,36	0,84	1,13	0,74	2,19	2,36	1,07
DAD2 film	-0,81	-0,48	-0,20	1,10	---	1,02	1,92	2,85	1,21
DAD3 film	-0,83	-0,56	-0,25	0,87	1,14	0,73	1,85	2,12	1,07

^aValeur au point d'intersection de la tangente à la vague d'oxydation (ou de réduction) et la ligne de base (courant nul); ^bvaleur du maximum de la vague d'oxydation (ou de réduction); ^cgap optique; ^ddifférence d'énergie.

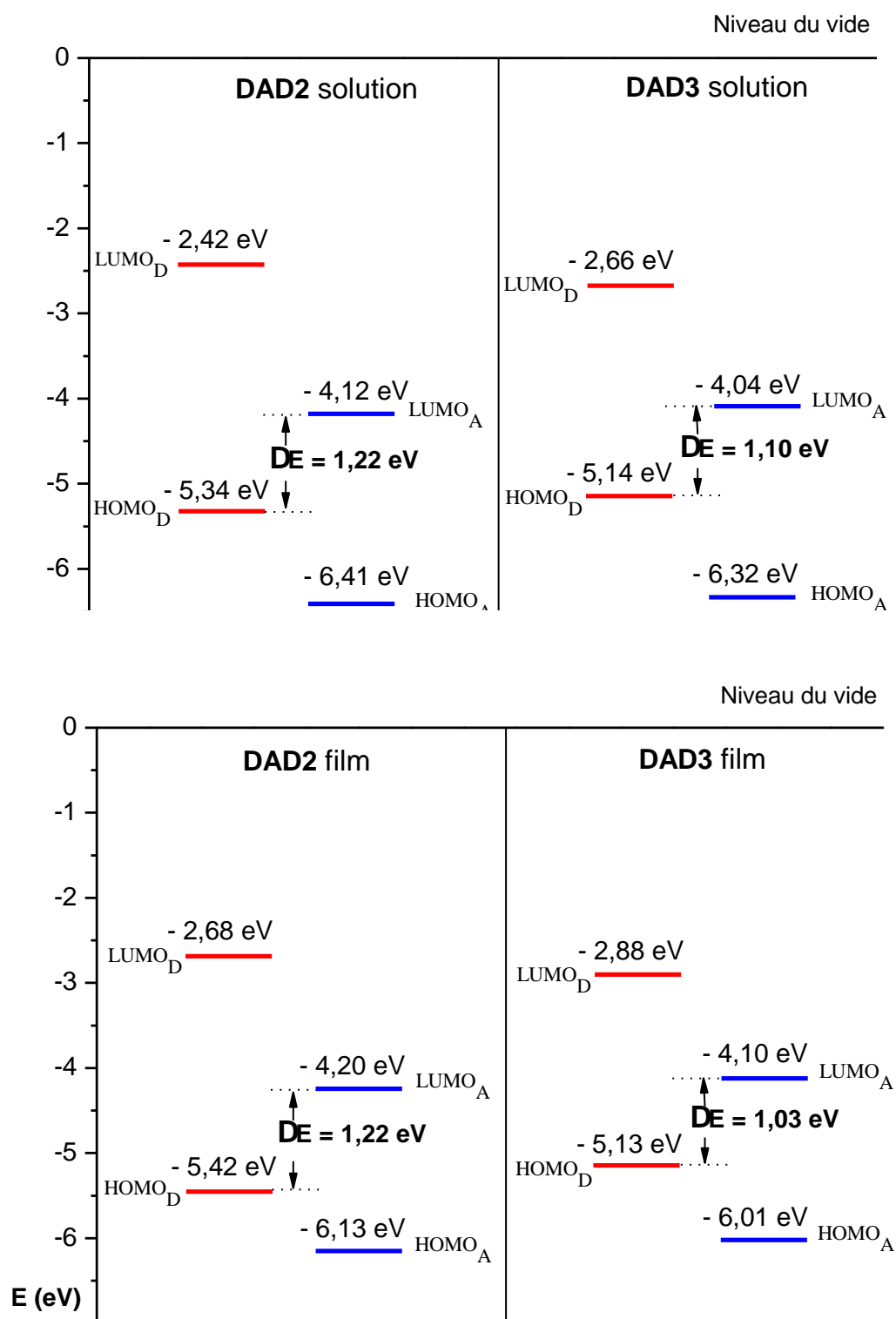


Figure IV-14 : Diagramme des niveaux énergétiques des systèmes **DAD2** et **DAD3** en solution (haut) et en film (bas).

L'examen des résultats présentés sur le *Tableau IV-1* et sur les diagrammes d'énergie en *Figure IV-14* permet de comparer aisément les systèmes **DAD2** et **DAD3**, à la fois en solution et sous forme de film.

La comparaison des systèmes **DAD2** et **DAD3** montre tout d'abord une diminution du gap optique du donneur du **DAD3** d'environ 0,6 à 0,7 eV en solution ou en film, qui est dû à la plus grande longueur de conjugaison électronique.

Ensuite, la comparaison des niveaux d'énergie en solution ou en film montre des valeurs HOMO et LUMO globalement très voisines, avec des écarts inférieurs à 0,2 eV, sauf dans le cas spécifique de la HOMO_A qui est systématiquement supérieure de 0,3 eV dans les films. Ce résultat provient du gap optique plus important du bloc PERY sous forme de film du fait de formation supposée d'agrégats de type H des pérylènes.

Par ailleurs, l'observation du diagramme d'énergie montre des gaps ΔE très voisins pour les deux triades en solution ou en film. Ainsi les systèmes **DAD2** et **DAD3** présentent en solution ou en film des valeurs de ΔE respectivement de l'ordre de 1,2 et 1,1 eV, qui sont des valeurs importantes et favorables pour une utilisation potentielle des matériaux dans des dispositifs photovoltaïques. En effet et comme mentionné auparavant, ΔE correspond en première approximation à la tension de circuit ouvert V_{CO} , qui détermine les performances maximales d'un matériau dans un dispositif photovoltaïque (cf. Chapitre I) ^[12].

Enfin, l'ensemble des calculs d'énergies montre que les triades **DAD2**, et surtout **DAD3** sont a priori prometteurs, pour être utilisés dans un dispositif photovoltaïque, en considérant par exemple une anode d'ITO et une cathode d'Al qui ont des énergies de fermi respectivement de -4,7 et -4,3 eV.

IV-3. Dynamique de formation et recombinaison des paires de charges

Une étude spectroscopique femtoseconde pompe-sonde a été réalisée sur un représentant de la série, le **DAD2**. Elle a consisté en la caractérisation des états excités et la mesure des constantes de temps associés, à la fois en solution et en film.

IV-3.1. Introduction et présentation de la méthode pompe-sonde

L'objectif de cette étude a consisté à suivre le processus de désexcitation de la triade, de suite après sa photoexcitation à 400 nm, *c.à.d.* à une longueur d'onde où seul le donneur absorbe (cf. *Figures IV-2* et *IV-5*). Dans l'expérience pompe-sonde, le donneur absorbe l'impulsion pompe et passe instantanément dans l'état excité D* (D*AD dans la triade). Ensuite le système relaxe (vraisemblablement en transférant un électron vers A pour former l'exciton D⁺A⁻D) et l'expérience permet de suivre au cours du temps cette relaxation en mesurant les évolutions du spectre d'absorption du système, de manière à caractériser ses différents états successifs.

La formule du **DAD2** et des blocs constitutifs **A** (=PERY) et **D2** (=Pht2e) étudiés dans cette partie, est présentée au début de ce chapitre IV.

Afin de pouvoir bien identifier les différents photoproduits, les spectres d'absorption des espèces chargées ont été mesurés au préalable par une caractérisation spectroélectrochimique du système **DAD2** (et des blocs **A** et **D2** constitutifs). Cette caractérisation a été réalisée à l'aide d'un dispositif de cyclovoltamétrie couplé à un spectrophotomètre (300-1100 nm) à l'université de Freiburg, par O. Yurchenko et S. Lüdwegs. Les maxima d'absorption des différentes espèces chargées (D^+ , D^{2+} , A^- , A^{2-}) ainsi mesurés sont rassemblées dans le *Tableau IV-2* ci-dessous. Ce tableau rassemble également les maxima d'absorption des espèces dans l'état fondamental (**D** et **A**) et d'émission (D^* et A^*) mesurées respectivement par spectrométrie d'absorption et de fluorescence (chapitres IV-1.1 et IV-1.2).

Tableau IV-2 : Maxima des longueurs d'onde d'absorption (émission) des espèces donneur et accepteur, dans l'état fondamental (excité) et sous forme ionique, mesurés en solution (10^{-4} à 10^{-5} M dans $CHCl_3$) respectivement par spectrométrie d'absorption (d'émission) et par spectroélectrochimie. Les valeurs en italiques sont les moins intenses.

Espèce donneur	λ_{max}	Espèce accepteur	λ_{max}
D (absorption)	369	A (absorption)	<i>457 ; 489 ; 525</i>
D^* (émission)	452	A^* (émission)	<i>536 ; 574 ; 621</i>
D^{*+} (absorption)	538 ; 623 ; 1023	A^- (absorption)	710 ; 796 ; 960
D^{2+} (absorption)	<i>638 ; 698 ; 767</i>	A^{2-} (absorption)	524 570

La méthode du dispositif pompe-sonde (cf. schéma *Figure IV-15*) est décrite brièvement :

- On génère une impulsion très courte (dans notre cas environ 40 fs ; laser Titane:Saphir amplifié).
- Le faisceau est séparé en deux, l'un puissant qui sera le faisceau de « pompe », et l'autre qui sera le faisceau « sonde ».
- La pompe est envoyée sur l'échantillon à une longueur d'onde donnée (ici 400 nm), provoquant son passage dans l'état excité.
- La sonde est retardée par un passage dans une ligne à délai, puis convertie en un continuum (spectre large), envoyée sur l'échantillon (avec un retard Δt après l'impulsion pompe), puis renvoyée vers un spectromètre et une caméra CCD.
- On mesure ainsi le spectre d'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 (solution dans $CHCl_3$, $c = 1$ à 5×10^{-5} M) est placé en circulation dans un capillaire de quartz (0,5 mm d'épaisseur). Pour l'étude en film, l'échantillon est placé sur un support oscillant (un haut-parleur) de manière à balayer la surface d'étude.

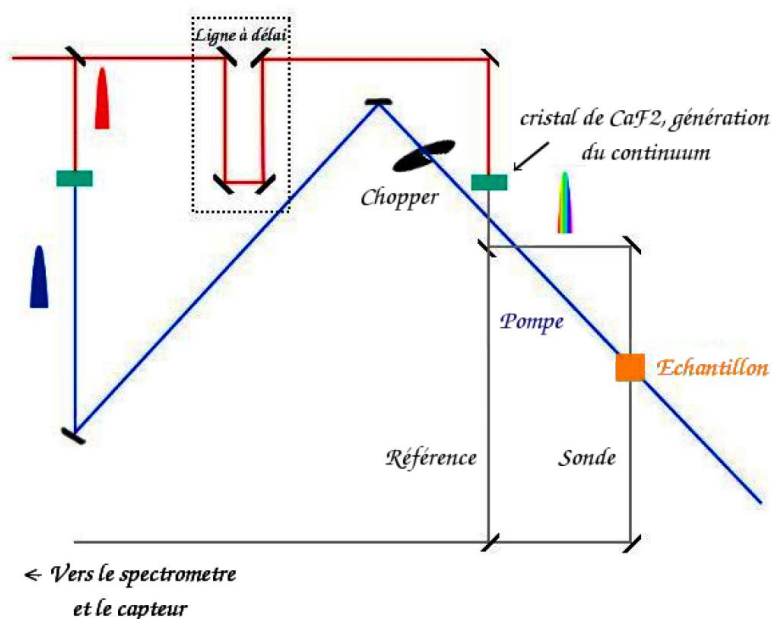


Figure IV-15 : Schéma du dispositif pompe-sonde utilisé

Les deux parties qui vont suivre présentent les résultats de l'étude du **DAD2**, respectivement en solution et sous forme de film.

IV-3.2. Etude du DAD2 en solution

L'étude a été menée sur les composés **DAD2** et leurs blocs constitutifs **A** et **D2** en solution. Les résultats sont résumés ci-après :

De suite après la photoexcitation de D à la longueur de 400 nm, on remarque dès les premières femtosecondes (fs) les bandes de blanchiment de A (457, 489 et 525 nm) qui durent pendant plus d'une centaine de picosecondes (ps). Conjointement, on met en évidence l'apparition quasi-instantanée de l'émission stimulée de A* : le signal se creuse autour de 530 et 576 nm (longueurs d'onde d'émission de A) et dans le même temps un pic d'absorption se forme autour de 705 nm (absorption de A*). Ce résultat témoigne d'un transfert d'énergie extrêmement rapide de D* vers A de type FRET (Förster Resonance Energy Transfer) : l'émission de D est en résonance avec l'absorption de A, pour finalement conduire à la formation de A* dans son premier état excité.

Une sélection de spectres d'absorbance correspondant à des temps supérieurs à 400 fs est donné en exemple en *Figure IV-16*. Sur ces spectres on note :

- la régression des creux à 530 et 576 nm témoignant le déclin de A*
- la formation d'un pic à 633 nm (attribué à D⁺, voir *Tableau IV-2*)
- le déplacement du pic d'absorption à 705 nm vers 712 nm (attribué à A*, voir *Tableau IV-2*)^[6,13].

La signature plus faible du cation vers 538 nm est sans doute à l'origine du léger épaulement observé à cette longueur d'onde dans le spectre à 10,9 ps (*Figure IV-16*). Ces résultats aux temps intermédiaires mettent ainsi en évidence la formation de l'exciton D^+A^-D à l'échelle de quelques ps.

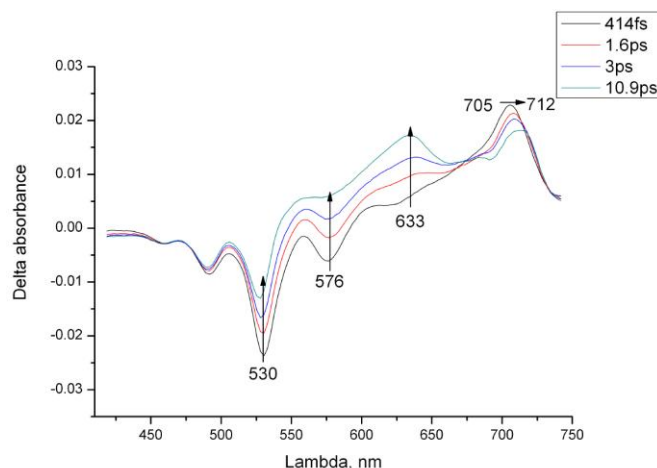


Figure IV-16 : Spectres à Δt donnés du **DAD2** en solution, aux temps intermédiaires (~0,4 à 11 ps)

Enfin, l'examen des spectres à des temps plus longs, permet de suivre le retour vers l'état fondamental par recombinaison des charges, qui se produit à des échelles de temps de l'ordre de plusieurs dizaine de ps.

L'ensemble de ces résultats en solution et leur analyse quantitative détaillée (ajustement des évolutions temporelles par des sommes d'exponentielles), permettent de déterminer les constantes de temps associées aux différents processus, et de proposer le schéma réactionnel suivant, illustré par le diagramme de la *Figure IV-17* :

- a) photoexcitation de D en D^* par la pompe à 400 nm (instantané)
- b) en 120 fs, D^* transfère son énergie via FRET vers A^*
- c) en 1,2 ps, A^* relaxe en une forme à déterminer
- d) en 4,4 ps, cette forme se relaxe en anion A^- pour former l'exciton D^+A^- .
- e) en 46 ps, l'électron de A^- se recombine avec le trou de D^+ pour reformer la molécule DAD de départ.

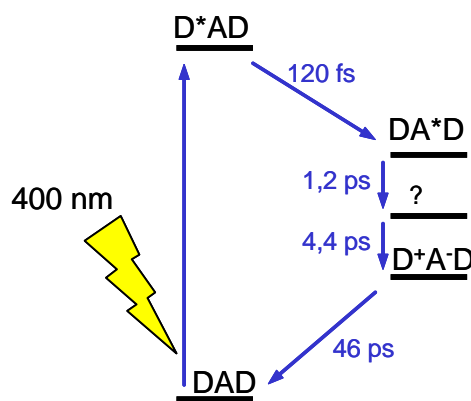


Figure IV-17. Schéma réactionnel proposé quant à la dynamique du DAD en solution, après photoexcitation à 400 nm.

IV-3.3. Etude du DAD2 sous forme de film

Les précédents résultats nous apprennent que le **DAD2** en solution est capable de former un exciton. Il s'agit maintenant de vérifier que l'exciton peut également se former dans les films de **DAD2** et de mesurer son temps de recombinaison en film.

Les résultats sont résumés ci-après :

Les premières analyses aux temps très courts permettent de faire les observations suivantes : L'examen des spectres permet de mettre à nouveau en évidence le décalage global des spectres vers le rouge par rapport aux analyses en solution (cf. chapitre IV-1.1). Ainsi, les maxima d'absorption de A se situent à 510 et 550 nm en film, au lieu de 489 et 525 nm en solution (CHCl₃).

Le point essentiel (*Figure IV-18a*) est que l'on n'observe plus les creux d'émission stimulée de A aux temps courts, contrairement au **DAD2** en solution (à 580 nm). En revanche, on observe aux temps courts le blanchiment de A (creux à 510 et 550 nm, signe que A change rapidement d'état après l'excitation de D à 400 nm) et la formation des deux bosses caractérisant l'exciton, l'une autour de 630 nm (D⁺) et l'autre au-delà de 720 nm (A⁻) (pour ce dernier on ne distingue ici que le bord de la bosse). Enfin, une analyse quantitative de l'évolution temporelle des spectres aux temps plus long (*Figure IV-18b*) révèle que le retour à l'état fondamental se fait sur deux échelles de temps, en 50 ps et 200 ps.

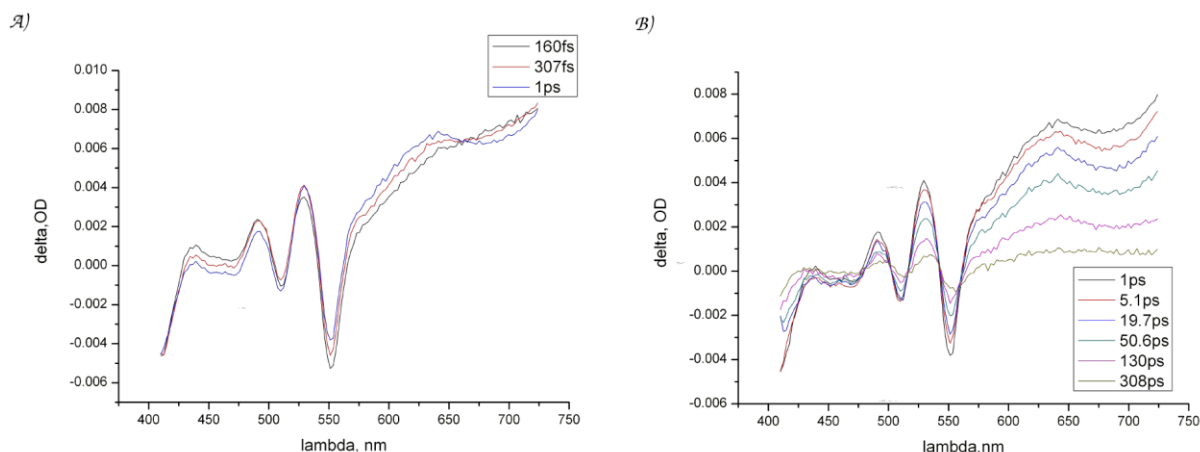


Figure IV-18 : Spectres à Δt donnés de films solides de **DAD2**, à des temps compris entre 0,1 et 300 ps

Ces résultats permettent de conclure qu'il n'y a plus de transfert d'énergie préalable au transfert de charge lorsque la triade **DAD2** est organisée en film. Ce transfert de charge (création de l'exciton) est aussi légèrement plus rapide. Ensuite l'apparition d'un second temps, plus long, de recombinaison pourrait être la signature d'un processus intermoléculaire de recombinaison (autorisé par l'organisation smectique du **DAD2** sous forme solide), en plus du processus intramoléculaire observé en solution (molécules isolées). Les résultats de l'étude du **DAD2** en film, permettent ainsi de proposer le schéma réactionnel présenté en *Figure IV-19*.

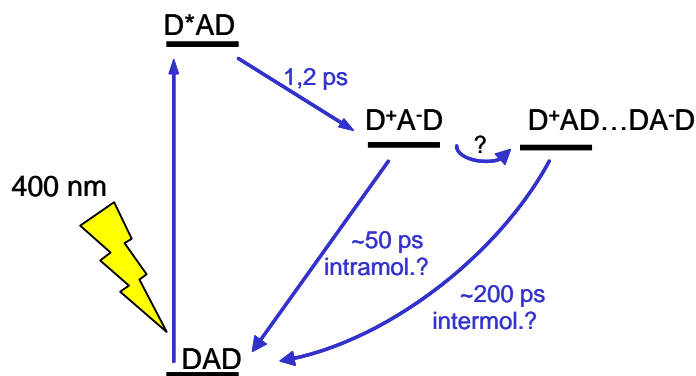


Figure IV-19 : Schéma réactionnel proposé pour la dynamique du **DAD2** en film, après photoexcitation à 400 nm.

Pour conclure cette partie photophysique, l'étude spectroscopique ultra-rapide met en évidence la formation d'un exciton ($D^+A\cdot D$) dans le **DAD2**, après photoexcitation de D à 400 nm. En solution, l'exciton se forme en quelques ps, via un transfert d'énergie par FRET ($D^* \rightarrow A^*$). Sous forme de film, l'exciton se forme sur un temps plus court, environ 1 ps, a priori sans transfert préalable d'énergie vers A^* .

Dans le cas du film, la recombinaison des charges s'effectue en 2 échelles de temps ; la première s'effectue sur une durée d'environ 50 ps (analogue à ce que l'on observe en solution) et la deuxième sur environ 200 ps. Ce résultat indique l'existence de deux processus de recombinaison des charges, l'un pourrait correspondre à un processus intramoléculaire (temps court observé en solution, *i.e.* pour des molécules isolées), l'autre à un processus intermoléculaire (temps long). Une recombinaison de l'exciton par un processus intermoléculaire est tout à fait envisageable dans les films cristaux liquides de **DAD2**, compte tenu de l'organisation des triades en phase smectique à température ambiante et de la nanostructuration des parties D et A en sous-couches distinctes.

IV-4. Conclusions

Les principaux résultats de la caractérisation optique, électrochimique et photophysique des systèmes **DAD** en solution ou en film (voir formules en *Figure IV-1*) présentés dans ce chapitre IV, sont résumés ci-après.

Du point de vue de l'absorption tout d'abord, les parties D et A absorbent dans des domaines de longueur d'onde différents : les premiers autour de 350 (**D1** et **D2**) et 450 nm (**D3**), dans une gamme de 450-550 nm pour le second (**A**). Sous forme de film, on note un léger décalage bathochrome (10 à 20 nm) de l'ensemble des spectres. Dans les cas spécifiques des films de **DAD1** et **DAD3**, on observe en plus une absorption résiduelle jusqu'à 600 nm, signature de la présence d'agrégats de type H, attribuée à l'empilement de blocs pérylène.

La spectrométrie de fluorescence en solution a ensuite permis de mesurer la longueur d'onde des maxima d'émission des différentes espèces. Cette technique a surtout permis de mettre en évidence une annihilation totale de la fluorescence d'un représentant de la série (**DAD2**), aussi bien après l'excitation du bloc D que du bloc A. Cette suppression d'émission est observée uniquement sur la triade, c'est à dire lorsque les blocs D et A sont liés de manière covalente. Ce résultat indique déjà l'existence d'un transfert électronique de D vers A, après photoexcitation de D ; et réciproquement, un transfert électronique de A vers D, après photoexcitation de A.

La caractérisation par voltampérométrie cyclique a ensuite permis de montrer l'aptitude des systèmes **DAD2** et **DAD3** à se réduire et s'oxyder, à la fois en solution et en film. Nous avons confirmé que c'est le bloc D qui s'oxyde et le bloc pérylène qui se réduit. Le bloc **D3** qui a la plus grande longueur de conjugaison, s'oxyde d'ailleurs plus facilement que **D2**.

D'une manière générale, la caractérisation électrochimique, couplée à celle par spectrométrie d'absorption nous a permis de déterminer le diagramme des énergies HOMO et LUMO des systèmes **DAD2** et **DAD3**, à la fois en solution et en film. L'examen des valeurs montre tout d'abord l'avantage du **DAD3** par rapport au **DAD2**, quant à la valeur au gap optique du bloc donneur, qui est inférieur d'environ 0,5 eV, que ce soit en solution ou en film. Par ailleurs, on distingue très peu de différence de valeurs d'énergie pour les mesures faites en solution ou en

film. La conclusion principale est que les systèmes **DAD2** et **DAD3** présentent une différence d'énergie HOMO_D-LUMO_A importante ($\Delta E \sim 1,2$ eV) et que ce résultat, associé aux valeurs HOMO et LUMO dans leur ensemble est favorable pour une utilisation du **DAD2** ou du **DAD3** dans des dispositifs photovoltaïques.

Finalement, l'étude spectroscopique ultra-rapide pompe-sonde a révélé le mécanisme de désexcitation d'un représentant des triades, le **DAD2**, et permis de mesurer les constantes de temps associés. Elle montre tout d'abord que la photoexcitation du donneur (400 nm) conduit rapidement à la création d'un exciton, après environ 5 ps en solution, et environ 1 ps en film. La recombinaison des charges s'effectue ensuite sur une durée de l'ordre de 50 ps en solution. En film par contre, on observe le retour à l'état fondamental sur deux échelles de temps, *c.à.d.* environ 50 et 200 ps, qui sont attribués respectivement à un processus de recombinaison intra- et inter-moléculaire. S'il s'agit bien de la signature d'un processus de recombinaison intermoléculaire, ce résultat est intéressant et s'explique par l'organisation des triades en phase cristal liquide et la nanostructuration des parties D et A en sous-couches D/A alternées.

L'ensemble de ces résultats montre que les triades présentent des propriétés optiques, des niveaux d'énergie et une dynamique de formation/désexcitation de l'exciton *a priori* favorables pour être utilisées dans des dispositifs photovoltaïques. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les résultats de la caractérisation du transport de charge et des propriétés photovoltaïques.

Références

- [1] M. Ng, L. Wang, L. Yu, *Chem. Mater.*, **12**, 2988, (2000).
- [2] S. Demming and H. Langhals. *Chem. Ber.*, **121**, 225, (1988).
- [3] A. Syamakumari, A. Schenning, E.W. Meijer, *Chem. Eur. J.*, **8**, 3353, (2002).
- [4] F. Würthner, *Chem. Commun.*, 1564 (2004).
- [5] L. Bu, X. Guo, B. Yu, Y. Qu, Z. Xie, D. Yan, Y. Geng, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13242, (2009).
- [6] D. Gosztola, M. Niemczyk, W. Svec, A.S. Lukas, M.R. Wasielewski. *J. Phys. Chem. A.*, **104**, 6545, (2000).
- [7] E. E. Neuteboom, S.C.J. Meskers, P.A. van Hal, J.K.J. Duren, E.W. Meijer, R.A.J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cornil, R. Lazzaroni, J.L. Brédas, D. Beljonne, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8625, (2003).
- [8] W. E. Ford, H. Hiratsuka, P. Kamat. *J. Phys. Chem.*, **93**, 6692, (1989).
- [9] J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreux, R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6555, (1983).
- [10] D. M. Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.*, **87**, 53, (1997).
- [11] L. Biniek, Ch. L. Chochos, G. Hadziioannou, N. Leclerc, P. Lévêque, T. Heiser, *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 000, (2010).
- [12] J. M. Nunzi, *C.R. Physique*, **3**, 523 (2002).

Chapitre V

Propriétés de transport de charge et photovoltaïques

Ce chapitre est consacré dans un premier temps, à la mise en évidence des propriétés de transport de charges réalisée sur un représentant des triades, le **DAD2 Si₁₁**, *c.a.d.* une fraction du système **DAD2** contenant environ 11 unités diméthylsiloxanes dans les chaînes. Les cellules ont été préparées au laboratoire et la caractérisation a été effectuée à l'Institut d'Electronique des Solides et des Systèmes (InESS) de Strasbourg, par Patrick Lévêque et Thomas Heiser.

La caractérisation des propriétés photovoltaïques a été réalisée dans un deuxième temps. Cette caractérisation a porté sur les trois triades fractionnées de **DAD2 : Si₈, Si₁₁ et Si₁₆**, ainsi que sur la triade **DAD3**. Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Nicolas Leclerc du Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT) de Strasbourg en partenariat avec Thomas Heiser et Nicolas Zimmerman de l'InESS.

V.1 Propriétés de transport de charges

V-1.1. Mesure de mobilité par la technique du temps de vol

La technique du temps de vol est particulièrement adaptée pour la caractérisation du transport de charge d'échantillons de forte épaisseur ($> 1 \mu\text{m}$). Elle est couramment utilisée pour décrire la nature exacte du photocourant et déterminer les valeurs des mobilités de porteurs de charge ^[1]. Elle a été développée par Kepler pour l'étude du transport électronique dans les monocristaux d'anthracène ^[2] et par Spear lors de ses recherches sur les phénomènes de transport sur le sélénium amorphe ^[3,4]. Cette technique permet la mesure du temps de parcours τ , dont les charges ont besoin pour traverser le matériau sous l'effet d'un champ électrique appliqué (*Figure V-1*). Un flash lumineux délivré par un « pulse » laser permet la photogénération d'une couche de charges dans le composé « absorbant », au proche voisinage de l'électrode transparente. La polarité du champ détermine le signe des porteurs qui migrent dans le matériau. Ainsi, si la photogénération de charges a lieu à proximité de l'électrode chargée positivement, seul un déplacement de trous sera observé. La mobilité des porteurs de charge est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\mu = \frac{L}{(E \cdot \tau)}$$

avec μ la mobilité des porteurs de charge (en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), E le champs électrique appliqué (en $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$), τ le temps de parcours (en s) et L , l'épaisseur de la cellule (en cm).

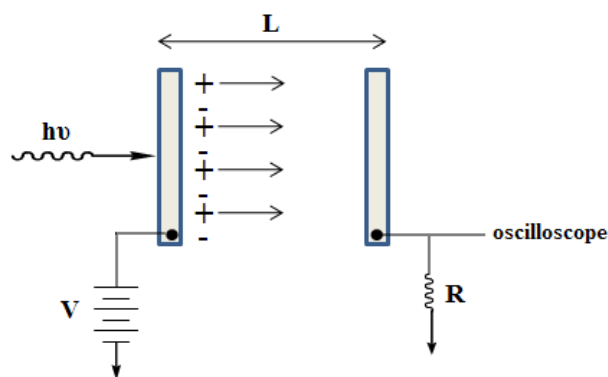


Figure V-1 : Représentation schématique de la technique du temps de vol

V-1.2. Préparation des cellules pour la mesure de mobilité de charges.

Les cellules de mesures ont été préparées à l'IPCMS. Elles sont constituées de lames de verre (2 x 1,5 cm) recouvertes d'ITO, lesquelles ont été soumises à une attaque chimique avec une solution HCl:H₂O (4:1) pour délimiter une bande d'ITO de 2 mm de large. Ces lames ont ensuite été nettoyées avec de l'éthanol, de l'acétone et de l'eau déminéralisée dans une cuve à ultrason. Un échantillon du cristal liquide **DAD2 Si₁₁** (1–4 mg) a été placé entre deux lames que l'on a ensuite pressées à chaud pour fabriquer les cellules ayant une configuration comme schématisée sur la *Figure V-2*. Le parallélisme des lames de verre a été contrôlé par interférométrie. L'épaisseur du film cristal liquide a été mesurée à l'aide d'un palmer électronique de haute précision, conduisant à des incertitudes de $\pm 2 \mu\text{m}$ sur l'épaisseur du film. Différentes cellules d'épaisseur allant de 7 à 43 μm ont été préparées. Les contacts électriques ont été posés à l'extrémité des bandes d'ITO, à l'aide de pâte d'argent. Le mode opératoire de la préparation des cellules est détaillé en annexe.

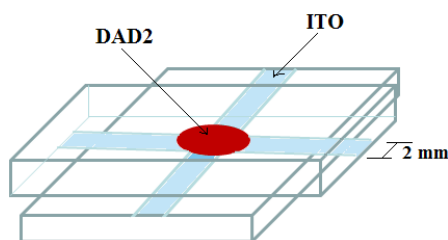


Figure V-2 : Schéma d'une cellule de mesure

V-1.3. Résultats préliminaires de mobilité de charges

Les mesures de mobilités de charges ont été réalisées avec un Laser Brio à la longueur d'onde de 532 nm pulsé à 10 Hz. La *Figure V-3* montre le signal du temps de vol mesuré sur une cellule de **DAD2 Si₁₁** (12 μm) à température ambiante, avec une photoexcitation à 227 nm et une tension appliquée de $\pm 200 \text{ V}$. Les mesures mettent très nettement en évidence un transport de charges à la fois positives et négatives, qui correspondent respectivement à un

transport de trous et d'électrons. De manière étonnante, on observe une superposition des deux tracés, qui témoigne de la caractéristique ambipolaire du transport : les électrons et les trous se déplacent dans le matériau avec les mêmes mobilités.

Les valeurs de mobilités mesurées sont de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Elle correspond aux valeurs habituellement mesurées dans les phases smectiques désordonnées de cristaux liquides semiconducteurs (voir chapitre I-2.3.b).

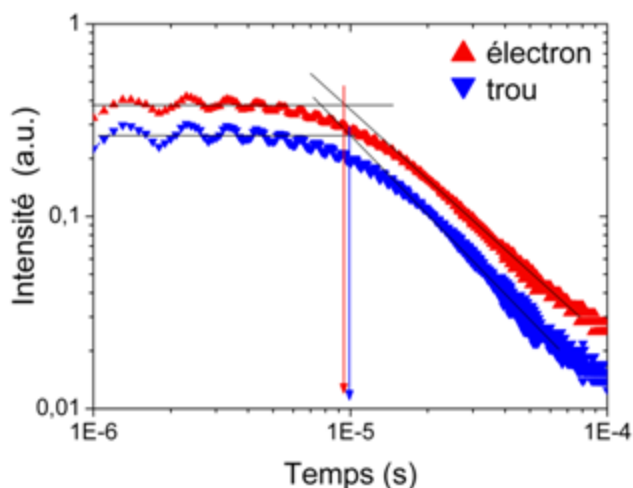


Figure V-3. Exemple de signal du temps de vol mesuré sur un film ($12 \mu\text{m}$) de **DAD2 Si₁₁** en phase cristal liquide à température ambiante (photoexcitation à 227 nm, tension appliquée : $\pm 200 \text{ V}$).

Une étude préliminaire montre que le temps de vol semble peu varier en fonction du champ électrique appliqué, ce qui est différent de ce qui est généralement observé^[5,6]. Ce résultat est *a priori* étonnant et nécessite des études complémentaires. Les contraintes de temps ne nous ont pas permis de poursuivre cette étude en fonction du champ électrique, ni d'étudier l'influence d'autres paramètres tels que l'épaisseur de la cellule, la température, ou le type de composé DAD. Ces études feront l'objet de travaux ultérieurs.

V-2. Essais de mise en évidence des propriétés photovoltaïques

V-2.1. Fabrication des cellules

La réalisation des cellules avec les triades **DAD2 Si₁₆**, **Si₁₁**, **Si₈** et **DAD3**, peut se résumer en trois étapes : i/ préparation des substrats, ii/ dépôt de la couche active et iii/ dépôt de la cathode. Les substrats utilisés sont des lames de verre recouvertes sur une seule face par une fine couche d'ITO (110 nm , $20 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$).

La première étape de la réalisation des cellules consiste à décaper une partie de l'ITO à l'acide chlorhydrique, suivie d'un nettoyage des substrats avec de l'acétone dans une cuve à ultrason. Le dépôt de la couche active est précédé d'un dépôt de PEDOT:PSS d'environ 50 nm à la tournette (spin-coating). Le dépôt des solutions de triades dans le chlorobenzène, est ensuite réalisé à la tournette, puis séché. Les films des triades cristal liquides ainsi préparés ont été soumis à un recuit de 15 min à 120°C . Enfin, la dernière étape consiste à déposer une

couche d'aluminium (Al) d'environ 120 nm d'épaisseur. Celle-ci est obtenue par évaporation sous vide d'une source d'aluminium au travers d'un masque qui permet la réalisation de quatre cellules de 9 mm² sur un même substrat (*Figure V-4*). Le processus de fabrication de cellules est décrit en détail dans l'annexe.

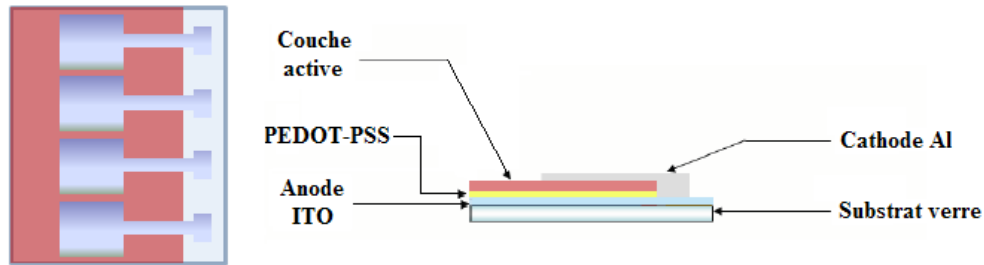


Figure V-4 : Schémas du substrat contenant quatre cellules photovoltaïques (gauche : vue de dessus, droite : vue en coupe).

Pour les cellules, on s'est fixé pour objectif d'avoir une couche active (le composé DAD) d'une épaisseur d'environ 100 à 150 nm, ce qui correspond à une gamme de valeurs typiquement recherchée pour des systèmes P3HT:PCBM par exemple. Cette valeur constitue un bon compromis : elle garantit à la fois une absorption suffisante du rayonnement incident par la couche active et représente une couche suffisamment mince pour réduire les pertes par recombinaison. Etant donnée la faible solubilité de nos triades dans les solvants organiques classiques à température ambiante, une optimisation des conditions de dépôt à la tournette a dû être réalisée (solvant, concentration, vitesse, accélération et temps du dépôt).

Les meilleures conditions ont été obtenues avec le solvant chlorobenzène, de concentration et de conditions de solubilisation suivantes :

DAD2 Si₁₆, **DAD2 Si₁₁** et **DAD3** : 10 mg/1 mL de chlorobenzène ; solubilisation sous agitation 24 h à 70 °C.

DAD2 Si₈ : 6 mg/1 mL de chlorobenzène ; solubilisation sous agitation 24 h à 70 °C.

La solution de la triade est déposée après filtration (0,45 µm) sur la couche de PEDOT:PSS (50 nm) en utilisant les conditions de dépôts suivants :

- Vitesse : 1000 ou 2000 tr.min⁻¹
- Accélération : 700 ou 1000 tr.min⁻²
- Temps de rotation : 120 sec.

Ces conditions de dépôts ont donné des films uniformes et de bonne qualité, à l'exception du composé à longue chaînes siloxane **DAD2-Si₁₆** qui a conduit à une légère inhomogénéité radiale du film. Les films obtenus présentent une assez forte transparence malgré une épaisseur apparemment significative. Cette observation laisse à penser que le coefficient d'absorption est faible, comme ce qui est souvent le cas dans des systèmes D/A alternés qui présentent un faible chevauchement HOMO/LUMO [7].

L'épaisseur des films est mesurée à l'aide d'un profilomètre optique à l'IPCMS, à l'issue des caractérisations sous illumination.

V-2.2 Tests sous illumination

Les tests ont été réalisés sur un total de 8 substrats (avec 4 cellules par substrat, cf. *Figure V-4*), correspondant aux quatre matériaux suivants : **DAD2-Si₈**, **DAD2-Si₁₁**, **DAD2-Si₁₆** et **DAD3**. 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 Oriel 150W, délivrant une gamme de rayonnement standard correspondant au spectre solaire AM1.5 (100 mW.cm⁻²).

Deux types de caractéristiques I(V) ont été obtenus, qui dépendent principalement du type de matériau.

- Une caractéristique de type plutôt ohmique avec un effet photoinduit quasi nul est observé principalement pour les triades **DAD2-Si₁₆** et **DAD3**. Les courants extrêmement faibles obtenus sous-entendent l'existence de micro-court-circuits qui pourraient provenir d'impuretés ioniques ou de pénétration d'aluminium dans la couche active.
- Une caractéristique I(V) de type non-linéaire, telle que celle présentée sur la *Figure V-5*, est typiquement obtenue pour les triades **DAD2-Si₈** et **DAD2-Si₁₁**. Cette évolution met en évidence un photocourant qui témoigne de l'existence d'un effet photovoltaïque. On remarque cependant que l'allure des courbes I(V) dérive légèrement de la forme classique attendue (cf. *Figure I-3*). Ces variations mettent d'ailleurs en évidence de faibles valeurs de V_{CO} et I_{CC} (inférieures à 0,5 V et 1,4 μA, respectivement) qui conduisent à des rendements extrêmement faibles, inférieurs à 10⁻³ %.

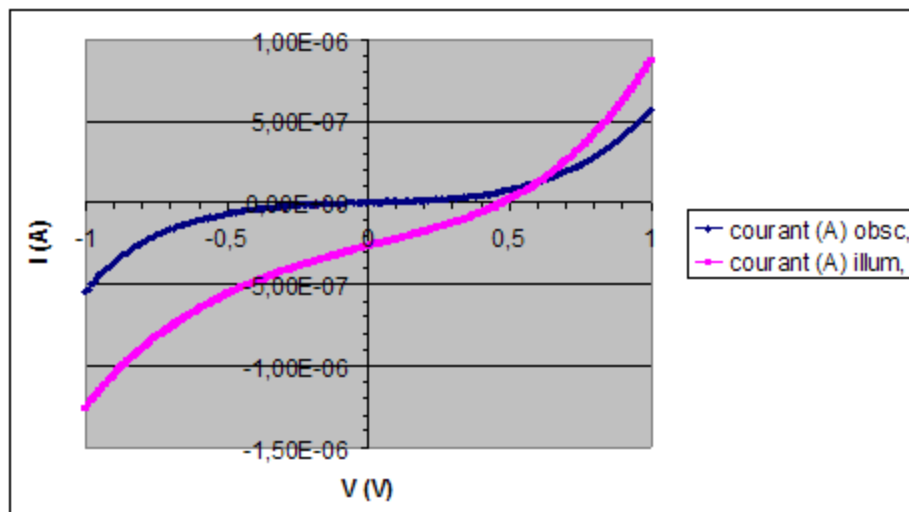


Figure V-5 : Exemple de caractéristique I(V) non linéaire enregistrée pour le matériau **DAD2 Si₈**

Le *Tableau V-1* suivant rassemble les résultats correspondant aux meilleures cellules de chaque matériau. Le premier examen du tableau fait apparaître une influence *a priori* négative de la chaîne siloxane, puisque l'augmentation de sa longueur (n=8 à n=16) entraîne une disparition du caractère photovoltaïque. La chaîne siloxane ayant un caractère isolant, son rôle pourrait effectivement s'avérer néfaste dans le cas d'une mauvaise orientation des molécules, comme nous le discuterons plus loin.

On constate par ailleurs que le système **DAD3** à groupe donneur plus efficace, ne présente pas d'effet photovoltaïque (PV). Ce résultat est surprenant car un effet PV (faible) est observé pour son homologue **DAD2-Si₁₁** ayant un groupe donneur plus court et moins absorbant, et avec une longueur de chaînes siloxanes équivalente (n~11).

Tableau V-1 : Meilleur résultat obtenu pour chacune des quatre triades testées sous éclairage AM1.5 (100 mW.cm²) : V_{CO} = potentiel à circuit ouvert ; J_{CC} densité de courant de court-circuit ; FF facteur de remplissage ; le rendement de la cellule correspond au rapport de la puissance générée par la cellule sur la puissance de l'éclairage.

Triade	Epaisseur du film DAD (nm) ^a	J _{CC} (μA.cm ⁻²) ^b	V _{CO} (V)	FF (%)	η (%)
DAD2 Si₈	80 - 85	15,0	0,14	24	5 x 10 ⁻⁴
DAD2 Si₁₁	120 - 125	7,3	0,12	24	2 x 10 ⁻⁴
DAD2 Si₁₆	250 - 325	0,3	négligeable	---	---
DAD3	80 - 85	3,2	négligeable	---	--

^a déterminé par profilométrie optique à la fin des mesures ; ^b surface de la cellule : 9 mm²

Discutons maintenant plus en détail des valeurs du *Tableau V-1*.

D'une manière générale, les valeurs de V_{CO} (~0,2 V) sont inférieures à ce que l'on peut attendre de la différence HOMO/LUMO (ΔE ~ 1,1 V) déterminée dans le chapitre IV-2.2. Une explication pourrait provenir d'un écrantage du champ interne (entre les deux électrodes dissymétriques) par la présence d'ions parasites. Les cristaux liquides peuvent en effet contenir des traces d'impuretés ioniques (provenant des réactifs de synthèse, de solvant ou de la silice utilisée pour la purification sur colonne) très difficiles à éliminer totalement, qui peuvent facilement se mouvoir dans les mésophases à caractère fluide^[8-11].

Les valeurs de J_{CC} obtenus correspondent à des densités de courant J_{CC} très faibles (de l'ordre de la dizaine de μA.cm⁻²), soit 2 à 3 ordres de grandeurs inférieurs aux meilleurs systèmes organiques PV^[12-14]. Compte tenu de ces faibles valeurs, le rendement quantique externe (et probablement aussi interne) est certainement très faible. Ce résultat indique une faible

efficacité dans la génération et/ou dans l'extraction des charges. Différentes explications peuvent être avancées, notamment : i/ une trop grande transparence du film, ii/ une mauvaise séparation des charges qui sous-entend un taux important de recombinaison des charges géminées, ou iii/ une orientation défavorable des couches D/A dans une configuration de type multidomaine, voire purement planaire, comme illustré sur la *Figure V-6*.

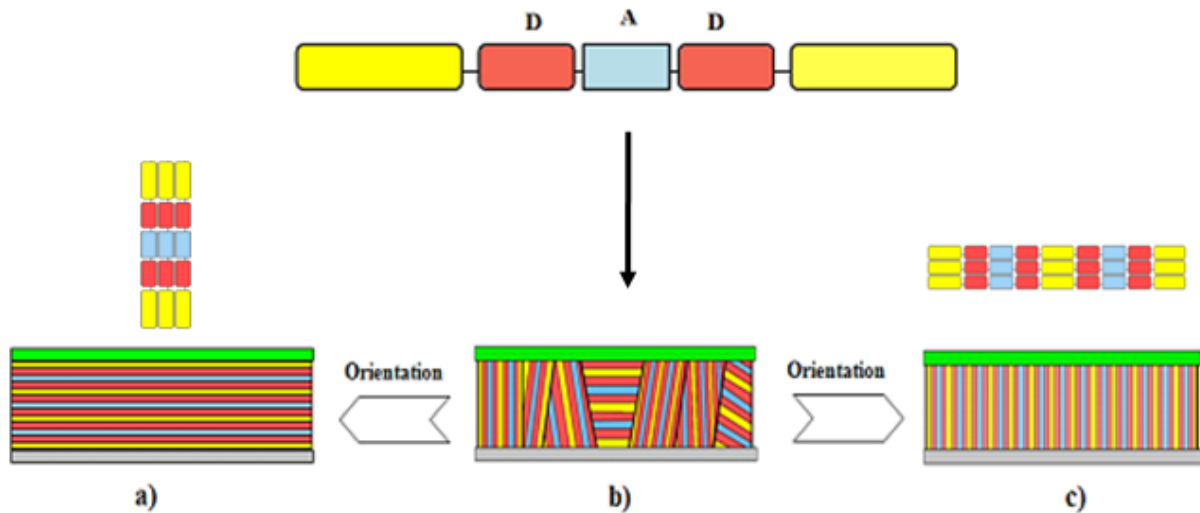


Figure V-6 : Illustration des différentes orientations possibles des triades DAD à terminaison siloxane conduisant à une orientation des couches de type (a) horizontale, (b) multidomaine et (c) verticale. L'orientation verticale des couches est celle recherchée pour les dispositifs photovoltaïques.

Le contrôle de l'épaisseur des films de DAD en fonction de leur absorption n'est pas optimisé dans ce travail. Cependant il est peu probable que la transparence des films soit responsable des mauvaises performances car aucune tendance ne semble se dégager en fonction de l'épaisseur des films.

Une séparation des charges inefficace dans les triades peut expliquer les mauvaises performances PV. On peut ainsi envisager que les charges une fois générées, aient tendance à se recombiner plutôt qu'à être évacuées vers leurs électrodes sous l'action du champ électrique. L'étude dynamique des états excités d'un composé **DAD2** présentée au chapitre IV montre en effet que la recombinaison de charges en phase solide intervient relativement rapidement, en deux échelles de temps : autour de 50 ps et 200 ps (attribuées respectivement à une recombinaison intra- et inter-moléculaire).

Une mauvaise orientation des molécules reste l'hypothèse la plus plausible pour expliquer les mauvaises performances PV de nos triades. On peut envisager que la chaîne siloxane (de nature intrinsèquement isolante) présente une meilleure affinité pour les substrats Z (PEDOT:PSS et/ou Al) que les segments aromatiques, pour conduire à un ancrage horizontale des couches sur les substrats (*Figure V-6a*). Sans aller vers une configuration purement verticale, on peut aussi envisager d'avoir une configuration multidomaine, présentant une multitude de microdomaines orientés aléatoirement dans la cellule (*Figure V-*

6b). Une telle configuration cependant devrait offrir suffisamment de canaux D/A continus entre les deux électrodes pour permettre le transport et l'extraction des charges photogénérées.

Le contrôle de l'orientation des couches est difficile à réaliser sur les cellules assemblées. A l'issue de nos caractérisations, il ne nous a donc pas été possible de préciser le type d'orientation des couches dans nos cellules. Nous avons toutefois testé l'effet de recuits supplémentaires sur quelques cellules, qui n'ont pas donnés de résultats clairs, comme en témoignent les valeurs reportées sur le *Tableau V-2*, correspondant à une cellule du composé **DAD2-Si₁₁**.

Tableau V-2 : Effet du recuit sur les performances PV d'une cellule du composé **DAD2-Si₁₁**, sous éclaircment AM1.5 (100 mW.cm²).

Type de recuit	J _{CC} (μA.cm ⁻²)	V _{CO} (V)	FF (%)	η (%)
15 min à 120°C avant dépôt d'Al	15,0	0,14	24	5 x 10 ⁻⁴
15 min. supplémentaires à 120°C après dépôt d'Al	12,5	0,21	29	8 x 10 ⁻⁴
10 min. supplémentaires à 180°C après dépôt d'Al	7,3	0,14	22	2 x 10 ⁻⁴

Des films de nos triades, déposés à la tournette sur différents type de substrats, sont actuellement en cours d'étude par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS), par Jean-Nicolas Audinot du Centre Gabriel Lippmann au Luxembourg. Cette étude devrait permettre de préciser l'orientation des couches en fonction de la nature du substrat, de la longueur de la chaîne siloxane et du traitement thermique.

V-3. Conclusions

Une caractérisation préliminaire du transport de charge a été réalisée par la technique de temps de vol, sur un représentant de nos triades cristal liquides, le composé **DAD2-Si₁₁**. Cette caractérisation met clairement en évidence un transport ambipolaire des charges avec des mobilités de l'ordre de 10⁻³ cm².V⁻¹s⁻¹ à température ambiante. Cette valeur correspond aux valeurs de mobilité typiquement mesurées pour des cristaux liquides semiconducteurs classiques (faibles masses) en phase smectique désordonnée. L'existence d'un transport ambipolaire est plus original, car il est rarement observé dans les matériaux organiques et notamment les cristaux liquides. Ce transport ambipolaire, associé aux valeurs de mobilités relativement élevées, confortent l'hypothèse de formation d'une phase smectique à sous-

couches D et A alternées, mise en évidence par diffraction des rayons X, notamment (cf. Chapitre III).

Des tests préliminaires de conversion photovoltaïque ont été réalisés sur l'ensemble de nos triades cristal liquides. Ces travaux montrent l'existence d'un effet photovoltaïque, avec cependant des rendements extrêmement faibles. Les chaînes siloxanes pourraient avoir une influence néfaste sur les performances puisque les triades à longues chaînes siloxanes ne montrent pas de courant photoinduit.

D'une manière générale, les résultats obtenus témoignent d'une faible efficacité dans la génération et/ou dans l'extraction des charges. Ce constat laisse à supposer une recombinaison excessive des charges géminées et/ou une mauvaise orientation des sous-couches D/A conductrices par rapport aux substrats (PEDOT:PSS et aluminium). Ce dernier point démontre ainsi l'importance du contrôle et de la caractérisation de l'orientation des couches, qui constituent un vaste domaine d'étude et qui est toujours actuellement en cours d'investigation.

Par ailleurs, les performances des cellules pourraient également être affectées par la présence d'espèces ioniques parasites dans nos triades, provenant des synthèses et méthodes de purification. La présence de ces ions, même à l'état de traces, pourrait ainsi écranter le champ électrique interne qui sert à extraire les charges aux électrodes.

Pour résumer, l'ensemble des résultats montre bien que nos triades présentent des propriétés de transport de trous et d'électrons très favorables pour des applications photovoltaïques. Les matériaux nécessitent cependant encore un important travail d'optimisation des dispositifs, qui passe notamment par le contrôle et la caractérisation de l'orientation du matériau sur les substrats.

Référence

- [1] J. Mort, G. Pfister, *Electronique Properties of Polymers*, Wiley, Ney York, 215, (1982).
- [2] R.G. Kepler, *Phys.Rev.*, **119**, 1226, (1960).
- [3] W.E. Spear, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **76**, 826, (1960).
- [4] W.E. Spear, *Proc. Phys. Soc. Lond. Sect.*, **B70**, 669, (1975).
- [5] P. E. Parris, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, *Phys. Stat. Sol.*, **218**, 47, (2000).
- [6] L Pautmeier, R Richert, H Bässlé, *Synthetic Metals*, **37**, 271, (1990).
- [7] R. Mondal, S. Ko, J.E. Norton, N. Miyaki, H.A. Becerril, E. Verploegen, M.F. Toney, J.-L. , Brédas, M.D. McGehee and Z. Bao. *J. Mater. Chem.*, **19**, 7195 (2009).
- [8] S. Kusabayashi, M.M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 395, (1969).
- [9] K-I. Okamoto, S. Nakajima, M. Ueda, A. Itaya, S. Kusabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3830, (1983).
- [10] M. Funahashi, J. Hanna, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2184, (1997).
- [11] S. Méry, D. Haristoy, J.F. Nicoud, D. Guillon, S. Diele, H. Monobe, Y. Shimizu. *J. Mater. Chem.*, **12**, 37, (2002).
- [12] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, *Adv. Mater.*, **22**, E135, (2010).
- [13] J. Peet, J. Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, G.C. Bazan, *Nat. Mater.*, **6**, 497, (2007).
- [14] L. Bu, X. Guo, B. Yu, Y. Qu, Z. Xie, D. Yan, Y. Geng, F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13242, (2009).

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait un double objectif. Il visait tout d'abord à vérifier s'il était possible d'obtenir des phases cristal liquides smectiques présentant une nanostructuration des parties A et D en sous-couches alternées. Il visait ensuite à vérifier si de tels réseaux pouvaient présenter des propriétés favorables (optiques, photophysiques, de transport de charge, photovoltaïques) pour l'élaboration de cellules solaires organiques de nouvelle génération.

Pour répondre au premier objectif, nous avons d'abord cherché à synthétiser de nouvelles molécules : des triades aromatiques de type donneur-accepteur-donneur (DAD) et substituées aux deux extrémités par des chaînes siloxane. En pratique, le cœur aromatique est constitué de dérivés d'oligothiophène (D) reliés à un cœur central pérylène diimide (A). Plusieurs séries de molécules ont été synthétisées en faisant varier différents paramètres structuraux, tels que la longueur de la chaîne siloxane, la longueur du bloc D, ou encore la présence (ou non) d'un espaceur éthylène entre les blocs D et A. Une attention toute particulière a été portée sur la purification des molécules et la caractérisation de leur pureté.

Les triades DAD ont ensuite fait l'objet d'une caractérisation de leurs propriétés thermiques par calorimétrie différentielle. Cette technique, associée aux observations au microscope optique en lumière polarisée, a permis de montrer la présence d'une mésophase smectique unique, d'une remarquable stabilité sur l'ensemble des matériaux. Cette phase est limitée à basse température par une transition vitreuse ($T_g \sim -120\text{ °C}$) et à haute température, par la dégradation ($T_{dec} \sim 270\text{ °C}$). La stabilité exceptionnelle de cette phase est due au fort pouvoir microségrégant des chaînes siloxane situées aux deux extrémités de la triade aromatique de forme allongée. Le fait que toutes les molécules présentent la même mésophase sur la même gamme de températures démontre que c'est bien la chaîne siloxane qui régit l'organisation cristal liquide de ces triades.

La diffraction des rayons X nous a permis de caractériser plus en détail la nature de la mésophase, comme étant de type smectique A (SmA). Nous avons aussi montré que l'augmentation de la taille des chaînes siloxane n'a pour effet que d'augmenter l'épaisseur des couches et d'améliorer la portée de l'organisation. La présence de l'espaceur entre les blocs D et A s'est d'ailleurs avérée importante, puisque sa suppression a pour effet de réduire considérablement la portée de l'organisation à une échelle locale.

Parallèlement à cela, les résultats conjointement obtenus par diffraction des rayons X, par calculs d'aire moléculaire, et par modélisation moléculaire, ont montré que la partie centrale aromatique DAD (sans les chaînes siloxane) doit vraisemblablement adopter une conformation allongée, ce qui implique une inclinaison importante de cette partie DAD par rapport à la normale aux couches smectiques. Malgré cette inclinaison importante, les blocs D et A doivent se superposer sur eux-mêmes pour conduire à la nanostructuration attendue des parties D et A en lamelles alternées.

Pour répondre au deuxième objectif de la thèse sur l'intérêt de nos triades cristal liquides pour des applications photovoltaïques, nous avons entrepris de nombreuses caractérisations et études. Elles ont été réalisées à l'aide de nombreuses techniques, certaines dans le cadre de collaborations externe au département. Les principaux résultats sont résumés ci-après.

Tout d'abord, les mesures d'absorption UV-Vis montrent que les parties D et A de nos triades absorbent dans des domaines de longueur d'onde complémentaires, couvrant une partie importante du spectre visible. Ensuite, le spectre d'excitation des systèmes DAD montre une annihilation totale de la fluorescence en solution ou en film. Cette annihilation de fluorescence est observée quelle que soit l'excitation de la partie D ou de la partie A. Cette suppression d'émission est observée uniquement sur la triade, c'est à dire lorsque les blocs D et A sont liés de manière covalente. Ce résultat indique déjà l'existence d'un transfert électronique de D vers A, après photo-excitation de D ; et réciproquement, un transfert électronique de A vers D, après photo-excitation de A.

En combinaison avec l'analyse d'absorption UV-Vis, des mesures de voltampérométrie cyclique réalisées sur les triades DAD ont permis d'évaluer les positions relatives des niveaux d'énergie HOMO et LUMO des parties D et A. Les résultats mettent en évidence que les niveaux d'énergie mesurés en solution ou en film sont analogues et qu'ils sont favorables pour la réalisation de cellules photovoltaïques.

Une étude spectroscopique ultra-rapide pompe-sonde a permis d'élucider le mécanisme de désexcitation sur un représentant des triades. Cette étude met en évidence un processus rapide de créations des exciton à la fois en solution ou en film, de l'ordre de la picoseconde. La recombinaison des charges s'effectue ensuite sur une durée de l'ordre de 50 ps en solution. En film par contre, on observe le retour à l'état fondamental sur deux échelles de temps, environ 50 et 200 ps, qui sont attribués respectivement à un processus de recombinaison intra- et intermoléculaire. S'il s'agit bien de la signature d'un processus de recombinaison intermoléculaire, ce résultat est intéressant et s'explique par l'organisation des triades en phase cristal liquide et la nanostructuration des parties D et A en sous-couches D/A alternées.

Une caractérisation préliminaire du transport de charge par la technique de temps de vol a permis de mettre en évidence un transport ambipolaire avec des mobilités de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la mésophase. L'existence d'un transport ambipolaire, de surcroît avec des mobilités élevées, est un phénomène peu courant dans les matériaux organiques et notamment les cristaux liquides. Ces résultats confortent l'hypothèse de formation de sous-couches conductrices D et A séparées.

Enfin, les premiers tests de conversion photovoltaïque montre bien l'existence d'un courant photoinduit. Les rendements photovoltaïques restent cependant extrêmement faibles. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces faibles performances, notamment une recombinaison excessive des charges géminées et/ou encore une mauvaise orientation des sous-couches conductrices D et A par rapport aux substrats. Ce dernier point démontre l'importance du contrôle et de la caractérisation de l'orientation des couches. Il pose également la question du

rôle des chaînes siloxanes. Si les chaînes siloxanes présentent clairement un intérêt pour la stabilisation de la nanostructuration des lamelles A et D en phase smectique, leur présence pourrait favoriser un mauvais ancrage des molécules aux surfaces et induire une mauvaise orientation de la phase par rapport aux substrats. Qui plus est, cette sous-couche siloxane « neutre », représente un volume important du matériau, qui réduit d'autant la proportion de matériau actif pour la conversion photovoltaïque.

En définitive, les résultats obtenus dans ce travail de thèse ont permis de valider le concept d'élaboration de cristaux liquides présentant une nanostructuration des parties D et A en phase smectique. L'ensemble des résultats des propriétés optiques, photophysiques et de transport sont très prometteurs pour les propriétés de conversion photovoltaïques visées. Les faibles rendements de conversion obtenus cependant témoignent de la nécessité d'optimiser la mise en forme du matériau, notamment pour contrôler l'orientation des sous-couches D et A conductrices.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses.

Sur les mêmes matériaux tout d'abord, il s'agit de poursuivre la caractérisation et le contrôle de l'orientation des domaines smectiques, sur des substrats de différentes natures. L'orientation des couches peut être contrôlée par des procédés de recuits ou de dépôts en phase vapeur. La qualité des dépôts peut être évaluée par des techniques de microscopie électronique à transmission (TEM), de microscopie à force atomique (AFM), ou encore par des techniques de spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), d'ailleurs actuellement en cours d'étude au Centre Gabriel Lippmann du Luxembourg. Le contrôle de l'orientation des couches permettra ainsi de poursuivre l'étude du transport de charges de ces nouveaux systèmes mésomorphes, en fonction de la qualité de l'alignement, mais aussi en fonction du champ électrique appliqué et de la température. Le contrôle de l'orientation des couches permettra surtout de mesurer les performances photovoltaïques optimales de ces matériaux smectiques à lamelles D et A séparées.

Les autres perspectives à ce travail visent à optimiser la structure chimique des matériaux. La synthèse d'autres triades (ou diades) est ainsi envisagée. Une première perspective dans ce domaine consiste à s'affranchir des chaînes siloxanes, qui constitue un volume « neutre » trop important. Une séparation de phase entre les parties D et A doit pouvoir être induite en phase smectique sans l'apport de chaînes microségrégantes de type siloxane, en considérant par exemple une taille de bloc D (et/ou A) suffisamment grande et substituée convenablement par des chaînes latérales alkyles. Une seconde perspective consiste à revoir la structure électronique de la triade DAD. Il est envisagé en particulier d'associer dans le bloc donneur des unités riches et pauvres en électrons de manière à augmenter l'absorption du système. Par ailleurs, la répartition judicieuse de ces unités doit permettre d'induire un gradient de densité électronique dans le bloc D, de manière à forcer la séparation de l'exciton en charges libres (le trou sur le bloc D, l'électron sur le bloc A) et réduire ainsi les pertes par recombinaison de charges. En s'organisant convenablement en phase smectique, de telles structures de DAD rassembleraient ainsi tous les ingrédients nécessaires pour des performances photovoltaïques significatives.

Annexe

A. APPAREILLAGE ET SERVICE

I. SUPPORTS CHROMATOGRAPHIQUES, REACTIFS ET SOLVANTS

Réactifs et solvants : Les réactifs utilisés pour les synthèses ont été fournis par les sociétés Aldrich, Merck et Alfa Aesar, et ont été utilisés (sauf précision supplémentaire) sans purification préalable. Les solvants anhydres ont été obtenus par distillation sous argon sur un desséchant approprié (EtO₂ et THF sur sodium/benzophénone ; toluène sur CaCl₂).

Chromatographie préparative sur colonne : Silice : silica gel 60 (230-400 mesh, 0,040-0,063 mm), Merck. Alumine : oxyde d'aluminium 90 standardisé, Merck.

Chromatographie sur couche mince : Silice : gel de silice de type 60 F254 sur feuillets d'aluminium, Merck. Alumine : plaque Polygram Alo_x N/UV 254 - 0,2 mm d'oxyde d'aluminium.

II. CARACTERISATION CHIMIQUE DES MATERIAUX

Les spectres de RMN du proton ¹H et du carbone ¹³C de tous les produits ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE 300 (300 MHz). La référence interne correspond au pic du solvant non deutéré (CHCl₃ : 7,27 ppm en RMN ¹H et 77,0 ppm en RMN ¹³C).

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service analytique de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

Les spectres de masse ont été effectués par le laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organique de l'Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC) de l'ECPM à Strasbourg.

Les analyses thermogravimétriques sont été effectuées sous argon avec un appareil de type SETARAM TG92 piloté par un ordinateur, au Département de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'IPCMS

III. ETUDE DU MESOMORPHISME

Les observations au microscope optique polarisant ont été effectuées à l'aide du modèle Ortoplan de Leitz-Wetzlar équipé d'une platine chauffante reliée à une unité de commande FP80 de Mettler.

Les thermogrammes de calorimétrie différentielle à balayage ont été enregistrés sur un appareil TA Instruments Q1000, muni d'un système de refroidissement LNSC (Liquid Nitrogen Cool System) permettant de faire des mesures à basse températures jusqu'à -150 °C. La diffraction de rayons X (diagramme de poudre) a été effectuée sur des échantillons contenus dans des capillaires scellés en verre de Lindelmann de 1 mm de diamètre, l'épaisseur

de la paroi est environ de 10 microns. Les clichés sont réalisés à l'aide de deux chambres de rayons X :

- Une chambre de Guinier à focalisation directe est montée sur un générateur Philips à tube scellé ; une lame de quartz recourbée permet l'obtention d'un faisceau $\text{CuK}_{\alpha 1}$ monochromatique (1,54182 Å).
- Un compteur courbe CPS 120 (Inel) est monté sur un générateur XRG 2500 à tube scellé. La géométrie est de type Guinier à focalisation directe ; une lame de quartz recourbée permet l'obtention du faisceau $\text{CuK}_{\alpha 1}$.

IV. MODELISATION MOLECULAIRE

Les calculs de modélisation moléculaire ont été effectués sur stations Silicon-Graphics Indigo et Origin200 quadiprocasseur, avec le logiciel Insight II versions 2.8 à 4.0P.

V. ETUDE PHOTOPHYSIQUE

Les spectres UV-visible ont été mesurés sur un spectrophotomètre Hitachi U-3000. Les spectres d'émission et d'excitation ont été mesurés sur un spectromètre PTI (Photon Technolog International) muni d'un moteur MD-5020, une lampe LPS- 220B (Lamp Power Supply), un détecteur 814 (Photomultiplier Detection System) avec un logiciel Felix. L'étude des états excités a été réalisée avec la méthode « pompe sonde », les impulsions ont été créées par un laser FEMTOSOURCEtm synergy qui agit par blocage de mode (ModeLocking).

VI. ETUDE ELECTROCHIMIQUE

Les mesures de cyclovoltammétrie ont été effectuées avec un potentiostat (de type VPS, BioLogic), en utilisant des électrodes de Pt. Les mesures ont été réalisées en solution (10^{-4} M dans CH_2Cl_2 , $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) et en film (en milieu CH_3CN). Un fil de platine a été utilisé comme contre électrode, avec une électrode de référence de Ag/Ag^+ dans une solution 0,1 M d'hexafluorophosphate de N-tétrabutylammonium $\text{TBA}(\text{PF}_6)/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Le ferrocène a été utilisé comme référence interne et les valeurs obtenues ont été calibrées par rapport à une électrode au calomel saturé, ECS.

VII. CARACTERISATION DU TRANSPORT DE CHARGES

Les mesures ont été réalisées avec un Laser Brio à la longueur d'onde de 532 nm. Il s'agit d'un laser pulsé à 10 Hz. La durée de l'impulsion est d'environ 3,4 ns. Avec les paramètres employés, on a une puissance moyenne d'environ 20 mW soit environ 2 mJ par impulsion.

Les cellules pour la mesure des mobilités ont été préparées à l'IPCMS, avec des plaques en verre (2 x 1,5 cm) recouvertes d'ITO (110 nm, $20\Omega\cdot\text{sq}^{-1}$), en suivant le protocole suivant :

- Protection des plaques avec du vernis pour former une bande de 2 mm de large sur 2 cm de long.
- Gravures des plaques avec une solution HCl:H₂O, (4:1) à 80 °C pendant 1 min.
- Elimination du masque de vernis avec l'acétone
- Nettoyage des plaques gravées avec : acétone 10 min, éthanol 10 min, de l'eau distillé 5 min, tout cela dans une cuve à ultrason à une température de 40 °C.
- Finalement des échantillons des cristaux liquides **DAD** (1-5 mg) sont placés, en sandwich, entre les deux plaques de verre-ITO (voir *Figure V-2*). Ces deux lames sont ensuite pressées (à l'aide d'une presse à vis) sur une plaque chauffante pendant 15 min à 120 °C, puis 15 min à 145 °C.

VIII. TEST DE CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

La performance des cellules a été évaluée en enregistrant leurs caractéristiques I(V) sous illumination. Les paramètres I(V) ont été mesurés à l'aide d'une source Agilent 4155B, avec un simulateur solaire Oriol de 150 W équipé d'une lampe au Xe, calibrée à chaque mesure par un logiciel optique THORLABS.

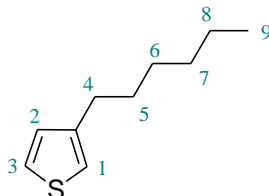
La préparation de cellules photovoltaïques a été réalisé par Nicolas Zimmerman à l'InESS et au LHIPT selon le procédé suivant :

- Protection de la partie ITO à conserver avec du film adhésif résistant à l'acide
- Traitement des plaques à l'acide chlorhydrique (37%) à 35 °C pendant 10 min.
- Rinçage des plaques à l'eau désionisée.
- Nettoyage de plaques à l'acétone dans une cuve à ultrason pendant 5 min.
- Séchage de plaques sous courant d'azote.
- Dépôt du PEDOT:PSS à la tournette à température ambiante, à l'aide d'une seringue munie d'un micro filtre de 0,45 μm .
- Paramètres de la tournette (INESS) : vitesse : 1000 à 2000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$; accélération : 500 à 1000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; temps : 60 à 120 s).
- Elimination d'une partie du PEDOT:PSS avec du coton imbibée d'eau.
- Recuit des plaques à l'étuve à 120 °C pendant 15 min.
- Préparation des solutions :
 - **DAD2 Si₁₆**, **DAD2 Si₁₁** et **DAD3** : 10 mg/1 mL de chlorobenzène, en agitation 24 h à 70 °C.
 - **DAD2 Si₈** : 6 mg/1 mL de chlorobenzène en agitation 24 h à 70 °C.
- Dépôt à la tournette (250 μl de solution avec la seringue + filtre 0,45 μm).
- Recuit des films sur plaque chauffante 100 °C pendant 10 min.

B. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

SYNTHESE DU SYNTHON BITHIOPHENE

Composé : **T1 3-hexylthiophène**^[1]

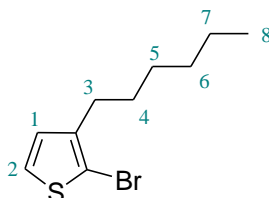


Une solution de 1-bromohexane (18,15 g ; 0,12 mol) dans Et₂O anhydre (80 mL) est ajoutée goutte à goutte à une suspension de tournures de magnésium (3,16 g ; 0,13 mol) dans Et₂O anhydre (20 mL), à un débit suffisant pour maintenir la solution à reflux très modéré (durée de l'addition 1,5 h). La suspension est agitée à température ambiante pendant 30 min, puis un mélange de 3-bromothiophène (16,3 g ; 0,1 mol), de chlorure de nickel (II) et de 1,3 diphénylphosphinopropane (Ni(dppp)Cl₂) (0,16g ; 0,3 mmol) dans l'Et₂O (20 mL) est alors ajouté goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité pendant 2 h à reflux puis à température ambiante toute la nuit. Le mélange est ensuite hydrolysé lentement par HCl 2M. Le milieu réactionnel est lavé à l'eau puis avec une solution de NaHCO₃ à 10%. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et le solvant évaporé sous pression réduite. Une distillation sur vide (T_{éb} = 115 °C, 10 mbar) permet d'isoler 12,78 g du composé **T1** sous la forme d'un liquide jaunâtre. (**Rdt** : 95%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,25 (1H, m, H₃) ; 6,93 (2H, m, H_{1,2}) ; 2,63 (2H, t, J = 7,68 Hz, H₄) ; 1,63 (2H, m, H₅) ; 1,32 (6H, m, H_{6,7,8}) ; 0,89 (3H, m, H₉).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 143,23 / 128,26 / 125,00 / 119,75 / 31,72 / 30,55 / 30,30 / 29,03 / 22,63 / 14,09.

Composé **T2 : 2-bromo-3-hexylthiophène**^[2]



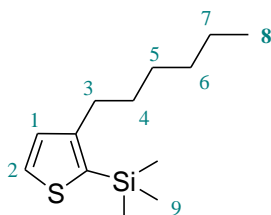
Le composé **T1** (20,13 g ; 120 mmol) est solubilisé dans 100 mL d'un mélange CH₃COOH/CHCl₃ (1:1). N-bromosuccinimide (NBS) (21,36 g ; 120 mmol) est additionné lentement (en plusieurs fractions). Après 2 h d'agitation à température ambiante, 100 mL d'eau distillée sont additionnés. La phase organique est extraite avec CH₂Cl₂ (3 x 100 mL), lavée avec une solution KOH 2M (3 x 100 mL) et puis avec de l'eau (3 x 100 mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. Une distillation sous vide (T_{éb} = 140 °C,

10 mbar) permet d'isoler 23.66 g du composé **T2** sous forme d'un liquide jaunâtre. (**Rdt** : 80%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz): δ = 7,19 (1H, d, J = 5,7 Hz, H₂) ; 6,80 (1H d, J = 5,7 Hz, H₁) ; 2,57 (2H, t, J = 7,7 Hz, H₃) ; 1,58 (2H, m, H₄) ; 1,32 (6H, m, H_{5,6,7}) ; 0,89 (3H, m, H₈).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz): δ = 141, 93 / 128,19 / 125,07 / 108,77 / 31,60 / 29,67 / 29,37 / 28,86 / 22,57 / 14,05.

Composé T3 : (2-triméthylsilyl-3-hexylthiophène)^[3]

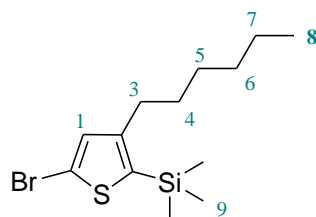


Le composé **T2** (20,8 g ; 84,38 mmol) est solubilisé dans 100 mL de THF anhydre sous argon. Le mélange est refroidi à -78°C puis une solution de *n*-BuLi dans l'hexane (1,6 M, 63,3 mL ; 101,2 mmol) est additionnée goutte à goutte. Après une heure d'agitation à -78°C le milieu réactionnel est ramené à 0°C puis est immédiatement refroidi de nouveau à -78°C . L'organolithien formé est piégé par du chlorotriméthylsilane (27,49 g ; 253 mmol) et la température du milieu réactionnel est ramenée doucement à l'ambiante. Après 14 h d'agitation le brut de réaction est hydrolysé par une solution saturée en NH₄Cl (300 mL). La solution est ensuite traitée avec Et₂O (3 x 300 mL), séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec sous pression réduite. Après chromatographie sur colonne de silice (Ether de pétrole), le composé **T3** (15,92 g) est obtenu sous forme d'une huile incolore. (**Rdt** : 78%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,46 (1H, d, J = 4,8 Hz, H₂) ; 7,05 (2H, d, J = 4,8 Hz, H₁) ; 2,68 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₃) ; 1,57 (2H, m, H₄) ; 1,32 (6H, m, H_{5,6,7}) ; 0,90 (3H, m, H₈) ; 0,35 (9H, s, H₉).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 151, 93 / 128,19 / 125,07 / 108,77 / 31,60 / 29,67 / 29,37 / 28,86 / 22,57 / 14,05 / 0,73.

Composé **T4b** : 5-bromo-2-triméthylsilyl-3-hexylthiophène^[4]

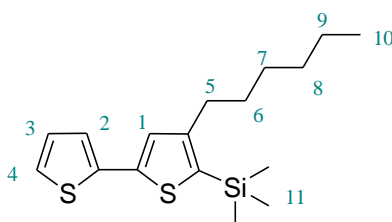


Le composé **T3** (30,38 g ; 0,126 mol) et 200 mL de THF anhydre sont placés dans un tricol de 1 L sous argon. Le milieu est refroidit à -78 °C et une solution de *n*-BuLi dans l'hexane (1,6 M, 95 mL ; 0,151 mol) est alors ajoutée goutte à goutte. Après une heure sous agitation à -78 °C une solution du CBr₄ (28,22 g ; 0,085 mol) dans THF anhydre (60 mL) est additionnée au milieu réactionnel. La solution est agitée pendant 2 h en laissant remonter doucement la température. Lorsque la température du milieu atteint -30 °C un mélange eau-glace (200 mL) est ajouté et la solution résultante est traitée avec l'Et₂O (3 x 250 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau (3 x 200 mL), séchée sur MgSO₄ puis évaporée à sec. Après chromatographie sur silice (Ether de pétrole) on isole 32,55 g du composé **T4b** sous forme d'une huile jaunâtre. (**Rdt** : 81%)

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 6,96 (1H, s, H₁) ; 2,59 (2H, t, J = 7,68 Hz, H₃) ; 1,54 (2H, m, H₄) ; 1,35 (6H, m, H_{5,6,7}) ; 0,90 (3H, m, H₈) ; 0,33 (9H, s, H₉).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 155, 54 / 136,34 / 131,86 / 111,47 / 31,60 / 29,67 / 29,37 / 28,12 / 22,57 / 14,05 / 0,74

Composé **T5** : 4-hexyl-5-triméthylsilyl-2,2'-bi(thiophène)



A une solution de **T4b** (8,8 g ; 27,5 mmol) dans 150 mL de 1,2-diméthoxyéthane (DME), sont additionnés, dans l'ordre, Pd(PPh₃)₄, (1,26 g ; 1,1 mmol), l'acide 2-thiophène boronique, et NaHCO₃ (6,93 g ; 82,5 mmol) dissout dans 50 mL d'eau. Le milieu réactionnel est dégazé, placé sous argon puis est agité pendant 4 h à 85 °C à l'abri de la lumière. La solution est ensuite versée dans 300 mL d'eau distillée et la solution est extraite avec Et₂O (3 x 200 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau (3 x 200 mL), séchée sur MgSO₄ puis évaporée à sec. Après chromatographie sur silice (Ether de pétrole) on isole 7,29 g du bithiophène **T5** sous forme d'une huile verdâtre. (**Rdt** : 94%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,19 (1H, d, J = 3,75 Hz, H₂) ; 7,16 (1H, d, J = 3,72 Hz, H₃) ; 7,01(1H, s, H₁) ; 6,99 (1H, t, J = 1,32 Hz, H₄) ; 2,62 (2H, t, J = 7,68 Hz, H₅) ; 1,62 (2H, m, H₆) ; 1,38 (6H, m, H_{7,8,9}) ; 0,90 (3H, m, H₁₀) ; 0,33 (9H, s, H₁₁).

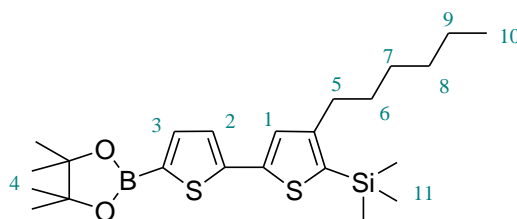
RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 151,30 / 141,00 / 137,88 / 132,41 / 127,91 / 127,55 / 124,22 / 123,60 / 31,90 / 31,85 / 31,62 / 22,70 / 14,20 / 0,95.

Analyse élémentaire : Th. C% 63,30, H% 8,12

Exp. C% 64,54, H% 8,30

MALDI-TOF MS : *m/z* : 577,07 (calculé), 577,06 (obtenu, [M⁺ + H])

Composé T5a :



Le composé **T5** (6,50 g ; 18,71 mmol) et 100 mL de THF anhydre sont placés dans un bicol de 250 mL sous argon. Le milieu est refroidit à -78 °C et une solution de *n*-BuLi dans l'hexane (1,6 M ; 14 mL ; 22,45 mol) est alors ajoutée goutte à goutte. Après une heure sous agitation à -78 °C du 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,8,2-dioxaborolane (5,22 g ; 28,07 mmol) est ajouté au milieu de réaction. La solution est agitée en laissant remonter doucement la température. Après 12 h d'agitation, le brut est additionné à 150 mL d'eau distillée. La phase organique est traitée avec Et₂O (3 x 200 mL), lavée avec de l'eau (3 x 100 mL), séchée sur MgSO₄, puis évaporée à sec. Après chromatographie flash sur silice (Ether de pétrole), l'ester d'acide boronique **T5a** (6,41 g) est obtenu sous la forme d'une huile légèrement bleutée. (**Rdt** : 72 %).

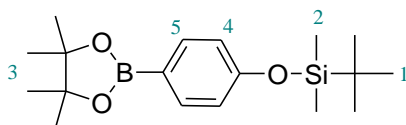
RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,51 (1H, d, J = 3,48 Hz, H₂) ; 7,22 (1H, d, J = 3,72 Hz, H₃) ; 7,17 (1H, s, H₁) ; 2,62 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₅) ; 1,58 (2H, m, H₆) ; 1,33 (18H, m, H_{4,7,8,9}) ; 0,90 (3H, m, H₁₀) ; 0,33 (9H, s, H₁₁).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 150,56/ 143,12 / 136,67 / 131,62 / 126,54 / 126,35 / 125,23 / 122,56 / 82,71/ 31,90 /20,97/ 31,85 / 31,62 / 22,70 / 14,20 / 0,95.

MALDI-TOF MS : *m/z* : 448,21 (calculé), 448,25 (obtenu, [M⁺ + H])

SYNTHESE DU SYSTEME DAD SANS ESPACEUR (DAD1 Si_n)

Composé EsPhTBS :

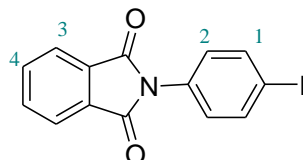


Une solution de 4-(bromophenoxy)-*tert*-butyldimethylsilane (4 g ; 13,92 mmol) et 50 mL de THF anhydre sont placés dans un bicol de 250 mL sous argon. Le milieu est refroidit à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une solution (10,44 mL ; 16,70 mmol) de *n*-BuLi dans l'hexane (1,6 M) est alors ajoutée goutte à goutte. Après une heure sous agitation à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,8,2-dioxaborolane (3,88 g ; 20,88 mmol) est ajoutée au milieu réactionnel. La solution est agitée en laissant remonter doucement la température jusqu'à l'ambiante. Après 12 h d'agitation le brut est versé dans 70 mL d'eau distillée. La phase organique est extraite avec CH_2Cl_2 (3 x 200 mL), lavée avec de l'eau (3 x 100 mL), séchée sur MgSO_4 , puis évaporée à sec. Après chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /Ether de pétrole : 1/1), le composé **EsPhTBS** (3,25 g) est obtenu sous forme de cristaux blancs. (**Pf** : $232 - 235\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Rdt** : 70 %)

RMN ^1H (CDCl_3 -300 MHz) : $\delta = 7,70$ (2H, d, $J = 8,55\text{ Hz}$, H_5) ; $6,84$ (2H, d, $J = 8,55\text{ Hz}$, H_4) ; $1,34$ (12H, s, H_3) ; $0,98$ (9H, t, $J = 6,81\text{ Hz}$, H_1) ; $0,20$ (6H, s, H_2).

RMN ^{13}C (CDCl_3 -75 MHz) : $\delta = 156 / 126,7 / 120,3 / 119,1 / 87,4 / 23,3 / 20,7 / 12,3 / 1,4$.

Composé Pht1 :

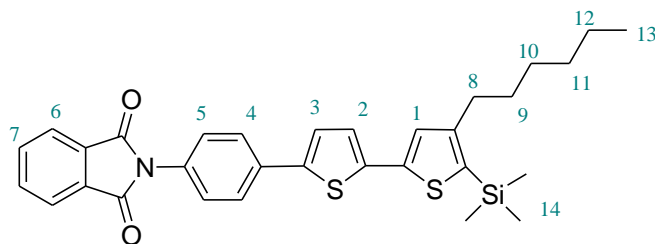


Dans un ballon monocol est dissout de l'anhydride phtalique (2,03 g ; 13,7 mmol) dans du toluène anhydre (50 mL). La solution est chauffée à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 10 min. Une solution de 4-iodo aniline (2,5 g ; 11,41 mmol) dans du toluène (4 mL) et Et_3N (0,5 mL) anhydres est ensuite ajoutée au milieu réactionnel. Le mélange est agité à $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 13 h, puis la température est ramenée à température ambiante. L'ajout d' Et_2O (40 mL) au milieu réactionnel provoque la formation d'un précipité qui est filtré et lavé à plusieurs reprises avec EtOH . Après avoir été séché sous vide pendant 12 h le composé **Pht1** est obtenu sous forme d'un solide blanc (3,50 g). (**Pf** : $67 - 68\text{ }^{\circ}\text{C}$. **Rdt** : 88%).

RMN ^1H (CDCl_3 -300 MHz) : $\delta = 7,96$ (2H, q, $J_1 = 3,10\text{ Hz}$, $J_2 = 2,41\text{ Hz}$, H_3) ; $7,85$ (2H, d, $J = 8,55$, H_1) ; $7,82$ (2H, q, $J_1 = 3,10\text{ Hz}$, $J_2 = 2,41\text{ Hz}$, H_4) ; $7,26$ (2H, d, $J = 8,55\text{ Hz}$, H_2).

RMN ^{13}C (CDCl_3 -75 MHz) : $\delta = 166,82 / 138,25 / 134,54 / 131,64 / 131,52 / 128,10 / 123,85 / 93,21$.

Composé Pht1a :



Le composé **Pht1** (1,28 g ; 3,67 mmol) est mis en suspension dans 60 mL de toluène. Le mélange est dégazé, placé sous argon puis du catalyseur Pd(PPh₃)₄ est ajouté. Le mélange est chauffé à 90 °C, puis sont ajoutés le composé **T5a** (2,1 g ; 4,41 mmol) (solubilisé dans 10 mL de toluène) et K₂CO₃ (1,52 g ; 11,01 mmol) (dissout dans 10 mL d'eau). Le milieu réactionnel est agité à 110 °C pendant 4 h puis ramené à la température ambiante. La solution est ensuite versée dans 70 mL d'eau distillé. La phase organique est extraite avec CH₂Cl₂, lavée avec de l'eau salée et séchée sur MgSO₄. Après chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/Ether de pétrole : 1/1) on obtient le produit **Pht1a** sous forme d'un solide jaune (1,63 g). (**Pf** : 172 – 174 °C. **Rdt** : 80%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,96 (2H, q, J₁ = 3,10 Hz, J₂ = 2,41 Hz, H₆) ; 7,82 (2H, q, J₁ = 3,10 Hz, J₂ = 2,41 Hz, H₇) ; 7,74 (2H, d, J = 8,55, H₅) ; 7,50 (2H, d, J = 8,55, H₄) ; 7,26 (1H, d, J = 3,96 Hz, H₂) ; 7,16 (1H, s, H₁) ; 7,14 (1H, d, J = 3,96 Hz, H₃).

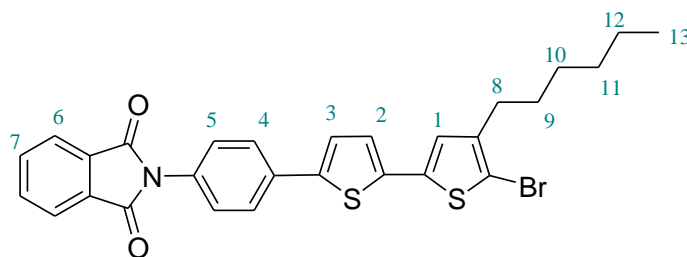
RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 167,15 / 151,33 / 141,72 / 140,72 / 137,68 / 134,43 / 133,95 / 132,79 / 131,78 / 130,77 / 127,24 / 126,81 / 126,11 / 124,43 / 123,77 / 31,74 / 31,69 / 31,50 / 20,40 / 22,61 / 14,06 / 0,37.

Analyse élémentaire : Th. C% 68,47, H% 6,12, N% 2,58

Exp. C% 68,16, H% 6,24, N% 2,51

Maldi-TOF MS: m/z : 543,17 (calculé), 543,13 (obtenu, [M⁺ + H]).

Composé Pht1b :



Le composé **Pht1a** (1,66 g ; 3,01 mmol) est d'abord solubilisé dans 26 mL d'un mélange CH₃COOH/CHCl₃ (1:1), puis N-bromosuccinimide (NBS) (0,54 g ; 3,01 mmol) est additionné lentement (en plusieurs fractions) à température ambiante. La solution est chauffée à 75 °C pendant 2 h. La température est ensuite ramenée à l'ambiante et 40 mL d'eau distillée sont additionnées au milieu réactionnel. La phase organique est extraite avec CH₂Cl₂ (3 x 50 mL), lavée avec une solution KOH 2 M (3 x 50 mL) puis avec de l'eau (3 x 70 mL). Après

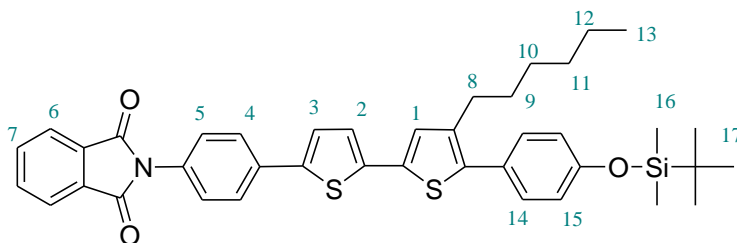
séchage sur MgSO_4 et évaporation sous pression réduite, le composé **Pht1b** est obtenu sous forme d'un solide orange (0,97 g). (**Pf** : 71 – 75 °C. **Rdt** : 90%).

RMN ^1H (CDCl_3 -300 MHz) : δ = 7,96 (2H, q, $J_1 = 3,10$ Hz, $J_2 = 2,41$ Hz, H_6) ; 7,82 (2H, q, $J_1 = 3,10$ Hz, $J_2 = 2,41$ Hz, H_7) ; 7,74 (2H, d, $J = 8,55$, H_5) ; 7,50 (2H, d, $J = 8,55$, H_4) ; 7,26 (1H, d, $J = 3,96$ Hz, H_2) ; 7,09 (1H, d, $J = 3,96$ Hz, H_3) ; 6,91 (1H, s, H_1) ; 2,56 (2H, t, $J = 7,47$ Hz, H_8) ; 1,59 (2H, m, H_9) ; 1,34 (6H, m, $\text{H}_{10,11,12}$) ; 0,91 (3H, m, H_{13}).

RMN ^{13}C (CDCl_3 -75 MHz) : δ = 167,13 / 143,04 / 142,19 / 134,54 / 134,47 / 131,76 / 126,89 / 126,84 / 126,39 / 126,20 / 126,11 / 124,63 / 124,57 / 124,41 / 123,80 / 31,60 / 30,34 / 29,60 / 28,89 / 22,58 / 14,06.

Maldi-TOF MS: m/z : 549,04 (calculé), 549,01 (obtenu, $[\text{M}^+ + \text{H}]$). Contient des traces du **Pht1a**.

Composé Pht1c :



A une solution de **Pht1b** (1,33 g ; 2,36 mmol) dans 36 mL de toluène et 12 mL de THF sont additionnés dans l'ordre, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,071 g ; 0,053 mmol), **EsPhTBS** (1,03 g ; 3,07 mmol) et K_2CO_3 (0,98 g ; 7,08 mmol) dissout dans 20 mL d'eau. Le milieu réactionnel est dégazé et placé sous argon puis il est chauffé à reflux pendant 14 h sous agitation et à l'abri de la lumière. La solution est ensuite versée dans 40 mL d'eau distillée et la solution est extraite avec CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée avec de l'eau (3 x 50 mL), séchée sur MgSO_4 puis évaporée à sec. Après chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /Ether de pétrole : 1/1) on obtient le produit **Pht1c** sous forme d'un solide orange (1,65 g). (**Pf** : 147 – 149 °C. **Rdt** : 70%).

RMN ^1H (CDCl_3 -300 MHz) : δ = 7,97 (2H, q, $J_1 = 3,10$ Hz, $J_2 = 2,41$ Hz, H_6) ; 7,82 (2H, q, $J_1 = 3,10$ Hz, $J_2 = 2,41$ Hz, H_7) ; 7,74 (2H, d, $J = 8,55$, H_5) ; 7,50 (2H, d, $J = 8,55$, H_4) ; 7,37 (2H, d, $J = 8,54$ Hz, H_{14}) ; 7,26 (1H, d, $J = 3,96$ Hz, H_2) ; 7,14 (1H, d, $J = 3,96$ Hz, H_3) ; 7,09 (1H, s, H_1) ; 6,99 (2H, d, $J = 8,54$, H_{15}) ; 2,42 (2H, t, $J = 7,47$ Hz, H_8) ; 1,69 (2H, m, H_9) ; 1,34 (6H, m, $\text{H}_{10,11,12}$) ; 1,05 (9H, s, H_{17}) ; 0,88 (3H, m, H_{13}) ; 0,25 (6H, m, H_{16}).

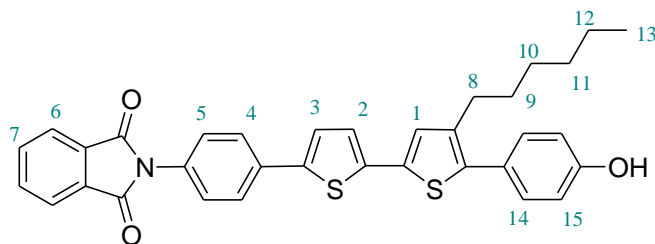
RMN ^{13}C (CDCl_3 -75 MHz) : δ = 167,23 / 153,12 / 142,06 / 138,56 / 137,36 / 136,79 / 133,89 / 133,90 / 133,63 / 133,12 / 130,32 / 129,39 / 127,36 / 126,01 / 125,68 / 123,98 / 123,53 / 123,24 / 120,07 / 31,59 / 30,82 / 29 / 27,65 / 24,87 / 22,58 / 18,67 / 14,05 / 4,29.

Analyse élémentaire : Th. C% 70,86, H% 6,39, N% 2,07

Exp. C% 70,55, H% 6,59, N% 2,03

Maldi-TOF MS : m/z : 677,25 (calculé), 677,10 (obtenu, $[\text{M}^+ + \text{H}]$).

Composé Pht1d :



A une solution dans le THF (12 mL) du composé **Pht1c** (0,93 g ; 1,35 mmol) est ajoutée une solution (2 mL ; 2,02 mmol) de fluorure de tétrabutylammonium dans le THF (1M). Le mélange réactionnel est agité pendant 3 h à température ambiante. Le THF est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié sur colonne de silice (CH_2Cl_2). Le composé **Pht1d** est obtenu sous la forme d'un solide jaune (0,48 g). (**Pf** : 198 – 200 °C. **Rdt** : 62%).

RMN ^1H (CDCl_3 -300 MHz) : d = 7,97 (2H, q, $J_1 = 3,10$ Hz, $J_2 = 2,41$ Hz, H_6) ; 7,82 (2H, q, $J_1 = 3,10$ Hz, $J_2 = 2,41$ Hz, H_7) ; 7,74 (2H, d, $J = 8,55$, H_5) ; 7,50 (2H, d, $J = 8,55$, H_4) ; 7,37 (2H, d, $J = 8,54$ Hz, H_{14}) ; 7,26 (1H, d, $J = 3,96$ Hz, H_2) ; 7,14 (1H, d, $J = 3,96$ Hz, H_3) ; 7,09 (1H, s, H_1) ; 6,99 (2H, d, $J = 8,54$, H_{15}) ; 2,61 (2H, t, $J = 7,47$ Hz, H_8) ; 1,59 (2H, m, H_9) ; 1,34 (6H, m, $\text{H}_{10,11,12}$) ; 0,91 (3H, m, H_{13}).

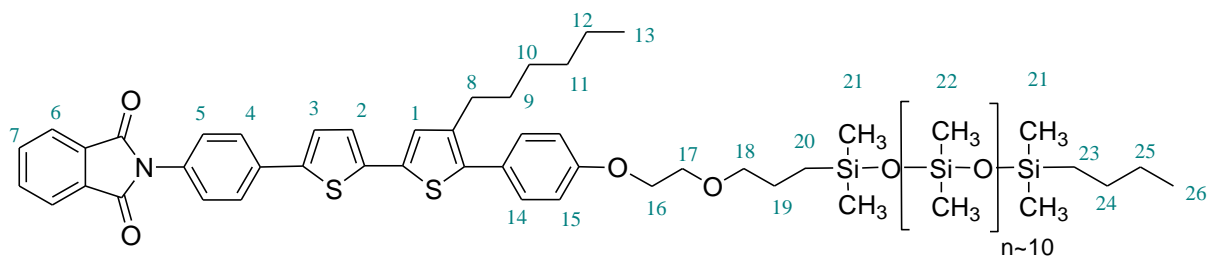
RMN ^{13}C : Solubilité insuffisante pour effectuer l'analyse.

Analyse élémentaire : Th. C% 72,44, H% 5,19 N% 2,48

Exp. C% 72,22, H% 5,92, N% 2,17

Maldi-TOF MS : m/z : 563,16 (calculé), 563,19 (obtenu, $[\text{M}^+ + \text{H}]$).

Composé Pht1e :



Un mélange du composé **Pht1d** (0,40 g ; 0,7 mmol), de chaînes siloxane ω -hydroxylées MCRC-12 (ABCR ; 0,905 g ; 0,90 mmol) et triphénylphosphine (0,237 g ; 0,90 mmol) dans 20 mL de THF anhydre est dégazé puis est placé sous argon. Après 15 min d'agitation, le mélange est refroidi à 5 °C puis de l'azodicarboxylate de diisopropyle DIAD (0,183 g ; 0,90 mmol) est ajouté lentement au milieu réactionnel. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 24 h puis à 50 °C pendant 48 h. Le brut de réaction est dilué dans CH_2Cl_2 (40 mL), lavé avec de l'eau, puis avec une solution HCl 1N (3 x 20 mL) et à nouveau avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. Une chromatographie sur silice (CH_2Cl_2 /Ether de pétrole : 2 / 1) permet d'isoler le composé **Pht1e** en une seule fraction qui se présente sous forme d'un solide pâteux de couleur jaune (0,791

g). Par RMN ^1H , le nombre moyen d'unités siloxane (calculé à partir de l'intégration des protons 21 et 22, par rapport aux protons 20 et 23) est $\langle n \rangle \sim 14$. (**Rdt** : 73%).

RMN ^1H (CDCl_3 -300 MHz) : $\delta = 7,97$ (2H, q, $J_1 = 3,10$ Hz, $J_2 = 2,41$ Hz, H_6) ; $7,82$ (2H, q, $J_1 = 3,10$ Hz, $J_2 = 2,41$ Hz, H_7) ; $7,74$ (2H, d, $J = 8,55$, H_5) ; $7,50$ (2H, d, $J = 8,55$, H_4) ; $7,37$ (2H, d, $J = 8,54$ Hz, H_{14}) ; $7,26$ (1H, d, $J = 3,96$ Hz, H_2) ; $7,14$ (1H, d, $J = 3,96$ Hz, H_3) ; $7,09$ (1H, s, H_1) ; $6,99$ (2H, d, $J = 8,54$, H_{15}) ; $4,17$ (2H, t, $J = 5,25$ Hz, H_{16}) ; $3,82$ (2H, t, $J = 4,59$ Hz, H_{17}) ; $3,52$ (2H, t, $J = 6,99$ Hz, H_{18}) ; $2,61$ (2H, t, $J = 7,47$ Hz, H_8) ; $1,64$ (4H, m, $\text{H}_{9,19}$) ; $1,31$ (10H, m, $\text{H}_{10,11,12,24,25}$) ; $0,88$ (6H, m, $\text{H}_{13,26}$) ; $0,56$ (4H, m, $\text{H}_{20,23}$) ; $0,06$ (95H, m, $\text{H}_{21,22}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 -75 MHz) : $\delta = 167,54 / 156,93 / 142,21 / 139,87 / 137,76 / 134,72 / 133,86 / 133,32 / 132,85 / 132,11 / 131,23 / 130,65 / 127,32 / 126,68 / 126,23 / 123,76 / 123,16 / 123,24 / 120,07 / 114,70 / 74,39 / 69,09 / 67,54 / 31,59 / 30,83 / 29,14 / 28,74 / 26,31 / 25,66 / 24,41 / 22,91 / 22,32 / 21,44 / 18,13 / 14,67 / 14,32 / 13,54 / 1,16 / 1,03$.

Analyse élémentaire : Th. C% 52,86, H% 7,53, N% 0,98, Si% 19,62

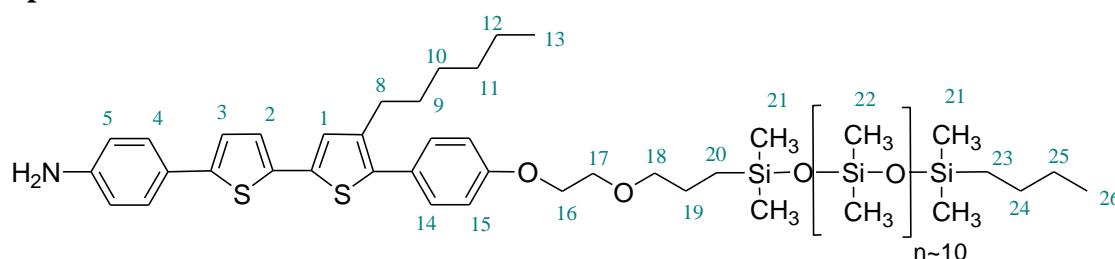
Exp. C% 51,60, H% 7,75, N% 0,98, Si% 19,98

Maldi-TOF MS :

$\langle n \rangle$ total	5	6	7	8	9	10	11	12	13
m/z calculés [M]	1207,44	1281,46	1355,48	1429,50	1503,52	1577,54	1651,54	1725,56	1799,58
m/z obtenus	1207,52	1281,54	1355,57	1429,58	1503,60	1577,61			

14	15	16	17	18
1873,60	1947,62	2021,64	2095,66	2169,68
1874,70	1949,72	2021,74	2096,77	2170,80

Composé Aml :



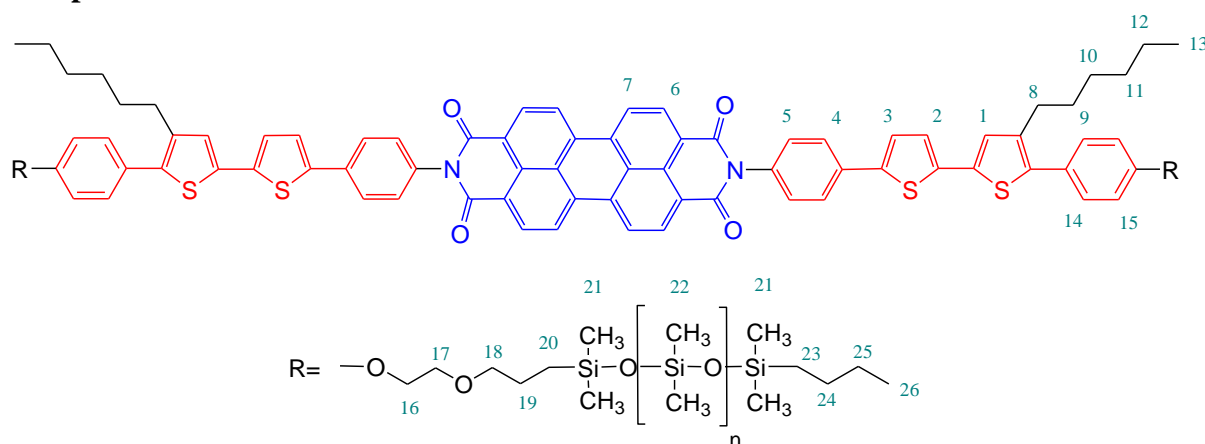
Le composé **Phtle** (0,74 g ; 0,474 mmol) est solubilisé dans 24 mL d'un mélange EtOH/THF (7 : 1) et chauffé à 75 °C. Après 15 min d'agitation, de l'hydrazine monohydrate (0,63 g ; 12,65 mmol) est additionné au milieu réactionnel. Après 3 h d'agitation à 75 °C le mélange est ramené à température ambiante et ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut est repris dans Et_2O (70 mL), lavé avec une solution NaOH 2% (3 x 50 mL) et ensuite avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée à sec. L'amine **Aml** est obtenue sous

forme d'un solide pâteux de couleur jaune (0,635 g), qui est utilisée sans purification particulière pour la réaction d'imidation suivante. (**Rdt** : 77%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = ; 7,74 (2H, d, J = 8,55, H₅) ; 7,50 (2H, d, J = 8,55, H₄) ; 7,06 (2H, m, H_{2,3}) 7,02 (1H, s, H₁) 6,97 (2H, d, J = 8,54 Hz, H₁₄) ; 6,70 (2H, d, J = 8,54, H₁₅) ; 4,16 (2H, t, J = 5,25 Hz, H₁₆) ; 3,82 (2H, t, J = 4,59 Hz, H₁₇) ; 3,52 (2H, t, J = 6,99 Hz, H₁₈) ; 2,60 (2H, t, J = 7,47 Hz, H₈) ; 1,63 (4H, m, H_{9,19}) ; 1,31 (10H, m, H_{10,11,12,24,25}) ; 0,88 (6H, m, H_{13,26}) ; 0,56 (4H, m, H_{20,23}) ; 0,06 (95H, m, H_{21,22}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 148,43 / 142,53 / 137,12/ 135,84 / 135,23 / 130,38 / 127,76/ 126,98 / 126,21 / 125,79 / 123,43 / 123,09 / 122,87 / 118,82 / 114,67 / 75,80 / 70,11 / 67,32 / 31,57 / 30,21 / 29,68 / 28,65 / 26,45 / 25,34 / 24,78 / 23,13 / 22,63 / 21,86 / 18,54 / 14,81 / 14,57 / 13,79 / 1,23 / 1,01.

Composé DAD1 :



Un mélange de l'amine **Am1** (0,61 g ; 0,427 mmol), du dianhydride d'acide perylène 3,4,9,10-tétracarboxylique (0,070 mg ; 0,18 mmol), d'acétate de zinc monohydrate (0,36 mg ; 0,166 mmol) et de quinoline (4 mL) est chauffé progressivement à 200 °C. Après 14 h d'agitation le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et 5 mL d'eau sont additionnés. Le mélange est agité pendant 20 min, puis EtOH (50 mL) est ajouté et la solution est à nouveau agitée pendant 30 min. Le précipité formé est filtré puis lavé avec EtOH (200 mL). Le solide est placé dans un système d'extraction solide/liquide et soumis à une extraction par CHCl₃ bouillant pendant 24 h. Le solvant CHCl₃ est ensuite évaporé à pression réduite. Le brut est purifié par chromatographie sur silice (CHCl₃) puis par une recristallisation dans un mélange CHCl₃/EtOH (1 : 1) pour donner le composé **DAD1** sous forme d'un solide rouge. (**Pf** : > 300 °C. **Rdt** : 67 %).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 8,73 (8H, m, H_{6,7}) ; 7,80 (4H, d, J = 8,55, H₄) ; 7,39 (10H, m, H_{3,5,14}) ; 7,14 (4H, m, H₂) ; 7,10 (2H, s, H₁) ; 6,97 (4H, d, J = 8,54, H₁₅) ; 4,17 (4H, t, J = 5,25 Hz, H₁₆) ; 3,83 (4H, t, J = 4,59 Hz, H₁₇) ; 3,52 (4H, t, J = 6,99 Hz, H₁₈) ; 2,62 (4H, t, J = 7,47 Hz, H₈) ; 1,63 (8H, m, H_{9,19}) ; 1,29 (20H, m, H_{10,11,12,24,25}) ; 0,87 (12H, m, H_{13,26}) ; 0,57 (8H, m, H_{20,23}) ; 0,10 (147H, m, H_{21,22}).

RMN ¹³C : Solubilité insuffisante pour effectuer l'analyse.

Analyse élémentaire : Th. C% 56,84, H% 7,19, N% 1,05, Si% 18,88 (Pour $\langle n \rangle = 12$)
 Exp. C% 56,97, H% 6,80, N% 1,60, Si% 15,08

Maldi-TOF MS

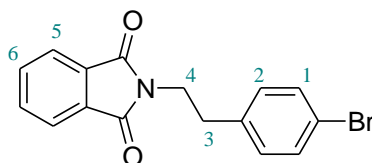
$\langle n \rangle$ total	10	11	12	13	14	15
m/z calculés [M]	2510,85	2584,87	2658,89	2732,91	2806,93	2880,95
m/z obtenus	2514,94	2585,94	2659,98	2736,98	2807,96	2881,97

16	17	18	19	20	21	22	23	24
2954,97	3028,99	3103,01	3177,03	3251,05	3325,07	3399,09	3473,11	3547,13
2958,99	3030,98	3105,98	3181,00	3253,03	3328,98	3400,98	3474,99	3548,98

25	26	27	28
3621,15	3695,17	3769,19	3843,21
3624,02	3700,15	3770,99	3846,03

SYNTHESE DES SYSTEMES DAD AVEC ESPACEUR

Composé Pht2 :

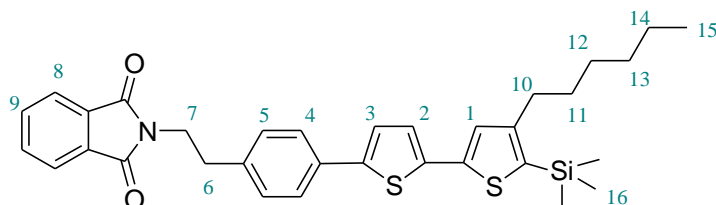


Une solution de phthalimide (4,4 g ; 29,8 mmol), de triphénylphosphine (7,8 g ; 29,8 mmol), et de bromophénéthol (5 g ; 24,8 mmol) dans 60 mL de THF anhydre est dégazée, placée sous atmosphère d'argon, puis refroidit à 0 °C. Après 15 min d'agitation, de l'azodicarboxylate de diisopropyle (6,02 g ; 29,8 mmol) est additionné au milieu réactionnel goutte à goutte (en 20 min). La solution est agitée une heure à 0 °C, puis laissée sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Le THF est évaporé à sec et le brut de réaction est purifié par chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/Ether de pétrole : 2/1) pour donner le composé **Pht2** (7,37 g) sous la forme de fines aiguilles blanches. (**Pf** : 164-166 °C. **Rdt** : 90 %).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,84 (2H, q, J₁ = 3,27 Hz, J₂ = 2,19 Hz, H₅); 7,73 (2H, q, J₁ = 3,27 Hz, J₂ = 2,19 Hz, H₆); 7,41 (2H, d, J = 8,31 Hz, H₁); 7,13 (2H, d, J = 8,31 Hz, H₂), 3,91 (1H, t, J = 7,68 Hz, H₄); 2,96 (1H, t, J = 7,89 Hz, H₃).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 168,08 / 136,92 / 133,97 / 131,97 / 130,56 / 130,56 / 123,27 / 120,55 / 38,88 / 33,94.

Composé Pht2a :



A une solution de **Pht2** (5 g ; 15,15 mmol) dans 120 mL de 1,2-diméthoxyéthane (DME) sont additionnés, dans l'ordre, Pd(PPh₃)₄ (0,87 g ; 0,75 mmol), **T5a** (8,65 g ; 18,18 mmol), NaHCO₃ (3,82 g ; 45,45 mmol) dissout dans 40 mL d'eau. Le milieu réactionnel est dégazé, placé sous atmosphère d'argon puis est agité pendant 4 h à 85 °C à l'abri de la lumière. La solution est ensuite additionnée à 150 mL d'eau distillée et la solution est traitée avec CH₂Cl₂ (3 x 200 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau (3 x 100 mL), séchée sur MgSO₄ puis évaporée à sec. Après chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/Ether de pétrole : 1/1), le composé **Pht2a** (6,89 g) est obtenu sous forme d'un solide jaune. (**Pf** : 130 – 131 °C. **Rdt** : 79%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,85 (2H, q, J₁ = 3,33 Hz, J₂ = 2,21 Hz, H₈); 7,72 (2H, q, J₁ = 3,26 Hz, J₂ = 2,22 Hz, H₉); 7,52 (2H, d, J = 8,32 Hz, H₄); 7,27 (2H, d, J = 8,31 Hz, H₅);

7,18 (1H, d, J = 3,72 Hz, H₂) ; 7,12 (1H, s, H₁) ; 7,11 (1H, d, J = 3,73 Hz, H₃) ; 3,95 (2H, t, J = 7,71 Hz, H₇) ; 3,01 (2H, t, J = 7,88 Hz, H₆) ; 2,63 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₁₀) ; 1,60 (2H, m, H₁₁) ; 1,38 (6H, m, H_{12,13,14}) ; 0,91 (3H, m, H₁₅) ; 0,37 (9H, s, H₁₆).

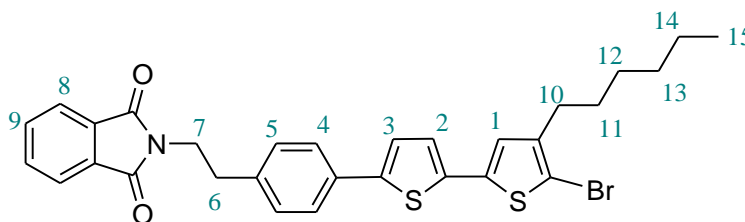
RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 168,11 / 151,32 / 142,77 / 141,09 / 137,55 / 136,75 / 133,92 / 132,69 / 132,54 / 132,12 / 129,57 / 127,06 / 125,69 / 124,34 / 123,53 / 123,27 / 39,46 / 34,77 / 31,78 / 31,69 / 31,55 / 29,48 / 22,69 / 14,23 / 0,96.

Analyse élémentaire : Th. C% 69,31, H% 6,52, N% 2,45

Exp. C% 69,63, H% 6,63, N% 2,30

Maldi-TOF MS : m/z : 571,20 (calculé), 571,19 (obtenu, [M⁺ + H])

Composé Pht2b :



Le composé **Pht2a** (6,0 g ; 10,50 mmol) est solubilisé dans 50 mL d'un mélange CH₃COOH/CHCl₃ (1:1). Du N-bromosuccinimide (NBS) (1,87 g ; 10,50 mmol) est additionné lentement (en plusieurs fractions) à température ambiante. La solution est chauffée à 60°C pendant 2 h, puis la température est ramenée à température ambiante et 50 mL d'eau distillée sont additionnées au milieu réactionnel. La phase organique est extraite avec CH₂Cl₂ (3 x 100 mL), lavée avec une solution KOH 2 M (3 x 100 mL) et puis avec de l'eau (3 x 100 mL). Après séchage sur MgSO₄ et évaporation du solvant sous pression réduite, le composé **Pht2b** (5,46 g) est obtenu sous la forme d'un solide orange (**Pf** : 117 – 118 °C. **Rdt** : 90%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,85 (2H, q, J₁ = 5,49 Hz, J₂ = 2,85 Hz, H₈) ; 7,72 (2H, q, J₁ = 5,48 Hz, J₂ = 2,85 Hz, H₉) ; 7,52 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₄) ; 7,29 (2H, d, J = 8,51 Hz, H₅) ; 7,18 (1H, d, J = 3,72 Hz, H₂) ; 7,17 (1H, d, J = 3,73 Hz, H₃) ; 6,88 (1H, s, H₁) ; 3,95 (2H, t, J = 7,71 Hz, H₇) ; 3,02 (2H, t, J = 7,88 Hz, H₆) ; 2,54 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₁₀) ; 1,60 (2H, m, H₁₁) ; 1,34 (6H, m, H_{12,13,14}) ; 0,90 (3H, m, H₁₅).

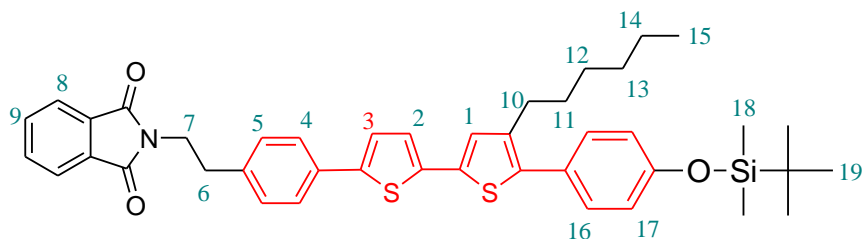
RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 168,43 / 143,08 / 143,15 / 137,76 / 136,88 / 135,68 / 134,09 / 132,11 / 131,92 / 129,33 / 125,89 / 124,45 / 124,40 / 123,60 / 123,44 / 107,57 / 39,12 / 34,41 / 31,79 / 29,81 / 28,93 / 22,69 / 14,14.

Analyse élémentaire : Th. C% 62,28, H% 4,90, N% 2,40

Exp. C% 62,23, H% 5,07, N% 2,28

Maldi-TOF MS : m/z : 577,07 (calculé), 577,06 (obtenu, [M⁺ + H]).

Composé Pht2c :



A une solution de **Pht2b** (5 g ; 8,65 mmol) dans 100 mL de toluène, sont additionnés, dans l'ordre, Pd(PPh₃)₄ (0,50 g ; 0,43 mmol), **EsPhTBS** (3,18 g ; 9,51 mmol), et Na₂CO₃ (2,75 g ; 25,95 mmol) dissous dans 10 mL d'eau. Le milieu réactionnel est dégazé, placé sous argon puis est agité pendant 14 h à 125 °C à l'abri de la lumière. La solution est ensuite versée dans 100 mL d'eau distillée et la solution est extraite avec CH₂Cl₂ (3 x 200 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau (3 x 100 mL), séchée sur MgSO₄ puis évaporée à sec. Après chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/Ether de pétrole : 2/1), on obtient 4,82 g du produit **Pht2c** sous forme d'un solide jaune. (**Pf** : 126 – 129 °C. **Rdt** : 79%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,85 (2H, q, J₁ = 5,49 Hz, J₂ = 2,85 Hz, H₈) ; 7,72 (2H, q, J₁ = 5,48 Hz, J₂ = 2,85 Hz, H₉) ; 7,52 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₄) ; 7,31 (4H, m, H_{5,16}) ; 7,19 (1H, d, J = 3,72 Hz, H₂) ; 7,10 (1H, d, J = 3,73 Hz, H₃) ; 7,05 (1H, s, H₁) ; 6,87 (2H, d, J = 8,55 Hz, H₁₇) ; 3,95 (2H, t, J = 7,71 Hz, H₇) ; 3,02 (2H, t, J = 7,88 Hz, H₆) ; 2,60 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₁₀) ; 1,61 (2H, m, H₁₁) ; 1,33 (6H, m, H_{12,13,14}) ; 1,01 (9H, s, H₁₉) ; 0,87 (3H, m, H₁₅) ; 0,24 (6H, s, H₁₈).

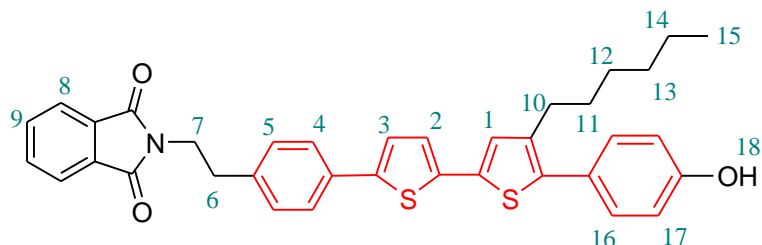
RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 168,13 / 155,27 / 142,44 / 138,99 / 137,36 / 136,89 / 134,63 / 133,90 / 132,63 / 132,09 / 130,32 / 129,39 / 127,36 / 126,01 / 125,68 / 123,98 / 123,53 / 123,24 / 120,07 / 39,07 / 34,25 / 31,59 / 30,82 / 29,12 / 28,74 / 25,67 / 22,56 / 18,21 / 14,03 / 4,37.

Analyse élémentaire : Th. C% 71,40, H% 6,71, N% 1,98

Exp. C% 70,72, H% 6,67, N% 1,75

Maldi-TOF MS : *m/z* : 705,28 (calculé), 705.1 (obtenu, [M⁺ + H]).

Composé Pht2d :



A une solution dans le THF (40 mL) du composé **Pht2c** (4,5 g ; 6,38 mmol) est ajoutée une solution (7 mL ; 7,02 mmol) de fluorure de tétrabutylammonium dans le THF (1M) à température ambiante. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 h. Le THF est évaporé sous

pression réduite et le brut est purifié sur colonne de silice (CH₂Cl₂). Le composé **Pht2d** est obtenu comme un solide jaune (3,47 g). (**Pf** : 162 – 163 °C. **Rdt** : 92%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,85 (2H, q, J₁ = 5,49 Hz, J₂ = 2,85 Hz, H₈) ; 7,72 (2H, q, J₁ = 5,48 Hz, J₂ = 2,85 Hz, H₉) ; 7,52 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₄) ; 7,31 (4H, m, H_{5,16}) ; 7,19 (1H, d, J = 3,72 Hz, H₂) ; 7,10 (1H, d, J = 3,73 Hz, H₃) ; 7,05 (1H, s, H₁) ; 6,87 (2H, d, J = 8,55 Hz, H₁₇) ; 4,84 (1H, s, H₁₈) ; 3,95 (2H, t, J = 7,71 Hz, H₇) ; 3,02 (2H, t, J = 7,88 Hz, H₆) ; 2,60 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₁₀) ; 1,59 (2H, m, H₁₁) ; 1,28 (6H, m, H_{12,13,14}) ; 0,87 (3H, m, H₁₅).

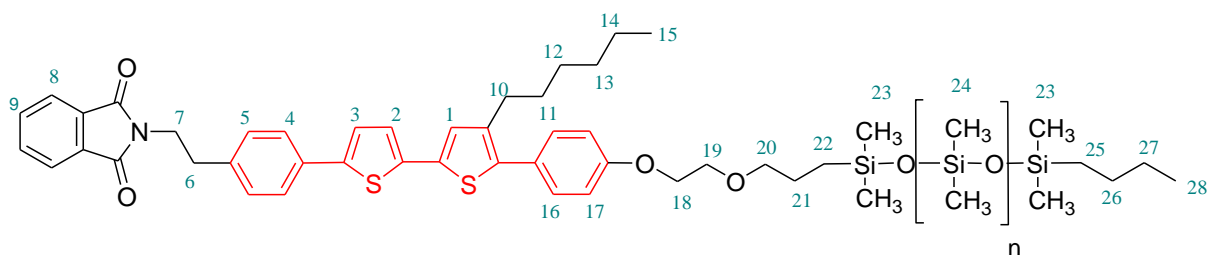
RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 168,26 / 155,21 / 142,44 / 139,03 / 137,32 / 136,83 / 136,69 / 134,68 / 133,97 / 132,62 / 132,03 / 130,61 / 129,40 / 126,92 / 125,96 / 125,67 / 124,02 / 123,56 / 123,29 / 115,47 / 39,12 / 34,25 / 31,60 / 30,83 / 29,14 / 28,74 / 22,57 / 14,04.

Analyse élémentaire : Th. C% 73,00, H% 5,62, N% 2,35

Exp. C% 72,60, H% 5,60, N% 2,13

Maldi-TOF MS : m/z : 591,19 (calculé), 591.18 (obtenu, [M⁺ + H])

Composé Pht2e :



Une solution du composé **Pht2d** (3,1 g ; 5,24 mmol), de chaînes siloxane ω-hydroxylées MCRC-12 (ABCR, 6,81 g ; 6,81 mmol) et de triphénylphosphine (1,78 g ; 6,81 mmol) dans 100 mL de THF anhydre est dégazé puis placé sous atmosphère d'argon. Après 15 min d'agitation, le mélange est refroidi à 5 °C puis de l'azodicarboxylate de diisopropyle DIAD (1,37 g ; 6,81 mmol) est ajouté lentement au milieu réactionnel. Le mélange est alors agité à température ambiante pendant 24 h puis à 50 °C pendant 48 h. Le brut de réaction est dilué dans CH₂Cl₂ (200 mL), lavé avec de l'eau, puis avec une solution HCl 1 N (3 x 100 mL) et à nouveau avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. Une chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/Ether de pétrole : 2 / 1) permet d'isoler le composé **Pht2e** en trois fractions, en fonction de la taille des chaînes siloxane. Chacune des fractions se présente sous la forme d'un solide pâteux de couleur jaune (masse totale : 4,19 g). Par RMN ¹H, le nombre moyen d'unités siloxane (calculé à partir de l'intégration des protons 23 et 24, par rapport aux protons 22 et 25) des trois fractions est : <n> ~ 8, 11 et 16. (**Rdt** : 91%).

RMN ¹H pour le composé avec <n> = 11 : (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,85 (2H, q, J₁ = 5,49 Hz, J₂ = 2,85 Hz, H₈) ; 7,72 (2H, q, J₁ = 5,48 Hz, J₂ = 2,85 Hz, H₉) ; 7,52 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₄) ; 7,36 (2H, d, J = 8,76 Hz, H₁₆) ; 7,27 (2H, d, J = 8,53 Hz, H₅) ; 7,19 (1H, d, J = 3,72 Hz, H₂) ; 7,10 (1H, d, J = 3,73 Hz, H₃) ; 7,05 (1H, s, H₁) ; 6,97 (2H, d, J = 8,55 Hz, H₁₇) ; 4,16 (2H, t, J = 4,59 Hz, H₁₈) ; 3,95 (2H, t, J = 7,65 Hz, H₇) ; 3,82 (2H, t, J = 5,25 Hz, H₁₉) ; 3,52

(2H, t, J = 7,23 Hz, H₂₀) ; 3,02 (2H, t, J = 8,10 Hz, H₆) ; 2,60 (2H, t, J = 7,68 Hz, H₁₀) ; 1,63 (4H, m, H_{11,21}) ; 1,33 (10H, m, H_{12,13,14,26,27}) ; 0,88 (6H, m, H_{15,28}) ; 0,55 (4H, m, H_{22,25}) ; 0,06 (80H, m, H_{23,24}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 168,14 / 158,41 / 142,44 / 139,02 / 137,35 / 136,87 / 134,66 / 133,90 / 132,63 / 132,08 / 130,33 / 129,39 / 126,92 / 125,98 / 125,68 / 123,98 / 123,53 / 123,24 / 120,07 / 114,70 / 74,39 / 69,09 / 67,54 / 39,07 / 34,25 / 31,59 / 30,83 / 29,14 / 28,74 / 26,31 / 25,66 / 25,43 / 23,41 / 22,56 / 21,75 / 17,93 / 14,12 / 14,02 / 13,75 / 1,13 / 1,02.

Analyse élémentaire : Pour <n> = 8 Th. C% 53,49, H% 7,67, N% 0,96, Si% 19,24
Exp. C% 53,61, H% 7,78, N% 1,12, Si% 18,65

Pour <n> = 11 Th. C% 50,70, H% 7,73, N% 0,83, Si% 21,71
Exp. C% 50,02, H% 7,88, N% 1,00, Si% 21,76

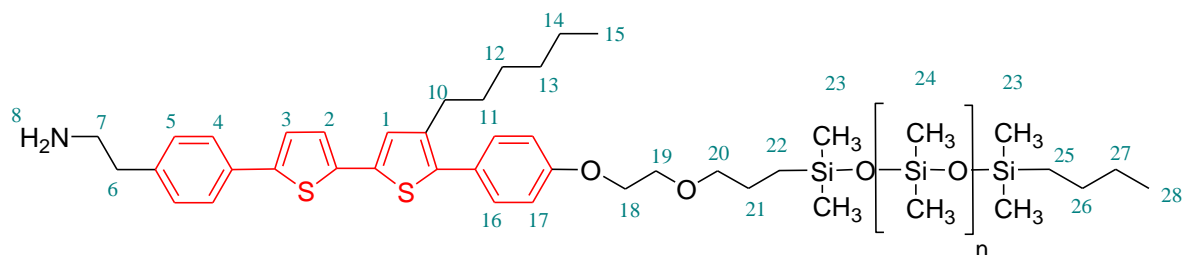
Pour <n> = 16 Th. C% 47,39, H% 7,81, N% 0,68, Si% 24,63
Exp. C% 46,90, H% 7,94, N% 0,80, Si% 25,33

Maldi-TOF MS :

<n>	m/z calculé [M]	Principaux m/z obtenus pour Pht2dSi₈	Principaux m/z obtenus pour Pht2dSi₁₁	Principaux m/z obtenus pour Pht2dSi₁₆
2	1013,39	1013,37	---	---
3	1087,41	1087,39	---	---
4	1161,43	1161,42	---	---
5	1235,45	1235,43	---	---
6	1309,47	1309,44	1309,50	---
7	1383,49	1383,47	1383,52	---
8	1457,51	1457,48	1457,44	---
9	1531,53	1531,49	1531,55	---
10	1605,55	1605,51	1605,57	---
11	1679,57	1679,52	1679,59	1680,45
12	1753,59	1753,53	1753,61	1753,48
13	1827,61	1828,56	1829,63	1828,47
14	1901,63	1902,55	1903,64	1902,45
15	1975,65	1976,57	1977,66	1975,44
16	2049,67	---	2051,68	2049,42
17	2123,69	---	2124,64	2123,39
18	2197,71	---	2199,71	2198,39
19	2271,73	---	---	2272,36

20	2345,75	---	---	2347,33
21	2419,77	---	---	2420,32
22	2493,80	---	---	2495,27

Composé Am2 :

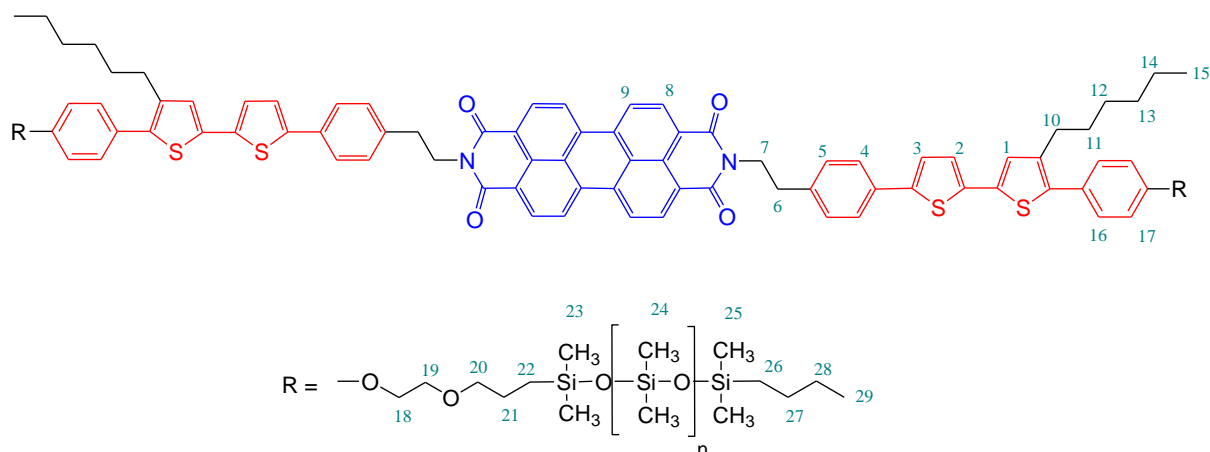


Les amines **Am2** (<n> ~ 8, 11, 16) ont été préparés à partir des phthalimides **Pht2e** correspondants en utilisant le même mode opératoire. Le mode opératoire pour la préparation du composé avec <n>~11 est donné ici en exemple. Le composé **Pht2e**₁₁ (4,03g ; 2,53 mmol) est solubilisé dans 120 mL d'EtOH et chauffé à 75 °C. Après 15 mn d'agitation, de l'hydrazine monohydrate (0,63 g ; 12,65 mmol) est additionné au milieu réactionnel. Après 3 h d'agitation à 75 °C le mélange est ramené à température ambiante et ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut est repris dans CH₂Cl₂ (70 mL), lavé avec une solution NaOH 2% (3 x 50 mL) et ensuite avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. L'amine **Am2**₁₁ est obtenue sous forme d'un solide pâteux de couleur jaune (3,07 g) qui est utilisée sans purification particulière pour la réaction d'imidation suivante. (**Rdt** : 87-91%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,52 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₄) ; 7,36 (2H, d, J = 8,76 Hz, H₁₆) ; 7,23 (4H, m, H_{2,5}) ; 7,11 (1H, d, J = 3,73 Hz, H₃) ; 7,06 (1H, s, H₁) ; 6,97 (2H, d, J = 8,55 Hz, H₁₇) ; 4,16 (2H, t, J = 4,59 Hz, H₁₈) ; 3,82 (2H, t, J = 5,25 Hz, H₁₉) ; 3,52 (2H, t, J = 7,23 Hz, H₂₀) ; 2,99 (2H, t, J = 8,10 Hz, H₆) ; 2,77 (2H, t, J = 7,65 Hz, H₇) ; 2,60 (2H, t, J = 7,68 Hz, H₁₀) ; 1,63 (4H, m, H_{11,21}) ; 1,33 (10H, m, H_{12,13,14,26,27}) ; 0,88 (6H, m, H_{15,28}) ; 0,55 (4H, m, H_{22,25}) ; 0,06 (80H, m, H_{23,24}).

RMN ¹³C, DEPT, (CDCl₃-75 MHz) : δ = 157,43 / 130,3 / 129,4 / 125,9 / 125,7 / 124,1 / 123,4 / 114,7 / 77,2 / 74,4 / 69,1 / 67,5 / 43,2 / 31,6 / 30,8 / 29,1 / 28,7 / 26,3 / 25,4 / 23,4 / 22,5 / 17,9 / 14,1 / 13,9 / 1,1 / 0,87.

Composés DAD2 Si₈, DAD2 Si₁₁ et DAD2 Si₁₆ :



Les trois composés de la série **DAD1 Si_n** (avec $\langle n \rangle \sim 8, 11$ et 16) ont été préparés à partir de l'amine correspondante **Am2** ($\langle n \rangle \sim 8, 11$ et 16) en utilisant le même mode opératoire suivant. Un mélange du composé **Am2** (1,82 mmol), du dianhydride d'acide perylène 3,4,9,10-tétracarboxylique (295 mg ; 0,75 mmol), d'acétate de zinc monohydrate (145 mg ; 0,66 mmol) et de quinoline (20 mL) est chauffé progressivement à 200 °C. Après 14 h d'agitation le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et 15 mL d'eau sont additionnés. Le mélange est agité pendant 20 min, puis 150 mL d'EtOH sont ajoutés et la solution est agitée pendant 30 min. Le précipité formé est filtré puis lavé avec 200 mL d'EtOH. Le solide est placé dans un système d'extraction solide/liquide en présence de CHCl₃ bouillant pendant 24 h. Le solvant CHCl₃ est ensuite évaporé à pression réduite. Le brut est ensuite purifié par chromatographie sur silice (CHCl₃) suivi d'une recristallisation dans un mélange toluène/EtOH (1 : 1). Les composés **DAD1 Si_n** se présentent tous sous forme de solide pâteux de couleur rouge sombre. Par RMN ¹H, le nombre moyen d'unités siloxane (calculé à partir de l'intégration des protons 23-25, par rapport aux protons 22 et 26) des trois fractions est : $\langle n \rangle \sim 8, 11$ et 16 . (**Pf** : > 300°C. **Rdt** : 65-73 %).

RMN ¹H pour le composé DAD1 Si₁₆ (CDCl₃-300 MHz) : $\delta = 8,73$ (8H, q, J₁ = 7,89, J₂ = 9,63 Hz, H_{8,9}) ; 7,57 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₄) ; 7,38 (8H, d, J = 7,89 Hz, H_{5,16}) ; 7,21 (2H, d, J = 3,75, Hz, H₃) ; 7,11 (2H, d, J = 3,72 Hz₂) ; 7,06 (1H, s, H₁) ; 6,97 (2H, d, J = 8,55 Hz, H₁₇) ; 4,47 (4H, m, H₁₈) ; 4,17 (4H, m, H₇) ; 3,82 (4H, m, H₁₉) ; 3,52 (4H, m, H₂₀) ; 3,09 (4H, m, H₆) ; 2,59 (4H, m, H₁₀) ; 1,64 (8H, m, H_{11,21}) ; 1,28 (20H, m, H_{12,13,14,26,27}) ; 0,88 (12H, m, H_{15,28}) ; 0,56 (8H, m, H_{22,25}) ; 0,07 (227H, m, H_{23,24}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : $\delta = 131,52 / 130,32 / 129,58 / 129,47 / 125,68 / 123,61 / 123,34 / 114,69 / 31,59 / 30,84 / 29,14 / 28,75 / 26,32 / 25,42 / 22,57 / 17,93 / 14,12 / 14,04 / 13,76 / 1,15 / 1,02 / 0,15 / 0,09$.

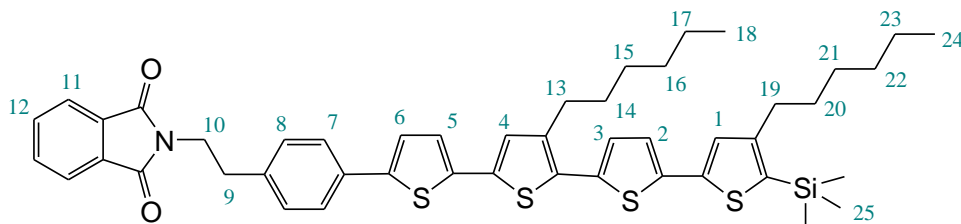
Analyse élémentaire : Dosage Si.

Pour n = 8 :	Th. Si%	18,65	Exp. Si%	17,51
Pour n = 11 :	Th. Si%	21,00	Exp. Si%	18,40
Pour n = 16 :	Th Si%	24,05	Exp Si%	22,34

Maldi-TOF MS :

<n> total	m/z calculé [M]	m/z obtenus pour le DAD1 Si ₁₀ (non fractionné)	m/z obtenus pour le DAD1 Si ₈	m/z obtenus pour le DAD1 Si ₁₁	m/z obtenus pour le DAD1 Si ₁₆
10	2566,92	---	2568,97	2568,111	---
11	2640,94	---	2641,99	2641,192	---
12	2714,96	---	2716,011	2716,159	---
13	2788,98	---	2790,034	2790,183	---
14	2863,00	2863,56	2865,052	2865,193	---
15	2937,02	2937,73	2939,09	2939,220	---
16	3011,04	3011,74	3013,109	3013,227	---
17	3085,06	3085,75	3087,122	3088,242	---
18	3159,08	3160,68	3160,153	3160,234	---
19	3233,10	3235,81	---	3234,243	---
20	3307,12	3307,82	---	3309,271	---
21	3381,14	3384,85	---	3382,250	---
22	3455,16	3458,87	---	3457,239	---
23	3529,18	3532,89	---	3533,300	---
24	3603,20	3606,93	---	3605,307	3605,9
25	3677,22	3678,96	---	3680,332	3679,9
26	3751,24	3752,97	---	3754,393	3753,9
27	3825,26	3830,00	---	3828,369	3826,9
28	3899,28	3901,04	---	---	3902,9
29	3973,30	3979,04	---	---	3975,9
30	4047,32	4051,06	---	---	4049,9
31	4121,34	4123,75	---	---	4124,0
32	4195,36	---	---	---	4198,0
33	4269,38	---	---	---	4276,0
34	4343,40	---	---	---	4348,1
35	4417,42	---	---	---	4423,0

Composé Pht3a :



A une solution de **Pht2b** (2,1 g ; 1,73 mmol) dans 40 mL de toluène, sont additionnés dans l'ordre, Pd(PPh₃)₄ (0,10 g ; 0,087 mmol), **T5a** (0,99 g ; 2,07 mmol) et NaHCO₃ (0,46 g ; 5,19 mmol) dissout dans 9 mL d'eau. Le milieu réactionnel est dégazé, placé sous argon, puis est agité pendant 4 h à 85 °C à l'abri de la lumière. La solution est ensuite versée dans 50 mL d'eau distillée et les composés organiques sont extraits avec CH₂Cl₂ (3 x 70 mL). La phase organique est lavée avec de l'eau (3 x 50 mL), séchée sur MgSO₄ puis évaporée à sec. Après chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/Ether de pétrole : 2/1) on obtient le produit **Pht3a** sous la forme d'un solide jaune (1,16 g). (**Pf** : 132 – 134 °C. **Rdt** : 79%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,86 (2H, q, J₁ = 5,49 Hz, J₂ = 2,85 Hz, H₁₁) ; 7,74 (2H, q, J₁ = 5,48 Hz, J₂ = 2,85 Hz, H₁₂) ; 7,51 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₇) ; 7,29 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₈) ; 7,20 (1H, d, J = 3,75 Hz, H₅) ; 7,12 (3H, m, H_{2,4,6}) ; 7,02 (2H, m, H_{1,3}) ; 3,95 (2H, t, J = 7,47 Hz, H₁₀) ; 3,02 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₉) ; 2,77 (2H, t, J = 7,68 Hz, H₁₃) ; 2,63 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₁₉) ; 1,66 (4H, m, H_{14,20}) ; 1,40 (12H, m, H_{15,16,17,21,22,23}) ; 0,91 (6H, m, H_{18,24}) ; 0,37 (9H, s, H₂₅).

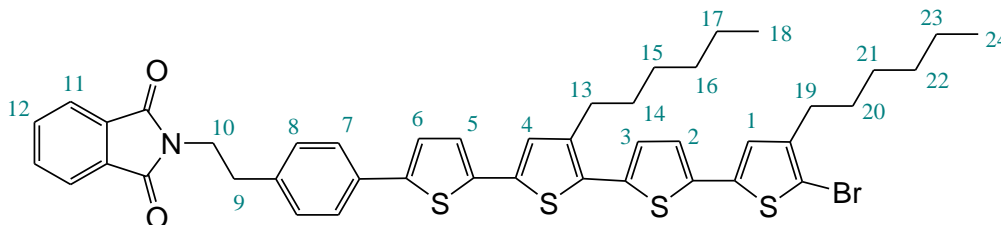
RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 168,14 / 151,33 / 142,95 / 140,58 / 140,38 / 137,51 / 137,37 / 136,27 / 135,05 / 134,67 / 133,91 / 132,71 / 132,50 / 132,08 / 129,59 / 129,43 / 127,10 / 126,50 / 126,32 / 125,73 / 124,42 / 123,79 / 123,62 / 123,25 / 39,06 / 34,26 / 31,73 / 31,69 / 31,64 / 31,49 / 30,41 / 29,49 / 29,39 / 29,20 / 22,60 / 14,07 / 14,04 / 0,36.

Analyse élémentaire : Th. C% 68,82, H% 6,51, N% 1,71

Exp. C% 68,76, H% 6,64, N% 1,75

Maldi-TOF MS : m/z : 819,27 (calculé), 819,20 (obtenu pour M⁺ + H)

Composé Pht3b :



Le composé **Pht3a** (1,06 g ; 1,25 mmol) est solubilisé dans 10 mL d'un mélange CH₃COOH/CHCl₃ (1:1) puis N-bromosuccinimide (NBS) (0,22 g ; 1,25 mmol) est additionné lentement (en plusieurs fractions) à température ambiante. La solution est chauffée à 60 °C pendant 2 h et puis la température est ramenée à température ambiante. 25 mL d'eau distillée

sont additionnés au milieu réactionnel. La phase organique est extraite avec CH₂Cl₂ (3 x 50 mL), lavée avec une solution KOH 2M (3 x 50 mL) et puis avec de l'eau (3 x 70 mL). Après séchage sur MgSO₄ et évaporation sous pression réduite, le composé **Pht3b** est obtenu sous forme d'un solide orange (0,97 g). (**Pf** : 71 - 75 °C **Rdt** : 90%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,85 (2H, q, J₁ = 5,47 Hz, J₂ = 2,84 Hz, H₁₁) ; 7,66 (2H, q, J₁ = 5,45 Hz, J₂ = 2,82 Hz, H₁₂) ; 7,47 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₇) ; 7,26 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₈) ; 7,20 (1H, d, J = 3,75 Hz, H₅) ; 7,12 (2H, d, J = 3,75 Hz, H_{2,4,6}) ; 7,02 (2H, m, H_{1,3}) ; 3,95 (2H, t, J = 7,47 Hz, H₁₀) ; 3,02 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₉) ; 2,77 (2H, t, J = 7,68, Hz, H₁₃) ; 2,63 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₁) ; 1,66 (4H, m, H_{14,20}) ; 1,40 (12H, m, H_{15,16,17,21,22,23}) ; 0,91 (6H, m, H_{18,24}) ; 0,37 (9H, s, H₂₅).

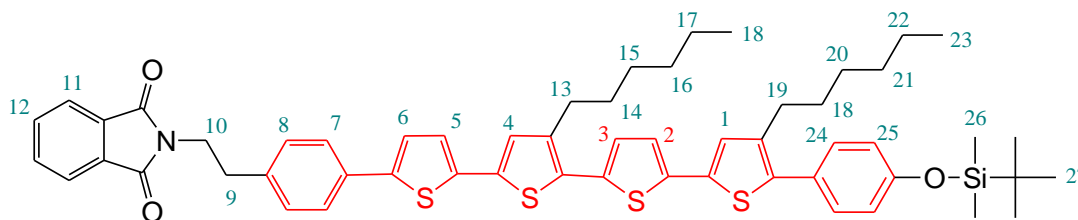
RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 168,12 / 143,03 / 140,61 / 137,55 / 136,51 / 136,37 / 136,13 / 135,33 / 135,12 / 133,91 / 132,45 / 132,07 / 129,43 / 129,20 / 126,47 / 126,27 / 125,71 / 124,51 / 124,51 / 124,38 / 123,96 / 123,63 / 123,24 / 39,05 / 34,26 / 31,66 / 31,61 / 30,41 / 29,62 / 29,51 / 29,23 / 28,90 / 22,61 / 22,59 / 14,09.

Analyse élémentaire : Th. C% ,63,90, H% 5,36, N% 1,69

Exp. C% 51,05, H% 4,25, N% 1,48

Maldi-TOF MS : m/z : 901,18 (calculé), 903,08 (obtenu pour M + H]

Composé Pht3c :

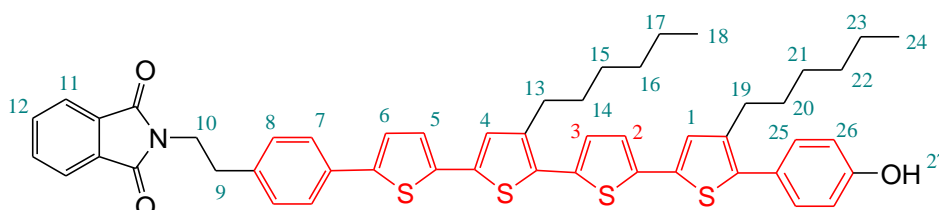


A une solution de **Pht3b** (2,45 g ; 2,84 mmol) dans 60 mL de toluène et 22 mL de THF, sont additionnés dans l'ordre, Pd(PPh₃)₄, (0,20 g ; 0,17 mmol), **A6** (1,14 g ; 3,41 mmol), K₂CO₃ (1,17 g ; 8,52 mmol) dissout dans 20 mL d'eau. Le milieu réactionnel est dégazé, placé sous argon, puis est agité pendant 14 h à 125 °C à l'abri de la lumière. La solution est ensuite versée dans 50 mL d'eau distillée et la solution est extraite avec CH₂Cl₂. La phase organique est lavée avec de l'eau (3 x 50 mL) séchée sur MgSO₄ puis évaporée à sec. Après chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/Ether de pétrole : 1/1) on obtient le produit **Pht3c** sous la forme d'un solide jaune (1,85 g). (**Pf** : 119 - 120 °C **Rdt** : 75%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,85 (2H, q, J₁ = 5,47 Hz, J₂ = 2,84 Hz, H₁₁) ; 7,66 (2H, q, J₁ = 5,45 Hz, J₂ = 2,82 Hz, H₁₂) ; 7,47 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₇) ; 7,26 (2H, d, J = 8,52 Hz, H₂₄) ; 7,20 (1H, d, J = 3,75 Hz, H₅) ; 7,10 (3H, m, H_{2,4,6}) ; 7,03 (3H, m, H_{1,8}) ; 6,88 (2H, d, J = 8,34 Hz, H₂₅) ; 3,96 (2H, t, J = 7,47 Hz, H₁₀) ; 3,02 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₉) ; 2,78 (2H, t, J = 7,68, Hz, H₁₃) ; 2,61 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₁₉) ; 1,65 (4H, m, H_{14,20}) ; 1,35 (12H, m, H_{15,16,17,21,22,23}) ; 1,05 (9H, s, H₂₇) ; 0,90 (6H, m, H_{18,23}) ; 0,24 (6H, s, H₂₆).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 168,13 / 155,29 / 142,94 / 140,38 / 139,05 / 137,51 / 136,42 / 136,26 / 135,06 / 133,91 / 132,49 / 130,32 / 129,42 / 126,49 / 126,32 / 126,11 / 125,71 / 124,42 / 123,62 / 123,44 / 123,24 / 120,09 / 67,95 / 39,06 / 34,26 / 31,66 / 31,59 / 30,83 / 30,51 / 30,43 / 29,51 / 29,22 / 29,13 / 28,75 / 25,67 / 25,60 / 24,86 / 22,60 / 22,57 / 22,31 / 18,21 / 14,07 / 0,09.

Composé Pht3d :



A une solution dans le THF (25 mL) du composé **Pth3c** (1,8 g ; 2,08 mmol) est ajoutée à température ambiante une solution (2,5 mL ; 2,29 mmol) de fluorure de tétrabutylammonium dans le THF (1M). Le mélange réactionnel est agité pendant 3 h. Le THF est évaporé sous pression réduite et le brut est purifié sur colonne de silice (CH₂Cl₂). Le composé **Pht3d** est obtenu sous forme d'un solide orange (1,47 g). (**Pf** : 149 – 150 °C **Rdt** : 92%).

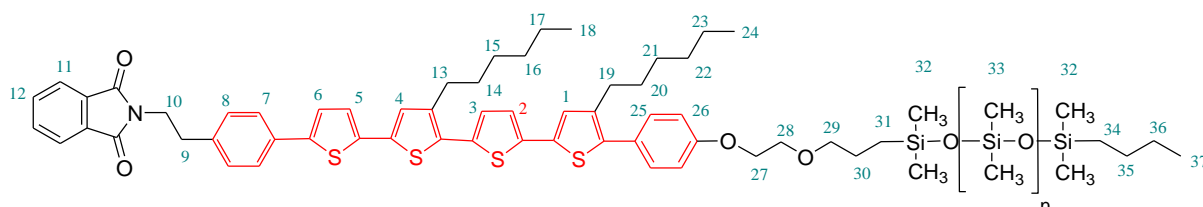
RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,85 (2H, q, J₁ = 5,47 Hz, J₂ = 2,84 Hz, H₁₁) ; 7,66 (2H, q, J₁ = 5,45 Hz, J₂ = 2,82 Hz, H₁₂) ; 7,47 (5H, m, H_{1,8,25}) ; 7,29 (1H, d, J = 3,75, H₅) ; 7,09 (4H, m, H_{2,3,4,6}) ; 6,88 (2H, d, J = 8,10 Hz, H₂₆) ; 4,92 (1H, s, H₂₇) ; 3,95 (2H, t, J = 7,47 Hz, H₁₀) ; 3,02 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₉) ; 2,77 (2H, t, J = 7,68, Hz, H₁₃) ; 2,60 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₁₉) ; 1,67 (4H, m, H_{14,20}) ; 1,40 (12H, m, H_{15,16,17,21,22,23}) ; 0,91 (6H, m, H_{18,24}).

Analyse élémentaire : Th. C% ,71,48, H% 5,88, N% 1,67

Exp. C% 70,96, H% 6,13, N% 1,67

Maldi-TOF MS : m/z : 839,26, (calculé), 839,28, (obtenu pour M⁺ + H]

Composé Pht3e :



Une solution du composé **Pht3d** (3,1 g ; 5,24 mmol), de chaînes siloxane ω -hydroxylées MCR-12 (ABCR ; 6,81 g ; 6,81 mmol) et de triphénylphosphine (1,78 g ; 6,81 mmol) dans 100 mL de THF anhydre est dégazé puis placé sous argon. Après 15 min d'agitation, le mélange est refroidi à 5 °C puis de l'azodicarboxylate de diisopropyle DIAD (1,37 g ; 6,81 mmol) est ajouté lentement au milieu réactionnel. Le mélange est alors agité à température

ambiante pendant 24 h, puis à 50 °C pendant 48 h. Le brut de réaction est dilué dans CH₂Cl₂ (200 mL), lavé avec de l'eau, puis avec une solution HCl 1N (3 x 100 mL) et à nouveau avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec. Une chromatographie sur silice (CH₂Cl₂/Ether de pétrole : 2 /1) permet d'isoler le composé **Pht3e** en une seule fraction qui se présente sous la forme d'un solide pâteux de couleur jaune (4,19 g). Par RMN ¹H, le nombre moyen d'unités siloxane (calculé à partir de l'intégration des protons 32 et 33, par rapport aux protons 31 et 34) est <n> ~ 10.

Rdt : 91%.

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,85 (2H, q, J₁ = 5,47 Hz, J₂ = 2,84 Hz, H₁₁) ; 7,66 (2H, q, J₁ = 5,45 Hz, J₂ = 2,82 Hz, H₁₂) ; 7,53 (2H, d, J = 8,1 Hz, H₇) ; 7,36 (2H, d, J = 8,55 Hz, H₂₅) ; 7,28 (2H, m, H₈) ; 7,20 (1H, d, J = 3,96 Hz, H₅) ; 7,12 (2H, m, H_{3,4}) ; 7,04 (3H, m, H_{1,2,6}) ; 6,98 (2H, d, J = 8,76 Hz, H₂₆) ; 4,17 (2H, t, J = 4,83 Hz, H₂₇) ; 3,96 (2H, t, J = 7,68 Hz, H₁₀) ; 3,82 (2H, t, J = 5,04 Hz, H₂₈) ; 3,52 (2H, t, J = 7,02 Hz, H₂₉) ; 3,02 (2H, t, J = 7,89 Hz, H₉) ; 2,78 (2H, t, J = 7,65 Hz, H₁₃) ; 2,61 (2H, t, J = 7,68 Hz, H₁₉) ; 1,70 (6H, m, H_{14,20,30}) ; 1,31 (14H, m, H_{15,16,17,21,22,23,35,36}) ; 0,89 (9H, m, H_{18,24,37}) ; 0,57 (4H, m, H_{31,34}) ; 0,10 (70H, m, H_{32,33}).

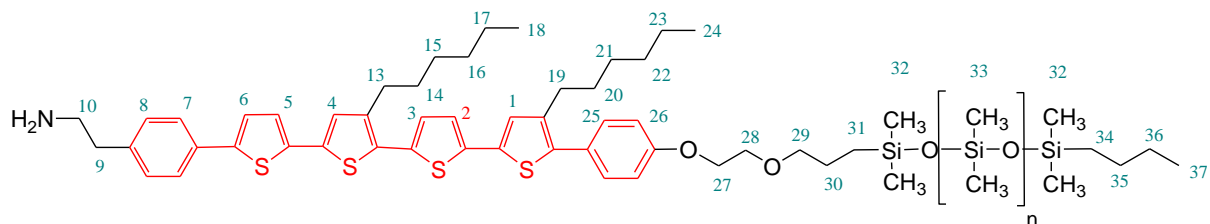
RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 168,14 / 158,43 / 142,95 / 140,39 / 139,07 / 137,51 / 137,03 / 136,27 / 135,07 / 134,42 / 134,30 / 133,91 / 132,50 / 132,08 / 130,33 / 129,43 / 126,87 / 126,49 / 126,34 / 126,08 / 125,73 / 124,43 / 123,62 / 123,45 / 123,25 / 74,39 / 69,08 / 67,55 / 39,06 / 34,26 / 31,65 / 31,59 / 30,87 / 30,84 / 30,43 / 29,49 / 29,22 / 29,14 / 28,75 / 26,31 / 25,43 / 23,41 / 22,59 / 22,57 / 17,93 / 14,12 / 14,07 / 14,02 / 13,75 / 1,14 / 0,54 / 0,15 / 0,09.

Maldi-TOF MS :

n	3	4	5	6	7	8
m/z calculés [M]	1335,49	1409,51	1483,53	1557,57	1631,57	1705,59
m/z obtenus	1335,59	1409,56	1483,57	1557,56	1631,58	1705,58

9	10	11	12	13	14	15
1779,61	1853,63	1927,65	2001,67	2075,67	2149,71	2223,73
1779,50	1853,56	1927,56	2001,54	2076,53	2151,51	2225,49

Composé Am3 :

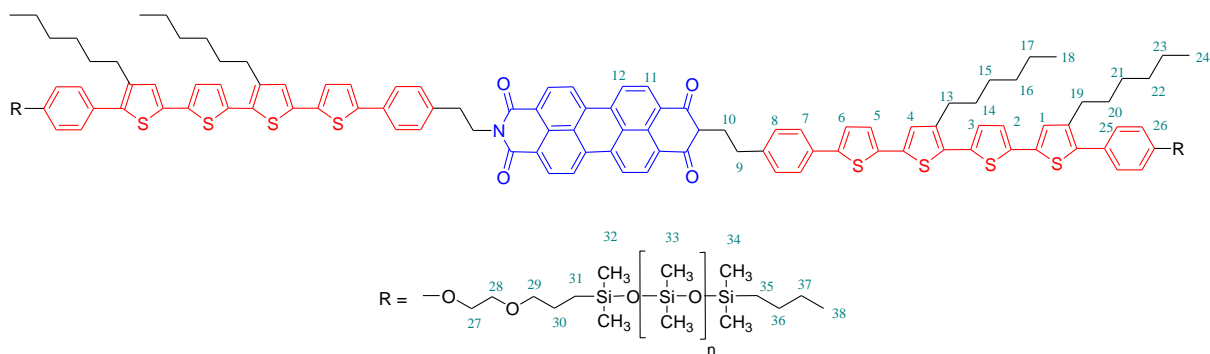


Le composé **Pht3e** (4,03g ; 2,53 mmol) est solubilisé dans 120 mL d'EtOH et chauffé à 75 °C. Après 15 mn d'agitation, de l'hydrazine monohydrate (0,63 g ; 12,65 mmol) est additionné au milieu réactionnel. Après 3 h d'agitation à 75 °C le mélange est ramené à température ambiante et ensuite évaporé sous pression réduite. Le brut est repris dans CH₂Cl₂ (70 mL), lavé avec une solution NaOH 2% (3 x 50 mL) et ensuite avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporé à sec. L'amine **Am3** est obtenue sous la forme d'un solide pâteux de couleur jaune (3,07 g), qui est utilisé sans purification particulière pour l'étape suivante d'imidation. (**Rdt** : 87%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,53 (2H, d, J = 8,1 Hz, H₇) ; 7,34 (2H, d, J = 8,55 Hz, H₂₅) ; 7,27 (2H, m, H₈) ; 7,18 (1H, d, J = 3,96 Hz, H₅) ; 7,10 (2H, m, H_{3,4}) ; 7,03 (3H, m, H_{1,2,6}) ; 6,97 (2H, d, J = 8,76 Hz, H₂₆) ; 4,16 (2H, t, J = 4,62 Hz, H₂₇) ; 3,74 (2H, t, J = 5,04 Hz, H₂₈) ; 3,52 (2H, t, J = 7,02 Hz, H₂₉) ; 3,06, (2H, t, J = 7,67 Hz, H₁₀) ; 2,85, (2H, t, J = 7,89 Hz, H₁₀) ; 2,77 (2H, t, J = 7,65 Hz, H₁₃) ; 2,60 (2H, t, J = 7,68 Hz, H₁₉) ; 2,27 (2H, s, NH₂) ; 1,69 (6H, m, H_{14,20,30}) ; 1,31 (16H, m, H_{15,16,17,21,22,23,35,36}) ; 0,89 (9H, m, H_{18,24,37}) ; 0,57 (4H, m, H_{30,34}) ; 0,10 (70H, m, H_{32,33}).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 157,53 / 140,15 / 139,78 / 139,07 / 137,88 / 137,26 / 136,65 / 135,47 / 134,57 / 130,33 / 129,43 / 126,87 / 126,45 / 126,76 / 126,84 / 125,90 / 124,59 / 123,21 / 122,97 / 122,45 / 74,34 / 69,32 / 67,79 / 39,34 / 34,62 / 31,37 / 31,78 / 31,09 / 30,56 / 30,13 / 29,52 / 29,21 / 28,88 / 28,15 / 26,23 / 25,12 / 23,55 / 22,59 / 22,18 / 17,24 / 14,81 / 14,11 / 14,04 / 13,65 / 1,12 / 0,53 / 0,14 / 0,09.

Composé DAD3 Si₁₆ :



Un mélange de l'amine **Am3** (2,9 g ; 1,82 mmol), du dianhydride d'acide perylène 3,4,9,10-tétracarboxylique (295 mg ; 0,75 mmol), d'acétate de zinc monohydrate (145 mg ; 0,66 mmol) et de quinoline (20 mL) est chauffé progressivement à 200 °C. Après 14 h d'agitation

le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et 15 mL d'eau sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 20 mn, puis EtOH (150 mL) est ajouté et la solution est agitée 30 min. Le précipité formé est filtré puis lavé avec 200 mL d'EtOH. Le solide est placé dans un système d'extraction solide/liquide en présence de CHCl₃ bouillant pendant 24 h Le solvant CHCl₃ est ensuite évaporé à pression réduite. Le brut est ensuite purifié par chromatographie sur silice (CHCl₃), puis recristallisé dans un mélange toluène/EtOH (1 : 1) pour donner un solide pâteux de couleur rouge-noir. Les étapes de la purification ont conduit à une élimination des fractions à courtes chaînes siloxane, comme en témoigne la valeur du nombre moyen des unités siloxane (déterminé par RMN ¹H, à partir de l'intégration des protons 32, 33 et 31, 34) : <n> ~ 16. (**Rdt** : 69 %).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 8,73 (8H, q, J1 = 7,89, J2 = 9,66 Hz, H_{11,12}) ; 7,61 (4H, m, H₇) ; 7,36 (8H, m, H_{8,25}) ; 7,05 (6H, m, H_{3,4,5}) ; 6,98 (10H, m, H_{1,2,6,26}) ; 4,44 (4H, m, H₂₇) ; 4,16 (4H, m, H₂₈) ; 3,82 (4H, m, H₂₉) ; 3,52, (4H, m, H₁₀) ; 3,08, (4H, m, H₉) ; 2,77 (4H, m, H₁₃) ; 2,60 (4H, m, H₁₉) ; 1,69 (8H, m, H_{14,20}) ; 1,31 (32H, m, H_{15-17,21-23,36,37}) ; 0,89 (18H, m, H_{18,24,38}) ; 0,57 (8H, m, H_{31,35}) ; 0,10 (230H, m, H₃₂₋₃₄).

RMN ¹³C : Solubilité insuffisante pour effectuer l'analyse.

Analyse élémentaire : Th. C% 57,84, H% 7,25, N% 0,95, Si% 15,03 (Pour « n » total = 14)

Exp. C% 57,88, H% 7,40, N% 0,83, Si% 14,00

Maldi-TOF MS :

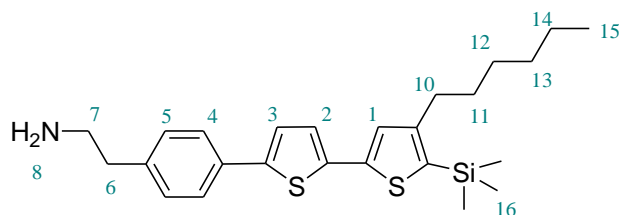
<n> total	8	9	10	11	12	13	14
m/z calculés [M]	2915,01	2989,03	3063,05	3137,07	3211,09	3285,11	3359,13
m/z obtenus	2918,10	2990,01	3066,00	3139,10	3214,11	3287,12	3361,11

15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
3433,15	3507,17	3581,19	3655,21	3729,23	3803,25	3877,27	3951,29	4025,31	4099,33
3434,09	3510,12	3583,12	3656,11	3733,14	3808,16	3882,18	3955,18	4027,24	4101,24

25	26	27	28	29	30	31	32	33
4173,35	4247,37	4321,39	4395,41	4469,43	4543,45	4617,47	4691,49	4765,51
4175,25	4249,26	4323,28	4397,29	4471,32	4545,31	4619,38	4693,45	4768,40

SYNTHESE DU SYSTEME DAD SANS CHAINES SILOXANES

Composé Am4 :

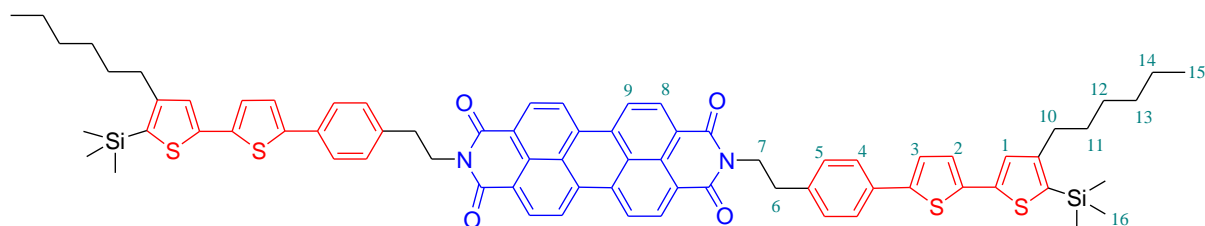


Le composé **Pht3a** (1,03 g ; 1,8 mmol) est solubilisé dans 30 mL d'un mélange EtOH/THF (5 : 1) et chauffé à 75 °C. Après 15 min d'agitation, de l'hydrazine monohydrate (0,45 g ; 9,0 mmol) est additionné au milieu réactionnel. Après une heure d'agitation à 75 °C le mélange est ramené à température ambiante et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est solubilisé dans Et₂O, lavé avec une solution NaOH 2% (3 x 50 mL) puis avec de l'eau. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄ et évaporée à sec pour obtenir 850 mg du composé **Am3** sous la forme d'un solide pâteux de couleur jaune. Ce composé est utilisé sans purification particulière pour la réaction suivante d'imidation. (**Rdt** : 71%).

RMN ¹H (CDCl₃-300 MHz) : δ = 7,54 (2H, d, J = 8,10 Hz, H₄) ; 7,23 (3H, m, H_{5,2}) ; 7,13 (1H, s, H₁) ; 7,12 (2H, d, J = 3,72 Hz, H₃) ; 2,99 (2H, t, J = 6,81 Hz, H₇) ; 2,77 (2H, t J = 6,81 Hz, H₆) ; 2,63 (2H, t, J = 7,68 Hz, H₁₀) ; 1,63 (2H, m, H₁₁) ; 1,38 (6H, m, H_{12,13,14}) ; 0,91 (3H, m, H₁₅) ; 0,40 (9H, s, H₁₆).

RMN ¹³C (CDCl₃-75 MHz) : δ = 150,67 / 142,13 / 141,05 / 137,33 / 136,23 / 134,34 / 128,45 / 126,56 / 125,21 / 124,34 / 123,23 / 123,06 / 37,41 / 34,29 / 31,42 / 31,37 / 31,12 / 29,11 / 22,37 / 14,27 / 0,94.

Composé DAD4 :



Un mélange du composé **Am4** (810 mg ; 0,183 mmol), du dianhydride d'acide perylène 3,4,9,10-tétracarboxylique (240 mg ; 0,61 mmol), d'acétate de zinc monohydrate (120 mg ; 0,54 mmol) et de quinoline (3 mL) est chauffé progressivement à 200 °C. Après 14 h d'agitation le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et ensuite 2 mL d'eau sont additionnés. Le mélange est agité pendant 20 min, puis 20 mL d'EtOH sont ajoutés et la solution est agitée à nouveau 30 min. Le précipité formé est filtré puis lavé avec EtOH (50 mL). Le solide est placé dans un système d'extraction solide/liquide en présence de CHCl₃ bouillant pendant 24 h. Le solvant CHCl₃ est ensuite évaporé à pression réduite et le brut est

recristallisé dans un mélange toluène/EtOH (1 : 1). Le composé **DAD4** (510 mg) est obtenu sous forme d'un solide pâteux de couleur rouge. La faible solubilité de ce composé dans les solvants organiques n'a pas permis de purifier plus encore ce composé par chromatographie, ni de le caractériser par RMN ^{13}C .

Rdt : 67 %

RMN ^1H (CDCl_3 -300 MHz) : δ = 8,73 (m, $\text{H}_{8,9}$) ; 7,56 (d, J = 7,65 Hz, H_4) ; 7,39 (d, J = 7,64 Hz, H_5) ; 7,13 (m, $\text{H}_{1,2,3}$) ; 4,45 (m, H_6) ; 3,09 (m, H_7) ; 2,63 (m, H_{10}) ; 1,65 (m, H_{11}) ; 1,34 (m, $\text{H}_{12,13,14}$) ; 0,89 (m, H_{15}) ; 0,43 (s, H_{16}).

RMN ^{13}C : Solubilité insuffisante pour effectuer l'analyse.

Analyse élémentaire : Th. C% 71,57, H% 6,17, N% 2,26

Exp. C% 67,88, H% 5,72, N% 2,73

Maldi-TOF MS : m/z : 1240,42 (calculé), 1240,36 (obtenu, $[\text{M}^+ + \text{H}]$).

Références

- [1] C. V. Pham, H. B. Mark, H. Zimmer, *Synth. Commun.*, **16**, 689, (1986).
- [2] K. J. Hoffmann, P. H. J. Carlsen, *Synth. Comm.*, **29(9)**, 1607, (1999).
- [3] M-N. Ng, L. Wang, L. Yu, *Chem. Mater.*, **12**, 2988, (2000).
- [4] R.S. Loewe, P.C. Ewbank, J. Liu, L. Zhai, R.D. McCulloch, *Macromolecules*, **34**, 4324, (2001).