

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé

(ICPEES – UMR7515)

THÈSE présentée par :

Quentin HUAULMÉ

soutenue le : **18 novembre 2016**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Fonctionnalisation de complexes de bore(III), synthèse et propriétés
Application au photovoltaïque organique**

THÈSE dirigée par :

Dr. Gilles Ulrich

Directeur de recherches CNRS, université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Dr. Renaud Demadrille

Chercheur, CEA Grenoble

Dr. Fabrice Odobel

Directeur de recherches CNRS, université de Nantes

EXAMINATEUR :

Dr. Jean Weiss

Directeur de recherches CNRS, université de Strasbourg

INVITE :

Dr. Nicolas Leclerc

Chargé de recherches CNRS, université de Strasbourg

À Fabie,
À ma famille,
À Audrey.

« L'échec est seulement l'opportunité de recommencer de façon plus intelligente. »

Henry Ford.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit constituent le fruit d'un travail personnel assidu, mais n'auraient pu voir le jour sans les rencontres que j'ai faites lors de ces nombreuses années, dans le cadre de cette thèse ou non. Je tiens par conséquent à les remercier.

Je souhaite remercier en premier lieu les membres du jury, le Dr. Jean Weiss, le Dr. Renaud Demadrille ainsi que le Dr. Fabrice Odobel d'avoir accepté de juger ce travail, et de m'avoir fait l'honneur de leur présence conjointe lors de ma soutenance, le 18 novembre dernier.

Je remercie le Dr. Raymond Ziessel d'avoir retenu ma candidature lors de mon stage de Master II, ainsi que de la motivation dont il a su faire preuve lors de la préparation du concours m'ayant permis de décrocher la bourse M.E.N.R.T. qui a financé ces travaux.

Je souhaiterais remercier tout particulièrement les Dr. Gilles Ulrich et Dr. Nicolas Leclerc d'avoir accepté de reprendre la direction de cette thèse, à mon plus grand honneur et plaisir. J'ai énormément appris à leurs côtés, et ce à tous les niveaux, scientifiques comme humains. La confiance qu'ils ont su placer en moi a constitué un véritable moteur tout au long de cette dernière année. Je les en remercie sincèrement.

Je tiens à souligner par ailleurs le soutien sans faille que j'ai reçu de la part d'un membre permanent du laboratoire, le Dr. Antoinette De Nicola. Qu'elles soient de nature scientifique ou non, nos discussions m'ont toujours permis de retrouver la motivation qui m'a fait défaut lors des quelques moments délicats survenus pendant cette thèse.

Je remercie tous les membres de l'iCube, laboratoire partenaire dans lequel nous avons réalisé tous nos dispositifs photovoltaïques. Je remercie tout particulièrement le Pr. Thomas Heiser, pour sa disponibilité et son enthousiasme. Pour sa disponibilité et son sens de la pédagogie hors du commun, j'adresse un merci sincère au Dr. Patrick Lévêque. Enfin, aucun laboratoire ne peut fonctionner correctement sans un soutien logistique et technique continu et fiable : merci Nicolas.

Lorsque j'ai intégré le laboratoire pour mon stage de Master II, celui-ci répondait encore au nom de L.C.O.S.A., dont tous les membres méritent un grand merci. Je commencerai par le Dr. Antoine Mirloup, qui a eu la lourde tâche de m'encadrer lors de sa deuxième année de thèse. Outre la formation et l'encadrement de qualité qu'il m'a fournis, c'est sans nul doute la passion qu'il a su transmettre (de la chimie, certes, mais du golf aussi !). Cette relation professionnelle s'il en est a rapidement évolué, pour laisser place à une amitié qui, j'en suis sûr, n'en est qu'à ses débuts.

Parmi les nombreuses autres personnalités rencontrées au sein de ce laboratoire, je souhaite remercier particulièrement Alexandra Sutter. Elle a su allier calme, enthousiasme et motivation dans un climat qui semblait pourtant ne pas y être si propice. Son efficacité et sa rigueur dans son travail de synthèse et de caractérisation m'a par ailleurs été d'une grande aide lors de la fin de ces travaux.

Je n'oublierai évidemment pas tous les autres membres de ce laboratoire que j'ai eu la chance de rencontrer : Elsa, Elodie, Julien, Alicia, Arnaud, Soumya, Maxime, Karima, Vincent, Wenziz, Thomas, Sandra, Denis et Mus. Travailler avec vous tous fut un véritable plaisir !

Un merci enfin à tous mes amis de Strasbourg, sans qui ces années étudiantes, au sein de l'E.C.P.M. ou non, n'auraient pas eu le même éclat ! : Vincent, Chloé, Virgile, Éric et Éric, Clément P., Sam, Sarah B., Lara B., Julien, Antoine... Je ne pourrai malheureusement pas dresser ici toutes vos qualités, ni les rocambolesques aventures que nous avons traversées, mais pour toutes ces années : un grand merci !

J'ai eu la chance de rencontrer bon nombre d'étudiants de l'E.N.S.C.Mu. lors de ces années étudiantes en Alsace. Que ce soit au cours des différents événements sportifs et animés qu'ils ont su (brillement !) organiser, ou bien lors de mon année de stage de césure en 2012, ils m'ont accueilli chaleureusement, et il en restera de solides amitiés : Léo, Titi, Alice, Bédouz, Yannou, JBouze, Vivi, Mama, Dada...

Il ne serait pas possible de clôturer ces remerciements sans évoquer les amis d'enfance que j'ai eu la chance de rencontrer à Mayenne : Pacou, Holger, Max, Chloé, Pierrot (Wooooooooooooooooo !). Les souvenirs que nous nous sommes faits au long de ces années sont précieux, j'espère que d'autres suivront !

Je souhaite enfin remercier très sincèrement ma famille. Le travail présenté ici n'aurait pu voir le jour sans le soutien qu'ils m'ont prodigué, et est à ce titre en partie le leur.

Parmi toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé pendant toutes ces années, je tiens à remercier du fond du cœur Audrey, avec qui je partage ma vie depuis bientôt dix ans. Au-delà du soutien indéfectible dont elle a fait preuve, elle m'a permis de conserver le sens de la réalité et des priorités, et m'a transmis sa force et sa détermination lorsqu'il en était nécessaire. Merci pour tout, vraiment. Je t'aime.

Table des matières

Liste des abréviations et acronymes.....	1
Chapitre I. Introduction.....	5
I. L'énergie photovoltaïque.....	5
I. 1. Historique et contexte.....	5
I. 2. L'énergie photovoltaïque organique.....	8
I. 2. 1. Propriétés des semi-conducteurs.....	8
I. 2. 2. Caractérisations des matériaux semi-conducteurs organiques.....	12
I. 2. 3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique.....	27
I. 2. 4. Architecture d'une cellule solaire organique.....	31
I. 2. 5. Morphologie de la couche active.....	32
I. 2. 6. Caractérisation d'une cellule solaire organique.....	34
II. Quelques exemples de matériaux photoactifs.....	38
II. 1. Les matériaux polymériques.....	38
II. 2. Les matériaux « moléculaires ».....	44
II. 2. 1. Quelques exemples de matériaux moléculaires de type <i>n</i>	44
II. 2. 2. Quelques exemples de matériaux moléculaires de type <i>p</i>	48
II. 2. 3. Les dérivés de BODIPY comme matériaux photoactifs.....	51
III. Objectifs des travaux de thèse.....	55
Chapitre II. Le motif BOPHY : de la fonctionnalisation d'un complexe ditopique de bore(III) à son utilisation en cellule solaire organique.	57
I. Introduction.....	57
I. 1. Synthèse et propriétés spectroscopiques.....	57
I. 2. Objectifs du chapitre.....	60

II. Méthodologie de fonctionnalisation	61
II. 1. Fonctionnalisation des positions 2 et 7.....	61
II. 1. 1. Synthèse.....	61
II. 1. 2. Propriétés spectroscopiques.....	64
II. 1. 3. Caractérisation électrochimique.....	66
II. 1. 4. Conclusion quant à la fonctionnalisation des positions 2 et 7 du motif BOPHY	67
II. 2. Fonctionnalisation des positions 3 et 8.....	68
II. 2. 1. Par couplages croisés pallado-catalysés.....	68
II. 2. 2. Par condensation de Knœvenagel.....	70
II. 2. 3. Propriétés spectroscopiques.....	75
II. 2. 4. Caractérisation électrochimique.....	79
II. 2. 5. Conclusion quant à la fonctionnalisation en positions 3 et 8 du motif BOPHY.	82
III. Caractérisation photovoltaïque des composés 2.9b et 2.10b.	84
III. 1. Caractérisations préliminaires.....	84
III. 1. 1. Modélisation par DFT.....	84
III. 1. 2. Propriété d'absorption à l'état solide.....	85
III. 1. 3. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage.....	86
III. 2. Caractérisation photovoltaïque du composé 2.10b	87
III. 3. Caractérisation photovoltaïque du composé 2.9b.	91
III. 4. Conclusion quant à l'utilisation du motif BOPHY comme matériau de type <i>p</i> . 94	

Chapitre III. Fonctionnalisation orthogonale des positions 2, 6 et 3, 5 du 1, 3, 5, 7-tétraméthyles BODIPY...... 97

I. Introduction.	97
I. 1. Les BODIPY : synthèse et propriétés.....	97
I. 2. Méthodologie de fonctionnalisation du 1, 3, 5, 7-tétraméthyles BODIPY.....	101
I. 2. 1. Substitutions électrophiles aromatiques.....	101
I. 2. 2. Condensation de type Knœvenagel.....	103
I. 2. 3. Fonctionnalisation orthogonale.	105
I. 3. Objectifs du chapitre.....	106

II. Développement d'une méthodologie de synthèse de dérivés tétrastyryles BODIPY.	107
II. 1. Méthodologie de synthèse de dérivés bis-styryles en positions 2 et 6.	107
II. 1. 1. La réaction de Wittig appliquée aux BODIPY.	107
II. 1. 2. Couplage pallado-catalysé de Suzuki-Miyaura impliquant un borolane vinylique.	110
II. 1. 3. Propriétés spectroscopiques.	121
II. 2. Application à la synthèse d'un dérivé tétrastyryles.	127
II. 2. 1. Choix des synthons de départ.	127
II. 2. 2. Synthèse d'un dérivé tétrastyryles.	129
II. 2. 3. Propriétés spectroscopiques.	131
III. Synthèse et caractérisations de deux analogues de TB2	135
III. 1. Synthèse des composés 3.30 et 3.31 .	137
III. 1. 1. Synthèse des partenaires de couplage dérivés du TAT.	137
III. 1. 2. Synthèse des composés 3.30 et 3.31 .	139
III. 2. Propriétés spectroscopiques.	141
III. 3. Caractérisation électrochimique.	145
III. 4. Caractérisation électrique et photovoltaïque.	147
III. 5. Conclusion.	150
IV. Design et synthèse d'un BODIPY fusionné par condensation de type Knœvenagel intramoléculaire.	152
IV. 1. Choix et synthèse des synthons de départ.	152
IV. 2. Synthèse et caractérisation structurale.	154
IV. 3. Propriétés spectroscopiques des composés 3.30 et 3.31 .	157
IV. 4. Conclusion.	160

Chapitre IV. Synthèse et caractérisations de BODIPY α -fusionnés comme matériaux accepteurs d'électrons......162

I. Introduction	162
I. 1. Réaction de couplage aromatique oxydant.	165
I. 1. 1. Enjeux de la réaction de couplage aromatique oxydant.	165
I. 1. 2. Considérations mécanistiques.	166
I. 2. Les couplages oxydants appliqués aux BODIPY.....	170
I. 2. 1. Couplages oxydants intermoléculaires.....	170
I. 2. 2. Couplages oxydants intramoléculaires.....	171
I. 3. Objectifs du chapitre.....	175
II. Synthèse d'une famille de BODIPY α-fusionnés : les BOBIM.	177
II. 1. Méthodologie de synthèse.....	177
II. 1. 1. Analyse rétrosynthétique.	177
II. 1. 2. Synthèse des précurseurs BODIPY tétrahalogénés.	178
II. 1. 3. Synthèse des partenaires de couplage.	182
II. 1. 4. Synthèse des BOBIM homosubstitués.	185
II. 1. 5. Synthèse de BOBIM hétérodisubstitués.....	192
II. 2. Propriétés spectroscopiques.	200
II. 2. 1. Propriétés spectroscopiques des précurseurs de BOBIM - Impact de la réaction de cyclisation oxydante sur ces dernières.....	200
II. 2. 2. Propriétés spectroscopiques en solution des différents BOBIM synthétisés.	205
II. 2. 3. Propriétés d'absorption à l'état solide	212
II. 3. Caractérisation électrochimique.....	215
II. 4. Modélisation par TD-DFT.....	217
II. 5. Caractérisations électriques et photovoltaïques.	219
II. 5. 1. Sélection du candidat par mesure des mobilités de charges.....	219
II. 5. 2. Caractérisation photovoltaïque.....	220
II. 5. Conclusion.....	224

III. Dimérisation du BOBIM 4.13 par la position pseudo-méso.....	226
III. 1. Synthèse d'un dimère de BOBIM.....	227
III. 1. 1. Synthèse de dimère de BODIPY sans espaceur.....	227
III. 1. 2. Synthèse d'un dimère de BODIPY avec espaceur thiophène.....	230
III. 2. Propriétés spectroscopiques.....	234
III. 3. Caractérisation électrochimique.....	239
III. 4. Caractérisations électrique et photovoltaïque.....	240
 IV. Conclusion et perspectives.....	 241
 Conclusion générale	 243
Références bibliographiques	247
Experimental part	263
Instrumentation	263
NMR spectroscopy.....	263
Absorption and emission spectroscopies.....	263
Electrochemical measurements	264
DFT calculations	264
Photovoltaic measurements	264
General methods and reagents.....	266
Anhydrous solvents	266
Reagents	266
Materials.....	266
Synthetic procedures	267
Chapter II – The BOPHY moiety: from the functionalization of a boron(III) ditopic complexe to its application as <i>p</i> type materials in BHJSC.	267
Chapter III – Orthogonal functionalization of the 1,3,5,7-tetramethylBODIPY.....	273
Chapter IV – Synthesis and characterization of α -fused BODIPY as <i>n</i> type materials.	290

Liste des abréviations et acronymes

AM1.5G	<i>Air Mass Global 1.5</i>	NBS	N-bromosuccinimide
BOBIM	Boron bisindolométhène	NOESY	Spectroscopie de l'effet Overhauser nucléaire
BODIPY	Boron dipyrrométhène	OFET	<i>Organic Field Effect Transistor</i>
BOPHY	bis(difluoroboron)1,2-bis((1H-pyrrol-2yl)méthylène)hydrazine)	OPV	<i>Organic Photovoltaics</i>
c	Célérité de la lumière dans le vide	P3HT	Poly-(3-hexyl)thiophène
COD	Cyclooctadiène	PC _n BM	[6,6]-phényl-C _n -butyrate
DCM	Dichlorométhane	PEDOT/PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène): (polystyrène sulfonate)
DFT	<i>Density Functional Theory</i>	PEIE	<i>Poly(EthyleneImineEthoxylated)</i>
DIO	Diiodooctane	TEP	Transfert électronique photo-induit
DIPEA	Diisopropyléthylamine	Φ _F	Rendement quantique de fluorescence
DMF	Diméthylformamide	PFN	(9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)
DMSO	Diméthylsulfoxyde	PhMe	Toluène
dppf	Di(phénylphosphino)ferrocène	PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
DRX	Diffraction des rayons X	PPV	Polyphénylènevinylène
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>	<i>p</i> -TsOH	Acide <i>p</i> -toluènesulfonique
eq.	Équivalent	RCE	Rendement de conversion énergétique

ESC	Électrode saturée au calomel	RMN	Résonance magnétique nucléaire
EtOH	Éthanol	SCLC	<i>Space Charge Limited Current</i>
FF	Facteur de forme	TAT	Triazatruxène
FWHM	full width at half maximum of absorption ; largeur à mi hauteur du maximum d'absorption	TBAPF ₆	Tétrabutylammonium hexafluorophosphate
h	Constante de Plank	TD-DFT	<i>Time Dependent Density Functional Theory</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>	THF	Tétrahydrofurane
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectroscopy</i>	TMS	Triméthylsilane
IR	Infra-Rouge	TTI	5,10,15,20-tetrahydrotriindolo [2',3':3,4:2',3':5,6:2',3':7,8] cycloocta[1,2-b]indole
ITO	<i>Indium Tin Oxyde</i>	UV	Ultra-Violet
J _{cc}	Densité de courant de court-circuit	V _{co}	Tension de circuit ouvert
k _{nr}	Constante de désexcitation non radiative	Δ _{ss}	Déplacement de Stokes
k _r	Constante de désexcitation radiative	ε	Coefficient d'absorption molaire
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>	η	Rendement de synthèse
M	mol.L ⁻¹	λ	Longueur d'onde
MeOH	Méthanol	μ	Mobilité de charges
		τ	Temps de vie de l'état excité

Chapitre I. Introduction

I. L'énergie photovoltaïque

I. 1. Historique et contexte

La découverte de l'effet photovoltaïque est attribuée à Edmond Becquerel, qui a reporté, en 1839, la génération d'un courant électrique suite à l'illumination d'une électrode de platine plongée dans une solution aqueuse de chlorure ou bromure d'argent(I).¹ Il faudra toutefois attendre les travaux d'Einstein, en 1905, pour que ce phénomène puisse être doté d'un socle théorique permettant sa complète compréhension. Véritable révolution scientifique, cette publication reprend la nature ondulatoire du rayonnement lumineux, formalisée par Maxwell et ses célèbres équations quelques années auparavant, et introduit sa nature corpusculaire.² Un rayonnement lumineux peut ainsi être considéré comme une propagation d'une onde électromagnétique, ou bien comme un ensemble de particules élémentaires sans masse, qu'Einstein nomma *quanta*, et qui deviendront par la suite *photons*.

Après la découverte de l'influence de la lumière sur la conductivité de certains matériaux inorganiques (en l'occurrence, le sélénium³), ce phénomène de photoconductivité a été mis en évidence sur quelques matériaux organiques, à commencer par l'anthracène. Par la suite, de nombreux travaux ont traité de l'influence de la lumière sur les comportements électriques de matériaux divers et variés. C'est ainsi qu'a été assemblée, en 1954 au sein des laboratoires Bell, la première cellule solaire efficace, à base d'un matériau inorganique : le silicium.⁴ Cette technologie a connu dans la foulée un véritable essor : la course à la conquête spatiale, motivée par des raisons géopolitiques dans un contexte de guerre froide, nécessitait une source d'approvisionnement en énergie en orbite.

Afin d'optimiser les rendements de conversion énergétiques obtenus avec de telles cellules solaires dites « inorganiques », de nombreuses innovations sont apparues, aussi bien en termes de matériaux utilisés que d'ingénierie des dispositifs. Ceci a conduit à la coexistence de nombreuses technologies distinctes, au sein de cette « technologie inorganique ». L'objectif n'est pas ici de rentrer dans les détails des différentes technologies photovoltaïques inorganiques, mais d'en souligner brièvement à la fois les qualités et les défauts.

Pour les plus performantes d'entre elles, les rendements de conversion peuvent atteindre plus de 45% à l'heure actuelle. Il faut toutefois souligner l'extrême complexité de ce type de cellules solaires, à la fois en termes de matériaux utilisés (alliages très purs de gallium, d'arsenic et de phosphore) qu'en termes d'ingénierie du dispositif (cellule irradiée par un rayonnement focalisé, multicouches...).⁵ Il est donc évident que ce type de technologie n'est pas voué à une production à grande échelle d'électricité, pour des raisons de coût d'une part, et de toxicité des alliages en question d'autre part.

Après plus de cinquante ans de développement, certaines technologies photovoltaïques inorganiques ont tout de même réussi à trouver un équilibre industriellement viable entre coût de production, toxicité des matériaux impliqués et rendements de conversion énergétique. Ceci a conduit ces quinze dernières années à une démocratisation de cette technologie. Bien que le silicium soit une ressource quasi inépuisable (il constitue 25% de la croûte terrestre) et donc peu onéreux, il est nécessaire de réaliser ces panneaux solaires avec un silicium ultra pur. Les méthodes de purification des matériaux et de réalisation de panneaux solaires sont par conséquent très onéreuses, et nécessitent énormément de ressources (électricité, eau...). Pour un panneau solaire commercial classique, dont le rendement de conversion se situe entre 18 et 22%, il est ainsi estimé entre deux à quatre ans la période pendant laquelle sa balance environnementale reste négative.⁶ Afin de réduire à la fois les coûts et l'impact environnemental de la production de panneaux solaires, les scientifiques explorent plusieurs pistes, dont le développement d'une technologie photovoltaïques alternative, basée cette fois sur des matériaux organiques.

Elles semblent en effet constituer une alternative valable, et ce pour différentes raisons. Dans un premier temps, son attrait est économique. Les quantités requises de matériaux photoactifs sont très faibles, et les méthodes de production de composés organiques à l'échelle industrielle sont maintenant bien rodées. Par ailleurs, toutes les étapes de l'élaboration des dispositifs peuvent se réaliser à température ambiante ou proche. Enfin, il est théoriquement possible d'utiliser des techniques connues d'impression (roll to roll, jet d'encre...) pour produire ce type de panneaux en continu. La nature même de ces panneaux constitue un argument économique. Il est en effet possible de réaliser des panneaux solaires qui soient souples, légers et semi-transparents. Tous ces critères font de cette technologie une option de choix pour intégrer la génération d'électricité à des secteurs comme le bâtiment ou l'automobile (Figure I-1).



Figure I-1. Photographie de panneaux solaires organiques : gauche : intégrés à un toit de voiture (Source : heliatek.com) ; droites : imprimés sur un substrat polymère.

Il existe plusieurs types de technologie photovoltaïque organique. D'une manière générale, les rendements de conversion de ces technologies sont moins élevés que ceux enregistrés avec leurs cousines inorganiques (Figure I-2).

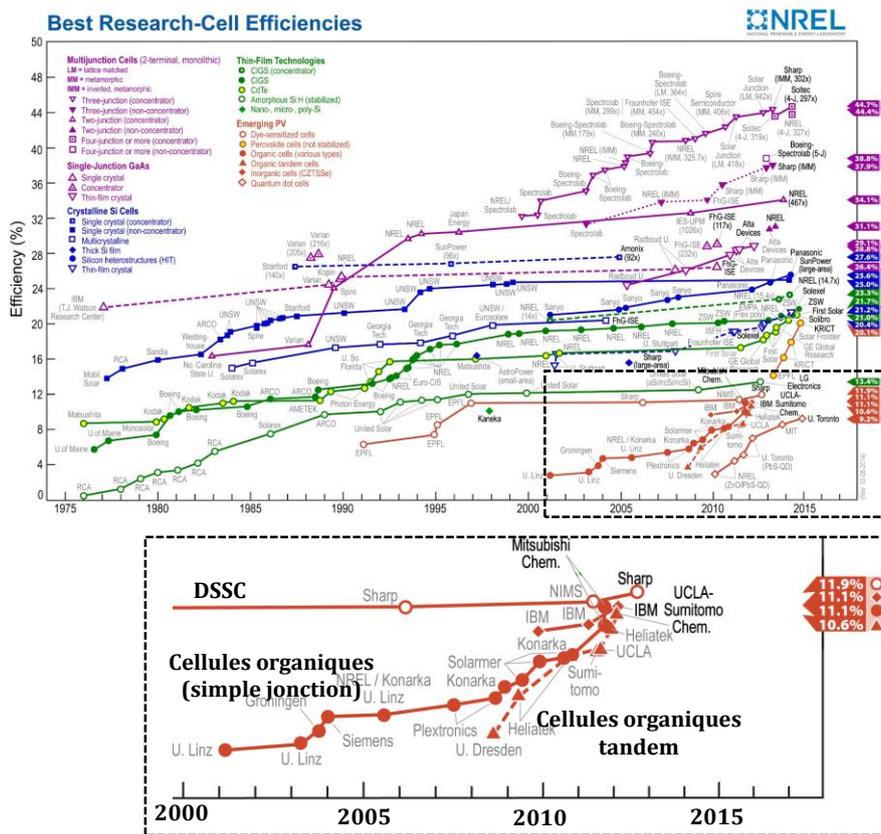


Figure I-2. Graphique récapitulatif des avancées des différentes technologies photovoltaïques, organiques ou non, en termes de rendement de conversion énergétique. (National Renewable Energy Laboratory 2016). *Insert* : évolution des RCE des technologies photovoltaïques organiques.

Toutefois, en ce qui concerne la technologie dont il va être propos ici, dite à hétérojonction volumique, ces rendements de conversion sont passés de moins de 1% à plus de 10% après seulement quinze ans de développement. Compte tenu des progrès économiques, environnementaux et sociétaux qu'elle offre, l'avenir de cette technologie semble aujourd'hui tout tracé. Elle ne constitue pas pour autant une technologie tout à fait mature et de nombreux efforts restent à fournir pour trouver l'équilibre entre rendement, coûts de production, stabilité et impact environnemental de production.

I. 2. L'énergie photovoltaïque organique

Les travaux réalisés lors de cette thèse ont porté sur la technologie photovoltaïque organique à hétérojonction volumique. Nous détaillerons donc ci-après les propriétés des semi-conducteurs organiques, ainsi que les méthodes de caractérisation associées. Le fonctionnement d'une cellule solaire organique à hétérojonction, de son principe théorique jusqu'à la méthode de caractérisation, sera développé par la suite.

I. 2. 1. Propriétés des semi-conducteurs

I. 2. 1. 1. Définition d'un matériau semi-conducteur

Suite à l'absorption d'un photon par un matériau, celui-ci s'accommode de cet excès d'énergie en promouvant un de ses électrons de sa couche de valence dans un état d'énergie supérieur, si tant est que cette transition soit permise. L'ensemble des états d'énergies supérieures autorisés est appelé couche de conduction. Ce sont ces électrons qui, délocalisés, permettent la conduction électrique d'un atome à l'autre. L'ensemble des états vers lesquels cette transition électronique est interdite est appelé bande interdite, et correspond donc à la différence d'énergie entre bande de valence et bande de conduction. La « largeur » énergétique de cette bande interdite est une caractéristique intrinsèque d'un matériau donné, dans des conditions données.

C'est la valeur énergétique de cette bande interdite qui permet de classer les différents matériaux qui nous entourent en trois catégories : les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

i. Les matériaux conducteurs

Ce type de matériaux présente une bande interdite nulle. Ceci implique de fait que toutes les transitions électroniques sont autorisées. En d'autres termes, quelle que soit l'énergie du photon incident, celui-ci va pouvoir être absorbé par le matériau conducteur. Ceci leur confère évidemment des propriétés d'absorption exceptionnelles, mais ne peuvent être d'intérêt pour une utilisation en cellule solaire organique. Les électrons, une fois excités, ne vont en effet pas réintégrer leur niveau d'énergie initial avec une seule transition bien définie, mais vont se désexciter *via* une multitude d'états intermédiaires, accompagnés d'un dégagement de chaleur.

ii. Les matériaux semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs ont une bande interdite comprise entre 0,1 et 3 eV. En faisant appel à l'équation de Planck-Einstein (Équation 1.1), il est aisé de convertir cet écart énergétique en longueur d'onde :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Équation 1.1})$$

Dans l'équation 1.1, E correspond à l'énergie du photon incident (J), h à la constante de Planck (J.s), ν le nombre d'onde du rayonnement (s^{-1}), c la célérité de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$), et λ la longueur d'onde du rayonnement (m).

Ainsi, un matériau semi-conducteur peut absorber des photons de longueur d'onde comprise entre l'ultra-violet (~ 300 nm) jusqu'à l'infra-rouge lointain (12 000 nm). Cette plage d'énergie englobe par ailleurs une grande partie du spectre émis par le Soleil. Un matériau semi-conducteur a donc la possibilité d'absorber des photons solaires pour promouvoir ses électrons dans sa couche de conduction. Cette propriété en fait de parfaits candidats pour une application en cellule solaire.

iii. Les matériaux isolants

Ces matériaux présentent une bande interdite supérieure à 3 eV, ce qui correspond une absorption autorisée de ces matériaux à un rayonnement de longueur d'onde inférieure à 250 nm, d'après l'équation 1.1. Ces matériaux absorbent donc uniquement les ultra-violets. Peu de rayonnement de ce type arrive à la surface terrestre, ces derniers ayant été largement absorbés par la couche d'ozone stratosphérique. Ceci, conjugué au fait que les isolants n'absorbent pas dans le visible, rend caduque leur utilisation en cellule solaire.

I. 2. 1. 2. Propriétés des semi-conducteurs organiques

I. 2. 1. 2. 1. Propriétés électroniques

Pour comprendre comment un matériau organique peut présenter des propriétés semi-conductrices, la démarche la plus simple consiste sans doute à considérer le cas du polyacétylène. Les propriétés semi-conductrices de ce polymère ont été mises en évidence par les professeurs Heeger et MacDiarmid en 1977.⁷

L'atome de carbone –principal constituant de la matière organique – présente dans son état d'hybridation sp^2 , trois orbitales sp^2 , résultats de l'hybridation de ses orbitales $2s$, $2p_x$ et $2p_y$. Ces trois orbitales peuvent chacune créer une liaison σ par recouvrement orbitalaire coaxial. La dernière orbitale, $2p_z$, va quant à elle rester orthogonale au plan créé par les trois autres orbitales sp^2 . Ainsi, lorsque deux atomes de carbones hybridés sp^2 sont liés de façon covalente, deux types de recouvrement orbitalaire sont à considérer : le recouvrement coaxial σ , ainsi qu'un recouvrement orthogonal π résultant de l'interaction de chacune des orbitales naturelles $2p_z$ des deux atomes de carbone. C'est ce nuage électronique π qui permet aux électrons de se délocaliser. Dans le cas de la molécule d'éthylène, seuls deux atomes de carbone interagissent : l'écart énergétique entre l'orbitale liante π et l'orbitale anti-liante π^* est important (Figure I-3).

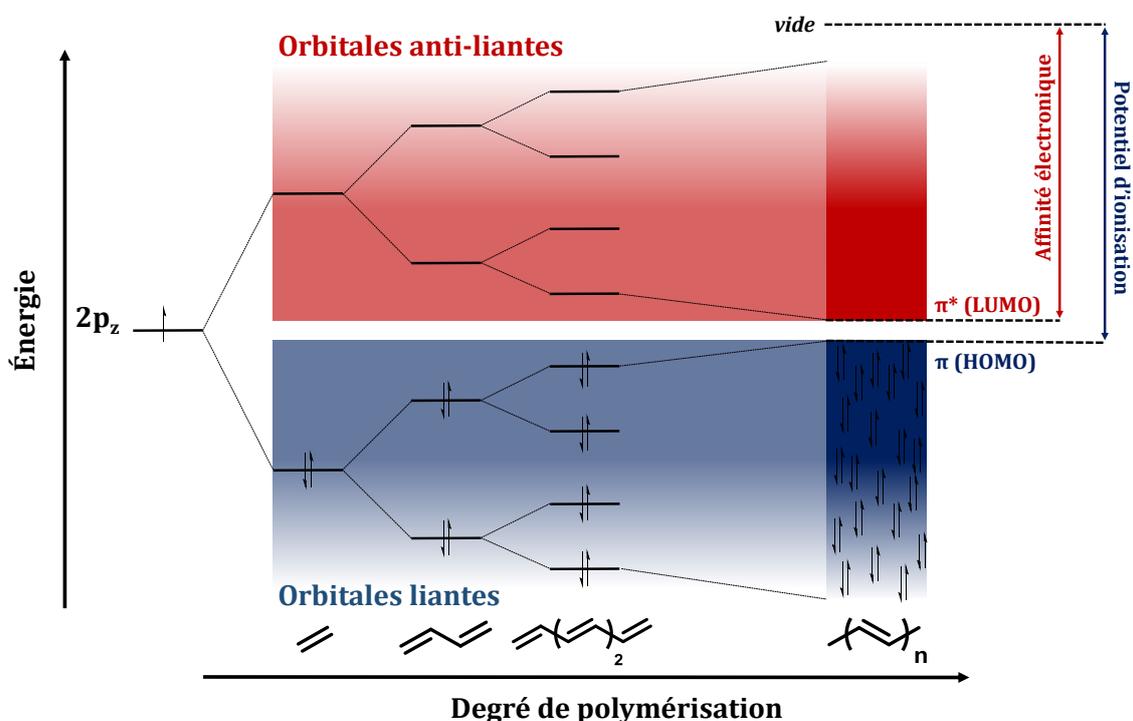


Figure I-3. Évolution énergétique des orbitales moléculaires π et π^* de quelques oligomères et d'un polymère d'acétylène.

Lorsque le degré de polymérisation de l'acétylène augmente, le nombre d'atomes de carbone interagissant aussi. Le principe d'exclusion de Pauli est à l'origine de la création de nouveaux états énergétiques, aussi bien π que π^* , pour chaque nouvel atome de carbone qui interagit avec le système π . Ceci a pour conséquence directe la diminution de l'écart énergétique entre l'orbitale π et π^* avec l'augmentation du degré de polymérisation de l'acétylène. En augmentant à l'infini ce degré de polymérisation, ces orbitales de niveau d'énergie discret finissent par former un ensemble continu. Le système génère ainsi une quasi infinité d'états se regroupant en bandes quasi continues, qu'il est possible d'assimiler aux bandes de valences et de conduction des semi-conducteurs inorganiques. En outre, lorsqu'un tel matériau est à l'état solide, ces interactions intramoléculaires vont se cumuler avec de multiples interactions intermoléculaires, *via* des interactions de Van der Waals de type π . Ces nombreuses interactions supplémentaires sont à l'origine de la création d'autres états électroniques venant compléter les bandes définies plus haut. Si ce raisonnement a été réalisé en considérant le polyacétylène, il est tout à fait possible de le généraliser à toute molécule organique présentant un système conjugué suffisamment important pour présenter une hybridation orbitale π similaire à celle du polyacétylène.

Ainsi, l'orbitale HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) du matériau organique considéré correspond à l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, et est assimilée à l'orbitale de valence des semi-conducteurs inorganiques, tandis que son orbitale LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) correspond à l'orbitale vacante la plus basse, et est donc assimilée à la bande de conduction.

Les caractéristiques électroniques fondamentales des semi-conducteurs détaillées précédemment impliquent des propriétés spécifiques, d'absorption et d'émission dans le spectre visible, et de transport de charges, notamment.

I. 2. 1. 2. 2. Propriétés d'absorption

Comme nous l'avons souligné ci-dessus, une transition électronique au sein d'un semi-conducteur nécessite une absorption d'énergie comprise entre 0,1 et 3 eV. Sur le spectre électromagnétique, cette plage d'énergie correspond aux photons du spectre visible, ce qui confère à ces matériaux des propriétés d'absorption et d'émission dans le visible. Ces transitions électroniques étant autorisées, ces matériaux possèdent en règle générale de très forts coefficients d'extinction molaire, de l'ordre de $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

I. 2. 1. 2. 3. Propriétés de transport de charges

Les interactions π multiples qui lient deux molécules semi-conductrices organiques voisines sont à l'origine de leur capacité à transporter les charges à l'état solide. La faculté qu'ont ces matériaux à conduire les charges est caractérisée par la valeur macroscopique de mobilité de charges. Cette mobilité est définie comme le rapport entre la vitesse de dérive d'un type de porteur de charge et le champ électrique qui a généré ce mouvement :

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (\text{Équation 1.2})$$

Le champ électrique s'exprimant en $V.cm^{-1}$ et la vitesse de dérive des charges en $cm.s^{-1}$, la mobilité de charge μ s'exprime donc en $cm^2.s^{-1}.V^{-1}$.

Les interactions intermoléculaires π entre deux molécules organiques étant plus faibles que celles qui règnent au sein d'un semi-conducteur inorganique, les interactions orbitales y seront de fait moindres. D'un point de vue énergétique, ceci prévient de la création véritable de bandes de conduction et de valence continues. Dans de tels matériaux organiques, les charges ne sont donc pas entièrement délocalisées au sein de ces bandes, et le phénomène de transport de charges découle d'une suite de processus d'oxydation et de réduction successifs entre molécules voisines. Ceci implique des valeurs de mobilité de charges nettement inférieures. Ainsi, si le silicium monocristallin peut présenter une mobilité d'électrons de plus de $1400 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, il est rare, au moment de l'écriture de ce manuscrit, que celle d'un semi-conducteur organique n'excède $10 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Des travaux récents du groupe du professeur Bao reportent tout de même des mobilités de trous au sein d'une couche mince de polymère de $43 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.⁸ Dans ce cas particulier des polymères, les phénomènes d'oxydation et de réduction mentionnés plus haut peuvent aussi intervenir au sein d'une même chaîne polymérique.

D'une manière générale, les matériaux semi-conducteurs organiques utilisés au sein de couches photoactives de cellules solaires présentent des mobilités de charges, dans les conditions d'utilisation du dispositif, comprises entre 10^{-4} et $10^{-2} cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

I. 2. 2. Caractérisations des matériaux semi-conducteurs organiques

Les composés synthétisés dans le cadre de ces travaux de thèse ont été caractérisés par différentes techniques. Leurs structures ont bien entendu été déterminées par des méthodes classiques de chimie de synthèse (Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), spectrométrie de masse...), mais

d'autres analyses sont nécessaires pour caractériser plus en détails les propriétés des semi-conducteurs organiques. Nous détaillerons dans cette partie les méthodes d'analyses spécifiques que nous avons utilisées lors de cette thèse, notamment de spectroscopies d'absorption et d'émission, de voltampérométrie cyclique et de transport de charges.

I. 2. 2. 1. Spectroscopies d'absorption et d'émission

Lorsqu'un rayonnement électromagnétique irradie la matière, les composantes électriques et magnétiques du champ associé peuvent rentrer en résonance avec le nuage électronique des atomes qui la constitue. L'énergie du rayonnement est de cette manière transférée au nuage électronique atomique. Cette définition repose sur la nature ondulatoire de la lumière, mais peut tout à fait être formulée en considérant la nature corpusculaire de ce même rayonnement. Ainsi, lorsqu'un photon d'énergie adéquate interagit avec un nuage électronique, il est absorbé par ce dernier, et son énergie est transmise à un de ses électrons.

Pour illustrer clairement ces propos, l'exemple le plus simple à considérer est sans nul doute la molécule de formaldéhyde (Figure I-4). La simplicité extrême de cette molécule permet en effet de lister toutes les transitions électroniques possibles, ce qui est impossible à réaliser dans la grande majorité des cas.

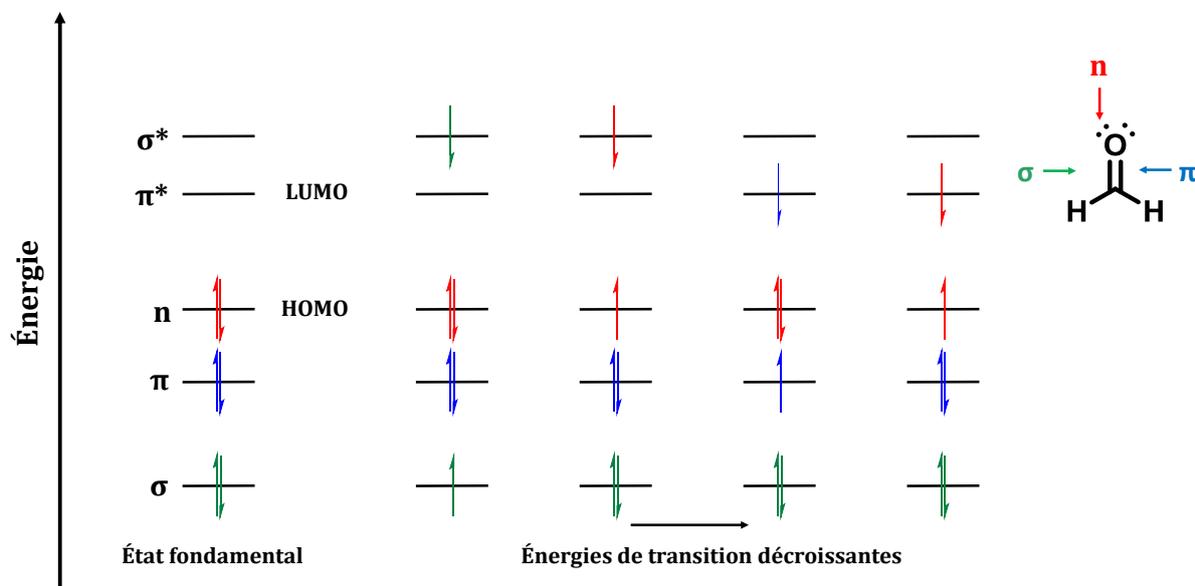


Figure I-4. Diagramme énergétique du formaldéhyde à l'état fondamental, et de ses différents états excités.⁹

La fonction carbonyle de la molécule de formaldéhyde présente deux liaisons liantes (liaisons σ et π), deux liaisons anti-liante (liaisons σ^* et π^*), ainsi que deux doublets non liants sur l'atome

d'oxygène. Lorsque cette molécule est irradiée par des photons d'énergie égale à la différence énergétique de deux niveaux électroniques, celui-ci est absorbé et son énergie transmise à l'électron en question. Il est donc possible d'établir un classement énergétique des différentes transitions envisageables au sein de cette molécule : $\sigma-\sigma^* > n-\sigma^* > \pi-\pi^* > n-\pi^*$. En fonction de la composition chimique exacte de chaque molécule, des variations énergétiques de ces différents niveaux sont à attendre. Le classement énergétique précédemment établi est cependant, en règle générale, respecté.

Afin de caractériser les différentes transitions électroniques possibles au sein des molécules synthétisées durant cette thèse, leurs propriétés d'absorption et d'émission ont été évaluées par spectroscopies UV-visible. L'efficacité avec laquelle un composé absorbe telle ou telle longueur d'onde est définie par son absorbance à cette longueur d'onde. Il vient en effet la relation :

$$A_\lambda = -\log\left(\frac{I_\lambda}{I_\lambda^0}\right) \quad (\text{Équation 1.3})$$

Où I_λ^0 et I_λ représentent respectivement l'intensité lumineuse incidente et transmise à la longueur d'onde considérée.

L'absorbance suit, dans la grande majorité des cas, la loi de Beer-Lambert. Ainsi :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l C \quad (\text{Équation 1.4})$$

Où ε_λ correspond au coefficient d'absorption molaire du composé à la longueur d'onde λ ($M^{-1}\cdot cm^{-1}$), l la longueur du chemin optique du rayon lumineux dans la solution (cm), et C la concentration du composé (M). L'absorbance est donc une valeur adimensionnelle, strictement proportionnelle, à longueur d'onde identique, à la concentration en solution du composé considéré. Si toutefois l'absorbance ne varie pas linéairement avec la concentration, la présence d'agrégats, ou bien de différentes espèces en solution est à considérer.

Le coefficient d'extinction molaire est par conséquent une propriété caractéristique d'un composé. Il peut être vu comme la probabilité que présente un photon d'une certaine longueur d'onde à provoquer une transition électronique au sein de la molécule. Pour caractériser l'évolution de ce coefficient d'extinction molaire d'un composé à un autre, les termes suivants seront employés (Figure I-5) :

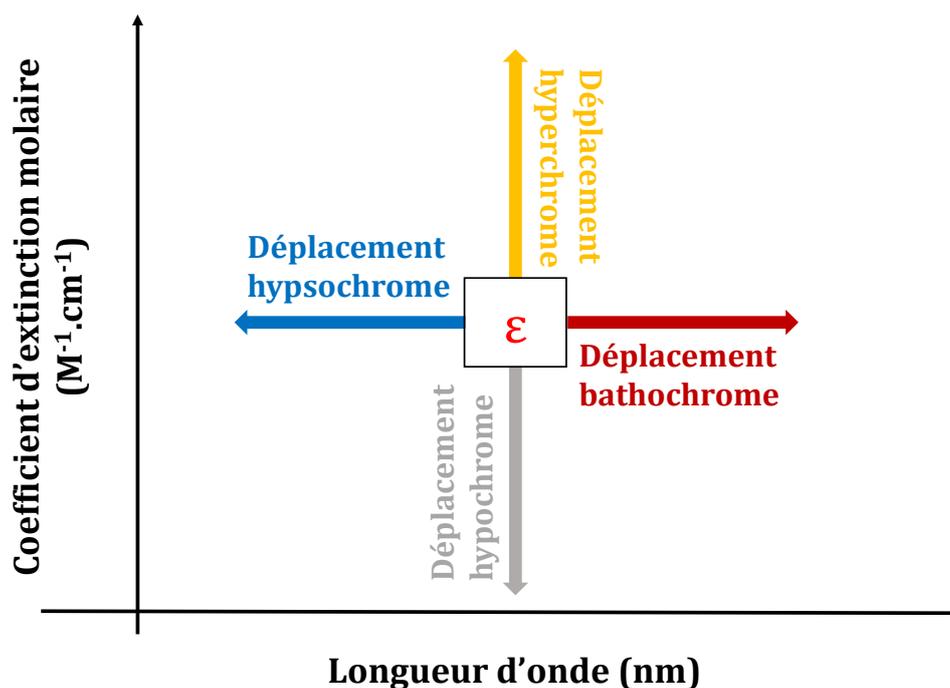


Figure I-5. Définition des différentes évolutions possible du coefficient d'extinction molaire.

L'absorption d'un composé mesurée en solution diluée permet d'obtenir des informations quant aux différentes transitions électroniques de ce composé. À l'état solide, les interactions intermoléculaires ne peuvent évidemment plus être négligées, et sont à l'origine d'une modification du profil d'absorption. Ainsi, de fortes interactions intermoléculaires (en règle générale résultant d'interactions entre leurs nuages électroniques π respectifs) vont être à l'origine d'un déplacement bathochrome de l'absorption (Figure I-6). La formation de ces agrégats par interaction π peut donner lieu à une organisation particulière des dipôles moléculaires. Lorsque la formation de tels agrégats conduit à un déplacement hypsochrome de l'absorption, ils sont dits « H », tandis qu'un déplacement bathochrome de l'absorption peut résulter de la formation d'agrégats J (du nom de son découvreur, Jelly).

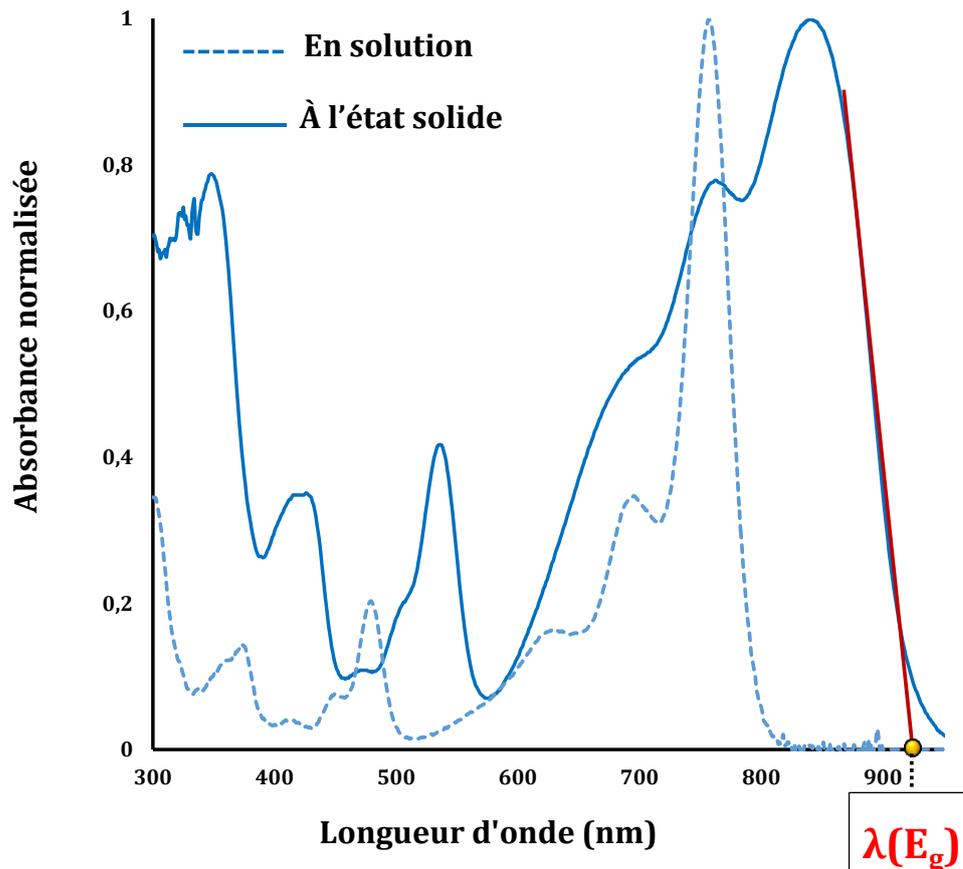


Figure I-6. Spectre d'un composé quelconque en solution diluée (trait pointillé) et à l'état solide (trait plein).

À partir de tels spectres, il est possible d'évaluer la valeur de la bande interdite du composé. La longueur d'onde à partir de laquelle le composé commence à absorber à l'état solide correspond en effet à l'énergie minimale nécessaire à un électron pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Expérimentalement, cette valeur est extraite du spectre ci-dessus : elle correspond à l'intersection de l'axe des abscisses avec la tangente au point d'inflexion du spectre d'absorption à l'état solide. En faisant appel à la relation 1.1, il est aisé de remonter à l'énergie correspondante à cette longueur d'onde :

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda} \quad (\text{eV}) \quad (\text{Équation 1.1 - eV})$$

La luminescence est un concept introduit à la fin du XIX^{ème} siècle par E. Wiedemann, et constitue la propriété d'un composé à émettre des photons suite à un stimulus externe.^{9,10} À ce titre, la luminescence peut être de multiples origines : chimique (chimioluminescence), électrique (électroluminescence), ou, dans le cas qui nous intéresse particulièrement ici, lumineuse (photoluminescence).

Suite à l'absorption d'un photon par une molécule, nous avons vu que cette dernière promeut un électron dans une orbitale moléculaire d'énergie supérieure. Pour revenir dans son état fondamental – par définition plus stable –, ce composé peut suivre différentes voies de désexcitation (Figure I-7).

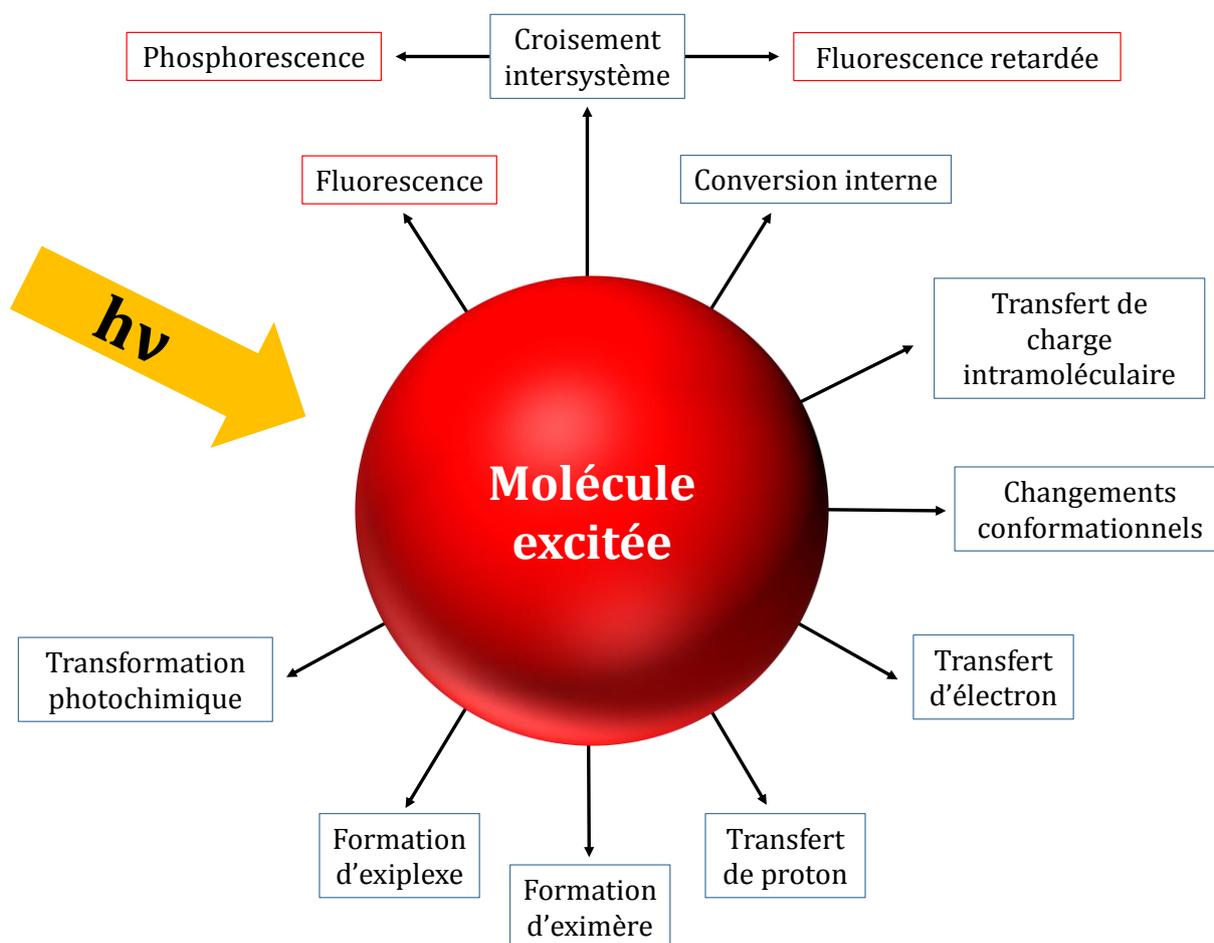


Figure I-7. Voies de désexcitation envisageables d'une molécule depuis son état excité.¹⁰

Parmi ces différentes voies de désexcitation, peu d'entre elles s'accompagnent en réalité d'une émission de photon : la fluorescence, la fluorescence retardée et la phosphorescence. Elles constituent à ce titre les trois voies de désexcitation radiatives. Par définition, toutes les autres possibilités de désexcitation constituent les voies de désexcitation non radiatives.

Promouvoir un électron dans un état d'énergie supérieure ne change pas son spin. Ainsi, le spin total de la configuration électronique reste inchangé - et donc nul - suite à la photoexcitation. La multiplicité de spin, donné par la simple relation $M=2S+1$, est par conséquent égal à 1. L'état fondamental est donc un état de type singulet, et noté à ce titre S_0 . Les états excités singulets de plus hautes énergies seront notés S_n ($n \in \mathbb{N}$). Si l'interversion de spin à l'état fondamental est interdite par le principe d'exclusion de Pauli, il n'en est pas de même à l'état excité. Un tel phénomène est qualifié de croisement intersystème. La probabilité d'un tel croisement intersystème à l'état excité est non seulement non nulle, mais est largement favorisée par la présence d'atome(s) lourd(s). En effet, il est possible de démontrer la relation suivante, où le terme a correspond à la probabilité d'un tel phénomène, dite « constante de couplage spin-orbite » :¹¹

$$a \propto Z^4 \quad (\text{Équation 1.5})$$

Où Z représente le nombre de protons de l'atome considéré. Ce terme intervenant au numérateur à la puissance quatre, la probabilité d'un tel croisement intersystème en présence d'atome(s) lourd(s) le favorise considérablement.

Les différentes transitions évoquées ci-dessus sont répertoriées dans le diagramme de Jablonski-Perrin ci-dessous (Figure I-8).

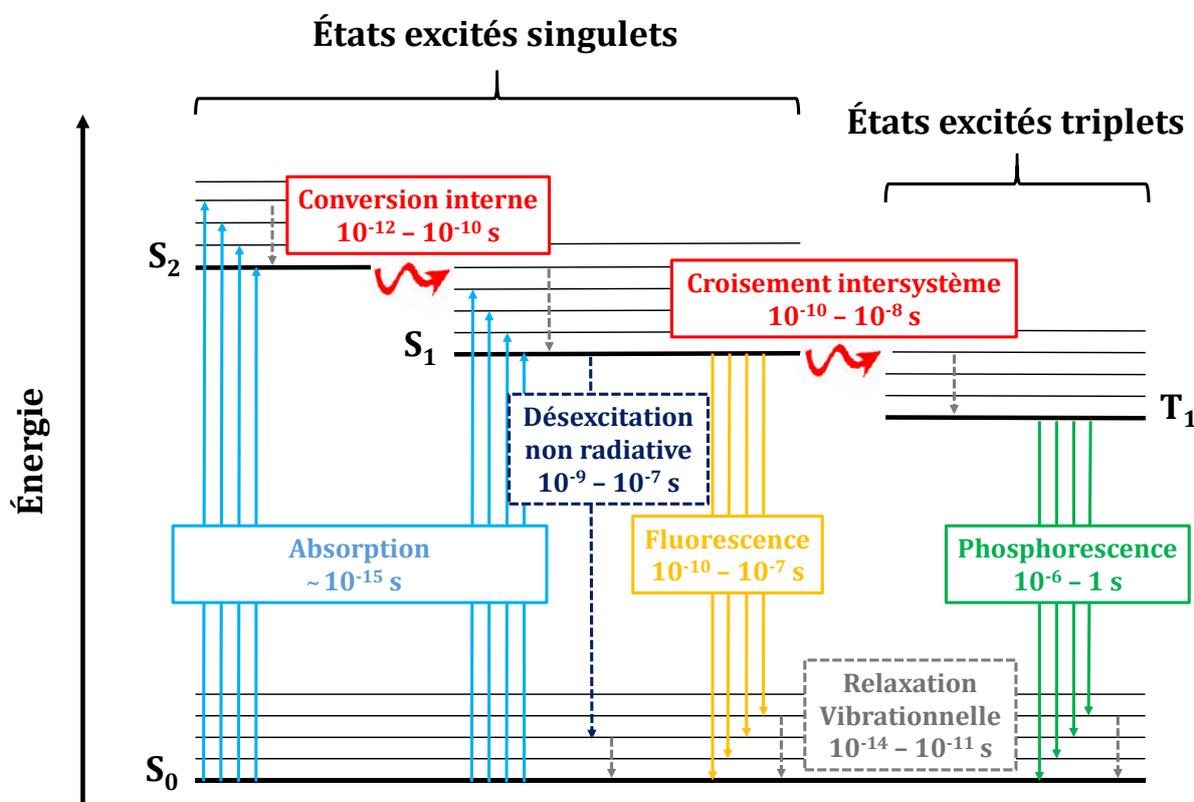


Figure I-8. Diagramme de Perrin-Jablonski.¹⁰

Le phénomène d'absorption est un processus extrêmement rapide, de l'ordre de la femtoseconde. Il existe par ailleurs des niveaux énergétiques vibrationnels à chaque état électronique. Ces états vibrationnels sont à l'origine de l'épaulement structuré des bandes d'absorption. Suite à l'absorption ont lieu, après quelque picosecondes, relaxations vibrationnelles et conversions internes. Seulement ensuite intervient la réémission de photon depuis l'état singulet : la fluorescence. Cet enchainement de phénomènes implique que l'émission de fluorescence a lieu depuis l'état singulet le plus bas en énergie, et correspond donc à la transition $S_1 \rightarrow S_0$. Pour deux niveaux singulets, l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels sont sensiblement identiques. Ainsi, l'émission de fluorescence d'un composé correspondra à l'image miroir de son spectre d'absorption. Par ailleurs, les différents processus de conversion interne font perdre de l'énergie au système, rendant de fait la transition $S_1 \rightarrow S_0$ moins énergétique que la transition $S_0 \rightarrow S_1$. Expérimentalement, il va en résulter un décalage entre bande d'absorption et d'émission. Ce décalage est caractérisé par le déplacement de Stokes, et est défini comme la différence entre longueur d'onde maximale d'absorption et d'émission. Il est d'usage d'exprimer ce déplacement de Stokes en cm^{-1} . Nous avons donc la relation :

$$\Delta_{ss} = \frac{1}{\lambda_{\text{émi}}^{\text{max}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{Équation 1.6})$$

Si le croisement intersystème est efficace, l'état singulet S_1 évolue en état triplet T_1 , lequel a la possibilité de se désexciter de façon radiative : c'est la phosphorescence. Les échelles de temps impliquées dans les phénomènes de fluorescence et de phosphorescence sont très différentes. Ainsi, le temps de vie de l'état excité singulet est de l'ordre de la nanoseconde, tandis que celui de l'état triplet peut aller de quelques centaines de nanosecondes (complexes organométalliques de lanthanides, par exemple)¹², jusqu'à quelques secondes pour des molécules organiques.¹³

Acquérir les spectres de fluorescence d'un composé permet par ailleurs d'en déterminer son rendement quantique de fluorescence. Il est défini comme le rapport entre le nombre de photons incidents et le nombre de photons réémis par fluorescence. Il est par ailleurs possible de mesurer le temps de vie de cet état excité S_1 , noté τ . Dans le cas où une seule espèce est présente en solution, l'intensité de fluorescence décroît exponentiellement avec le temps, suivant la relation :

$$I_F(t) = I_F(0)\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{Équation 1.7})$$

Mesurer la décroissance temporelle de l'intensité de fluorescence permet donc de déterminer la valeur expérimentale du temps de vie, exprimée en s. Il existe également une relation entre temps de vie et constantes de désexcitations radiative (k_r) et non radiative (k_{nr}) :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (\text{Équation 1.8})$$

Comme nous venons de le souligner, le rendement quantique est défini comme le nombre de photons réémis sur le nombre de photons absorbés. Il est donc possible de l'exprimer en fonction des constantes ci-dessus :

$$\varphi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (\text{Équation 1.9})$$

I. 2. 2. 2. Niveaux énergétiques des orbitales frontières

Les composés synthétisés lors de cette thèse ont été caractérisés, le cas échéant, par voltampérométrie cyclique en solution. Cette technique d'analyse consiste à enregistrer la variation de courant électrique dans la zone de diffusion d'une électrode, alors la tension à ses bornes varie. Afin de permettre un transfert électronique entre l'électrode et le composé, un électrolyte organique, en concentration connue est dissout dans le milieu (en l'occurrence, ~0,1M de tétrabutylammonium hexafluorophosphate). Les variations de courant enregistrées sont très faibles, de l'ordre du μA . Chacun des spectres ont été calibrés par l'ajout, lors d'une seconde mesure, de ferrocène comme étalon interne. Pour ce faire, le potentiel d'oxydation de référence du couple ferrocène/ferrocénium a été $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0,380\text{V}$ versus SCE.

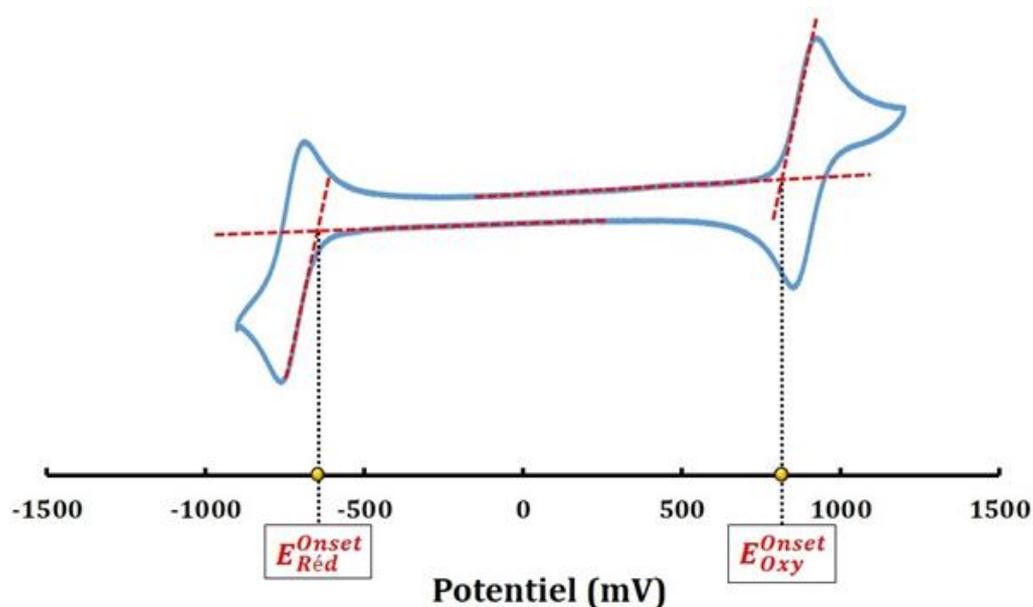


Figure I-9. Exemple de détermination des potentiels d'oxydation et de réduction d'un composé quelconque à partir de son voltampérogramme.

Cette méthode permet donc de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction d'un composé donné, lesquels permettent d'estimer le niveau énergétique de ses orbitales HOMO et LUMO (Équation 1.7).

$$E_{HOMO} \approx -(E_{Oxy}^{Onset} + 4,78) \quad (\text{eV}) \quad (\text{Équation 1.10})$$

$$E_{LUMO} \approx -(E_{Red}^{Onset} + 4,78) \quad (\text{eV}) \quad (\text{Équation 1.11})$$

Dans le cadre de la détermination de ces niveaux énergétiques, il est nécessaire de faire intervenir le potentiel d'onset plutôt que le potentiel à demi-vague, à la fois en réduction et en oxydation. Il s'agit en effet du potentiel à partir duquel débute l'oxydation ou la réduction, et correspond de fait au potentiel d'ionisation et à l'affinité électronique du composé, respectivement. La valeur 4,78 eV correspond quant à elle au niveau de Fermi du ferrocène dans le vide. Elle fait toutefois débat dans la littérature, et peut être amenée à varier de publication en publication.^{14,15}

Bien que cette estimation soit réalisée en solution, il est globalement admis que ces valeurs constituent une approximation valable du comportement électrochimique du composé en question à l'état solide. C'est donc par cette technique qu'ont été évalués les niveaux énergétiques des orbitales frontières des différents composés synthétisés durant cette thèse.

I. 2. 2. 3. Propriétés de transport de charges

Afin de caractériser les propriétés de transport de charges des matériaux semi-conducteurs synthétisés dans le cadre de ces travaux, nous avons eu recours à deux techniques d'analyse.

i. Transistor organique à effet de champ (*Organic Field Effect Transistor - OFET*).

Dans un premier temps, les propriétés de transport de charges ont été évaluées par transistor organique à effet de champs (OFET). Il existe de nombreuses géométries de transistor OFET. Les semi-conducteurs caractérisés de cette manière l'ont été dans une configuration de dispositif dite « bottom contact - bottom gate ». Sur une grille constituée d'un matériau diélectrique sont successivement déposés un isolant (SiO_2 , Al_2O_3 , PMMA...), la couche active du semi-conducteur à caractériser puis deux électrodes : la source d'une part et le drain de l'autre (Figure I-10).

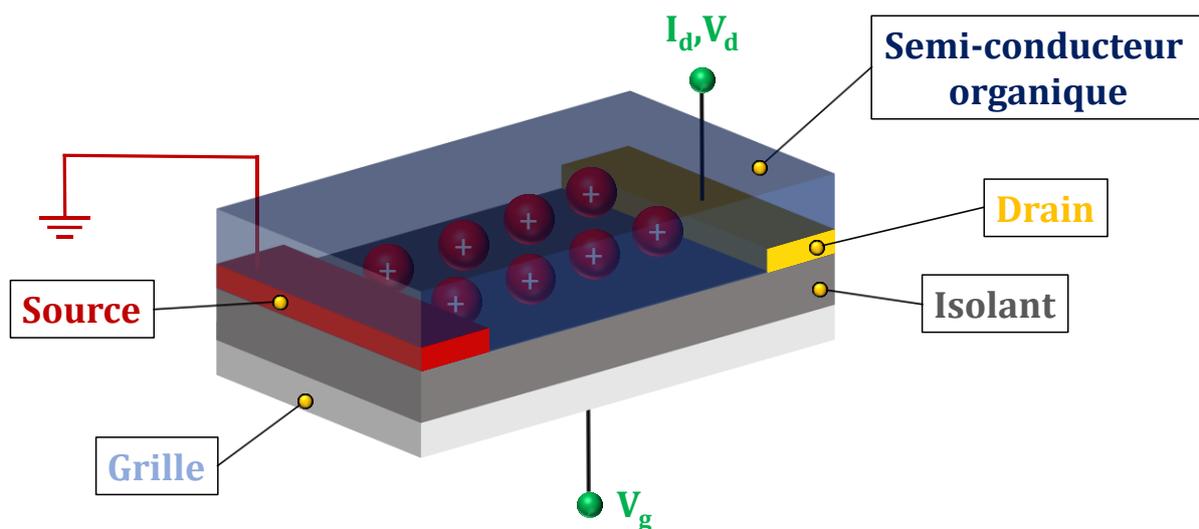


Figure I-10. Représentation schématique d'un dispositif OFET, en configuration dite « top contact - bottom gate ».

La polarisation de la grille entraîne une accumulation de charges dans le canal. Et lorsque le drain est polarisé tout en gardant la source à la masse, la différence de potentiel ainsi créée entre ces deux électrodes permettra de « drainer » les charges et ainsi provoquer un courant électrique I_d .

Une première série d'analyses consiste à mesurer I_d en fonction de V_d , pour différents potentiels de grille fixés (Figure I-11).

Il est à noter que ce potentiel de grille doit être supérieur à un certain potentiel V_t , dit potentiel de seuil. Il correspond au potentiel à partir duquel tous les pièges de la couche semi-conductrice ont été comblés. Cette série d'analyses préliminaires permet de s'assurer que le dispositif présente des caractéristiques électriques conformes au comportement d'un tel transistor. En théorie, avant un certain potentiel de saturation V_{dsat} du drain, la couche semi-conductrice présentera un comportement de conducteur, et l'intensité I_d variera linéairement avec la tension entre la grille et le drain. Au-delà, l'intensité de courant I_d ne sera plus dépendante du potentiel du drain. Ceci est la conséquence de l'accumulation de charges dans la couche de semi-conducteur, jusqu'à saturation de cette dernière. Plus la tension entre la grille et le drain sera importante, plus le nombre de charges générées va être important, ce qui de fait augmentera l'intensité mesurée. Formellement, cette intensité peut en effet être exprimée comme suit :

- En régime linéaire :
$$I_{dlin} = \frac{P}{L} \mu_{lin} C_i [(V_g - V_T) V_D] \quad (\text{Équation 1.12})$$

- En régime de saturation :
$$I_{dsat} = \frac{P}{2L} \mu_{sat} C_i [(V_g - V_T)^2] \quad (\text{Équation 1.13})$$

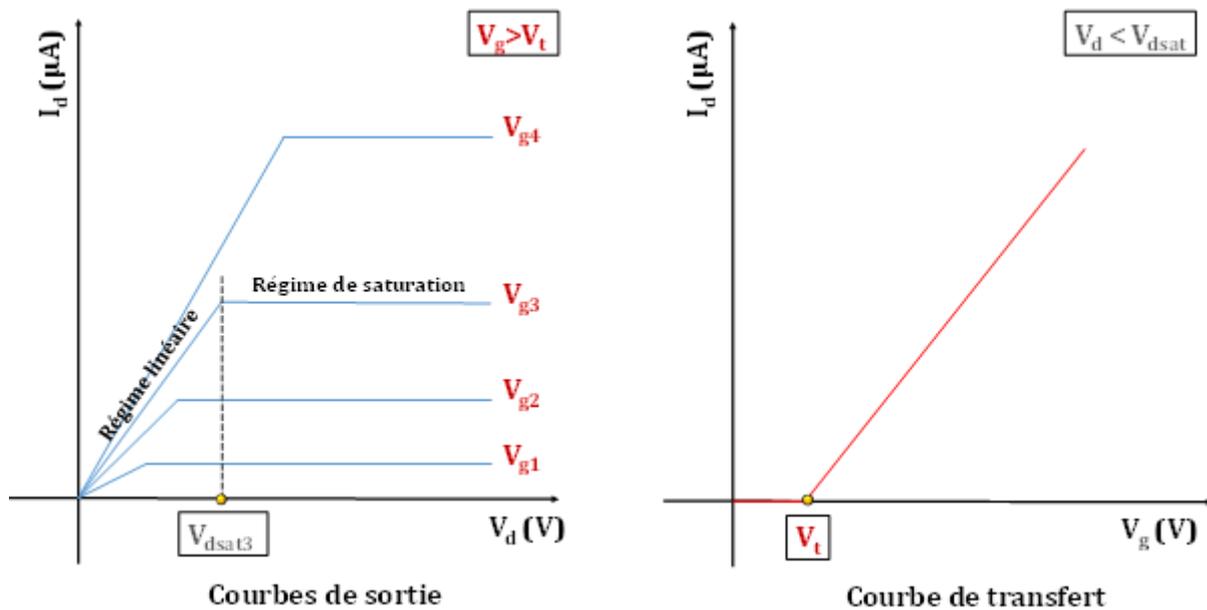


Figure I-11. Exemple de courbes de sortie (gauche) ou de courbe de transfert (droite) théoriques obtenues lors d'une caractérisation OFET.

Bien qu'il soit possible d'extraire la valeur de mobilité de charges depuis ces courbes de sortie, il est d'usage de l'extraire depuis la courbe de transfert (Figure I-11). Pour ce faire, le potentiel du drain est fixé à une valeur inférieure au potentiel de saturation, et la variation de l'intensité I_d est

mesurée en fonction du potentiel de grille. Avant le potentiel de seuil, aucune variation de I_d n'est enregistrée, puis celle-ci varie linéairement avec le potentiel de grille. C'est de cette courbe de transfert que va pouvoir être extraite la valeur de mobilité, étant donné que l'intensité I_d lui est proportionnelle. En faisant appel aux équations 1.12 et 1.13, déterminer expérimentalement le coefficient directeur de cette droite permet donc le calcul de la mobilité de charges.

Cette méthode permet d'obtenir une première estimation des propriétés de transport de charges du semi-conducteur. Toutefois, la mobilité de charges est mesurée dans la direction parallèle au substrat, et non pas perpendiculairement. C'est pourtant dans cette direction que sera amené le semi-conducteur à conduire les charges dans une cellule solaire. Ainsi, la valeur de mobilité de charges déterminée en OFET n'est qu'indicative, et peut ne pas transcrire la faculté du matériau à transporter les charges au sein d'une couche mince. Pour pallier à ce problème, il est possible d'évaluer la mobilité de charges par une méthode alternative, dite de SCLC. La mobilité de charges est ainsi mesurée dans la direction perpendiculaire au plan du substrat.

ii. Méthode du courant limité par la charge d'espace (*Space Charge Limited Current* – SCLC).

Plusieurs conditions sont à remplir pour permettre la caractérisation par SCLC d'un matériau semi-conducteur. Celui-ci doit notamment présenter une mobilité de charges qui ne soit pas trop élevée, et ses niveaux HOMO et LUMO doivent être connus. C'est donc une méthode de caractérisation de transport de charges de semi-conducteurs organiques de choix.

Cette méthode d'analyse repose sur un dispositif composé d'une couche de matériau semi-conducteur placée entre deux électrodes présentant des travaux d'extraction similaires ou identiques (Figure I-12, gauche). C'est une méthode sélective à un seul type de porteur de charge. Il s'agira par conséquent de choisir au mieux la nature de l'électrode afin de faire coïncider son travail d'extraction avec le niveau HOMO du semi-conducteur, dans le cas d'une mesure de mobilité de trous, ou avec son niveau LUMO, pour une mesure de mobilité d'électrons (Figure I-12, droite). Si l'écart entre travail d'extraction et niveau HOMO ou LUMO est trop grand (δ non négligeable), la mesure pourra être faussée du fait d'un problème d'injection de charges.

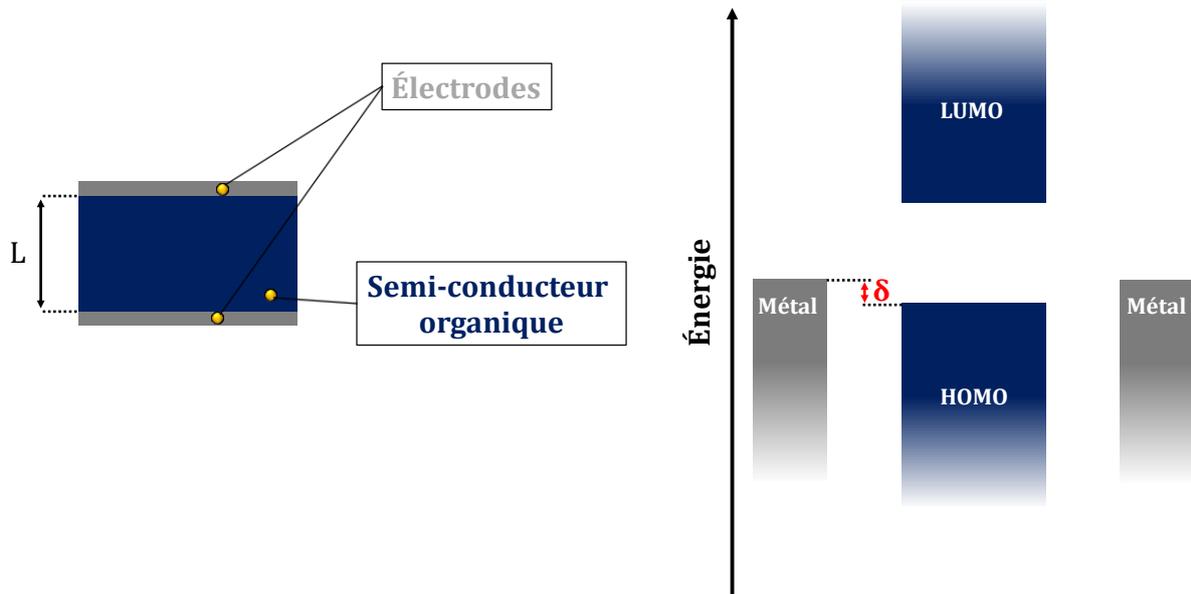


Figure I-12. Gauche : schéma d'un dispositif SCLC. Droite : diagramme énergétique comparant niveaux HOMO et LUMO d'un semi-conducteur quelconque et le travail d'extraction d'un métal *ad hoc*.

Ici encore, c'est la caractéristique courant-tension de ce dispositif qui permettra le calcul de la mobilité de charges dans la direction perpendiculaire au substrat. Ainsi, des courbes telles que présentées en figure I-8 sont obtenues.

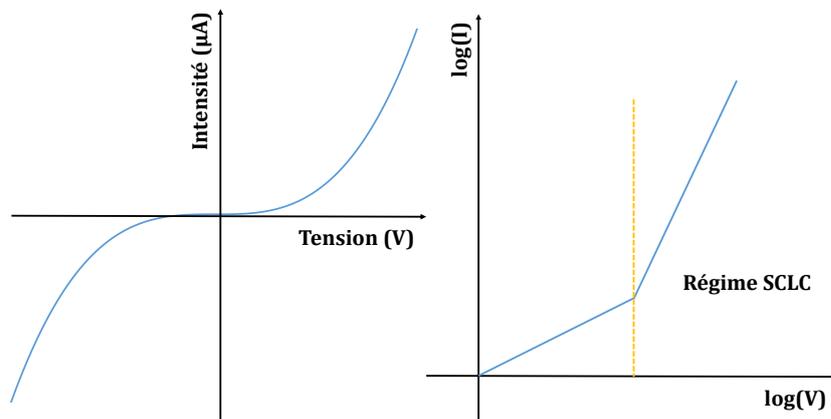


Figure I-13. Exemple de courbes théoriquement obtenues lors d'une caractérisation SCLC.

Pour finalement extraire la valeur de mobilité de charges, il suffit de considérer la relation de Mott-Gurney entre mobilité de charges et densité de courant en régime SCLC :^{16,17}

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{Équation 1.14})$$

où J est la densité de courant, ϵ la constante diélectrique du matériau, μ la mobilité de charges, V la tension appliquée et L l'épaisseur du film (déterminée expérimentalement par profilométrie mécanique).

En considérant l'expression logarithmique de l'équation 1.1, il vient :

$$\log(J) = \log(I) - \log(S) = \log\left(\frac{9}{8} \frac{\epsilon\mu}{L^3}\right) + 2\log(V) \quad (\text{Équation 1.15})$$

Ainsi, déterminer la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite en régime SCLC permet de remonter à la valeur de la mobilité de charges μ . De cette manière, il est donc possible de déterminer les propriétés de transport de charges d'un matériau semi-conducteur organique, et ce dans la direction perpendiculaire au plan du substrat.

1. 2. 3. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

Qu'elle soit assurée par une cellule solaire organique ou inorganique, la photogénération électrique repose sur un ensemble de processus interdépendants complexes. Nous détaillerons uniquement ici les processus qui interviennent dans le cas de la technologie photovoltaïque organique. Il est possible de distinguer cinq processus majeurs à l'œuvre dans une telle cellule (Figure I-14).

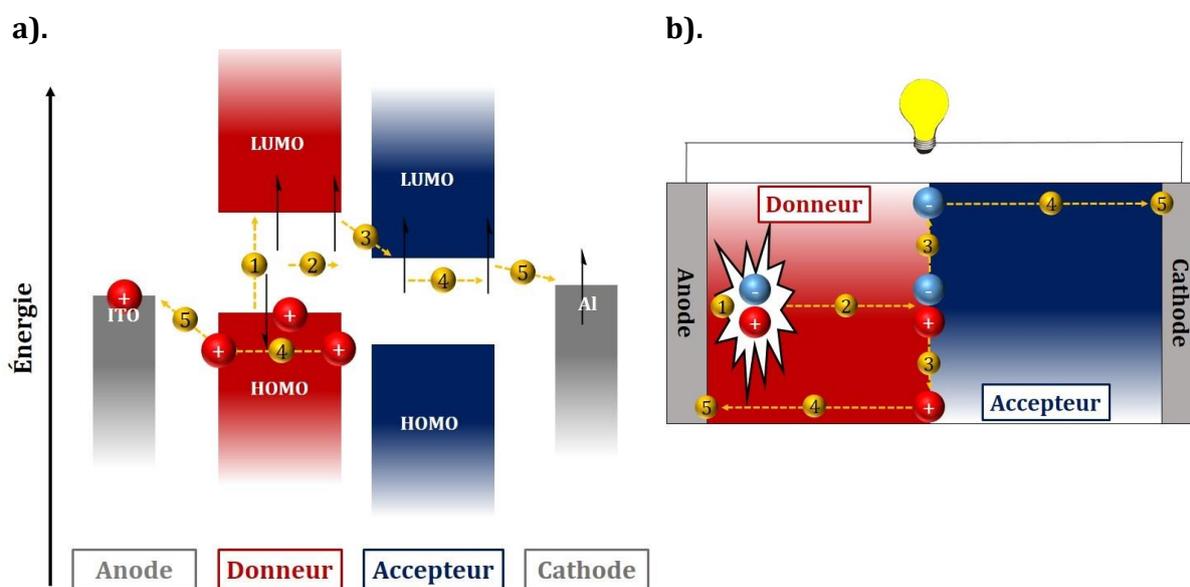


Figure I-14. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire : a). d'un point de vue énergétique ; b). du point du dispositif.

Dans un souci de simplification, la description des processus physiques qui va suivre repose sur l'hypothèse où seul le matériau donneur d'électrons absorbe les photons solaires. Ce principe peut toutefois être généralisé tel que présenté au cas où les deux matériaux peuvent absorber.

1. Absorption de photons solaires

Suite à l'absorption d'un photon, le matériau donneur d'électrons va promouvoir un électron depuis sa HOMO vers sa LUMO. Cette transition laisse par conséquent une lacune électronique au sein de la HOMO du matériau. Cette lacune, ou *trou*, peut être considérée comme une charge positive. La paire électron-trou qui découle de cette absorption, appelée exciton, est une espèce fortement instable, du fait des fortes interactions coulombiennes qui les lient et qui les poussent à la recombinaison. D'un point de vue moléculaire, il est possible de considérer cet exciton comme un état excité à charges séparées. C'est ici que se situe la différence fondamentale entre technologies photovoltaïques organique et inorganique. Dans cette dernière, l'énergie

d'interaction entre l'électron et le trou est inférieure à l'énergie thermique apportée au système lorsque celui-ci est à température ambiante ($\sim kT$, où k est la constante de Boltzmann). À titre d'exemple, cette énergie est de 14 meV dans le cas du silicium monocristallin, pour une énergie thermique à température ambiante d'environ 25 meV. Par conséquent, l'absorption d'un photon par une cellule solaire inorganique conduit à la création directe de charges libres dans le matériau. Ce type d'exciton est dit de Wannier-Mott.¹⁸

Ce n'est pas le cas dans une cellule solaire organique. La faible constante diélectrique intrinsèque à une telle cellule ne permet pas la dissociation spontanée de cet exciton, qui se retrouve de fait localisé sur une même entité moléculaire. L'exciton est alors dit de Frenkel.¹⁹ Pour séparer un tel exciton, la présence d'un second type de matériau est nécessaire. Ce second matériau, présentant une affinité électronique plus importante, va générer un champ électrique local suffisant pour dissocier l'exciton. Il est communément admis que cette énergie d'interaction avoisine les 0,3 eV. À ce titre, le matériau accepteur d'électrons est choisi de telle façon à ce que la différence des niveaux d'énergie des LUMO des deux matériaux soit au moins de 0,3 eV.

2. Diffusion de l'exciton

Au sein d'un semi-conducteur organique, l'exciton photo-généré a une durée de vie très courte, de l'ordre de quelques nanosecondes. Durant ce laps de temps, cet exciton ne reste pas localisé mais diffuse aléatoirement autour de sa zone d'origine. Le mécanisme de diffusion de cet exciton n'est pas connu avec précision. Il est possible qu'elle ait lieu selon un mécanisme dit de Förster, par transfert vibrationnel d'énergie, ou bien *via* un transfert électronique intermoléculaire, selon un mécanisme alors dit de Dexter. Compte tenu de son temps de vie très court, l'exciton a la possibilité d'évoluer sur quelques nanomètres avant de se recombiner (la valeur communément admise se situe entre 5 et 20 nm).²⁰⁻²³ Il est donc aisé de concevoir que si cet exciton est généré à une distance de l'interface supérieure à cette longueur de diffusion, il n'aura pas la possibilité de se dissocier. L'exciton va alors se recombiner, l'électron excité repassant de sa LUMO vers sa HOMO (recombinaison géminée).

Ce phénomène de diffusion de l'exciton soulève une problématique centrale dans cette thématique de recherche, à savoir la question de morphologie de couche active. Les domaines accepteurs/donneurs d'électrons doivent ainsi présenter des longueurs caractéristiques de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons. L'ordre qui règne au sein de ces domaines, ainsi que leur pureté sont deux facteurs clefs régissant la qualité de diffusion de cet exciton. La notion d'architecture de couche active sera développée un peu plus en détail dans la suite de cette introduction.

3. Dissociation de l'exciton

Dans l'hypothèse où un exciton arrive à une interface entre matériau donneur et accepteur d'électrons, le champ électrique généré par la différence des niveaux énergétiques de leur LUMO autorise, d'un point de vue thermodynamique, le transfert électronique d'un matériau à l'autre. En d'autres termes, ce transfert électronique permet de minimiser l'énergie globale du système. C'est à partir de ce moment que sont générées les charges libres au sein d'une cellule solaire organique.

Ce phénomène de dissociation d'exciton peut être vu comme un phénomène de transfert électronique photo-induit. Dans le cas que nous avons choisi, où seul le matériau donneur d'électrons absorbe les photons, il s'agit d'un transfert d'électron photo-induit oxydant. La molécule excitée perd en effet un électron pour le donner au matériau accepteur. Dans le cas inverse où le matériau accepteur d'électrons absorbe les photons, le transfert électronique implique la réduction de ce matériau, et est donc qualifié de transfert d'électrons photo-induit réducteur (Figure I-15).

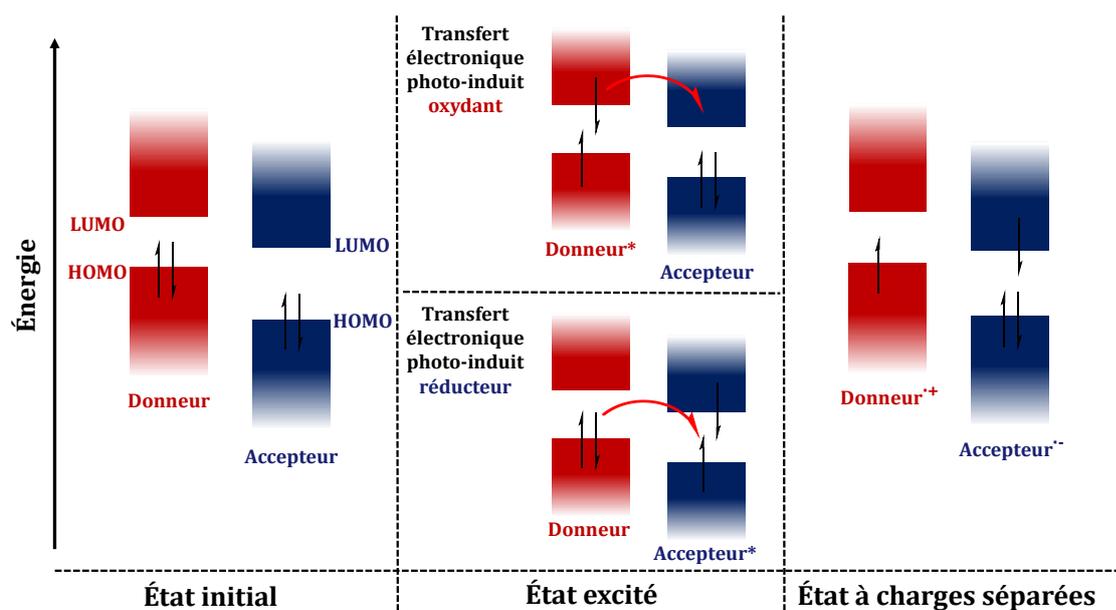


Figure I-15. Représentation schématique des processus de transfert d'électron photo-induit oxydant et réducteur.

4. Transport des charges libres

Une fois dissociées, les charges vont avoir la possibilité de percoler au sein de leur domaine respectif. D'un point de vue chimique, il est possible de considérer ce phénomène comme une succession de réductions intermoléculaires des molécules du matériau accepteur d'électrons, simultanément à une succession d'oxydations des molécules du matériau donneur d'électrons. Ainsi, une charge négative correspond au radical anion de la molécule accepteuse, tandis que la charge positive, ou trou, correspond au radical cation de la molécule donneuse. Le matériau donneur d'électrons va donc transporter les charges positives, et sera donc qualifié de matériau de type p . À l'inverse, le matériau accepteur d'électrons charriera les charges négatives, et sera donc dénommé matériau de type n . Pour une efficacité optimale de cellule solaire, il est évident que les deux matériaux doivent présenter des mobilités de charges les plus élevées possibles, mais aussi les plus équilibrées possibles. Si la mobilité d'un des porteurs de charge est beaucoup plus élevée que celle de l'autre, elle s'accumulera à une des électrodes. Le champ électrique interne de la cellule, véritable moteur thermodynamique de ce transport de charges, en sera atténué et les performances globales du dispositif impactées.

5. Collecte des charges

La nature des électrodes utilisées répond à un cahier des charges très précis. Il est nécessaire que leur potentiel de travail soit en adéquation avec les matériaux donneur et accepteur d'électrons. Ainsi, le potentiel de travail de la cathode doit être légèrement inférieur de la LUMO de l'accepteur tandis que celui de l'anode légèrement supérieur à la HOMO du donneur, ceci afin d'autoriser les transferts électroniques à chacune de ces interfaces. La conductivité électrique des matériaux les constituant doit par ailleurs être maximale. Enfin, une de ces deux électrodes doit être la plus transparente possible sur la plage de longueurs d'onde des photons solaires, entre 250 et 900 nm. Les métaux possédant une très bonne conductivité électrique sont de parfaits candidats pour la réalisation de ces électrodes. Ainsi, l'aluminium est très fréquemment utilisé comme cathode dans les cellules solaires, puisqu'il présente un potentiel de travail adapté aux électrons de $-4,3\text{eV}$ et une conductivité électrique de $37,7 \cdot 10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Le critère nécessaire de transparence exclut directement l'utilisation de métaux dans la réalisation de l'autre électrode. Pour résoudre ce problème, de nombreux matériaux – et notamment des oxydes métalliques – ont été développés. Parmi eux, l'oxyde d'étain et d'indium (ITO, acronyme anglais de *Indium Tin Oxide*) est très répandu. Son très large gap optique, compris entre 3,5 et 4,3 eV, rend ce matériau transparent sur toute la fenêtre du visible.^{24,25} Il présente enfin une excellente conductivité électrique, de l'ordre de $2500 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.²⁵

1. 2. 4. Architecture d'une cellule solaire organique

Une cellule solaire organique est composée de multiples couches, chacune d'entre elles ayant une fonction bien précise.

Sur un substrat transparent (rigide en verre ou bien souple, un film polymère) est dans un premier temps déposé une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). Cette couche constitue l'une des deux électrodes de la cellule solaire, en règle générale l'anode. Une électrode métallique est déposée sur son extrémité afin et sert de prise de contact. Sur cette couche d'ITO est déposée une couche d'interface transparente. Cette couche d'interface est souvent constituée d'un polymère semi-transparent et conducteur de trous, tel que le PolyÉthylèneDiOxolaneThiophène/ PolyStyrèneSulfonate de sodium (PEDOT/PSS). Au-dessus de cette couche d'interface est par la suite déposée la couche active, par dépôt à la tournette d'une solution des matériaux donneur et accepteur d'électrons dans un solvant organique choisi. Enfin, une seconde couche d'interface, puis la seconde électrode sont déposées par évaporation sous vide poussé (Figure I-16). Dans le cas où la première l'électrode constitue l'anode, et donc que la seconde correspond à la cathode, une telle architecture est qualifiée de « standard », ou « normale ».

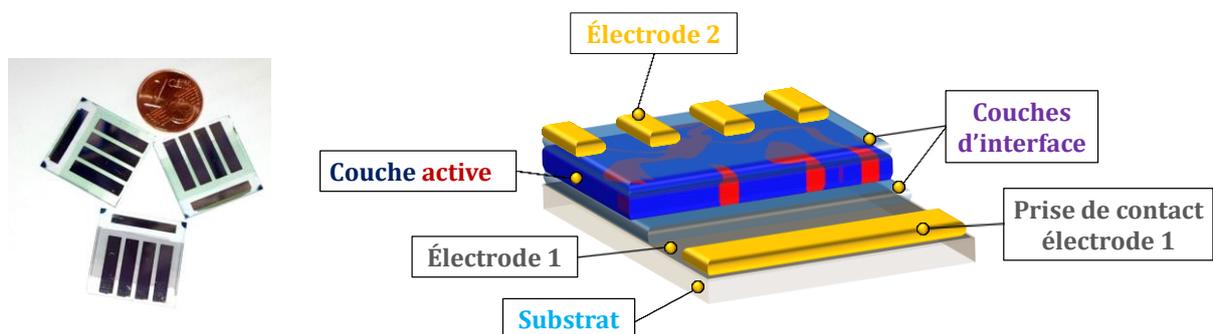


Figure I-16. Gauche : Photographie de cellules solaires réalisées au laboratoire ; Droite : Représentation schématique d'une cellule solaire organique.

Dans le cas où le gradient de composition de la couche active n'est pas optimal et vient porter préjudice au transport des charges au sein de la couche active, il est possible d'invertir la nature des deux électrodes. Dans ce cas de figure, l'ITO joue le rôle non plus de cathode mais d'anode. À ce titre, la couche de PEDOT/PSS est remplacée par une couche bloqueuse de trou, potentiellement conductrice d'électrons et qui modifie le potentiel de travail de l'ITO de -4,7 à -4,1 eV, telle que le PFN (pour (9,9-bis(3'-(N,N-diméthylamino)propyl)-2,7-fluorène)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorène)). D'autres matériaux, comme l'oxyde de zinc ou bien le PEIE peuvent être utilisés pour les mêmes raisons.²⁶ Après le dépôt de la couche active, l'électrode évaporée n'est plus constituée d'aluminium mais d'un métal présentant un travail d'extraction compatible avec son rôle de cathode dans la cellule, généralement de l'argent. Le premier exemple d'une telle

architecture remonte à 2006,²⁷ mais les premiers résultats concluants obtenus dans cette configuration sont beaucoup plus récents.²⁸

Que ce soit en structure normale ou inverse, il est possible, avant l'évaporation de la dernière électrode, d'introduire une couche supplémentaire. Celle-ci a pour but de bloquer sélectivement les électrons ou les trous, de manière à éviter l'accumulation de charges positives au contact de la cathode par exemple, et ainsi de diminuer le taux de recombinaison des charges libres. En structure normale, il est courant d'introduire une couche de calcium intermédiaire, tandis que oxyde de molybdène constitue un bon matériau bloqueur d'électrons, du fait de son potentiel de travail de -5,3 eV.

1. 2. 5. Morphologie de la couche active

De nombreux travaux sont disponibles dans la littérature concernant la composition de la couche active. Les toutes premières cellules solaires organiques reposaient sur l'utilisation d'un seul matériau, un polymère semi-conducteur tel que les polyphénylène vinylènes (MEH-PPV). Dans de telles cellules, dites de Schottky, la dissociation de l'exciton a lieu uniquement à l'interface entre la couche de polymère et l'électrode. La longueur de diffusion de l'exciton étant de quelques dizaines de nanomètres, une couche très mince de polymère est nécessaire pour espérer pouvoir collecter des charges libres. Toutefois, une épaisseur aussi mince rend l'absorption de la couche active quasi nulle, au détriment d'une photogénération de charges abondante. Ceci explique les rendements de conversion énergétiques très faibles enregistrés, de l'ordre de 0,1%.^{20,29}

Le premier exemple d'une cellule solaire à hétérojonction a été reporté par Kearns et Calvin dès 1953.³⁰ Ils ont ainsi successivement déposé une couche d'un matériau de type *p* (phtalocyanine de magnésium) puis une couche de type *n* (tétraméthyl-*p*-phénylènediamine). Il faut toutefois attendre 1986, avec les travaux de C. W. Tang, pour enregistrer un rendement de conversion photovoltaïque au-delà de 1%. De la même manière, ce dernier a réalisé une couche active en structure dite « bicouche » en sélectionnant cette fois un phtalocyanine de cuivre comme matériau de type *p* et un dérivé de pérylène bis-imide comme matériau de type *n* (Figure I-17-a).³¹

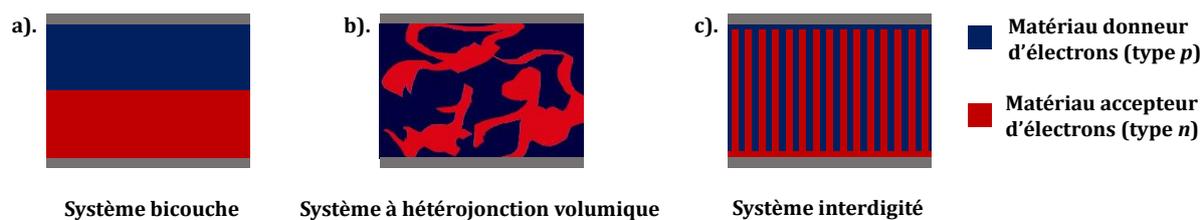


Figure I-17. Illustration des différentes possibilités d'organisation de la couche active.

Il faut attendre les travaux de Friend *et al.* et de Heeger *et al.* en 1995 pour observer une augmentation sensible des rendements énergétiques. Ils ont ainsi été les premiers à mettre en évidence l'impact bénéfique d'une couche active dite « à hétérojonction volumique » (Figure I-17-b).). Pour réaliser ce type de couche active, les deux matériaux donneurs et accepteurs d'électrons sont dans un premier temps solubilisés dans un solvant organique *ad hoc*, laquelle solution est ensuite déposée sur le dispositif. Il est également possible de réaliser une cosublimation des deux composés pour obtenir sensiblement le même résultat. Ceci a pour effet d'augmenter considérablement la surface de contact entre matériau donneur et accepteur, augmentant de fait la probabilité de dissociation d'un exciton et par conséquent le rendement enregistré. De cette manière, à partir de deux polymères semi-conducteurs de type *p* d'une part (MEH-PPV) et *n* d'autre part (CN-PPV), Friend *et al.* ont reporté un rendement de conversion de 0,9%.³² Ce rendement a vite été dépassé, 2,9%, par Heeger *et al.*, lesquels ont opté comme matériau de type *n* du fullerène C₆₀.³³

Il paraît évident que c'est la dernière structure, dite interdigitée, représentée sur la figure ci-dessus qui laisse présager les meilleurs résultats photovoltaïques (Figure I-17-c).). Dans une telle composition de couche active, les matériaux de type *p* et *n* s'auto-organisent de telle façon à ce qu'ils forment un réseau interdigité régulier, de longueur caractéristique du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion de l'exciton. Ainsi, quel que soit la zone de photogénération de l'exciton, celui-ci aura la possibilité de rejoindre l'interface avec le matériau de type *n*. Toutefois, réaliser de tels systèmes sur des surfaces de plusieurs mm², est d'une complexité rare, et peu d'exemples présentant des rendements corrects sont reportés dans la littérature.³⁴

I. 2. 6. Caractérisation d'une cellule solaire organique

Afin de pouvoir comparer la multitude de résultats photovoltaïques issus de multiples groupes à travers le monde, la caractérisation des dispositifs photovoltaïques repose sur des normes de la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE). Le spectre du rayonnement irradiant le dispositif est bien précis. L'atmosphère étant composée d'une multitude de gaz (H_2O , O_2 , O_3 , CO_2 ...), une partie du rayonnement solaire va se trouver absorbée par ces composants avant d'arriver au sol, notamment du fait des raies de Fraunhofer caractéristiques desdits composants. Par ailleurs, en fonction de la latitude, le chemin optique d'un rayon solaire est plus ou moins long (Figure I-18, gauche). Il est donc nécessaire de fixer un spectre d'irradiation normé, arbitrairement fixé sur le spectre reçu au sol terrestre à des latitudes tempérées, tel qu'en Europe ou en Amérique du Nord. Celui-ci correspond au spectre solaire AM1,5G (« Air Mass 1,5 Global ») avec une puissance de $1000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ à 25°C .

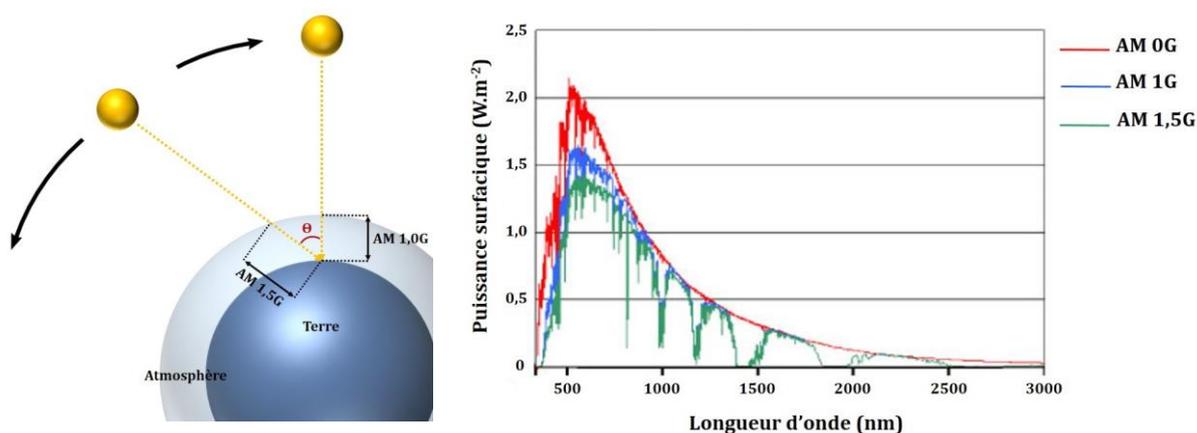


Figure I-18. Gauche : illustration de la variation de chemin optique avec la latitude ; Droite : spectres du rayonnement solaire avant l'entrée dans l'atmosphère (AM0G), ou reçus au sol en prenant en compte les masses d'air traversées AM1,0G ou AM1,5G.

Afin de reconstituer parfaitement ce spectre AM1,5G en laboratoire, l'irradiation des dispositifs photovoltaïques s'effectue donc avec une lampe xénon munie d'un filtre. Pour caractériser un tel dispositif, l'intensité électrique fournie par la cellule est mesurée en faisant varier la tension électrique à ses bornes, et ce à l'obscurité et sous irradiation AM1,5G (courbe bleue et rouge respectivement dans la Figure I-19). Afin de s'affranchir du paramètre dimensionnel du dispositif, ce n'est pas l'intensité électrique directement mesurée qui est tracée en fonction de la tension, mais la densité de courant électrique. Dans le cadre de ces travaux de thèse, la surface des dispositifs photovoltaïques réalisés de l'ordre de 12 mm^2 .

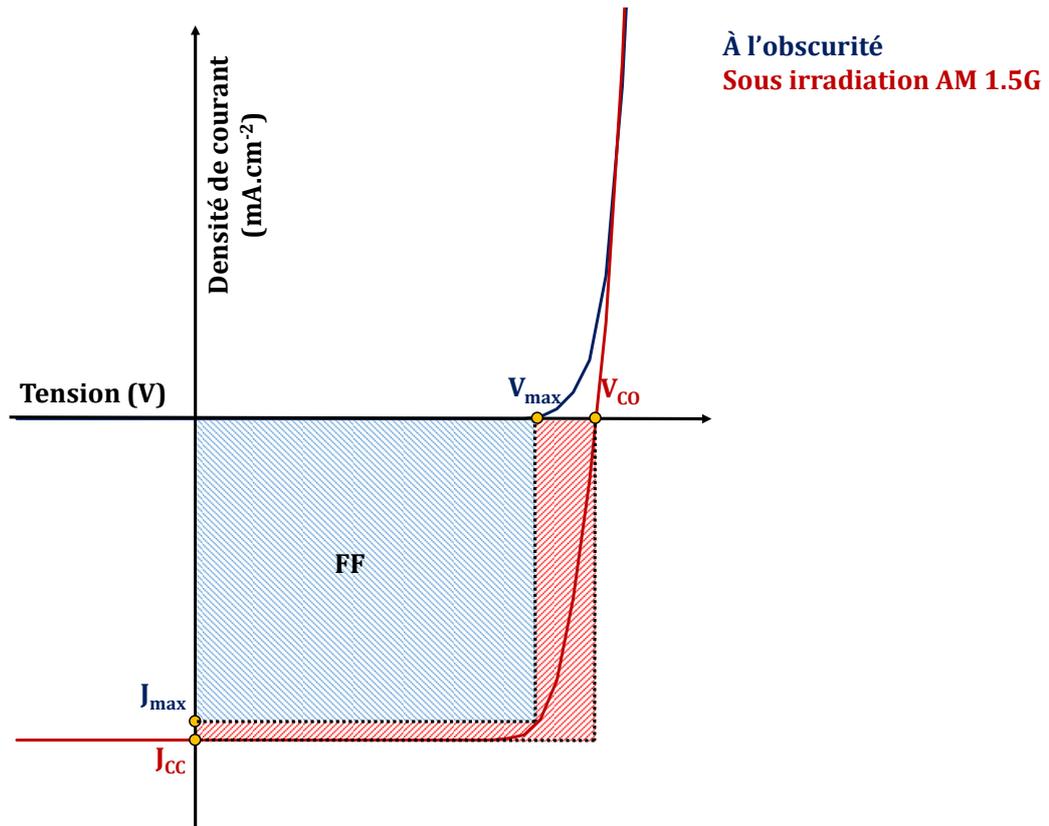


Figure I-19. Caractéristiques des courbes $J(V)$ à l'obscurité et sous illumination.

De ce type de figure peuvent être extraites différentes valeurs caractéristiques du dispositif. Ces valeurs macroscopiques permettent d'obtenir des informations quant aux différents phénomènes physiques nanoscopiques se produisant au sein de la couche active.³⁵

i. La densité de courant à court-circuit (J_{cc})

La densité de courant à court-circuit, notée J_{cc} , correspond à la densité de courant lorsque la tension appliquée aux bornes de la cellule est nulle, et ce sous irradiation. Elle correspond en théorie à la densité de courant maximale que peut délivrer la cellule. Obtenir une densité de courant élevée requiert que plusieurs critères soient réunis. Dans un premier temps, les composés photoactifs doivent présenter une absorption du spectre AM1.5G très intense. Il est par ailleurs évident que ces composés doivent être stables sous irradiation lumineuse, et qu'ils puissent générer de manière réversible des charges. Enfin, ces composés doivent présenter de bonnes propriétés de transport de charges et une capacité à s'organiser au sein de la couche active en nanodomains de longueur caractéristique de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de l'exciton dans ce système.

Si tous ces critères sont rassemblés, l'irradiation d'un tel dispositif va impliquer une photogénération d'excitons importante (forte absorption), puis de charges libres (nanodomains structurés de dimensions optimales), lesquelles vont pouvoir percoler sans encombre jusqu'aux électrodes (bonnes propriétés de transport de charges et morphologie de couche active optimale).

ii. La tension de circuit ouvert (V_{CO})

La tension de circuit ouvert, exprimée en volt, correspond à la différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule pour que la densité de courant fournie par le dispositif soit nulle, et ce sous irradiation. La valeur de la tension de circuit ouvert dépend essentiellement des caractéristiques intrinsèques des deux matériaux en présence, et notamment de l'énergie de leurs orbitales frontières. D'après Scharber *et al.*, cette tension est égale à la différence d'énergie entre la LUMO du matériau accepteur d'électrons et la HOMO du matériau donneur, différence corrigée par un terme empirique de 0,3 V.³⁶ Derrière ce terme sont regroupées les pertes d'énergies qu'implique nécessairement la présence de différents états intermédiaires de transfert électronique.

$$V_{CO} = \frac{|E_{LUMO}^{Accepteur}| - |E_{HOMO}^{Donneur}|}{e} - 0,3 \quad (\text{Équation 1.13})$$

Dans l'équation 1.2, la valeur des niveaux énergétiques sont exprimés en électronvolt et e correspond à la charge élémentaire.

Cette formule empirique ne prend toutefois pas en compte tous les paramètres pouvant modifier cette tension de circuit ouvert. Il a en effet été démontré que la recombinaison de charges, ou bien la qualité du contact aux électrodes impactent grandement cette valeur.³⁷

iii. Le facteur de forme (FF)

Le facteur de forme, caractéristique adimensionnelle, retranscrit l'idéalité du dispositif, la qualité de la cellule. Il est égal au rapport entre puissance maximale que délivre effectivement la cellule solaire et la puissance maximale théorique. En considérant la loi de Joule, cette puissance peut s'exprimer de la façon suivante :

$$P = J * V \quad (\text{Équation 1.14})$$

Où P est la puissance (W), J la densité de courant (mA.cm^{-2}) et V la tension (V).

Ainsi, le facteur de forme correspond graphiquement au rapport des aires rayées en bleu et rouge (Figure I-19) :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{max}^{Théo}} = \frac{J_{max} * V_{max}}{J_{cc} * V_{CO}} \quad (\text{Équation 1.15})$$

Le facteur de forme dépend donc à la fois de la densité de courant à court-circuit ainsi que de la tension à circuit ouvert. Tous les paramètres influençant ces facteurs impactent donc aussi le facteur de forme. Un mauvais facteur de forme sera, en règle générale, synonyme d'un mauvais transport de charges, facteur qui peut lui-même être relié à la morphologie de la couche active.

iv. Le rendement de conversion énergétique (RCE)

Comme tout rendement, le RCE est adimensionnel et correspond au rapport entre puissance fournie par la cellule et la puissance du rayonnement incident :

$$RCE = \frac{P_{max}}{P_{incidente}} = \frac{J_{max} * V_{max}}{P_{incidente}} = \frac{J_{CC} * V_{CO} * FF}{P_{incidente}} \quad (\text{Équation 1.16})$$

v. L'efficacité quantique externe (EQE)

Contrairement aux paramètres présentés ci-avant, l'efficacité quantique externe ne peut pas être extraire d'une courbe J(V) mais nécessite une caractérisation supplémentaire. Il s'agit de déterminer l'efficacité de la cellule solaire en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, et non plus comme précédemment en irradiant la cellule avec la totalité du spectre AM 1,5G. Lorsque les matériaux accepteurs et donneurs ont des plages d'absorption distinctes, cette analyse permet de déterminer l'efficacité de photogénération de charges de chacun de ces deux matériaux. Il existe évidemment une relation entre densité de courant et EQE :

$$EQE = \frac{hcJ_{CC}}{\lambda qG} \approx 1,24 * \frac{J_{CC}}{\lambda G} \quad (\text{Équation 1.17})$$

Où h est la constante de Planck (J.s), c la célérité de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$), λ la longueur d'onde du rayonnement incident (μm), q la charge élémentaire (C) et G la puissance lumineuse incidente ($W.m^{-2}$).

II. Quelques exemples de matériaux photoactifs

II. 1. Les matériaux polymériques

Comme nous l'avons souligné un peu plus haut, les premiers résultats significatifs en termes de rendement de conversion énergétique ont été obtenus par Friend *et al.* et Heeger *et al.* au milieu des années 1990.^{32,33} Dans le cadre de ces travaux, ces deux groupes ont utilisé le même matériau donneur d'électrons, le polymère MEH-PPV, et un matériau accepteur d'électrons polymérique pour le groupe de Friend (CN-PPV) et moléculaire pour le groupe de Heeger (PC₆₁BM). L'architecture de cellule employée était alors des plus simples : ITO/couche active/cathode (Al pour Friend, Ca pour Heeger).

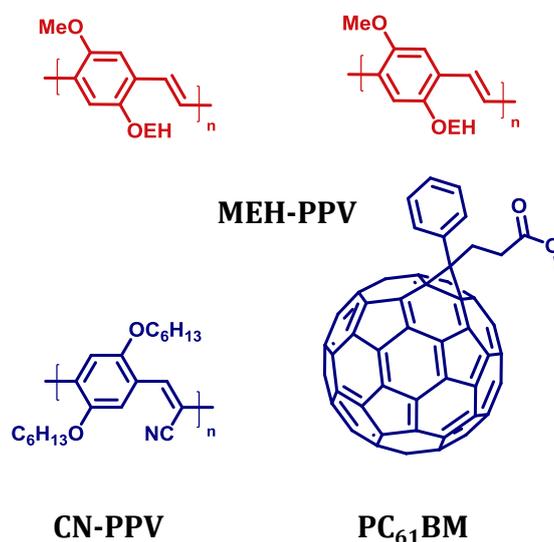


Figure I-20. Structures des matériaux utilisés par Friend *et al.* (gauche) et Heeger *et al.* (droite).^{32,33}

Il s'agit du premier exemple d'une cellule solaire organique basée sur une couche active à hétérojonction volumique. De cette façon, Heeger reporte un rendement de conversion énergétique de 2,9%. Ces premiers exemples ont placé les polymères semi-conducteurs sur le devant de la scène, et c'est pourquoi les chimistes ont tout d'abord cherché à synthétiser de nouveaux matériaux polymères, présentant des propriétés plus adaptées à une telle utilisation.

Parmi eux, le polymère régiorégulier Poly-3-HexylThiophène (P3HT) mérite d'être cité, et constitue sans doute encore aujourd'hui le polymère de type *p* qui a été le plus étudié.^{38,39} Il présente en effet des propriétés physico-chimiques remarquables. Sa bonne solubilité dans les solvants organiques communs permet sa bonne processabilité en cellule organique à hétérojonction volumique. Il présente par ailleurs une bonne mobilité de trous, de l'ordre de 10⁻³

à $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, conséquence de sa nature cristalline et des fortes interactions π interchaines.⁴⁰ Ces bonnes propriétés ont permis l'élaboration de cellules solaires organiques à hétérojonction volumique en mélange avec du PCBM présentant des rendements de conversion énergétiques au-delà de 5%.³⁹

Si ces deux polymères ont montré un effet photovoltaïque sensible dans une telle architecture de cellule, leurs performances sont limitées par le positionnement non idéal de leurs orbitales frontières. Les niveaux HOMO et LUMO du P3HT, par exemple, se situent respectivement à -5,1 eV et -2,9 eV (soit une bande interdite de 2,0 eV). Outre le fait que sa HOMO haute fasse baisser la tension de circuit ouvert du dispositif final, cette grande valeur de bande interdite implique une mauvaise concordance d'absorption avec le spectre AM1.5G. Il est possible de faire drastiquement baisser cette valeur de bande interdite en renforçant le caractère quinoïdal de la molécule de polythiophène.⁴¹ Pour ce faire, Wudl *et al.* ont synthétisé un poly(isothianaphtalène). L'énergie de résonance d'un cycle benzénique étant plus élevée que celle d'un thiophène ($152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ contre $122 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivement), la structure la plus stable de ce polymère est sa forme quinoïdale (Figure I-21).

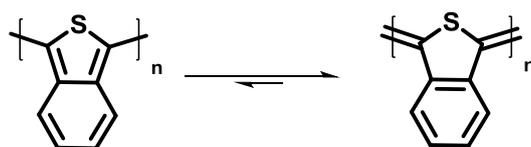


Figure I-21. Structure des formes benzénique (gauche) et quinoïdale (droite) du poly(isothianaphtalène).

La prédominance de cette forme quinoïdale implique une meilleure conjugaison au long de la chaîne polymère. Ainsi, ce polymère présente une bande interdite de 1 eV environ.

Si cette méthode est très efficace pour faire baisser la valeur de la bande interdite d'un polymère, elle est difficilement généralisable. Pour pallier à ce problème de faible absorption dans le domaine du visible, une possibilité consiste à alterner, au sein de la chaîne polymère, des unités riches et pauvres en électrons. De par leur nature électroattractrice, ces dernières présentent par définition une affinité électronique plus élevée que celle d'un motif électrodonneur. En d'autres termes, leur LUMO est plus basse en énergie. Ainsi, l'hybridation orbitalaire obtenue suite au couplage covalent entre une unité riche et pauvre en électrons va donner lieu à un motif présentant un gap optique plus faible que ses deux précurseurs pris indépendamment (Figure I-22).

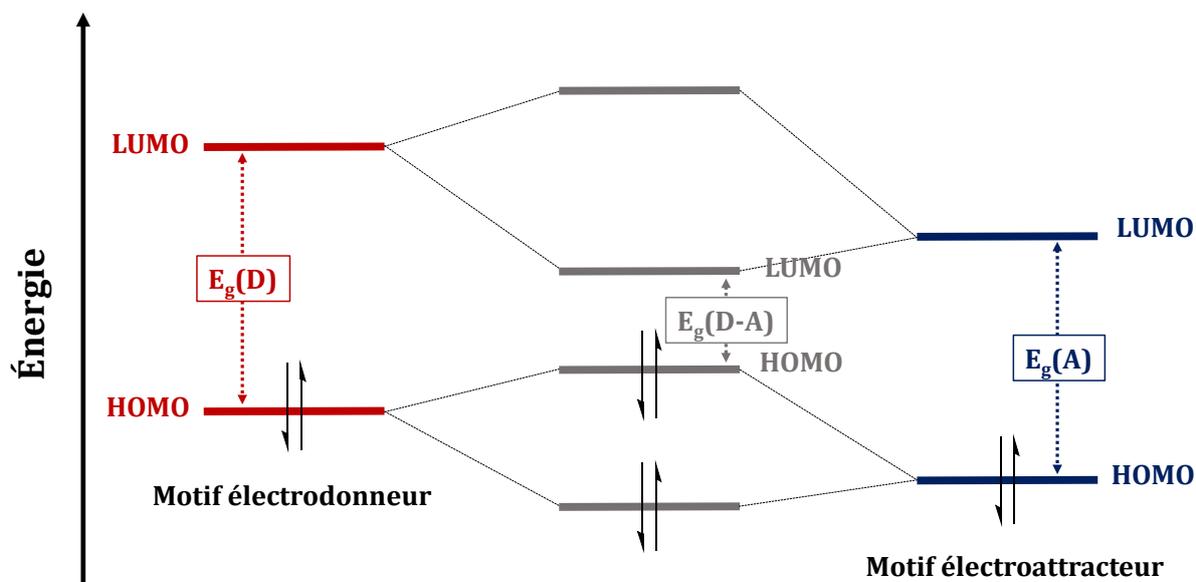


Figure I-22. Diagramme orbitalaire attendu suite au couplage d'unités électrodonneuse et électroattractrice.⁴²

Bien que prépondérante, l'hybridation orbitaire n'est pas la seule raison d'un tel impact sur le gap optique. L'alternance de motifs donneurs et attracteurs stabilise en effet le caractère quinoïdal de la chaîne polymère.^{42,43} Par conséquent, les liaisons simples entre de tels motifs présentent un caractère π plus marqué, ce qui se traduit expérimentalement par une longueur de liaison plus faible. Par conséquent, l'alternance des longueurs de liaisons (BLA, pour *Bond Length Alternation*) sera plus faible dans un polymère à fort caractère quinoïdal. La délocalisation électronique est ainsi facilitée tout du long de la chaîne polymère, entraînant de fait un décalage bathochrome supérieur ainsi que de bonnes propriétés de transport de charges.⁴⁴

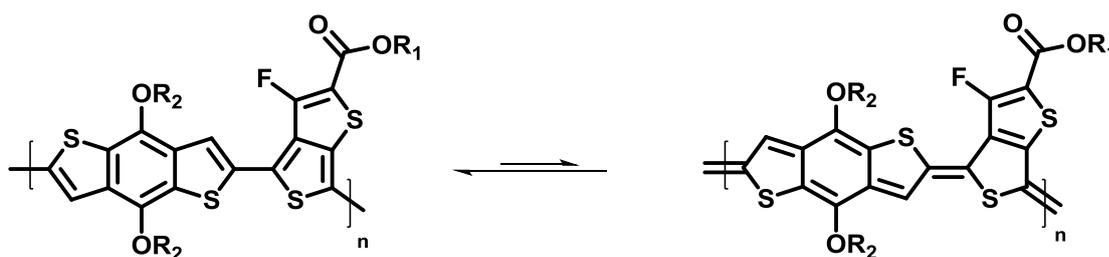


Figure I-23. Mise en évidence du caractère quinoïdal d'un polymère semi-conducteur de type (D-A)_n.

Comme nous l'avons souligné précédemment, les niveaux énergétiques des orbitales frontières des composés photoactifs gouvernent bon nombre de critères à remplir pour obtenir un bon rendement de conversion énergétique en cellule solaire organique à hétérojonction. Les polymères synthétisés doivent certes présenter un gap optique concordant avec le spectre solaire, mais l'idée est de maximiser *in fine* la tension de circuit ouvert. À ce titre, la HOMO d'un polymère

de type p devrait théoriquement être la plus basse possible, tandis que la LUMO d'un polymère de type n devrait être la plus haute possible, tout en restant d'au moins 0,3eV inférieure à celle du matériau donneur en présence.

Depuis la première publication reportant l'utilisation de l'alternance donneur/accepteur pour diminuer la bande interdite des polymères organiques semi-conducteurs, un nombre impressionnant de structures alternant différentes unités plus ou moins électrodéficientes et électrodonneuses ont été publiées. Cette méthode ouvre en effet la voie à la synthèse de polymères dont les niveaux énergétiques de ses orbitales frontières peuvent être affinés très précisément.

Il n'est pas question ici de détailler les structures des multiples polymères D-A synthétisés ces dix dernières années. À titre d'exemple sont tout de même représentés ci-dessous les motifs D et A récurrents dans la littérature de ce type de composés (Figure I-24).

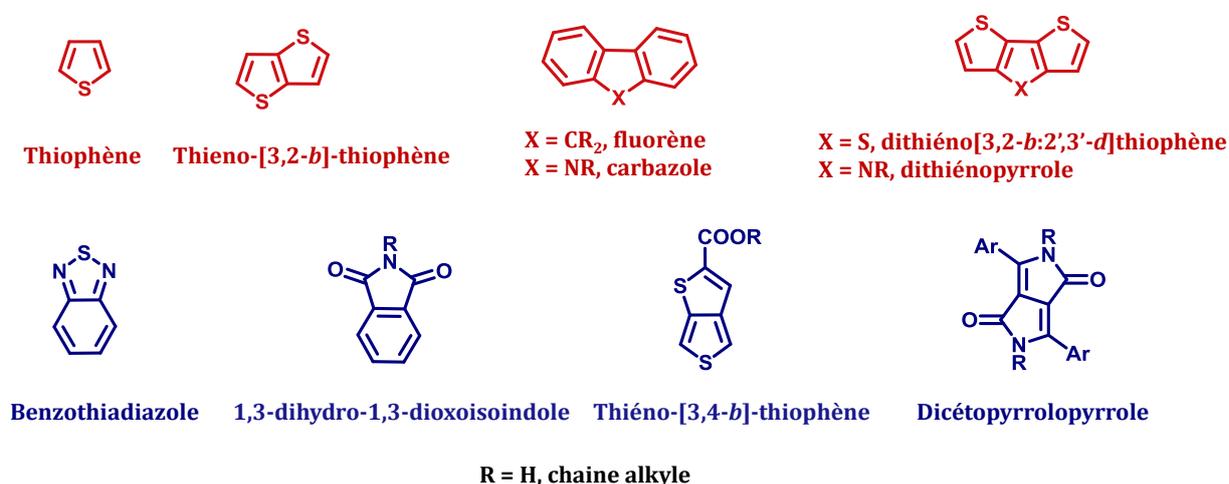


Figure I-24. Structures de quelques motifs électrodonneurs (rouge, haut) et électroattracteurs (bleu, bas).

Il est toutefois intéressant de souligner la démarche réalisée par des équipes pluridisciplinaires à travers le monde, constituées à la fois de chimistes, de physiciens et de théoriciens, dans le développement d'un polymère de référence au moment de l'écriture de ce manuscrit, le **PTB7-Th**.

La synthèse et les premières caractérisations photovoltaïques de ce polymère a débuté en 2009 avec la publication des travaux de Liang *et al.*⁴⁵ L'objectif annoncé des auteurs consistait en la synthèse d'un polymère dont les niveaux de ses orbitales frontières étaient optimaux pour une application comme matériau de type p dans une cellule solaire. Pour ce faire, ils ont sélectionné une unité riche en électrons, le dithiénobenzène, motif rigide propice à engendrer de fortes interactions π interchaines, et une unité connue pour stabiliser la forme quinoïdale du polymère, le thiéo-[3,4- b]-thiophène. Cette unité ne présente toutefois pas un caractère électroattracteur inhérent, et une fonction ester électroattractrice y a donc été introduite (Figure I-25). Afin de

diminuer autant que possible le gap optique de ce polymère, les auteurs ont eu l'idée d'introduire un atome de fluor sur cette même unité électrodéficiente. L'impact de cette substitution est double. Elle permet d'une part d'augmenter son caractère électroattracteur, mais aussi d'augmenter considérablement la coplanéité le long de la chaîne, *via* de multiples interactions H-F entre monomères voisins (Figure I-25). Ainsi, le polymère synthétisé présente une structure rigide et plane du fait de son caractère quinoïdal et des interactions H-F, propices à de fortes interactions π à l'état solide.

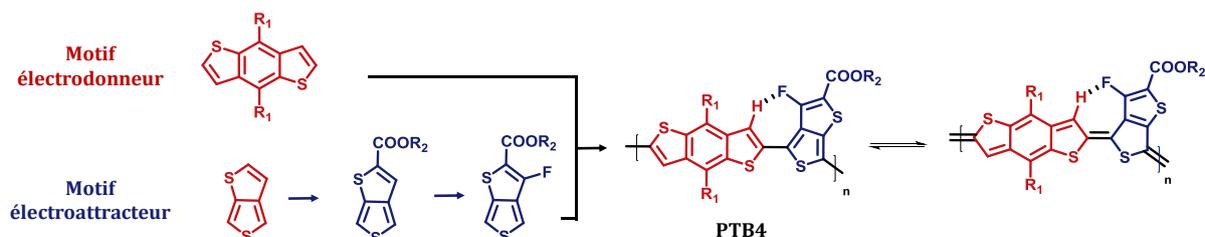


Figure I-25. Design moléculaire du polymère PTB4.⁴⁵

Ces bonnes interactions se retrouvent en effet dans les mesures de transport de charges de ce polymère, qui présente en effet une mobilité de trous déterminée en SCLC de $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En mélange avec le PC₆₁BM, les niveaux de ses orbitales frontières HOMO et LUMO sont par ailleurs parfaitement bien situés, à -5,12 eV et -3,31 eV respectivement. Il présente enfin une absorption très intense dans le visible, entre 550 et 800 nm environ.

Ces excellents paramètres se retrouvent lors de la caractérisation photovoltaïque de ce polymère, puisqu'il présente une très bonne densité de courant à court-circuit de $13,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Conjugué à une bonne tension de circuit ouvert de 0,74V, en accord avec le placement de sa HOMO, et d'un excellent facteur de forme de 61%, le rendement de conversion énergétique de ce polymère a été évalué à 6,10%, en mélange avec le PC₆₁BM en architecture de cellule ITO/PEDOT-PSS/couche active/Ca/Al. Ce résultat constituait à l'époque un record dans le domaine.

Ceci a motivé chimistes et physiciens pour optimiser d'une part le dispositif et d'autre part la structure du polymère. Ainsi, conserver le même polymère, mais en mélange avec le PC₇₁BM fait passer le RCE de 6,1 à 7,4%, *via* notamment une amélioration du courant à court-circuit de $13,0$ à $14,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.⁴⁶

Après avoir optimisé la structure chimique du motif électroattracteur, c'est le motif donneur qui a par la suite fait l'objet de légères modifications structurales. L'idée était d'augmenter sa densité électronique *via* l'introduction dans un premier temps de chaînes alkoxy, puis de groupements aromatiques thiophènes (Figure I-26).

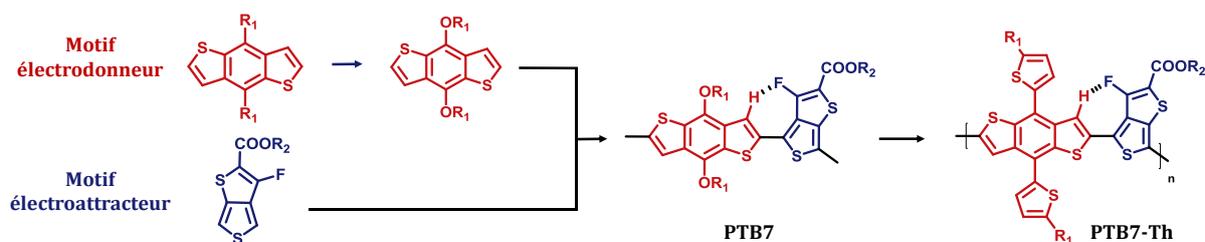


Figure I-26. Modifications structurales du PTB4 en PTB7, puis PTB7-Th.

Après optimisation de la nature des chaînes alkyles afin de trouver un compromis entre solubilité, interactions interchaines et nanoségrégation de phases en mélange avec le PC₇₁BM, la molécule PTB7-Th a montré un RCE de 10,1% en cellule à hétérojonction volumique en mélange avec le PC₇₁BM, avec une architecture de cellule ITO/ZnO/couche active/MoO₃/Al.⁴⁷

Enfin, un travail d'ingénierie du dispositif très récent a permis d'augmenter sensiblement ce rendement de 10,1 à 10,8%. Cette amélioration a été obtenue par l'ajout d'additifs dans la solution de dépôt (diiodooctane, N-méthylpyrrolidone).⁴⁸ Ces additifs sont en effet connus pour leur influence bénéfique sur la morphologie de la couche active (taille des domaines de type *p* ou *n*, séparation de phases, pureté des domaines).

Les semi-conducteurs organiques macromoléculaires présentent des avantages considérables, notamment au travers de leurs propriétés de transport de charges, de leur bonne faculté à l'auto-organisation au sein de la couche active et de leur filmogénéité. Toutefois, les propriétés inhérentes à leur nature macromoléculaire leur porte préjudice. Ainsi, il sera très difficile, voire impossible, de synthétiser strictement le même polymère plusieurs fois. Leur efficacité en cellule solaire est pourtant dépendante de leurs masses molaires, de leur indice de polydispersité, ou bien des défauts qui peuvent s'immiscer dans la chaîne ou à son extrémité. À ce titre, la recherche de semi-conducteurs organiques dits « moléculaires » (en opposition à macromoléculaire) se justifie pleinement. Il sera en effet possible de contrôler très précisément la pureté du matériau obtenu (RMN, micro-analyse...).

II. 2. Les matériaux « moléculaires »

Quelques exemples de matériaux moléculaires de type p ou n très efficaces sont présentés ci-après. Ces travaux de thèse ont consisté à la synthèse et aux caractérisations de complexes de bore(III) semi-conducteurs, là encore de type p et n . Nous nous attarderons donc par la suite sur les applications photovoltaïques de quelques complexes de bore(III) reportés dans la littérature avant le début de cette thèse.

II. 2. 1. Quelques exemples de matériaux moléculaires de type n

Les matériaux moléculaires les plus répandus à l'heure actuelle dans le domaine du photovoltaïque organique sont sans nul doute les dérivés de fullerène. Cette famille de molécules, dont la découverte en 1985 a été récompensée en 1996 par le Prix Nobel de chimie, présente en effet des propriétés remarquables.⁴⁹ Il existe un grand nombre de fullerènes, qui ont en commun de n'être composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène dans une géométrie plus ou moins sphérique. Les plus répandus sont les fullerènes C_{60} et C_{70} , mais des fullerènes jusqu'à C_{540} ont déjà été reportés.

Faute de solubilité dans les solvants organiques communs, les formes non substituées de ces composés sont utilisés lorsque le dépôt de la couche active est réalisé par sublimation. Lorsqu'il est nécessaire de solubiliser ce type de matériaux pour réaliser une couche active à hétérojonction volumique, ces fullerènes sont substitués par une chaîne de type butyrate de méthyle (Figure I-27).

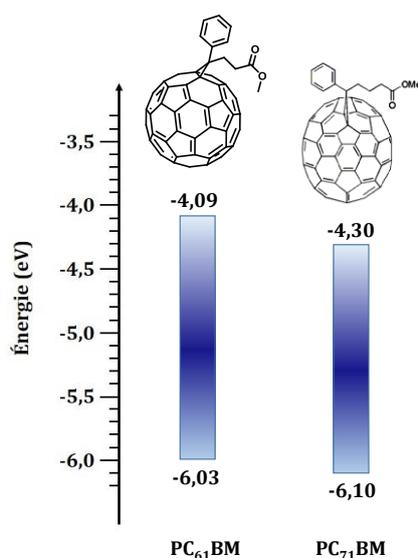


Figure I-27. Structures et niveaux énergétiques des orbitales frontières des dérivés de fullerène couramment employés comme matériaux de type n dans une cellule solaire à hétérojonction volumique.

Les propriétés que présente cette famille de molécules sont exceptionnelles pour une telle application. Ils possèdent notamment une très bonne faculté à transporter de manière isotrope les électrons. Ils présentent tous deux une forte affinité électronique, et il est possible de réduire le PC₆₁BM six fois de manière réversible. Ces composés ont par ailleurs une forte tendance à former des nanodomains très purs lorsqu'ils sont utilisés en mélange avec un matériau de type p au sein d'une couche active de cellule solaire.

Bien que ces deux composés soient utilisés de manière quasi universelle, ils présentent des inconvénients majeurs. Il est d'une part difficile, d'un point de vue synthétique, de moduler leurs niveaux énergétiques HOMO et LUMO. Leur principal défaut réside toutefois très probablement dans leur absorption quasi nulle dans le domaine du visible de spectre électromagnétique. À ce titre, lorsqu'ils sont utilisés en mélange avec un matériau de type p , ce dernier est presque uniquement responsable du photocourant généré (le dérivé C₇₁ absorbant un peu dans le proche UV). La recherche de nouveaux matériaux de type n , présentant à la fois une absorption intense dans le domaine du visible, et des propriétés *ad hoc* à une telle utilisation, constitue par conséquent un domaine de recherche très actif.

À titre d'exemple est présenté ci-dessous le matériau moléculaire de type n présentant la meilleure performance en termes de RCE à ce jour, et dont la synthèse et les premières caractérisations photovoltaïques ont été réalisées par Lin *et al.* : le composé **ITIC** et son analogue **ITIC-Th** (Figure I-28).⁵⁰⁻⁵² Ces deux composés, dont la synthèse est relativement triviale, présentent en effet une absorption très intense dans la gamme 600 – 800 nm ainsi que des niveaux énergétiques HOMO et LUMO propices à une utilisation comme matériaux de type n . Ils possèdent

toutefois des mobilités d'électrons inférieures à celles mesurées en SCLC pour les dérivés de fullerène : $2,6 \cdot 10^{-4}$ et $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les composés ITIC et ITIC-Th respectivement, *versus* $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le PC₆₁BM. Ces deux composés n'ayant fait l'objet que de quelques mois d'étude, il est toutefois très probable que ce paramètre soit amené à être largement amélioré dans un futur proche.

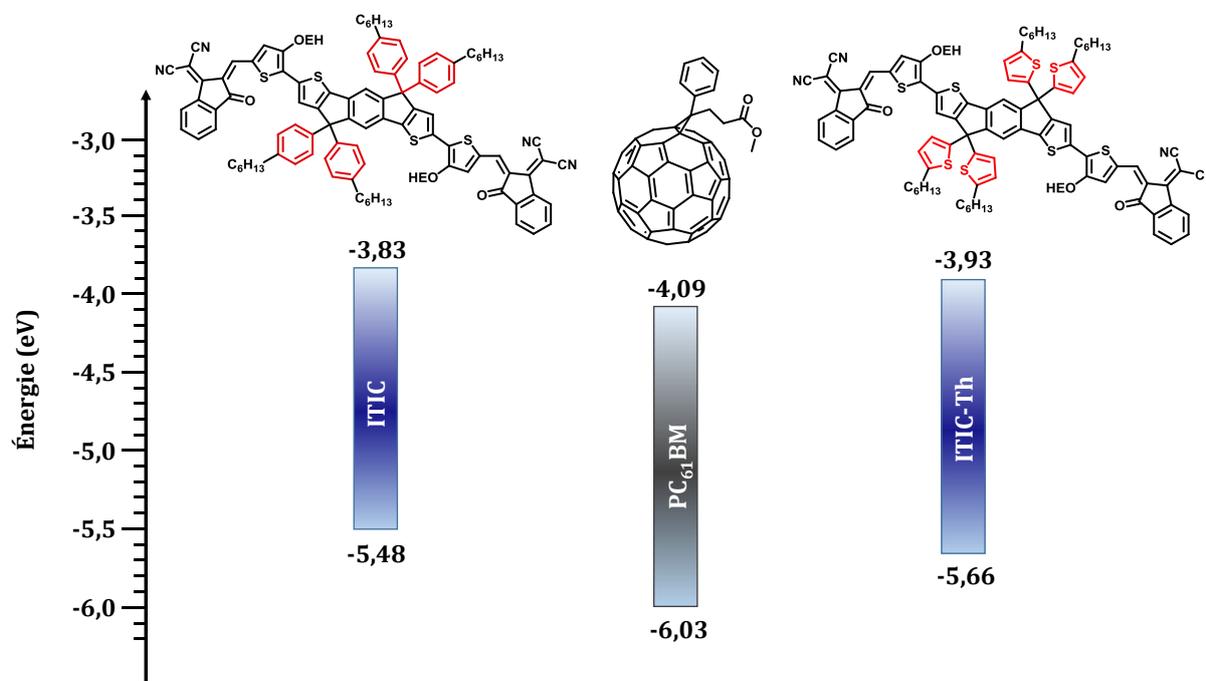
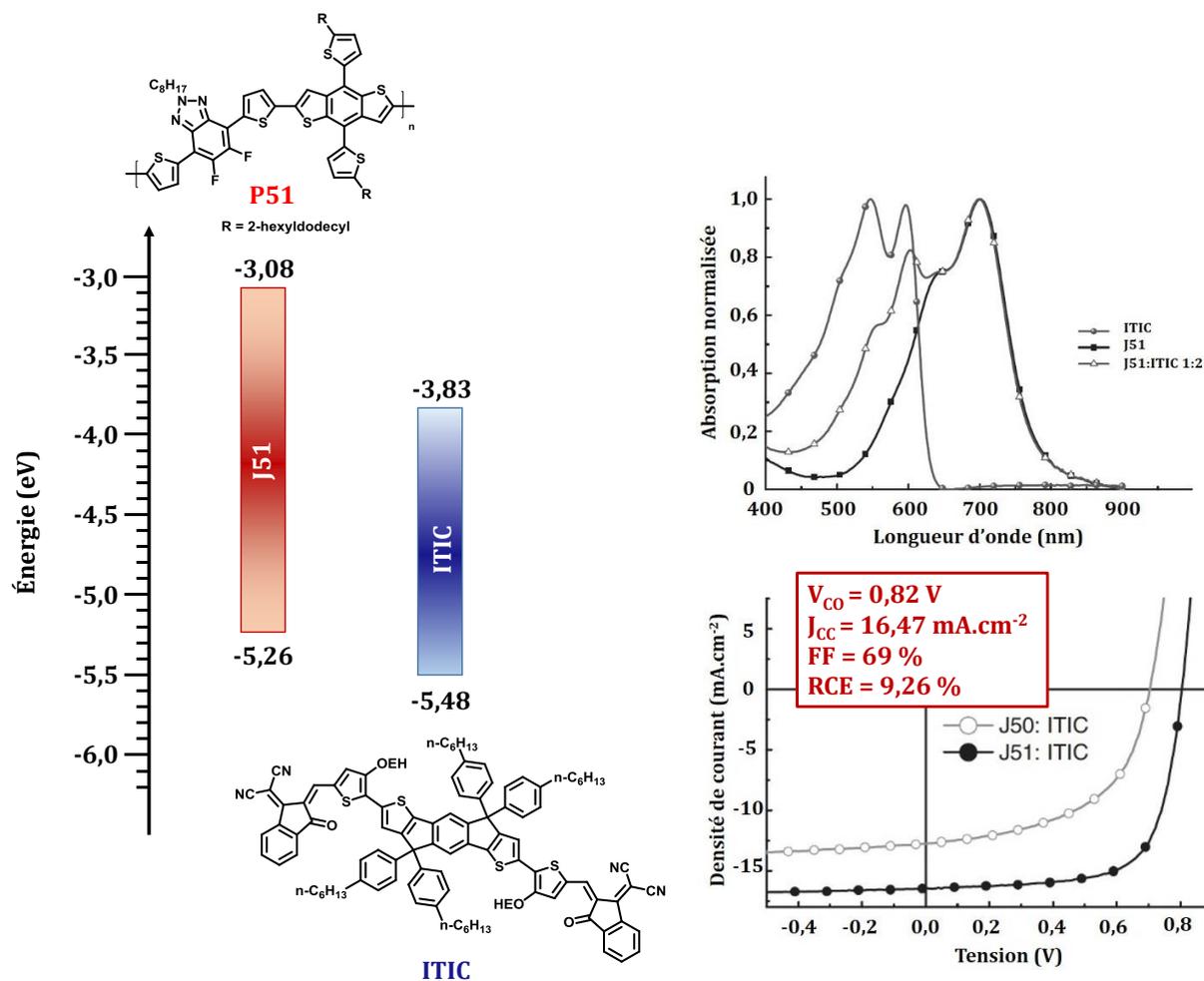


Figure I-28. Niveaux énergétiques des orbitales frontières des composés ITIC et ITIC-Th par rapport à ceux du PC₆₁BM.

L'absorption intense vers les faibles énergies (600 – 800 nm) que présentent ces composés a permis la valorisation de polymères dont les propriétés d'absorption n'étaient pas compatibles avec une utilisation en mélange avec le PCBM, faiblement absorbant. Ainsi, Gao *et al.* se sont focalisés sur la synthèse du polymère de type *p* **P51** présentant une absorption à l'état solide située entre 400 et 600 nm (Figure I-29, droite).⁵³ L'absorption intense et panchromatique de la couche active qui en découle se reflète dans la caractérisation J(V) des dispositifs : la densité de courant à court-circuit est en effet très élevée (Figure I-29, droite).



La synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux de type *n* constitue un domaine de recherche très actif, compte tenu des résultats très prometteurs qu'ils impliquent. De nombreux groupes continuent toutefois de développer de nouveaux matériaux de type *p*, dans l'optique évidente de toujours augmenter les rendements de conversion de cellules solaire à hétérojonction volumique.

II. 2. 2. Quelques exemples de matériaux moléculaires de type p

Il existe dans la littérature un nombre extrêmement élevé de matériaux moléculaires de type p. Nous ne détaillerons ici uniquement les travaux récents de Chen *et al.*, ce groupe ayant reporté ces deux dernières années des séries de matériaux présentant des RCE records à l'heure actuelle, de l'ordre de 10%.^{54,55}

Chen *et al.* ont basé leur design moléculaire de ce type de matériaux sur une architecture unique. Autour d'un cœur central riche en électrons sont tout d'abord disposés un nombre variable d'unités thiophène alkylé, avant de terminer par un groupement fortement électroattracteur aux deux extrémités de la molécule (Figure I-30).

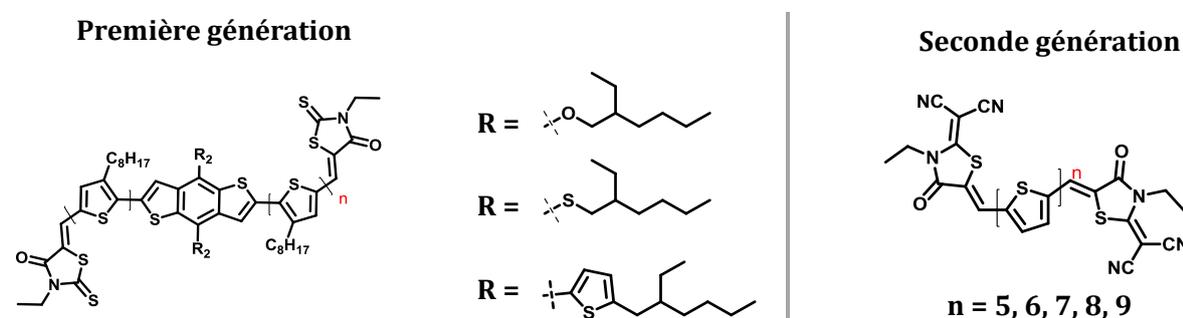


Figure I-30. Structures des matériaux de type p synthétisés par Chen *et al.*^{54,55}

Lors de la caractérisation de la première génération de tels matériaux moléculaires, les auteurs ont choisi comme cœur central le motif dithiénobenzène. Ce motif laisse la possibilité de faire varier la nature du groupement R sur le cœur benzénique (Figure I-30), et ce indépendamment du nombre de thiophènes qui lui sont liés. Les meilleures performances en dispositif ont été obtenues avec n = 3. Il apparaît par ailleurs que la nature du groupement R a une influence non négligeable sur les paramètres du dispositif, et donc sur le rendement de conversion. (Table I-1).

Table I-1. Paramètres électriques des dispositifs réalisés à base de matériaux de type p de première génération (n=3), en mélange avec du PC₇₁BM, dans une architecture ITO/PEDOT :PSS/Couche active/ETL-1/Al.

R	V _{oc} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)
	0,92	12,9	70	8,3
	0,92	14,6	74	9,95
	0,93	13,1	66	8,1

Toutes les molécules de cette première génération présentent une absorption intense à l'état solide dans la fenêtre 400 – 700 nm. Cette étude permet de mettre en évidence la forte dépendance des paramètres de dispositif avec la structure chimique du matériau de type *p*. Ainsi, passer d'une chaîne alkoxy à une chaîne alkylthioxy fait considérablement augmenter le RCE (hausse de 20%). Ce comportement avait déjà été reporté, et les auteurs le justifient en faisant appel aux caractéristiques électroniques d'une telle chaîne. L'atome de soufre étant moins donneur, passer d'une chaîne alkoxy à une chaîne alkylthioxy augmente légèrement le gap optique, ce qui de fait augmente la plage d'absorption du composé en question. Ceci est vraisemblablement à l'origine du meilleur courant à court-circuit, et par conséquent du RCE.⁵⁶

Dans une seconde étude, ce même groupe a simplifié considérablement la structure chimique du matériau, substituant le cœur dithiènebenzène par un simple thiophène (Figure I-30).⁵⁵ L'étude a consisté par la suite à déterminer quel nombre d'unités thiophène conférait les meilleurs résultats photovoltaïques.

Table I-2. Meilleurs paramètres électriques des dispositifs réalisés à base de matériaux de type *p* de seconde génération, en mélange avec du PC₇₁BM.⁵⁵

n	V_{oc} (V)	J_{cc} (mA.cm⁻²)	FF (%)	RCE (%)
5	0,92	15,7	0,68	10,08
6	0,92	11,4	0,58	6,33
7	0,90	14,7	0,68	9,30
8	0,86	10,8	0,68	6,50
9	0,81	13,7	0,68	7,89

La variation du nombre d'unités thiophène implique notamment une modification de la tension de circuit ouvert et de la densité de courant à court-circuit. Il est possible de rationaliser ces deux observations.

D'après les calculs DFT qu'ont réalisés les auteurs, la LUMO de ces molécules sont situées sur leurs extrémités (ce qui est en accord avec leur nature fortement électroattractrice), tandis que la HOMO se répartie sur les thiophènes centraux. Ainsi, augmenter le nombre de thiophène va faire diminuer la bande interdite par une augmentation du niveau HOMO. Cette évolution a été confirmée expérimentalement par voltampérométrie cyclique. Ceci est à l'origine de la diminution systématique du V_{CO} avec le nombre d'unités thiophène.

La variation observée du J_{CC} peut quant à elle être reliée au comportement de l'absorption à l'état solide de ces différentes molécules. Leurs profils d'absorption en solution sont pourtant tous similaires (ce qui peut s'expliquer par la torsion due à la gêne stérique entre deux unités thiophène

adjacentes). Il semble en effet qu'un nombre impair d'unités thiophène confère au matériau des possibilités d'interactions intermoléculaires supplémentaires, ce qui se traduit par l'apparition quasi systématique de transitions optiques supplémentaires à l'état solide. Ainsi, leur absorption sur film est beaucoup plus large que pour leurs homologues présentant un nombre pair d'unités thiophène. Ceci justifie du meilleur J_{CC} obtenu pour la molécule $n=5$.

Ce matériau a été le premier matériau moléculaire à dépasser, en laboratoire, la barrière des 10% de RCE, pour une cellule à hétérojonction volumique à simple jonction. Si les structures qui présentent actuellement les meilleurs résultats photovoltaïques font intervenir des motifs récurrents, de nombreux groupes s'attachent à la synthèse et caractérisations de motifs moins usuels. C'est ainsi que de nouvelles structures, basées sur des motifs présentant une forte absorption dans le visible, sont synthétisées et caractérisées en cellule solaire.

C'est dans ce cadre que s'incluent ces travaux de thèse. Nous nous sommes en effet intéressés à l'étude de la fonctionnalisation de complexes mono et ditopiques de bore(III), les BODIPY et les BOPHY respectivement, en vue d'une application en photovoltaïque organique (Figure I-31).

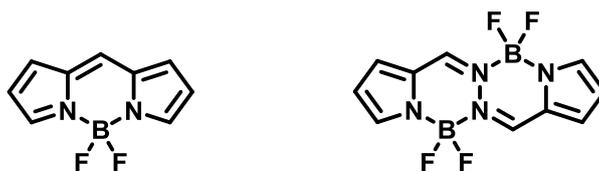


Figure I-31. Structure générale des motifs BODIPY (gauche) et BOPHY (droite).

II. 2. 3. Les dérivés de BODIPY comme matériaux photoactifs

De nombreux groupes s'intéressent actuellement à la synthèse de chélates N² de bore(III), compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques exceptionnelles et aisément modulables.^{57,58} Il existe différentes familles de telles molécules, parmi lesquelles seuls quelques dérivés ont fait l'objet d'une étude photovoltaïque. Nous détaillerons ici quelques exemples reportés avant le début de cette thèse d'utilisation de BODIPY en cellule solaire organique. L'utilisation de l'autre famille de molécules sur laquelle ont porté nos travaux, le motif BOPHY, dans de telles cellules n'avait pas de précédent, et l'étude de sa fonctionnalisation et ses caractéristiques seront donc discutées dans le deuxième chapitre dans ce manuscrit. Ce n'est pas l'objet de ce paragraphe de rentrer dans des considérations synthétiques, il s'agit plutôt de dresser un état de l'art succinct de l'utilisation de BODIPY comme matériaux photoactifs dans des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique.

La famille des BODIPY regroupe un ensemble de composés dont les propriétés physico-chimiques sont remarquables. Outre une absorption très intense dans le domaine du visible, ce motif allie stabilité thermique, chimique et de multiples possibilités de fonctionnalisation. Il est ainsi possible de synthétiser de nombreux dérivés de ce motif de base, et par conséquent d'en moduler les propriétés afin de les adapter au mieux à une telle application.

Les premières caractérisations photovoltaïques de tels dérivés ont été effectuées par Bura *et al.* en 2009.⁵⁹ À cette occasion, les auteurs ont exploité une possibilité de fonctionnalisation de ce motif permettant l'introduction *via* l'établissement de liaisons styryles sur le BODIPY de différents modules aromatiques. Ceci est une méthode de choix pour décaler vers le rouge les transitions optiques des BODIPY, et permet à ce titre la synthèse de chromophores présentant une absorption à l'état solide intense dans la zone 600 – 800 nm. Cette stratégie a été utilisée par ce même groupe avec différents motifs aromatiques, présentant des chaînes alkyles solubilisantes afin de garantir leur solubilité. Sont répertoriées ci-dessous les différents dérivés BODIPY de ce type ayant fait l'objet d'une étude photovoltaïque en cellule solaire organique à hétérojonction volumique, en mélange avec le PC₆₁BM (Figure I-32 et Table I-3).

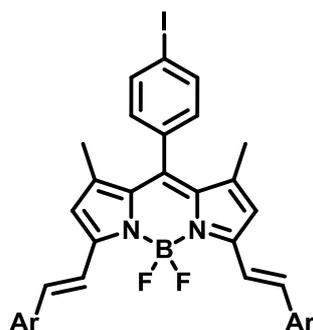
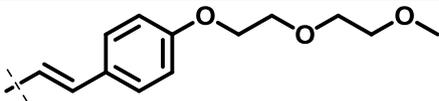
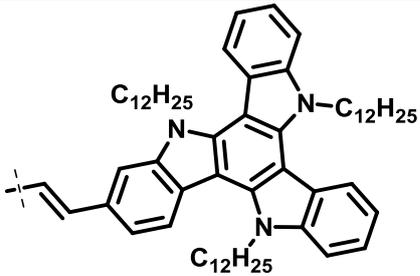
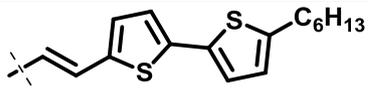


Figure I-32. Structure générale des BODIPY bis-styryles ayant fait l'objet d'une caractérisation photovoltaïque.

Table I-3. Données électriques des dispositifs à base de BODIPY bis-styryles en mélange avec le PC₆₁BM. a). Pour l'entrée 2, seul le dérivé mono-styryle a pu être synthétisé et caractérisé.

Ar ^{a)}	V _{oc} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Réf.
	0,75	4,14	44	1,34	59
	0,83	3,6	29	0,90	60
	0,70	14,3	47	4,7	61

Bien que les RCE obtenus soient loin des records actuels, ces premiers travaux ont pu mettre en avant un effet photovoltaïque certain de ces dérivés de BODIPY. Tout particulièrement, la dernière entrée du tableau ci-dessus mérite d'être soulignée. Cette molécule, TB2, constitue en effet le premier dérivé de BODIPY présentant dans de telles conditions un RCE notable de 4,7%. Cette molécule a été synthétisée au sein du laboratoire en 2011 et a fait l'objet depuis de nombreuses caractérisations.

Les mesures effectuées de transport de charges en OFET, notamment, donne une indication quant au bon RCE obtenu. Il apparaît en effet que la molécule TB2 présente une bonne mobilité de charges inhérente ainsi qu'un comportement ambipolaire équilibré : les mobilités de trous et d'électrons ont été mesurées à $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.⁶¹ Ces valeurs relativement élevées peuvent être mises en relation avec la structure que cette molécule adopte au sein du cristal : l'empilement cristallin met en avant de fortes interactions π - π intermoléculaires favorisées par la structure

plane du TB2, ainsi que des interactions halogène-halogène au travers de l'atome d'iode d'une molécule avec les atomes de fluor d'une molécule voisine. Ce comportement, conjugué à son absorption quasi panchromatique à l'état solide, et en tout cas très intense sur la gamme 650 – 850 nm, sont à l'origine du bon courant à court-circuit de 14,8 mA.cm⁻² enregistré. Par ailleurs, l'emplacement de ses orbitales frontières est compatible en mélange avec le PC₆₁BM, sa LUMO et HOMO étant placées à +0,23 eV et à -1,21 eV de la LUMO du PC₆₁BM, respectivement. Seul le facteur de forme de ces dispositifs semble donc porter préjudice au RCE enregistré avec ce couple TB2/PC₆₁BM. Tous les essais d'optimisation ont fait face à un facteur de forme inexorablement faible, de l'ordre de 50%. Ceci pourrait être la conséquence d'un taux de recombinaison élevé, facteur qui peut lui-même être relié à une mauvaise morphologie de la couche active.

La chimie très riche de ce motif permet de fonctionnaliser toutes ses positions. Ainsi, peu après la publication de cette première série de travaux, Lin *et al.* ont cherché à synthétiser une édifice moléculaire de type donneur-accepteur-donneur, tirant profit du caractère électroattracteur du motif BODIPY.

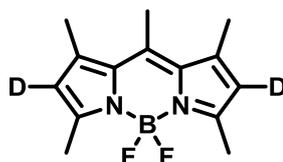


Figure I-33. Structure générale des dérivés de BODIPY caractérisés par Lin *et al.*⁶²

Table I-4. . Données électriques des dispositifs à base de BODIPY développés par Lin *et al.* en mélange avec le PC₇₁BM

D	X	V _{oc} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)
	C(C ₆ H ₁₃) ₂	0,91	5,2	37	1,51
	N(C ₆ H ₁₃)	0,90	6,2	33	1,85
	C(C ₆ H ₁₃) ₂	0,99	8,3	39	3,22
	N(C ₆ H ₁₃)	0,93	7,5	37	2,56

Les auteurs ont ainsi montré l'influence bénéfique des liaisons acétyléniques entre les groupements donneurs périphériques et le motif BODIPY. La présence d'une telle liaison permet en effet de réduire la gêne stérique au niveau de la liaison D-A, et d'augmenter par conséquent la délocalisation électronique au sein de la molécule. L'absorption de ces dérivés subit donc un déplacement bathochrome, à la fois en solution et à l'état solide. La meilleure concordance de leur plage d'absorption avec le spectre solaire est à l'origine, d'après les auteurs, du meilleur J_{CC} enregistré, et par là même de l'augmentation systématique du RCE.

La même stratégie a été adoptée très récemment par Liao *et al.* sur un BODIPY légèrement modifié, et en substituant ces mêmes positions par d'autres groupements donneurs. En utilisant un motif bis-thiophène, ce groupe a relevé un RCE modérément satisfaisant de 2,15% en structure normale en mélange avec le PC₇₁BM.⁶³

Le record publié de RCE d'une cellule solaire à hétérojonction à base de BODIPY est détenu depuis peu par Jadhav *et al.*, qui ont là encore fonctionnalisé un BODIPY avec un motif carbazole mais selon une autre position (Figure I-34).

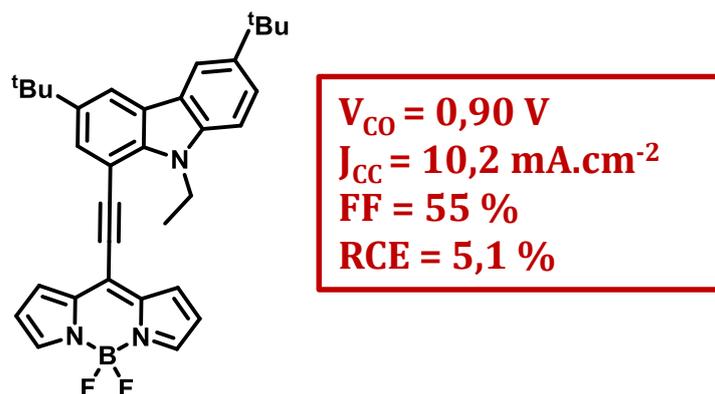


Figure I-34. Structure du BODIPY présentant le plus haut RCE en mélange avec du PC₇₁BM référencé à l'heure actuelle dans la littérature.⁶⁴

Les auteurs justifient ce bon rendement comme l'expression cumulée d'un bon transport de charges, d'une absorption sur film traduisant de fortes interactions intermoléculaires, et d'une forte V_{CO} . Ce dernier point était attendu, compte tenu de la HOMO basse de ce composé (située à -5,48 eV).

III. Objectifs des travaux de thèse

Comme nous l'avons brièvement stipulé précédemment, nous nous sommes intéressés lors de cette thèse à la fonctionnalisation de complexes mono et ditopiques de bore(III) en vue d'une application comme matériaux photoactifs en cellule solaire organique à hétérojonction volumique.

Nous détaillerons dans le deuxième chapitre l'étude de la fonctionnalisation du motif BOPHY, complexe ditopique de bore(III). À travers l'introduction régiocontrôlée de différents substituants de caractéristiques électroniques différentes, nous nous sommes ici attachés à déterminer la fonctionnalisation optimale de ce motif pour une application comme matériau de type *p*. Les meilleurs candidats seront sélectionnés dans cette optique puis feront l'objet d'une étude photovoltaïque.

Le troisième chapitre de ce manuscrit sera dédié à l'optimisation des performances en dispositif de la molécule précédemment présentée, TB2. Cette optimisation passera par une modification de sa structure moléculaire. Nous verrons qu'il sera dans un premier temps nécessaire d'établir une méthodologie de fonctionnalisation pour mener à bien la synthèse d'une des deux molécules cibles, analogues du TB2. Celles-ci feront évidemment l'objet d'une étude photovoltaïque.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre sera consacré à la synthèse de BODIPY α -fusionnés par couplage oxydant. Une littérature récente nous laisse en effet à penser que de tels BODIPY présentent une très forte affinité électronique, et pourraient à ce titre être utilisés comme matériaux de type *n* originaux et présentant une absorption intense dans le domaine du visible. Nous nous inspirerons à cet effet de travaux récents relatifs aux couplages déshydrogénant appliqués aux BODIPY pour mettre au point, dans une première partie, une méthode polyvalente et originale de synthèse de BODIPY α -fusionnés. Les nouveaux composés ainsi synthétisés subiront différentes caractérisations, qui permettront *in fine* de déterminer un candidat dont les propriétés physico-chimiques seront compatibles avec une telle application. Ce candidat fera l'objet d'une caractérisation photovoltaïque. Les conclusions de cette étude nous mèneront alors à reconsidérer sa structure moléculaire, et la seconde partie de ce dernier chapitre sera de fait dédiée à la synthèse et aux caractérisations de ce composé.

Chapitre II. Le motif BOPHY : de la fonctionnalisation d'un complexe ditopique de bore(III) à son utilisation en cellule solaire organique.

I. Introduction.

I. 1. Synthèse et propriétés spectroscopiques.

Le motif BOPHY, acronyme de bis(difluoro**B**oron)1,2-bis((1H-**P**yrrol-2yl)méthylène)**H**Ydrazine) est un complexe dinucléaire de bore(III) introduit récemment dans la littérature.⁶⁵ Sa structure, de symétrie C_{2h} , fait en effet apparaître deux sites de complexation de type $N^{\wedge}N$, l'un des atomes d'azote étant pyrrolique et l'autre issu d'une base de Schiff (Figure II-1). La double chélation au bore fait donc apparaître quatre cycles fusionnés, à 5, 6, 6 et 5 chaînons.

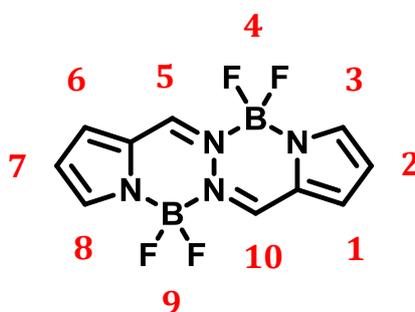


Figure II-1. Structure et numérotation des positions du noyau BOPHY.

Le ligand issu de la double condensation du pyrrole-2-carboxaldéhyde sur l'hydrazine monohydrate avait déjà été utilisé comme agent de chélation d'ions métalliques, de cuivre(II) et d'argent(I), principalement.^{66,67} Contrairement à ces deux métaux, qui *in fine* forment un double cycle central à cinq chaînons, la complexation au bore(III) conduit sélectivement à la géométrie moléculaire indiquée plus haut. Bien que Ziegler *et al.* ne formule pas d'hypothèse quant à cette sélectivité, il est raisonnable de penser que cette géométrie particulière permet un meilleur

recouvrement orbitalaire entre le doublet de l'atome d'azote et l'orbitale p vacante de l'atome de bore, conduisant de fait à un composé plus stable.

Cette famille de fluorophores présente des propriétés notables. Elle allie notamment facilité de synthèse et propriétés spectroscopiques exceptionnelles. Le motif BOPHY peut en effet être obtenu en seulement deux étapes à partir de composés commerciaux (Figure II-2).

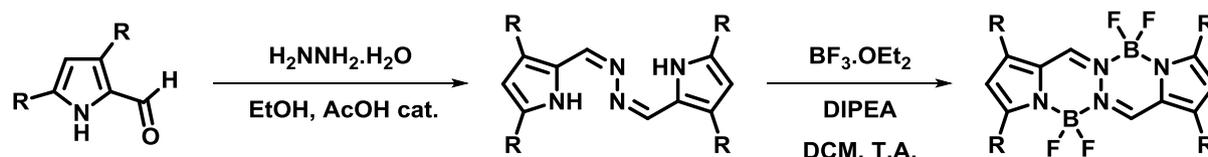


Figure II-2. Schéma de synthèse du motif BOPHY publié par Ziegler *et al.*⁶⁵

Avant le début de ces travaux de thèse, deux structures obtenues par diffraction des rayons X avaient été obtenues (Figure II-3).

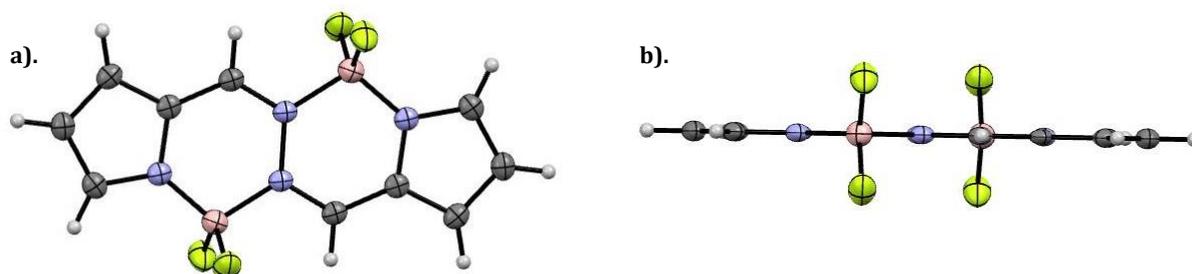


Figure II-3. Structure RX du BOPHY non substitué publiée par Ziegler *et al.* a). Vue de face. b). Vue suivant le plan N^B^N .⁶⁵

La planéité parfaite de ce motif est à souligner, la déviation autour du plan moyen étant strictement nulle pour le BOPHY non substitué et de $1,12^\circ$ pour le BOPHY tétraméthyles. Cette propriété implique de fortes interactions π intermoléculaires à l'état solide, ce qui se traduit par une distance interplanaire faible au sein du cristal ($3,37 \text{ \AA}$ et $3,72 \text{ \AA}$ pour le BOPHY non substitué et le BOPHY tétraméthyle, respectivement).

Les propriétés spectroscopiques de ce motif sont notables. Ces deux composés présentent en effet une absorption ainsi qu'une émission intenses dans le visible (Figure II-4 a).).

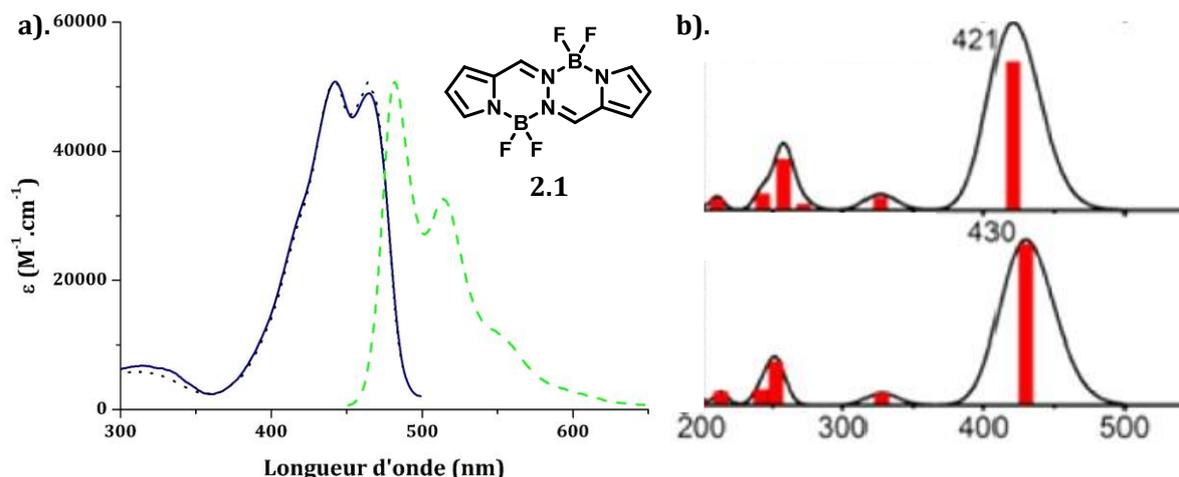


Figure II-4. a). Spectres d'absorption (trait plein), d'excitation (points) et d'émission (trait pointillé) du BOPHY non substitué (THF, 25°C). b). Modélisation des spectres d'absorption des deux géométries (C_i , haut ; C_2 , bas) du BOPHY non substitué obtenus par TD-DFT.

L'allure peu commune de ces spectres d'absorption et d'émission est à souligner. Ils présentent en effet deux maxima d'absorption et d'émission proches en énergie (Figure II-4 a).). D'après la modélisation DFT réalisée par Ziegler *et al.*, il apparaît que la géométrie la plus basse en énergie ne soit pas de symétrie C_{2h} , mais que chacun des atomes de bore dévie légèrement du plan moyen du motif. Le motif BOPHY admet en réalité deux géométries minimisant l'énergie du système, l'une de symétrie C_2 (les deux atomes de bore sont du même côté du plan moyen) et l'autre de symétrie C_i (les deux atomes de bore sont chacun d'un côté du plan moyen). La faible différence d'énergie entre ces deux états (comprise entre 1,3 et 1,6 kcal.mol⁻¹), implique une énergie et une composition des orbitales correspondantes très similaires. Une simulation TD-DFT réalisée par ce même groupe a permis de simuler les spectres d'absorption de ces deux géométries (Figure II-4 b).). La concordance parfaite entre mesures expérimentales et calculs théoriques appuie les propos de ce groupe.

Avant le début de ces travaux de thèse, peu d'études avaient été menées concernant la fonctionnalisation de cette famille de chromophores, qui présentent pourtant de prometteuses propriétés. Une publication toutefois reportait la possibilité d'étendre la conjugaison de ce motif par l'établissement de fonctions styryles sur les méthyles α pyrroliques (Figure II-5).⁶⁸ Le fort impact d'une telle substitution sur les propriétés spectroscopiques du BOPHY synthétisé est à souligner (Figure II-5).

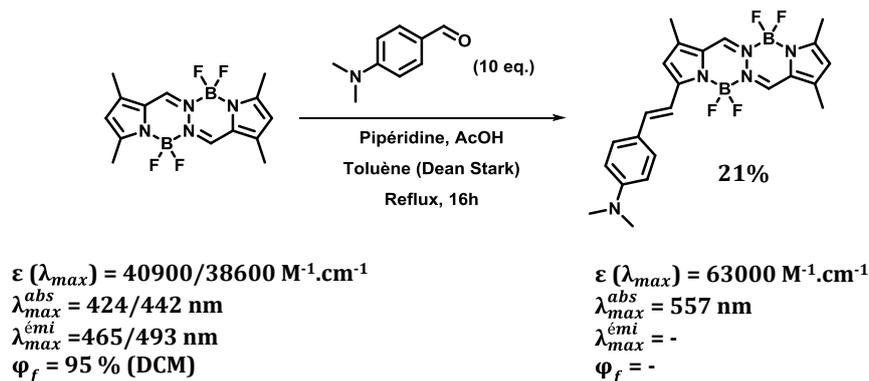


Figure II-5. Schéma de synthèse d'un BOPHY monostyryle reporté par Jiang *et al.*⁶⁸

I. 2. Objectifs du chapitre.

Utilisés au sein d'un dispositif photovoltaïque, en tant que matériau photoactif, les propriétés de cette famille de composés devraient mener à de bons résultats. En effet, sa structure plane, propice à de fortes interactions à l'état solide, associée à l'absorption intense que ce motif présente dans le visible, laissent espérer, respectivement, de bonnes propriétés de transport de charges et un courant à court-circuit élevé.

Nous avons dans un premier temps exploré les différentes possibilités de fonctionnalisation de ce motif. D'une part, nous souhaitons déterminer s'il était possible d'halogéner sélectivement les positions 2 et 7 du noyau BOPHY, en vue de pouvoir y réaliser des couplages pallado-catalysés. Nous nous sommes attachés, d'autre part, à la fonctionnalisation des positions 3 et 8 au travers de cette même stratégie. La première étude effectuée avant le début de ces travaux de recherche permet d'envisager, enfin, la post-fonctionnalisation des positions 3 et 8 du BOPHY tétraméthyles avec un large panel de fonctions styryles aromatiques.

Nous souhaitons ainsi pouvoir moduler à souhait les propriétés opto-électroniques de ces colorants, afin de pouvoir être en mesure de sélectionner, le cas échéant, un candidat prometteur en vue d'une application en cellule solaire organique. Dans la suite de ce chapitre, après avoir réalisé une première série de caractérisations des nouveaux chromophores synthétisés, nous sélectionnerons deux candidats aux propriétés les plus adaptées à une utilisation comme matériaux donneurs d'électrons dans une cellule à hétérojonction volumique. La dernière partie de ce chapitre sera par conséquent consacrée à l'étude photovoltaïque de ces deux matériaux.

Je tiens par ailleurs à souligner que ce travail de recherche a été entièrement effectué en étroite collaboration avec le Dr. Antoine Mirloup, ancien doctorant au sein du laboratoire.

II. Méthodologie de fonctionnalisation.

II. 1. Fonctionnalisation des positions 2 et 7.

II. 1. 1. Synthèse.

Nous avons dans un premier temps exploré les différentes possibilités de fonctionnalisation du motif BOPHY par l'introduction régiosélective d'atomes d'halogènes. Nous souhaitons ainsi démontrer la possibilité d'effectuer différents couplages croisés pallado-catalysés sur ce motif.

Nous avons donc synthétisé les deux motifs BOPHY publiés par Ziegler *et al.*, dont la synthèse a été détaillée lors de l'introduction de ce chapitre.⁶⁵ De par la similarité structurale du motif BOPHY avec le motif BODIPY, nous nous sommes inspirés des travaux de Ulrich *et al.* relatifs à la iodation régiosélective des BODIPY par le chlorure d'iode.⁶⁹ Ainsi, lorsque le BOPHY tétraméthyles est placé en présence d'un léger excès de chlorure d'iode en milieu très polaire, il évolue rapidement pour donner le BOPHY 2.4 avec un excellent rendement de 87% (Figure II-6).

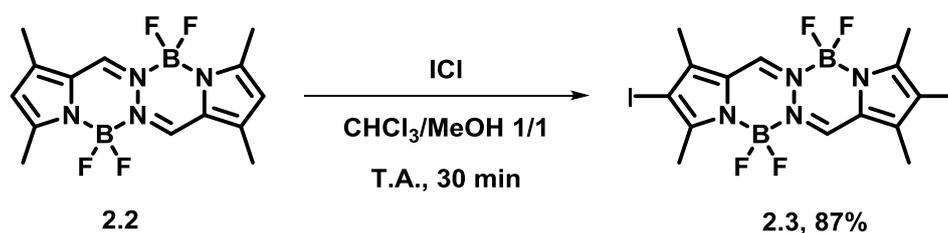


Figure II-6. Schéma de synthèse du composé 2.3.

La structure du produit obtenu peut facilement être confirmée par deux analyses RMN de routine (Figure II-7). Une première analyse RMN ¹H permet de démontrer la symétrie du produit obtenu. Les signatures spectrales des protons en positions 2 et 7 ont bien disparues, seule celle des protons des fonctions imines subsiste dans la partie aromatique. Une RMN ¹³C permet par ailleurs de confirmer la symétrie C₂ du produit obtenu, et d'affirmer la présence d'atomes d'iode en positions 2 et 7.

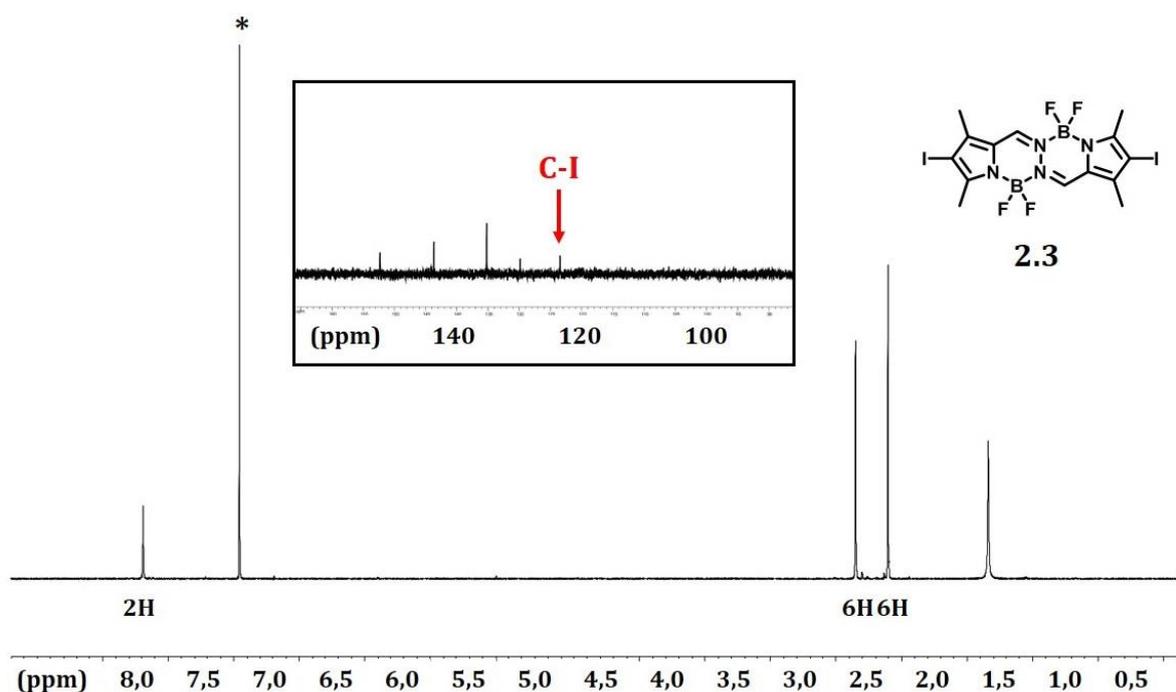


Figure II-7. Spectre RMN ^1H du composé **2.3** (CDCl_3 , 400MHz, * : CHCl_3). Insert : partie aromatique du spectre RMN ^{13}C du composé **2.3** (CDCl_3 , 100MHz).

Il est alors possible d'effectuer des couplages croisés pallado-catalysés à partir de ce synthon **2.4**.

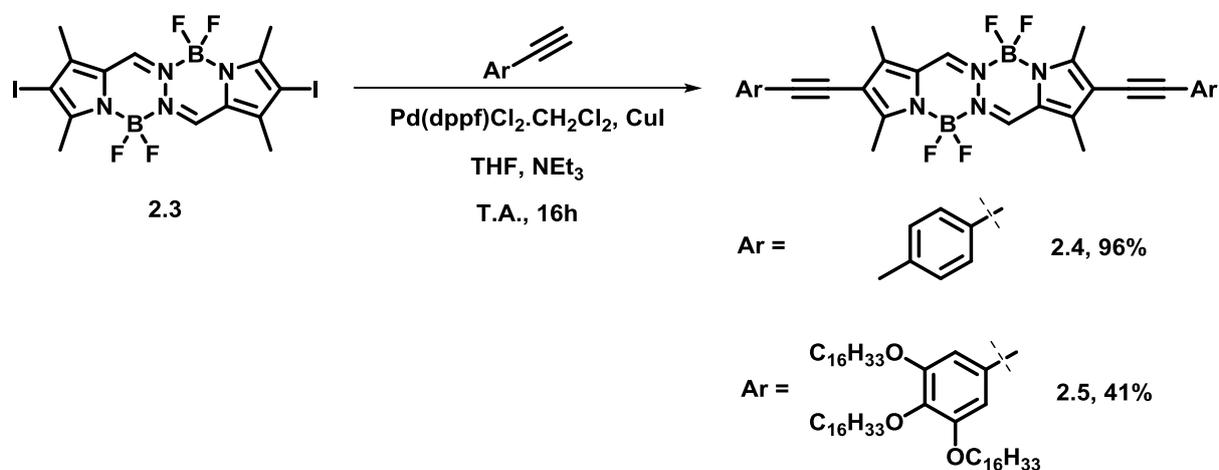


Figure II-8. Schéma de synthèse des composés **2.4** et **2.5**.

Dans des conditions de couplage de Sonogashira, le BOPHY **2.3** réagit doucement pour donner, avec des rendements variables, les composés **2.4** et **2.5**. L'augmentation brusque de rendement dans le cas du composé **2.4** provient vraisemblablement son extrême insolubilité. Celui-ci précipitant au cours de la réaction, il est possible que cela prévienne de réactions parasites annexes.

Afin de faire varier le caractère électronique de la fonction acétylénique, et de faciliter les analyses RMN par une augmentation de la solubilité du composé cible, le BOPHY **2.3** a été placé à réagir dans les mêmes conditions avec le dérivé gallate alkylé par trois chaînes linéaires $C_{16}H_{33}$. De manière assez surprenante, la solubilité de ce composé **2.5** n'est pas exceptionnelle, et sa caractérisation RMN 1H a été effectuée ici encore à haute température. Sont présentés ci-dessous les spectres RMN 1H et une partie du spectre RMN ^{13}C du composé **2.4**, réalisés dans le tétrachloroéthane deutéré à 100 °C (Figure II-9).

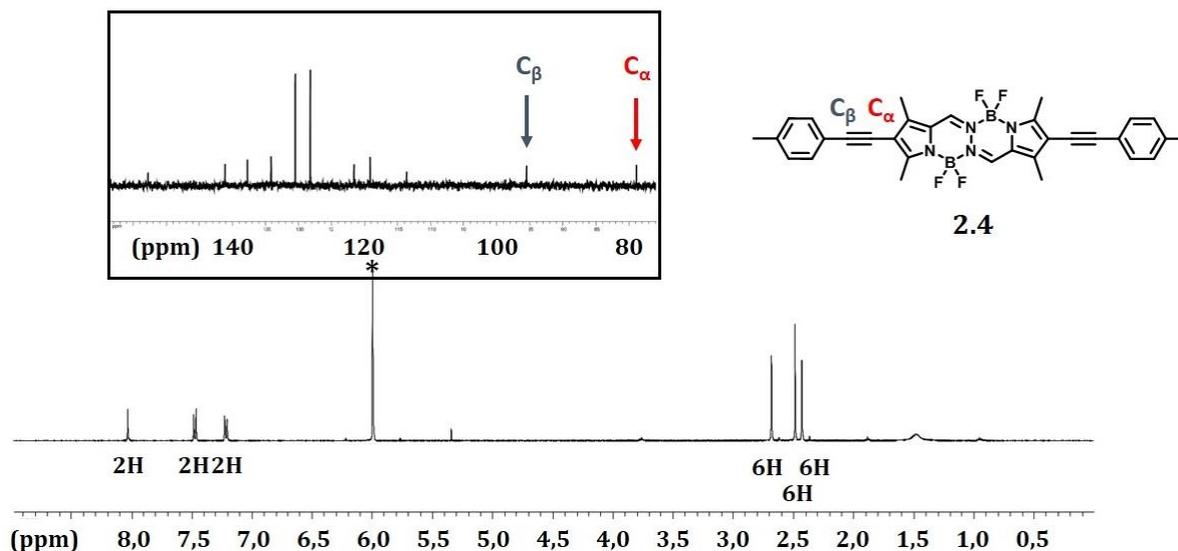


Figure II-9. Spectre RMN 1H du composé **2.4 ($C_2D_2Cl_4$, 400MHz, 373 K,* : C_2DHCl_4). Insert : partie aromatique du spectre RMN ^{13}C du composé **2.4** ($C_2D_2Cl_4$, 100MHz, 373K).**

Ce spectre RMN 1H permet de confirmer la structure du composé **2.4**. Outre la multiplicité attendue des signaux relatifs aux fonctions tolyl dans la partie aromatique, ceux-ci intègrent pour le même nombre de protons que les fonctions imines. Enfin, une analyse RMN ^{13}C permet d'affirmer la présence de la fonction acétyl.

II. 1. 2. Propriétés spectroscopiques.

Les valeurs spectroscopiques caractéristiques des composés **2.2**, **2.3**, **2.4** et **2.5** sont regroupées au préalable dans le tableau ci-après (Table II-1).

Table II-1. Données spectroscopiques en solution diluée (THF, ~ 10⁻⁶ M) des composés 2.2, 2.3, 2.4 et 2.5. Les mesures ont été effectuées à 25°C. a). Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant la Rhodamine 6G comme référence ($\phi_F=0,88$ dans l'éthanol à 25°C, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$).⁷⁰ b). La constante de désexcitation radiative k_r a été calculée suivant la formule $\phi_F = \frac{k_r}{k_r+k_{nr}} = \tau k_r$. c). La constante de désexcitation non radiative a été calculée suivant la formule $k_{nr} = \frac{1-\phi_F}{\tau}$. d). FWHM : full width at half maximum of absorption ; largeur à mi hauteur du maximum d'absorption.

Molécule	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	$\phi_F^{a)}$	τ (ns)	$k_r^{b)}$ (10 ⁸ s ⁻¹)	$k_{nr}^{c)}$ (10 ⁸ s ⁻¹)	Δ_{SS} (cm ⁻¹)	FWHM ^{d)} (cm ⁻¹)
2.2	442/465	50700/49000	482	0,78	2,84	2,75	3,48	760	3680
2.3	454/475	58200/59300	496	0,17	0,67	2,54	12,4	890	3260
2.4	493	71500	527	0,63	2,00	3,15	1,85	1310	3140
2.5	495	73600	531	0,02	0,18	1,30	63,6	1370	3280

Les propriétés spectroscopiques du composé **2.2** ayant déjà été discutées lors de l'introduction de ce chapitre, elles ne seront pas détaillées ici.

La iodation de ce composé **2.2** conduit à un déplacement bathochrome d'environ 10 nm de ses bandes d'absorption et d'émission. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la densité électronique du cœur BOPHY par effet mésomère donneur de l'atome d'iode. Les profils de ses spectres d'absorption et d'émission restent par ailleurs sensiblement identiques au composé de départ **2.2** (Figure II-10). Seule la baisse notable du rendement quantique de fluorescence est à noter ; il passe en effet, dans les mêmes conditions de concentration, de température et de solvation, de 0,78 à 0,17. Cette observation, conjuguée à l'augmentation brutale de la constante de désexcitation non radiative, peut être la signature d'un croisement intersystème efficace entre l'état singulet excité de plus basse énergie et l'état triplet de ce composé. Ce phénomène a été souligné à plusieurs reprises dans le cas d'une famille de fluorophores similaires, les BODIPY.

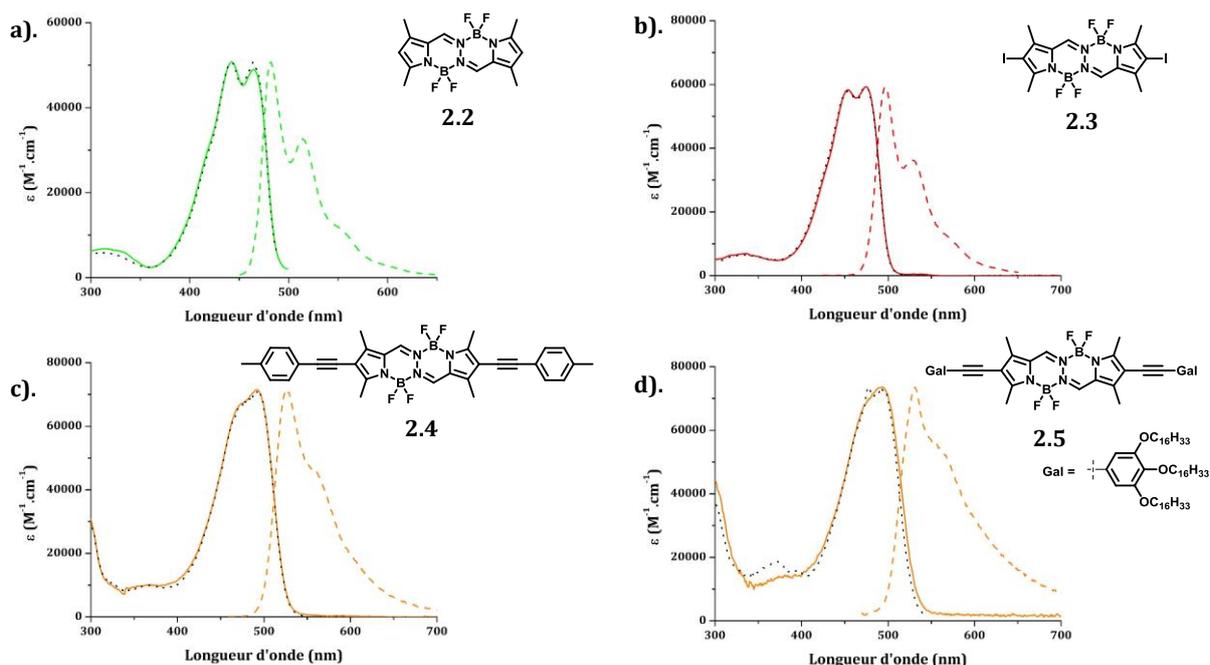


Figure II-10. Spectres d'absorption (traits pleins), d'excitation (pointillés noirs) et d'émission (traits pointillés) des composés 2.2, 2.3, 2.4 et 2.5 (THF, 25°C, $\sim 10^{-6}$ M).

Les profils des spectres d'absorption des composés **2.4** et **2.5** sont similaires à ceux du composé **2.3**. Ici encore, nous observons un décalage bathochrome des bandes d'absorption et d'émission (31 et 35 nm pour les composés **2.4** et **2.5** respectivement). Ce décalage est la conséquence de l'augmentation de la délocalisation électronique au sein de ces composés.

La double bande d'absorption, caractéristique notable de cette famille de colorant, peut encore être distinguée dans le cas du composé **2.4** (Figure II-10-c.). Elles ont toutefois tendance à se rapprocher et conférer à cette bande cet aspect large et peu structuré. Ceci pourrait être la conséquence d'un rapprochement énergétique entre les deux symétries évoquées lors de l'introduction de ce chapitre.

Ces deux composés présentent une émission large et peu structurée. Ces profils pourraient être la conséquence d'une superposition d'une émission de type singulet $S_0 \rightarrow S_1$, et d'une éventuelle émission d'un état à transfert de charge intramoléculaire. Les différences notables de leurs rendements quantiques de fluorescence et de constantes de désexcitation non radiative sont à souligner. Il passe en effet de $0,63 \cdot 10^8$ et $1,85 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ à $0,02 \cdot 10^8$ et $63,6 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ pour les composés **2.4** et **2.5**, respectivement. Cet effet peut être dû au grand nombre de chaînes alkyles présentes au sein du composé **2.5**, lesquelles ouvrent la voie à de multiples voies de désexcitation non radiatives, et notamment conformationnelles.

II. 1. 3. Caractérisation électrochimique.

Les voltampérogrammes des composés **2.2** et **2.4** sont présentés ci-dessous (Figure II-11).

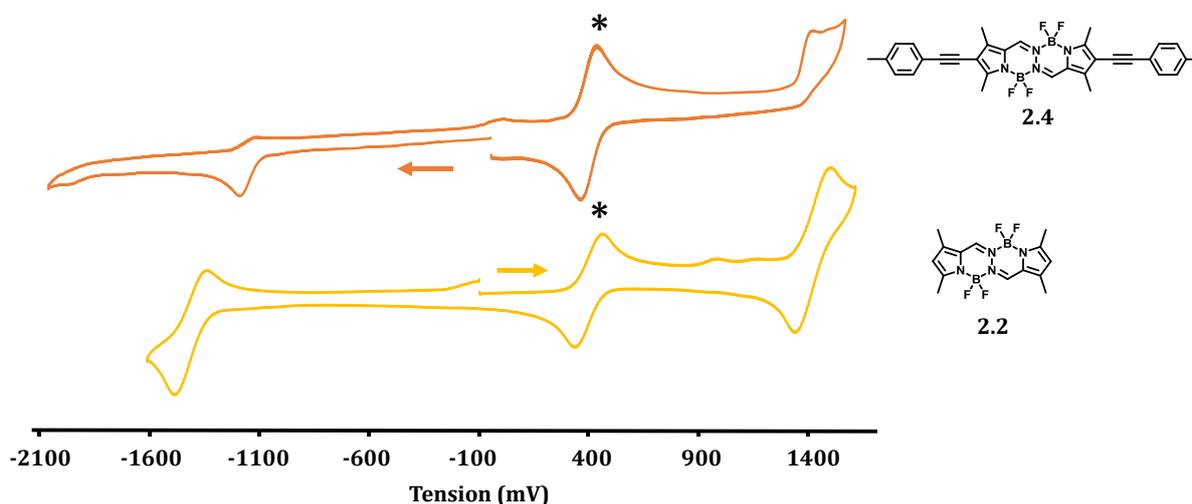


Figure II-11. Voltampérogrammes des composés 2.2 et 2.4 (électrolyte NBu_4PF_6 0,1M, DCM anhydre, 25°C, vitesse de balayage : $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le sens de balayage est indiqué par une flèche, * = Fc^+/Fc calibré à 0,38V vs. SCE).

Le composé **2.2** présente une vague d'oxydation et de réduction toutes deux réversibles (à 1,39 V et -1,42 V respectivement). La substitution de ses positions 2 et 7 par des groupements phénylacétyl implique d'une part la perte de réversibilité des processus d'oxydation et de réduction, et d'autre part un déplacement de 210 mV de la vague de réduction quasi réversible. Ce second phénomène peut être la conséquence de la stabilisation du radical anion sur un squelette moléculaire présentant une délocalisation électronique plus importante dans le cas du composé **2.4** que dans celui du composé **2.2**.

Les valeurs électrochimiques caractéristiques suivantes peuvent être extraites de la figure ci-dessus.

Table II-2. Données électrochimiques des composés 2.2 et 2.4. . a). Les niveaux énergétiques des orbitales frontières ont été déterminés grâce à l'équation 1.10 et 1.11.

Molécule	$E_{1/2}^{Ox}$ (V) (ΔE [mV])	$E_{1/2}^{Ox}$ (V) (ΔE [mV])	E_{onset}^{Ox} (V)	E_{onset}^{Red} (V)	$E_{HOMO}^a)$ (eV)	$E_{LUMO}^a)$ (eV)	Gap électrochimique (eV)
2.2	1,40 (160)	-1,42 (134)	1,32	-1,25	-6,10	-3,53	2,57
2.4	1,39 (irr.)	-1,21	1,32	-1,11	-6,10	-3,67	2,43

Il est alors possible de représenter les niveaux énergétiques des orbitales frontières, et de les comparer à ceux des dérivés de fullerène couramment utilisés comme matériaux accepteurs d'électrons (Figure II-12).

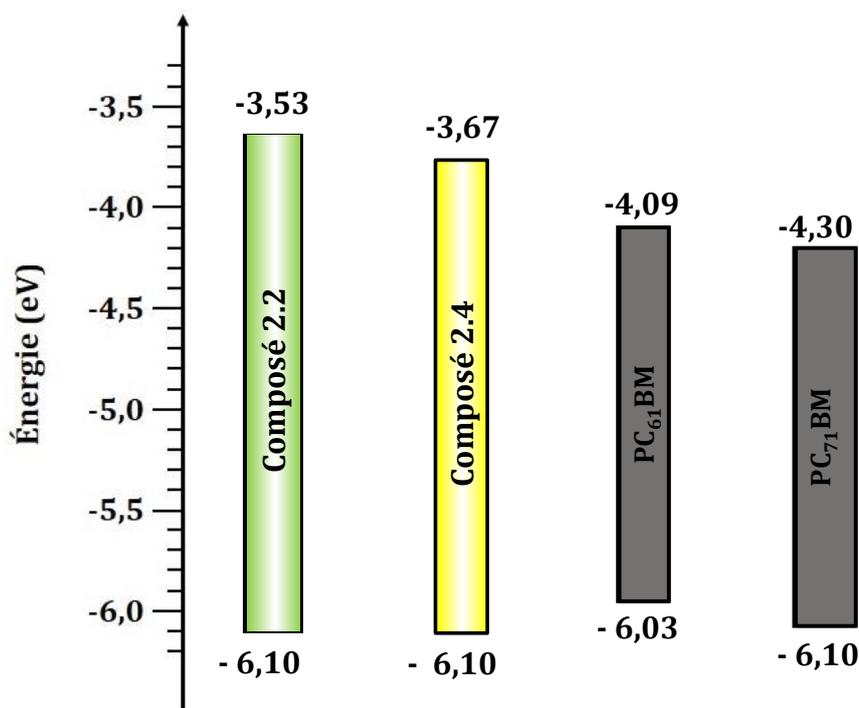


Figure II-12. Estimation des niveaux énergétiques HOMO et LUMO des composés 2.2 et 2.4, ainsi que ceux de deux accepteurs d'électrons couramment utilisés PC₆₁BM et PC₇₁BM.

II. 1. 4. Conclusion quant à la fonctionnalisation des positions 2 et 7 du motif BOPHY

Le développement d'une méthodologie de fonctionnalisation des positions 2 et 7 du BOPHY a permis l'étude, en termes de propriétés spectroscopiques et électrochimiques, de nouveaux fluorophores organiques. Toutefois, il se trouve que ces propriétés ne remplissent pas les critères nécessaires à leur utilisation comme matériau donneur d'électrons au sein d'un dispositif solaire. En particulier, l'évolution des spectres d'absorption est trop faible malgré la substitution par des groupements phényles de natures électroniques différentes. Ce faible impact est préjudiciable, puisqu'il rend *a priori* impossible la synthèse de dérivés de BOPHY présentant une plage d'absorption intense sur toute la gamme spectrale solaire. En outre, ces composés BOPHY présentent une faible solubilité dans les solvants organiques communs, compromettant de fait leur processabilité sous forme de films minces.

Nous nous sommes alors tournés vers la fonctionnalisation des positions 3 et 8 de ce motif, dans l'espoir que ces dernières apporteraient la possibilité de moduler de façon radicale des propriétés d'absorption de cette famille de chromophores, tout en conservant des niveaux énergétiques compatibles avec une utilisation en cellule solaire organique.

II. 2. Fonctionnalisation des positions 3 et 8.

II. 2. 1. Par couplages croisés pallado-catalysés.

Le groupement BF_2 présentant un fort caractère électroattracteur, nous redoutions que sa présence au sein du motif BOPHY n'implique une régiosélectivité des réactions électrophiles aromatiques en faveur des positions 2 et 7, comme ceci a déjà été relevé dans le cas des BODIPY.⁷¹

Afin de s'assurer de la régiosélectivité de la réaction d'halogénéation en faveur des positions 3 et 8 du motif BOPHY, nous nous sommes inspirés des travaux de Dehaen *et al.* et de Rihn *et al.* sur le motif BODIPY (Figure II-13).^{72,73} Au lieu de réaliser l'halogénéation sur le complexe, nous l'avons réalisé sur le ligand. Celui-ci présente en effet une densité électronique comparable à celle du pyrrole non substitué, et oriente donc la substitution électrophile aromatique vers les deux positions α pyrroliques.

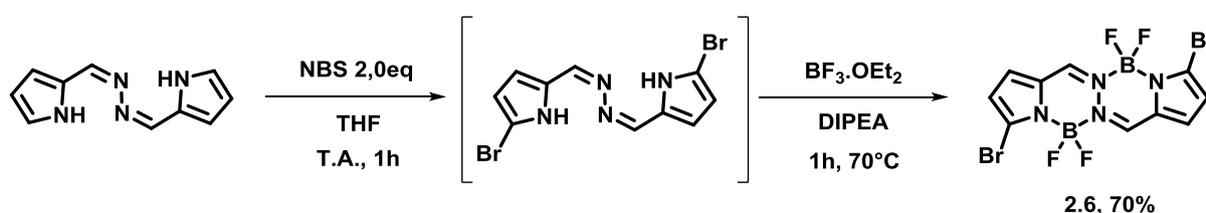


Figure II-13. Schéma de synthèse du composé 2.6.

Une simple RMN ^1H , après complexation, permet de s'assurer de la parfaite régiosélectivité de cette halogénéation (Figure II-14). Nous y retrouvons en effet un singulet intégrant pour les deux protons des fonctions imines, ainsi que deux doublets présentant une constante de couplage de 3,8 Hz, caractéristique de ce type de protons pyrroliques.⁷⁴

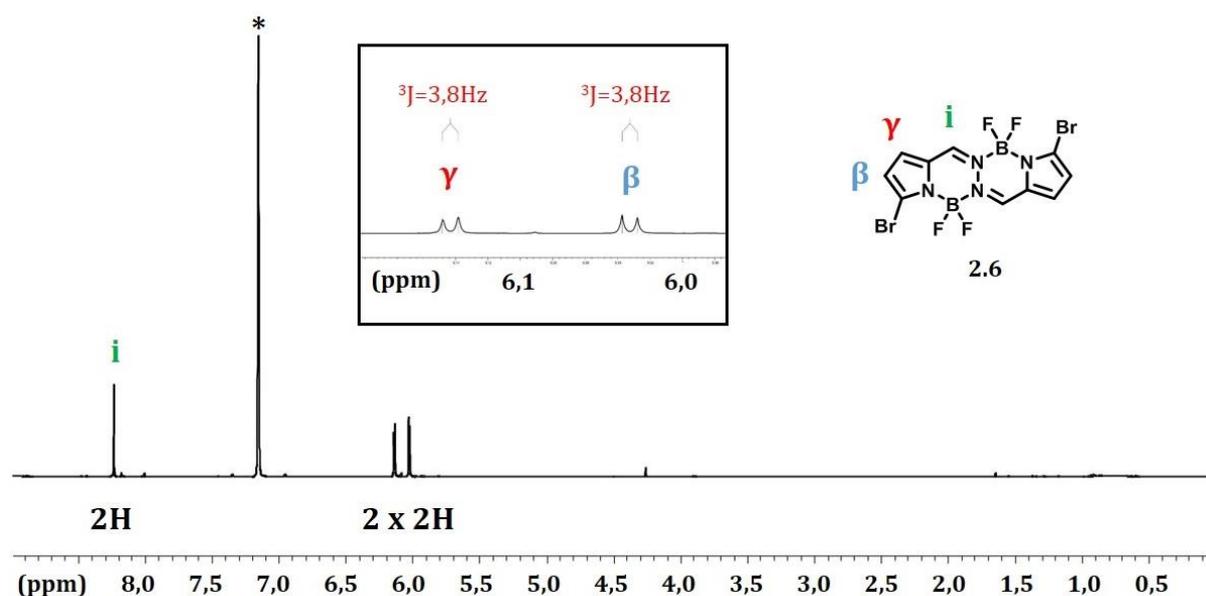


Figure II-14. Spectre RMN ^1H du composé **2.6** (C_6D_6 , 400MHz, * : $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$). Insert : zoom sur la partie aromatique du même spectre.

Malheureusement, lorsque ce synthon **2.6** est placé dans des conditions de couplage pallado-catalysé de Suzuki-Miyaura ou bien de Sonogashira, seule sa dégradation est observée. Aucun produit de couplage n'a pu être obtenu. Il est possible que ce motif soit très sensible aux conditions basiques. Afin de corroborer cette hypothèse, il serait envisageable de tester un couplage de Stille, lequel s'opère dans des conditions neutres.

Il serait par ailleurs envisageable de synthétiser l'analogue chloré du composé **2.6**, en appliquant la même stratégie de synthèse. Ce synthon permettrait, à l'instar des travaux de Dehaen *et al.* sur de tels BODIPY, de réaliser sur ces positions une ou deux substitution(s) nucléophile(s) aromatique(s) par réaction avec une amine, un phénol ou bien un thiophénol (Figure II-15).^{75,76}

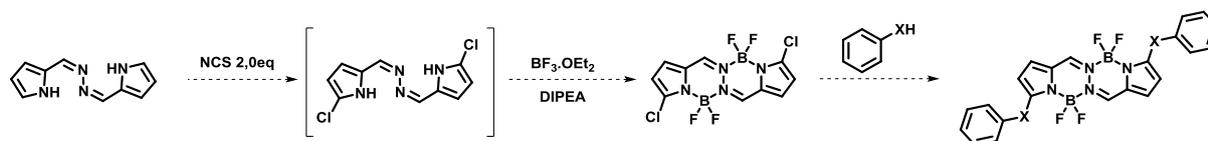


Figure II-15. Voie de synthèse envisageable de substitution des positions 3 et 8 du noyau BOPHY par substitution nucléophile aromatique, adaptée des travaux de Dehaen *et al.*^{75,76}

Face à l'échec de cette voie de synthèse, nous nous sommes tournés vers une autre possibilité de fonctionnalisation de ces positions, les condensations de Knoevenagel.

II. 2. 2. Par condensation de Knœvenagel.

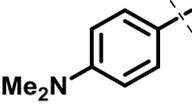
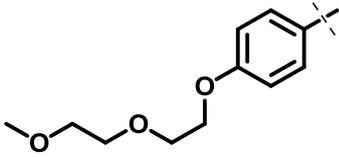
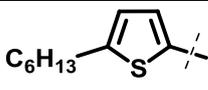
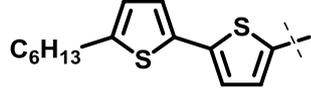
Ici encore, nous nous sommes inspirés des multiples travaux de méthodologie de synthèse effectués sur le motif BODIPY. Afin de tester la réactivité du motif BOPHY dans des conditions de Knœvenagel, nous avons sélectionné un aldéhyde présentant une excellente réactivité dans ces conditions vis-à-vis du motif BODIPY, structurellement très semblable.⁷⁷ En présence d'un excès de diméthylaminobenzaldéhyde, nous avons observé, contrairement à ce que l'équipe du professeur Hao avait reporté⁶⁸, la formation directe du composé bis-styryles diméthylaniline (Figure II-16). La formation de ce composé bis-styryles provient très probablement des conditions de concentration du milieu réactionnel nettement supérieure, que nous avons appliquées.



Figure II-16. Schéma de synthèse de dérivés styryles-BOPHY.

Nous avons par la suite souhaité tester la réactivité de ce motif BOPHY vis-à-vis d'autres aldéhydes aromatiques, de caractéristiques électroniques différentes. Remarquant toutefois l'insolubilité notable du composé **2.7b** dans les solvants organiques usuels, nous avons sélectionné des aldéhydes présentant une chaîne solubilisante (Table II-3).

Table II-3. Tableau récapitulatif relatif à la synthèse de dérivés styryles-BOPHY

Ar	Nombre de fonctions styryles	Molécule	Rendement (%)
	1	2.7m	22
	2	2.7b	65
	1	<i>Composé non isolé.</i>	
	2	2.8	56
	1	2.9m	34
	2	2.9b	29
	1	2.10m	30
	2	2.10b	11

Une analyse RMN ^1H permet de s'assurer de la structure des produits obtenus (Figure II-17). Les doubles liaisons créées par cette condensation de Knoevenagel sont toutes de configuration *trans*, les doublets relatifs à ces fonctions présentant tous des constantes de couplage caractéristiques de l'ordre de 16 Hz. Nous constatons par ailleurs bien la disparition du singulet relatif aux protons des méthyles α -pyrroliques. Les signatures spectrales des protons des fonctions imines n'ont quasiment pas évoluées suite à cette fonctionnalisation. Les signaux des protons des cycles aromatiques introduits forment des systèmes AB de constantes de couplage caractéristiques de la nature de ces cycles (8,8 et 3,5 Hz pour le groupement phényle et thiophène, respectivement).

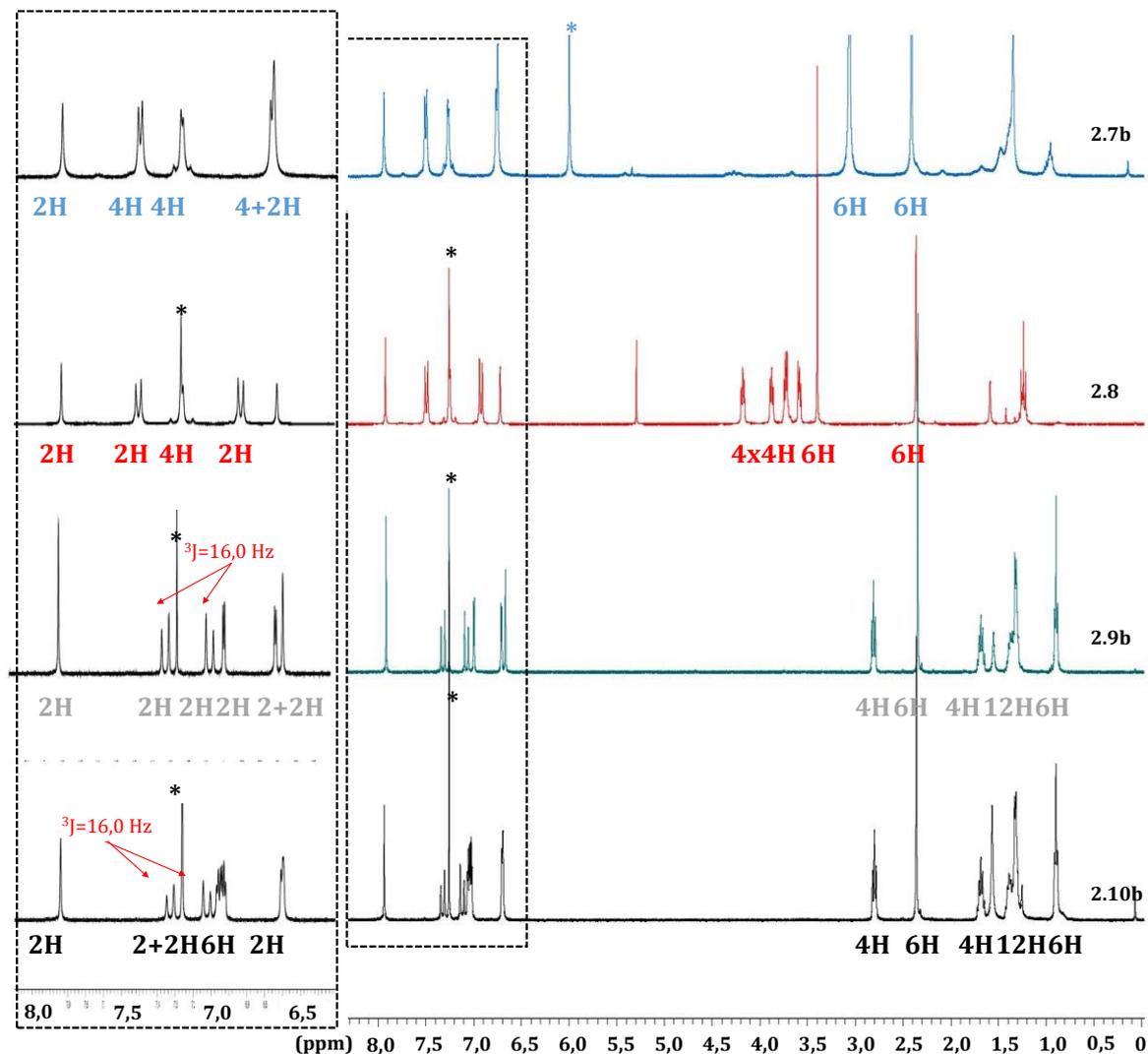


Figure II-17. Spectres RMN ^1H des composés 2.7b, 2.8, 2.9, 2.10b (2.7b : $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz, 373 K, * : C_2DHCl_4 ; pour les autres composés : CDCl_3 , 400MHz, * : CHCl_3).

Bien que seuls trois d'entre eux ont été isolés et caractérisés, il est parfaitement envisageable de synthétiser les composés monostyryles de manière plus sélective (baisser le nombre d'équivalent d'aldéhyde, augmenter la dilution du milieu réactionnel...).

Une diffusion lente de pentane dans une solution de THF des composés **2.8** et **2.10b** ont permis l'obtention de monocristaux de qualité suffisante pour permettre d'élucider leur structure par diffraction des rayons X. Les mêmes conditions de recristallisation appliquées au composé **2.9b** donne des feuillets brillants, ne présentant malheureusement pas une troisième dimension suffisamment grande pour permettre leur analyse par diffraction des rayons X. Le composé **2.7b** présente quant à lui une solubilité trop faible pour permettre l'obtention de tels cristaux.

Il est intéressant de souligner la différence entre les deux structures obtenues (Figure II-18 et Figure II-19).

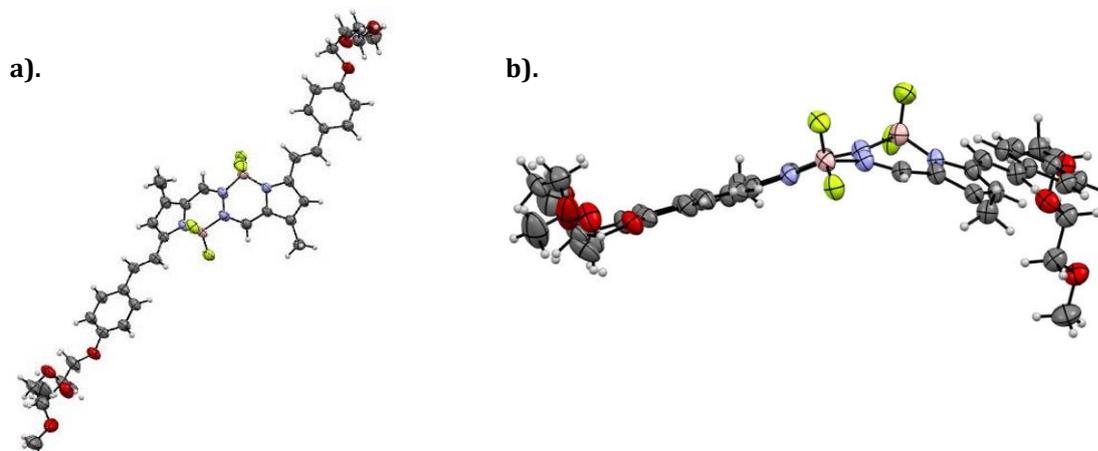


Figure II-18. Structure RX du composé 2.8. a). Vue de face. b). Vue suivant le plan N^AB^AN.

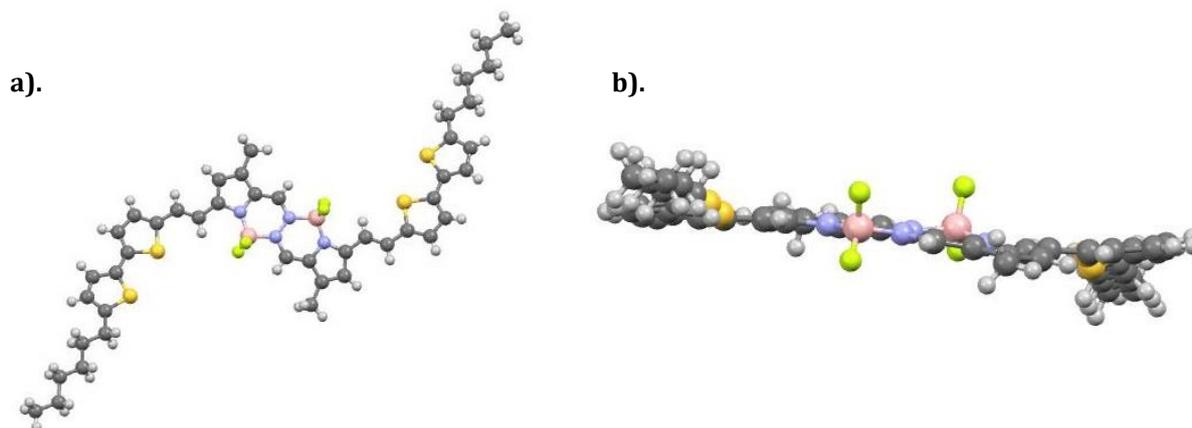


Figure II-19. Structure RX du composé 2.10b. a). Vue de face. b). Vue suivant le plan N^AB^AN.

La configuration *trans* des doubles liaisons issues de la condensation de Knoevenagel est bien confirmée par ces structures. Les conformations de ces deux composés sont fondamentalement différentes. Ainsi, le BOPHY **2.8** s'éloigne complètement de la symétrie C_{2h} observée pour le BOPHY non substitué pour adopter une structure courbée, présentant tout de même un pseudo centre de symétrie situé sur la liaison N-N du cœur BOPHY (Figure II-18). L'angle dièdre entre les deux plans formés par les pyrroles périphériques est de 39°. Les chaînes solubilisantes éthylène glycol périphériques dévient du plan moyen formé par le cœur BOPHY suivant un angle d'environ 72°. Il est possible que cette courbure provienne d'une co-cristallisation de ce composé avec des molécules de solvant.

Au contraire, la symétrie initiale du motif BOPHY se retrouve bien dans la structure du composé **2.10b**. Ce composé, en forme de Z, est en effet plan et présente un centre de symétrie au milieu de la liaison N-N du tétracycle. Les chaînes alkyles portées par les motifs thiophène dévient du plan du BOPHY d'uniquement $15,1^\circ$ et $19,9^\circ$. Il est à noter une légère déviation des atomes de bore autour de ce plan moyen, de $0,147$ et $0,410$ Å.

Bien que ces deux structures semblent présenter des caractéristiques différentes, les paramètres géométriques de leur noyau sont en réalité similaires. Ainsi, les longueurs de liaisons N-N de l'hydrazine centrale sont de $1,41$ et $1,40$ Å pour les composés **2.8** et **2.10b**, respectivement. De la même façon, les longueurs des liaisons N-B sont de $1,59$ et $1,52$ Å, et de $1,58$ et $1,52$ Å, pour les composés **2.8** et **2.10b** respectivement. Cette distance N-B est par ailleurs comparable à celles déjà reportées pour les BODIPY ($1,55$ Å en règle générale).⁷⁸

Si la courbure présente au sein du composé **2.8** n'implique pas de différence notable avec le composé **2.10b** sur les paramètres géométriques du cœur BOPHY, il n'en est pas de même pour l'arrangement intermoléculaire que ce composé adopte au sein du cristal (Figure II-20).

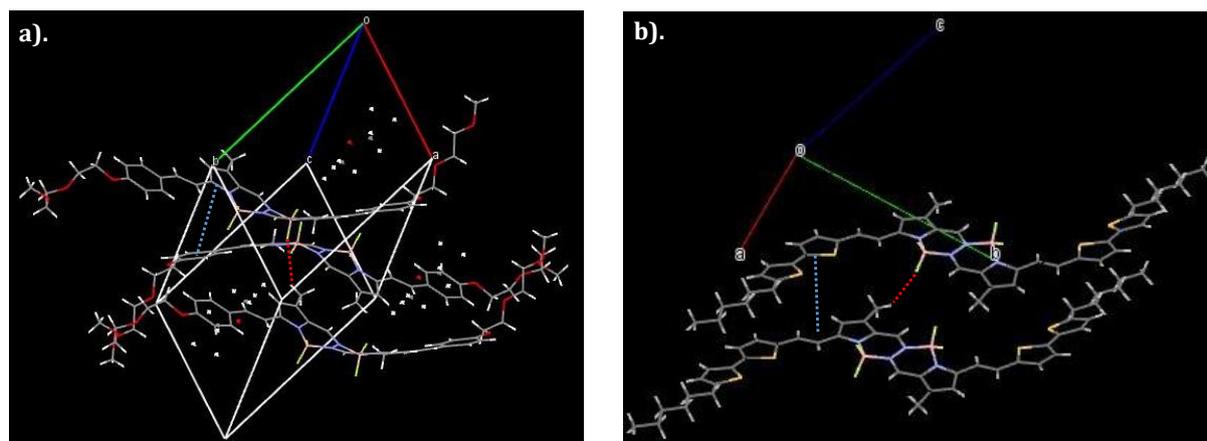


Figure II-20. Aperçu de l'empilement cristallin des composés 2.8 (a) et 2.10b (b).

Deux interactions intermoléculaires majeures sont présentes dans ces deux empilements cristallins. D'une part, les atomes de fluor interagissent avec les atomes d'hydrogène des résidus méthyles en position 3,3' d'une autre molécule voisine (pointillés rouge sur la Figure II-20). D'autre part, il existe pour ces deux composés des interactions intermoléculaires de type π (pointillés bleu sur la Figure II-20). De par sa structure plane, celles-ci sont beaucoup plus fortes dans le cas du composé **2.10b**, et impliquent les fonctions styryles d'une molécule avec le motif bithiophène d'une autre. Ces fortes interactions sont responsables d'une faible distance interplanaire, d'environ $3,5$ Å en moyenne. Ces interactions sont plus faibles dans le cas du composé **2.8**. Sa structure courbée vient en effet à l'encontre d'un recouvrement orbitalaire optimal des nuages électroniques. La distance entre deux feuillet cristallins en est évidemment

impactée (3,9 Å en moyenne). Il existe toutefois une interaction non négligeable entre les phényles des fonctions styryles et le cœur d'un BOPHY voisin.

D'un point de vue optoélectronique, il ne fait pas de doute que la structure plane – et les fortes interactions π qui en découlent - du composé **2.10b** est un atout non négligeable. Cette caractéristique laisse en effet présager de bonnes propriétés de transport de charges. Il est toutefois à noter que l'organisation adoptée au sein d'un monocristal peut être différente de celle que adoptée au sein de la couche active, les molécules étant figée beaucoup plus rapidement (dépôt à la tournette), et en mélange avec un autre composé organique.

II. 2. 3. Propriétés spectroscopiques.

Les données spectroscopiques des BOPHY fonctionnalisés suivant leurs positions 3 et 8 sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Table II-4. Données spectroscopiques en solution diluée (THF, $\sim 10^{-6}$ M) des composés 2.6, 2.7b, 2.7b+H⁺, 2.8, 2.9m, 2.9b, 2.10m et 2.10b. Les mesures ont été effectuées à 25°C. Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant : a) la Rhodamine 6G ($\phi_F=0,88$ dans l'éthanol à 25°C, $\lambda_{ex}=488\text{nm}$)⁷⁰ ou b) le BODIPY TetraOMe ($\phi_F=0,49$ dans le DCM à 25°C, $\lambda_{ex}=650\text{nm}$)⁷⁹ comme références. c). La constante de désexcitation radiative k_r a été calculée suivant la formule $\phi_F = \frac{k_r}{k_r+k_{nr}} = \tau k_r$. d). La constante de désexcitation non radiative a été calculée suivant la formule $k_{nr} = \frac{1-\phi_F}{\tau}$. e). FWHM : full width at half maximum of absorption ; largeur à mi hauteur du maximum d'absorption.

Molécule	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ_F	τ (ns)	k_r ^{c)} (10 ⁸ s ⁻¹)	k_{nr} ^{d)} (10 ⁸ s ⁻¹)	Δ_{SS} (cm ⁻¹)	FWHM ^{e)} (cm ⁻¹)
2.6	439/459	51500/49500	482	0,25 ^{a)}	1,51	1,66	4,97	1040	3410
2.7b	625	90600	698	0,13 ^{b)}	0,82	1,59	10,6	1673	2850
2.7b + H⁺	559	87000	587	0,41 ^{b)}	1,46	2,81	4,04	853	3180
2.8	579	45600	611	0,47 ^{b)}	1,83	2,57	2,90	900	2900
2.9m	535	70500	566	0,66 ^{b)}	2,65	2,49	1,28	1000	2390
2.9b	595	97700	627	0,13 ^{b)}	1,38	0,94	6,30	857	2790
2.10m	550	70700	617	0,45 ^{b)}	2,19	2,05	2,51	1970	3370
2.10b	626	114400	674	0,10 ^{b)}	0,61	1,64	14,8	1140	3200

La substitution des positions 3 et 8 du composé **2.1** par des atomes de brome n'implique pas de changement radical des propriétés spectroscopiques (Figure II-21). Un léger déplacement bathochrome de 15 et 17 nm de ses deux bandes d'absorption principales est à souligner,

conséquence de l'enrichissement électronique du cœur BOPHY par effet mésomère de l'atome de brome. Comme nous l'avons déjà souligné pour le composé **2.3**, le rendement quantique de fluorescence du composé **2.6** chute drastiquement, passant de 0,95 à 0,25. Ici encore, cet effet est la conséquence d'un croisement intersystème efficace entre le premier état excité S_1 et l'état triplet de ce composé, par effet d'atome lourd. Cette propriété des BOPHY bis-bromés a déjà été appliquée à la photogénération d'oxygène singulet.⁸⁰ La parfaite superposition de ses spectres d'excitation et d'absorption permet d'affirmer la pureté du composé, ainsi que l'absence d'agrégats en solution.

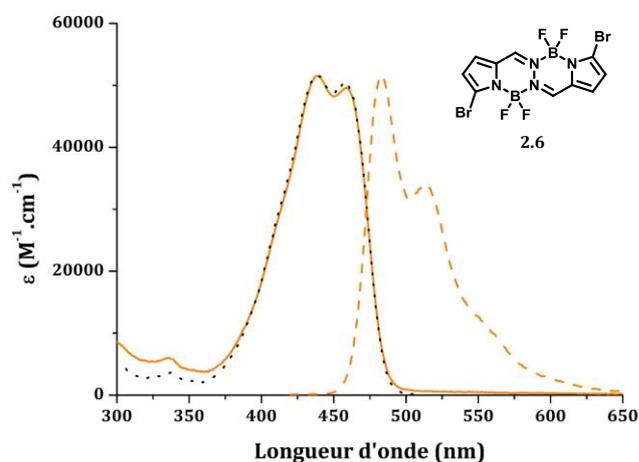
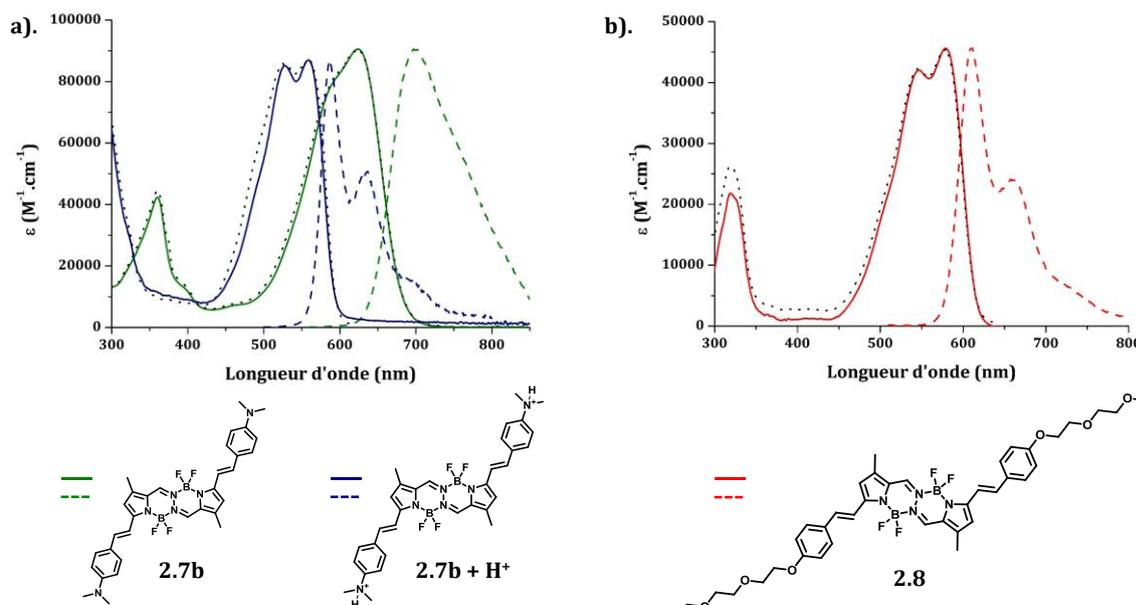


Figure II-21. Spectres d'absorption (traits pleins), d'excitation (pointillés noir) et d'émission (traits pointillés) du composé 2.6 (THF, 25°C, $\sim 10^{-6}$ M).

La substitution des méthyles nucléophiles α pyrroliques par des fonctions styryles a quant à elle un impact non négligeable sur les propriétés spectroscopiques des composés synthétisés.

Ainsi, un fort déplacement bathochrome des bandes d'absorption et d'émission est observé entre les composés **2.2** et **2.7b** ou **2.8** (Figure II-22). La force de ce déplacement bathochrome augmente avec la densité électronique qu'apporte le groupement styryle au motif BOPHY. Ainsi, une substitution par le groupement diméthylaniline très électrodonneur, implique un déplacement bathochrome de ses bandes d'absorption et d'émission de 160 nm et 216 nm, respectivement. Faire varier le groupement diméthylaniline pour une chaîne éthylèneglycoxy (électroniquement similaire à une fonction anisole) implique un déplacement bathochrome moins prononcé de ses bandes d'absorption et d'émission, de 114 et 129 nm respectivement. Une seconde transition vers les hautes énergies apparaît avec la substitution de ces résidus méthyles. Elle peut être attribuée aux systèmes vinyliques et, dans une moindre mesure, à la transition $S_0 \rightarrow S_2$.



Il est raisonnable de penser que, comme dans le cas des BODIPY substitués par les mêmes fonctions styryles, cette bande d'absorption présente un fort caractère à transfert de charge intramoléculaire émissif entre les groupements riches en électrons diméthylaniline/anisole et le cœur BOPHY, électrodéficient.^{77,81} Comme nous l'avons stipulé dans l'introduction de ce chapitre, l'équipe du professeur Hao a reporté la synthèse du composé **2.7m** peu avant le début de ces travaux. Les auteurs y démontrent la forte dépendance de la longueur d'onde d'émission et du rendement quantique de fluorescence vis-à-vis de la constante diélectrique du solvant de mesure. Ceci est la signature incontestable de l'existence d'un état à transfert de charge intramoléculaire émissif.⁶⁸

Le caractère mésomère donneur du groupement diméthylaniline peut être inhibé très simplement en protonant ces fonctions par des vapeurs d'acide chlorhydrique. Les effets de cette protonation sur ses propriétés spectroscopiques sont notables. Des déplacements hypsochromes de ses bandes d'absorption et d'émission sont observés, de 66 et 111 nm respectivement. Ceci étaye l'hypothèse de l'existence d'un état à transfert de charge intramoléculaire formulée précédemment. Cette diprotonation implique par ailleurs une augmentation du rendement quantique de fluorescence de 0,13 à 0,45, dans le THF à 25°C.

Faire varier les groupements aromatiques donneurs vers des groupements hétéroaromatiques ne change pas les profils d'absorption et d'émission de ces composés (Figure II-23). Les natures électroniques de ces différents substituants sont en effet similaires.

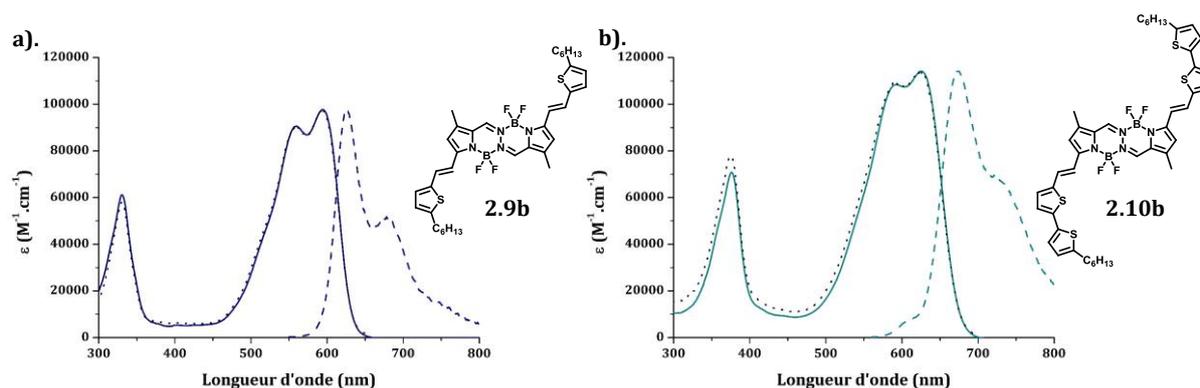


Figure II-23. Spectres d'absorption (traits pleins), d'excitation (pointillés noir) et d'émission (traits pointillés) des composés **2.9b et **2.10b** (THF, 25°C, $\sim 10^{-6}$ M).**

Augmenter le nombre d'unité thiophène conduit à un déplacement bathochrome des bandes d'absorption et d'émission. Un effet hyperchrome est lui aussi à souligner. Ces deux effets sont la conséquence directe de l'augmentation de la délocalisation électronique au sein de ces composés. La transition attribuée aux systèmes styryles entre 300 et 400 nm, cumulée à la double bande d'absorption caractéristique de cette famille de chromophores, confère à ces deux composés une absorption très intense sur une grande partie du visible.

Les rendements quantiques de fluorescence de ces composés **2.9** et **2.10** décroissent à mesure que le nombre de fonctions styryles et d'unités thiophène augmente (Table II-4). Cette augmentation ouvre en effet la voie à l'existence de nouvelles voies de désexcitation non radiatives, par libre rotation des unités thiophène par exemple. Ceci se retrouve dans les valeurs des constantes de désexcitation non radiative, systématiquement croissantes du composé **2.9m** au composé **2.10b** ($1,28 \cdot 10^8$ Hz et $14,8 \cdot 10^8$ Hz, respectivement).

II. 2. 4. Caractérisation électrochimique.

Les composés bis-styryles BOPHY **2.7b**, **2.8**, **2.9b** et **2.10b** ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique.

Les voltampérogrammes des composés **2.7b** et **2.8** sont présentés ci-dessous.

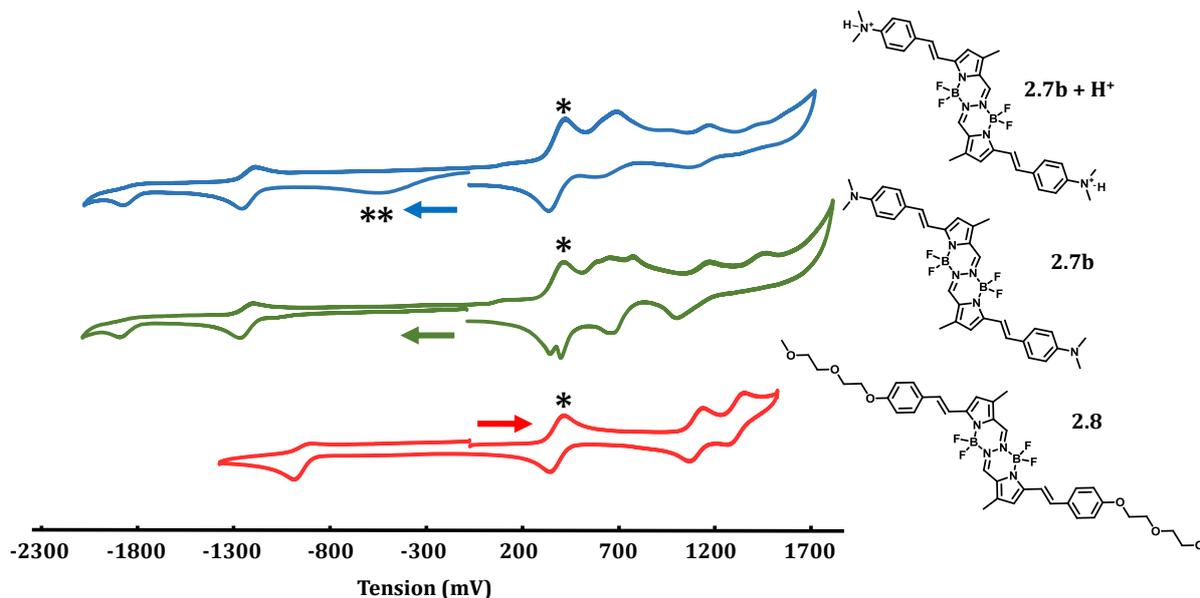


Figure II-24. Voltampérogrammes des composés 2.7b, 2.7b + H⁺ et 2.8 (électrolyte NBu₄PF₆ 0,1M, DCM anhydre, 25°C, vitesse de balayage : 100mV.s⁻¹, les sens de balayage sont indiqués par une flèche, * : Fc/Fc⁺, calibré à 0,38V vs. SCE. ** : réduction parasite de l'excès d'ions H⁺).

Les deux composés **2.7b** et **2.8** présentent une première réduction quasi réversible et réversible à respectivement -1,24 et -0,95 V. Si le composé **2.8** n'en présente qu'une seule, ce n'est pas le cas du composé **2.7b**, qui se réduit une nouvelle fois, de manière irréversible cette fois, à -1,89 V. La protonation des fonctions diméthylaniline n'influe en rien sur ces potentiels de réduction, ce qui peut laisser penser que ces processus cathodiques sont plus localisés sur le cœur du BOPHY.

Le voltampérogramme relatif au composé **2.8** fait apparaître deux vagues d'oxydation réversibles, à 1,10 et 1,31 V. À titre de comparaison, la première vague d'oxydation du composé de référence **2.2** se situe à un potentiel de 1,41 V ; l'oxydation du composé **2.8** est donc facilitée de près de 310 mV (Table II-5). Ceci est probablement la conséquence de la stabilisation du radical cation due à l'augmentation de la densité électronique du BOPHY.

Les signaux d'oxydation du composé **2.7b** sont quant à eux plus complexes. Entre 0,5 et 1,5 V se situent en effet plusieurs processus d'oxydation difficilement discernables probablement liés aux groupements diméthylaniline, aux fonctions styryles, ainsi qu'au cœur BOPHY. Seuls deux de ces processus semblent être en partie réversibles, à 0,72 et 1,05 V. Quoi qu'il en soit, passer d'un substituant éthylèneglycoxy à un substituant diméthylamino facilite le premier processus

d'oxydation de près de 340 mV. Cette observation est cohérente dans la mesure où le substituant diméthylamino apporte au cœur BOPHY densité électronique plus importante.

Protoner les fonctions diméthylamino du composé **2.7b** simplifie grandement ses signaux d'oxydation (Figure II-24). Trois processus irréversibles semblent subsister, à 0,68, 1,16 et 1,30V.

Passer des substituants phényles à des motifs thiophène rend les voltampérogrammes de ces composés beaucoup plus clairs, présentant des processus d'oxydo-réduction bien nets (Figure II-25).

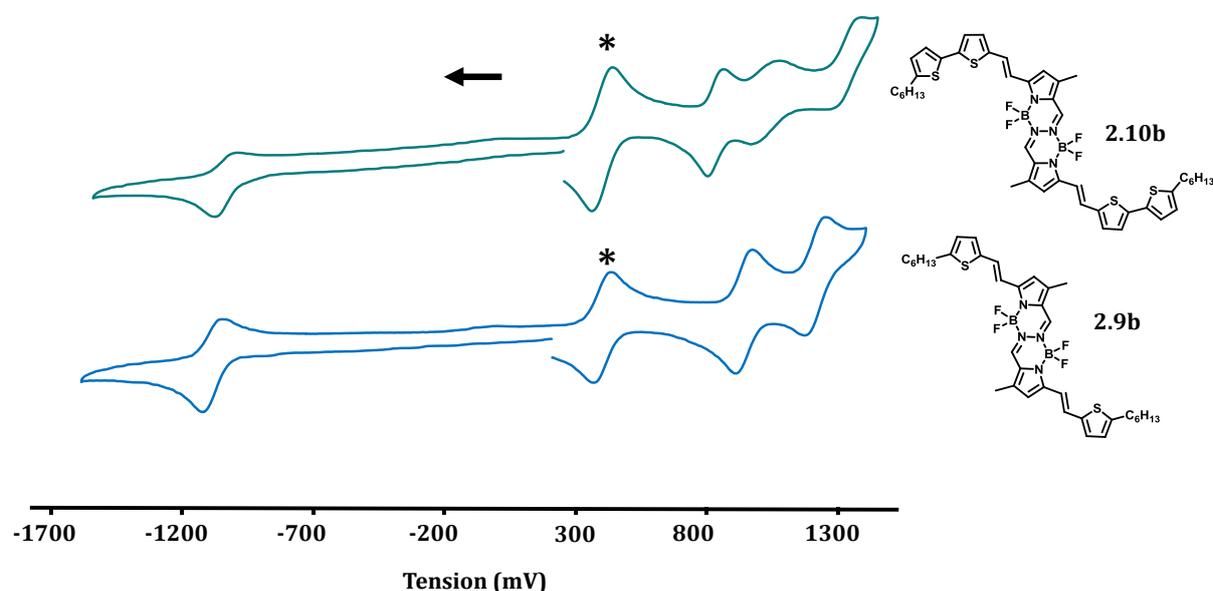


Figure II-25. Voltampérogrammes des composés 2.9b et 2.10b (électrolyte NBu_4PF_6 0,1M, DCM anhydre, 25°C, vitesse de balayage : $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le sens de balayage est indiqué par une flèche). * : Fc/Fc^+ . ** : réduction parasite de l'excès d'ions H^+ .

Le premier phénomène de réduction des deux composés **2.9b** et **2.10b** sont tous deux réversibles, à -1,11 et -1,06 V respectivement. La faible dépendance de ce premier potentiel de réduction à la substitution des fonctions styryles tend à faire penser que les LUMO de ces deux composés sont principalement localisées sur le cœur BOPHY, et n'engagent pas toute l'architecture moléculaire. Les processus d'oxydation sont par ailleurs mieux définis dans le cas de ces deux composés que pour le composé **2.7b**, par exemple. Ainsi, le composé **2.9b** présente deux phénomènes d'oxydation réversibles, tandis que le composé **2.10b** en présente un troisième, irréversible cette fois. Le caractère plus électrodonneur du motif bis-thiophène déjà mis en avant en spectroscopie d'absorption se retrouve ici, la première oxydation du composé **2.10b** étant facilitée de 110 mV par rapport au composé **2.9b**.

Des différents voltampérogrammes précédemment présentés peuvent être extraites les valeurs suivantes (Table II-5).

Table II-5. Données électrochimiques des composés 2.2 et bis-styryles BOPHY déterminées grâce aux voltampérogrammes présentés précédemment. a). Les niveaux énergétiques des orbitales frontières ont été déterminés grâce à l'équation 1.10 et 1.11.

Molécule	$E_{1/2}^{Ox}$ (V) (ΔE [mV])	$E_{1/2}^{Red}$ (V) (ΔE) [mV])	E_{onset}^{Ox} (V)	E_{onset}^{Red} (V)	$E_{HOMO}^{a)}$ (eV)	$E_{LUMO}^{a)}$ (eV)	Gap électrochimique (eV)
2.2	1,40 (160)	-1,42 (134)	1,32	-1,25	-6,10	-3,53	2,57
	0,58 (irr.)						
	0,64 (irr.)						
2.7b	0,72 (118)	-1,24 (64)	0,38	-1,15	-5,16	-3,63	1,53
	1,05 (166)	-1,89 (irr.)					
	1,46 (irr.)						
2.7b+H⁺	0,68 (irr.)	-1,23 (28)	0,42	-1,14	-5,20	-3,64	1,56
	1,16 (irr.)	-1,89 (irr.)					
	1,30 (irr.)						
2.8	1,10 (66)	-0,95 (68)	1,03	-0,90	-5,81	-3,88	1,93
	1,31 (66)						
2.9b	0,92 (62)	-1,11 (74)	0,86	-1,06	-5,62	-3,73	1,89
	1,19 (82)						
	0,81 (60)						
2.10b	1,00 (114)	-1,06 (76)	0,74	-0,99	-5,52	-3,79	1,73
	1,36 (irr.)						

Il est alors possible de représenter les positions estimées des orbitales frontières sur un diagramme énergétique (Figure II-26).

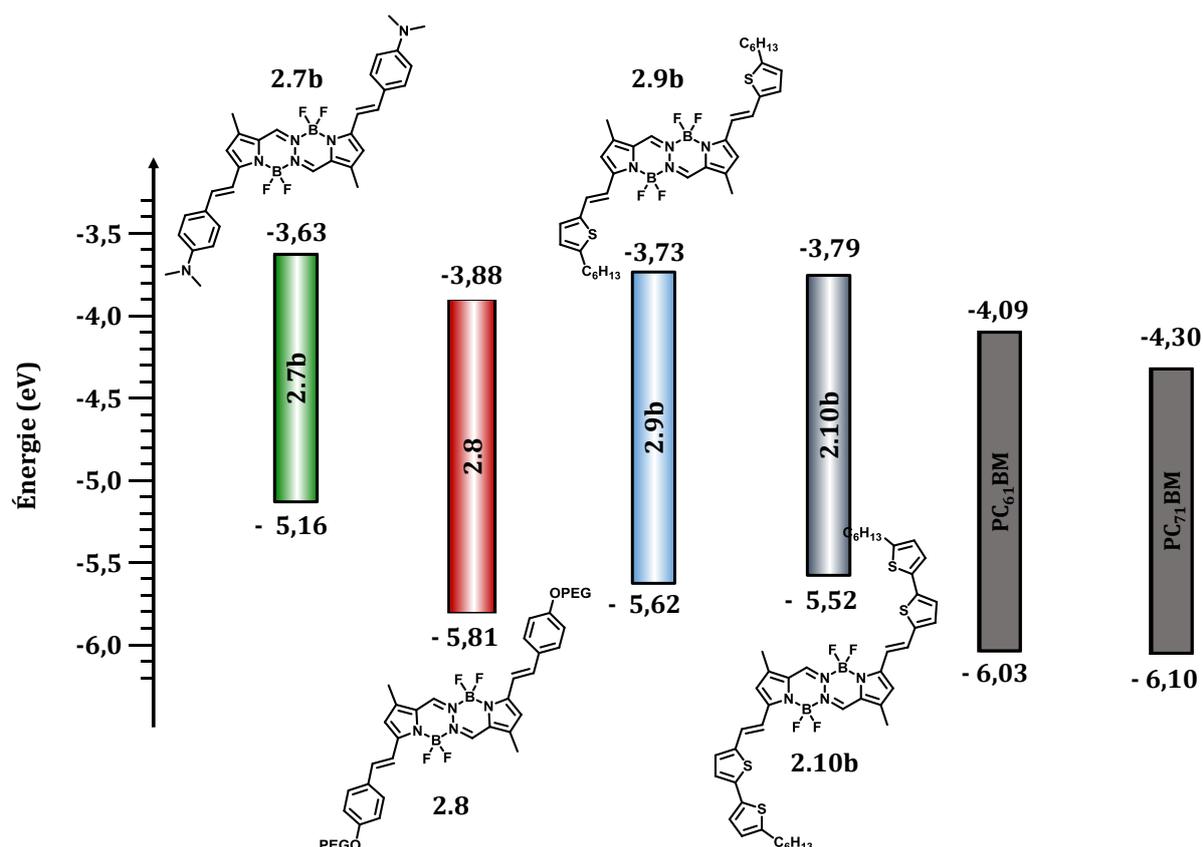


Figure II-26. Niveaux énergétiques des orbitales frontières HOMO et LUMO des composés 2.7b, 2.8, 2.9b et 2.10b, comparés aux niveaux énergétiques HOMO et LUMO des accepteurs d'électrons couramment utilisés.

II. 2. 5. Conclusion quant à la fonctionnalisation en positions 3 et 8 du motif BOPHY.

Bien que la post fonctionnalisation pallado-catalysée en positions 3 et 8 du noyau BOPHY n'ait pas été concluante, une méthode d'halogénéation régiosélective de ces positions a été développée. D'autres conditions opératoires (couplage de Stille, irradiation micro-ondes) devraient probablement permettre la synthèse de nouveaux chromophores originaux. Si ces dernières propositions venaient à échouer, il est toujours possible, comme l'a récemment effectué le groupe de Han, de synthétiser un pyrrole préfonctionnalisé et de construire par la suite motif BOPHY (Figure II-27).⁸²

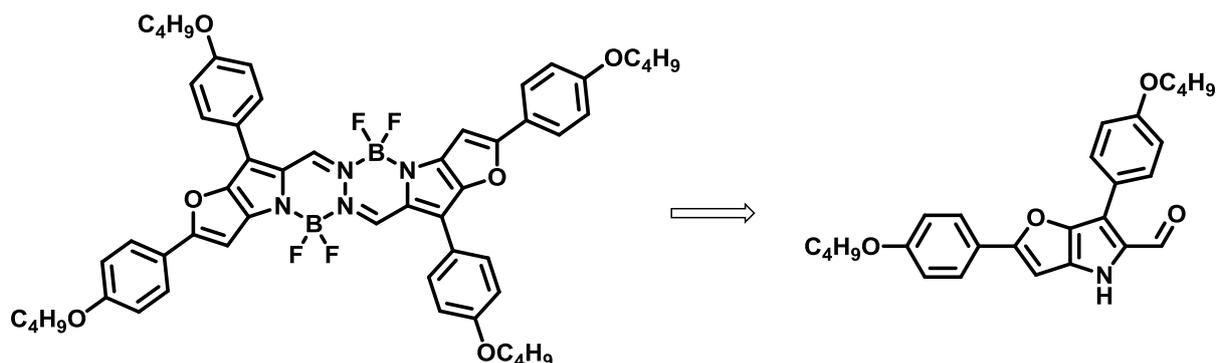


Figure II-27. Structure d'un BOPHY issu d'une préfonctionnalisation pyrrolique.⁸²

La fonctionnalisation des positions 3 et 8 du tétraméthyles BOPHY par des fonctions styryles a permis la synthèse de nouveaux matériaux, lesquels ont été notamment caractérisés par spectroscopie UV-visible et par voltampérométrie cyclique. En vue d'une application au photovoltaïque organique, certains candidats peuvent d'ores et déjà être abandonnés à la vue de ces deux premières analyses. C'est le cas par exemple du composé **2.7b**, lequel présente une HOMO beaucoup trop haute, ce qui laisse présager une faible V_{CO} et par là même un faible rendement de conversion énergétique. Il présente par ailleurs une solubilité beaucoup trop faible dans les solvants organiques usuels pour une application en cellule à hétérojonction volumique.

Le composé **2.10b** présente quant à lui un bon nombre des critères nécessaires à une telle application. D'une part, son absorption dans le visible est large et très intense. D'autre part, les niveaux énergétiques de ses orbitales frontières sont compatibles avec ceux du PC₆₁BM ou PC₇₁BM, bien que sa HOMO soit un peu haute. À la différence du composé **2.8**, le composé **2.10b** présente au sein du cristal une structure plane, favorisant un empilement moléculaire beaucoup plus dense et par là même, *a priori*, un meilleur transport de charges. Le composé **2.9b** présente quelques propriétés communes, et fera donc l'objet – à titre de comparaison – d'une étude photovoltaïque comparative.

Il est intéressant de noter que la substitution donnant lieu au composé le plus prometteur **2.10b** se trouve être la même que dans la molécule TB2.

III. Caractérisation photovoltaïque des composés **2.9b** et **2.10b**.

III. 1. Caractérisations préliminaires.

III. 1. 1. Modélisation par DFT.

Avant la réalisation des dispositifs photovoltaïques mettant en jeu les composés **2.9b** et **2.10b** précédemment sélectionnés, nous avons effectué quelques analyses supplémentaires.

Seule la structure du composé **2.10b** ayant pu être résolue par diffraction des rayons X, nous avons dans un premier temps réalisé une modélisation théorique par DFT des composés **2.9b** et **2.10b** (Figure II-28).

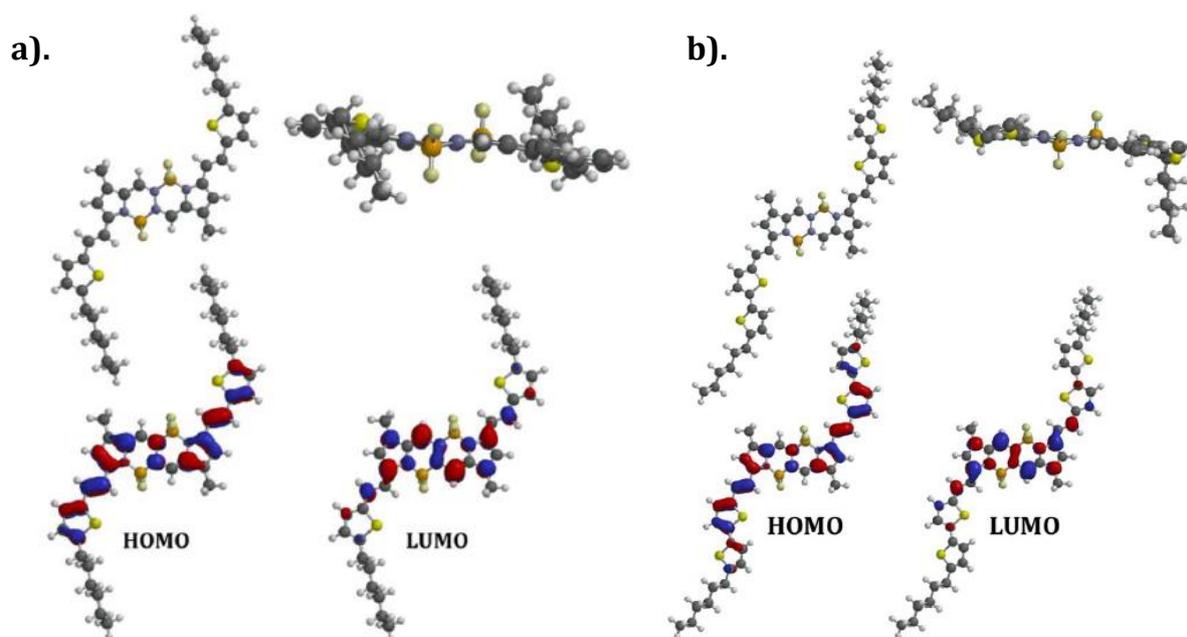


Figure II-28. a). Structure moléculaire du composé **2.9b** calculée par DFT (haut gauche : vue de face ; haut droite : vue suivant le plan $N^{\wedge}B^{\wedge}N$). Répartition des orbitales frontières HOMO et LUMO calculées par DFT du composé **2.9b**. b). Mêmes éléments, calculés cette fois pour le composé **2.10b**.

Il apparaît dans un premier temps que la structure obtenue par le calcul du composé **2.10b** est en bonne adéquation avec la structure obtenue expérimentalement (Figure II-19 ; paragraphe II. 2. 2.). En particulier, la structure plane du noyau BOPHY y est bien retranscrite, ainsi que la déviation autour de ce plan des chaînes alkyles latérales. Seule l'orientation de l'atome de soufre du second motif thiophène vient contredire la structure calculée.

L'adéquation quasi parfaite entre données expérimentales et théoriques dans le cas du composé **2.10b** donne donc du crédit à la structure théorique du composé **2.9b**, qui, d'après la DFT, semble

très similaire à celle du composé **2.10b**. Ainsi, la structure du noyau BOPHY est là encore plane, laissant présager de fortes interactions π à l'état solide. Les chaînes alkyles périphériques dévient légèrement du plan moyen de cette molécule.

Concernant la répartition des orbitales frontières HOMO et LUMO (Figure II-28, bas), il est intéressant de souligner la localisation quasi exclusive de la LUMO sur le cœur BOPHY, et ce pour ces deux composés. Cette donnée vient étayer l'hypothèse formulée précédemment lors des analyses électrochimiques (Figure II-25, paragraphe II. 2. 4.), qui stipulait que la faible dépendance du potentiel de réduction avec la substitution du BOPHY provenait de la forte localisation de la LUMO sur le cœur BOPHY.

III. 1. 2. Propriété d'absorption à l'état solide.

Nous avons par ailleurs caractérisé les propriétés d'absorption en film mince de ces deux composés (Figure II-29).

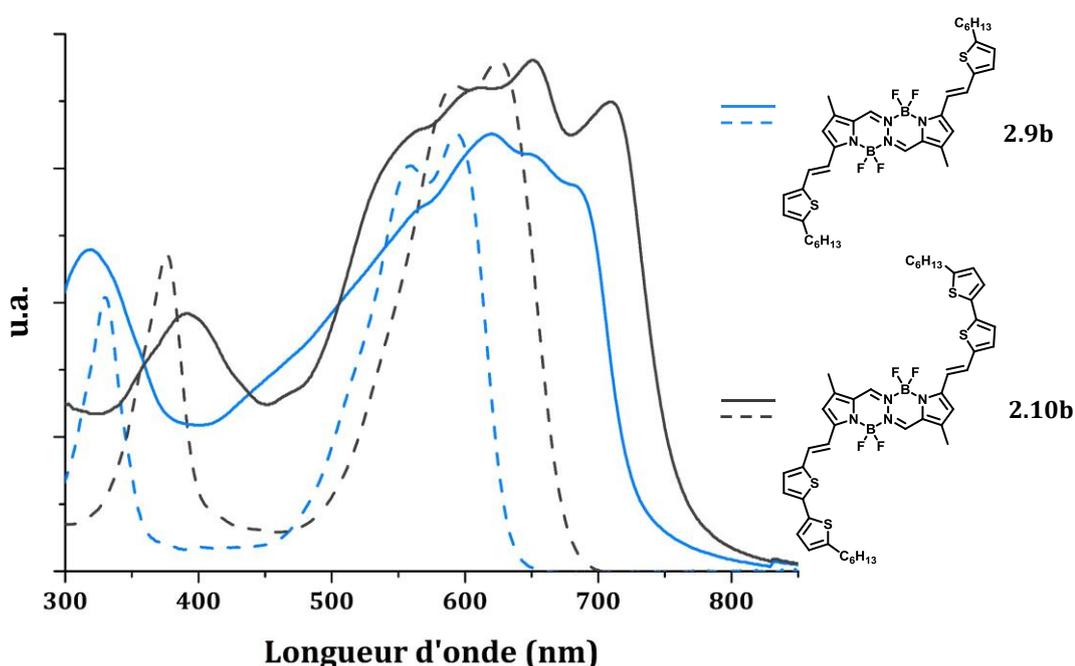


Figure II-29. Spectres d'absorption des composés **2.9b** et **2.10b** en solution diluée (traits discontinus, THF, $\sim 10^{-6}$ M) et à l'état solide (traits pleins, absorptions normalisées sur le maximum d'absorption en solution).

En passant d'une solution diluée à l'état solide, l'absorption de ces deux composés s'élargit et présente un déplacement bathochrome plus ou moins prononcé, signe de fortes interactions

intermoléculaires à l'état solide, très probablement *via* des interactions π . L'absorption intense et panchromatique de ces deux matériaux est à souligner. En appliquant la méthode des tangentes présentée lors de l'introduction générale de ce manuscrit, il est possible de calculer le gap optique de ces deux composés (Table II-6).

Table II-6. Données spectroscopiques des composés 2.9b et 2.10b en film mince.

Molécule	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	Gap optique (eV)
2.9b	620	7000	1,69
2.10b	651	6300	1,62

Leurs absorptions très larges dans le domaine du visible, conjugué à des gaps optiques parfaitement situés, permettent la collecte d'une large gamme de photons solaires.

III. 1. 3. Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage.

Si la nature cristalline du composé **2.10b** ne fait pas de doute, nous avons souhaité obtenir plus d'information quant à la nature du composé **2.9b**. À ce titre, ces deux composés ont fait l'objet d'une caractérisation DSC (acronyme anglais pour *Differential Scanning Calorimetry*).

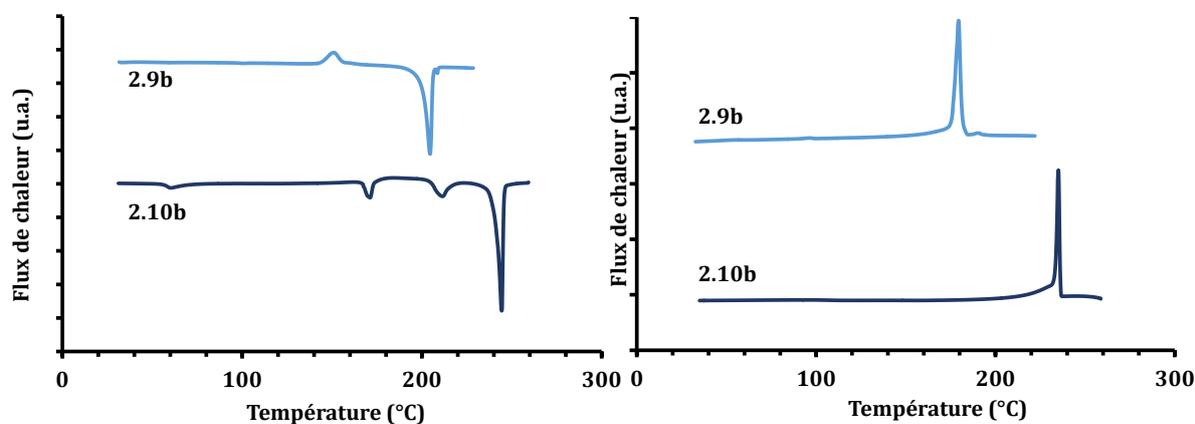


Figure II-30. Spectres de calorimétrie différentielle à balayage des composés 2.9b et 2.10b, lors de la montée en température (gauche) et de la descente en température (droite) (Rampe de température : $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Comme nous pouvons le constater sur leurs spectres de DSC, la nature cristalline de ces deux composés ne fait pas de doute (Figure II-30). Ainsi, le composé **2.10b** présente une transition endothermique à 244°C , signature de sa fusion, et une transition exothermique à 235°C , conséquence cette fois de sa recristallisation. Les autres variations de flux de chaleur enregistrées lors de la montée en température du composé **2.10b** peuvent être la conséquence de l'existence de différentes phases cristallines.

Le composé **2.9b** présente lui aussi une fusion (pic endothermique à 204°C, Figure II-30 a.), ainsi qu'une recristallisation (pic exothermique à 179°C, Figure II-30 b.). Sa nature cristalline ne fait donc plus de doute. Le léger pic exothermique enregistré vers 150°C correspond quant à lui à une cristallisation froide.

III. 2. Caractérisation photovoltaïque du composé 2.10b.

Avant de réaliser des dispositifs photovoltaïques, nous avons testé la propriété de ce matériau à conduire les charges. Ainsi, en l'utilisant pur comme couche semi-conductrice dans un transistor organique à effet de champs (OFET), nous avons déterminé une valeur de mobilité de trous en régime linéaire de $3 \cdot 10^{-5} \text{ V.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Bien que modeste, cette valeur nous a poussé à continuer les investigations sur ce matériau.

Concernant les propriétés photovoltaïques de ce matériau, une première série de caractérisations visait à déterminer le ratio massique optimal entre le matériau donneur **2.10b** et le matériau accepteur d'électrons, le PC₇₁BM (Table II-7). Pour ce faire, nous nous sommes placés dans un premier temps dans des conditions classiques, et avons élaboré des dispositifs d'architecture ITO/PEDOT :PSS/Couche active/Al.

Table II-7. Données photovoltaïques relatives aux dispositifs réalisés à base de composé 2.10b et d'un ratio massique variable de PC₇₁BM. Surface éclairée : 12 mm² ; illumination AM1,5G (100mW.cm⁻²).

Ratio 2.10b/PC ₇₁ BM	Concentration en 2.10b (mg.mL ⁻¹)	Solvant	Cathode	V _{oc} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Traitement thermique
1/1	5	CHCl ₃	Al	0,71	10,7	34	2,59	-
	5	CHCl ₃	Al	0,67	7,9	41	2,18	10 min 100 °C
1/2	5	CHCl ₃	Al	0,70	4,6	28	0,90	-
	5	CHCl ₃	Al	0,66	4,6	32	0,98	10 min 100 °C
1/3	5	CHCl ₃	Al	0,69	2,2	30	0,45	-
	5	CHCl ₃	Al	0,64	2,4	31	0,48	10 min 100 °C
1/4	5	CHCl ₃	Al	0,69	2,6	33	0,60	-
	5	CHCl ₃	Al	0,67	2,6	34	0,59	10 min 100 °C

Afin de déterminer ce ratio optimal, nous avons fixé tous les autres paramètres du dispositif (concentration en matériau donneur, solvant de dépôt, nature de la cathode...).

Il apparaît clairement qu'augmenter ce ratio au-delà de 1/1 fait considérablement chuter les paramètres photovoltaïques, et notamment l'intensité à court-circuit. Ainsi, la J_{cc} passe de 10,7 mA.cm⁻² pour un ratio 1/1 à 4,6 mA.cm⁻² pour le ratio 1/2. La concentration en composé **2.10b**, ainsi que le solvant de dépôt, étant constants pour ces deux mesures, cette chute du J_{cc} pourrait être la conséquence d'un moins bon transport de charges, pour des raisons de morphologie de film. Dans les premières conditions appliquées, nous avons tout de même enregistré un rendement de conversion énergétique de 2,59%.

Si un premier traitement thermique apporte une légère amélioration du facteur de forme (Table II-7, entrées 1 et 2), une certaine sensibilité de ce matériau à ce type de traitement a été observée. Ainsi, des recuits successifs ont mis à mal la J_{cc} , mais aussi la V_{co} , cette dernière passant de 0,71V à environ 200 mV après trois recuits successifs de 10min à 100°C.

Nous souhaitons dans un second temps déterminer l'influence de la concentration en composé **2.10b** sur les paramètres photovoltaïques du dispositif (Table II-8).

Table II-8. Données photovoltaïques relatives aux dispositifs réalisés en faisant varier la concentration des composés 2.10b et du PC₇₁BM. Surface éclairée : 12 mm² ; illumination AM1,5 G (100mW.cm⁻²).

Ratio 2.10b/PC ₇₁ BM	Concentration			V_{oc} (V)	J_{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Traitement thermique
	en 2.10b (mg.mL ⁻¹)	Solvant	Cathode					
1/1	4	CHCl ₃	Al	0,33	8,3	34	0,94	-
1/1	6	CHCl ₃	Al	0,72	9,8	34	2,56	-

Faire varier cette concentration implique une modification de l'épaisseur de la couche active. Si une diminution de cette épaisseur vient faire baisser les performances du dispositif, par une chute drastique de la V_{co} notamment, son augmentation ne change pas les caractéristiques du dispositif.

Dans un souci d'optimisation, nous nous sommes donc placés à une concentration de 5 mg.mL⁻¹ pour la suite de cette étude.

Le facteur de forme des courbes J(V) obtenues des précédents dispositifs étaient moyens, de l'ordre de 35%. C'est donc tout naturellement que nous nous sommes employés à évaluer l'influence de l'ajout d'un additif, le diiodooctane (DIO) avant le dépôt de la couche active. Ce dernier est en effet connu pour son impact bénéfique sur la morphologie de film, *via* un meilleur contrôle de la taille des domaines donneurs/accepteurs d'électrons (Table II-9).^{83,84}

Table II-9. Données photovoltaïques relatives aux dispositifs visant à déterminer l'influence du DIO et de la nature de la cathode. Surface éclairée : 12 mm² ; illumination AM1,5 G (100mW.cm⁻²).

Ratio 2.10b/PC ₇₁ BM	Concentration en 2.10b (mg.mL ⁻¹)	Solvant	Cathode	V _{oc} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Traitement thermique
1/1	5	CHCl ₃	Al	0,71	10,7	34	2,59	-
1/1	5	CHCl ₃ + 0,3 % DIO	Al	0,68	12,5	48	4,09	1 min 70°C
1/1	5	CHCl ₃ + 0,3 % DIO	Ca/Al	0,70	10,9	57	4,32	5 min 70°C

Il apparaît clairement que le DIO a un impact bénéfique sur le facteur de forme, signe d'une meilleure morphologie de film. L'ajout de 0,3% de cet additif a ainsi permis de conserver les bons paramètres électriques tout en augmentant sensiblement le facteur de forme, de 34 à 48%. Nous avons ainsi pu enregistrer un RCE de plus de 4%.

Changer la nature de la cathode est un autre moyen d'augmenter le rendement de conversion énergétique, en faisant varier son travail d'extraction et/ou sa sélectivité. Concrètement, l'introduction d'une couche bloqueuse de trous, constituée de fluorure de lithium, de carbonate de césium ou bien de calcium est déposée avant l'électrode d'aluminium. Cette dernière modification a permis, à paramètres électriques inchangés, une amélioration du facteur de forme de 48 à 57%. Avec toutes ces optimisations cumulées, nous avons pu enregistrer un RCE de 4,32%, ce qui constitue le premier résultat photovoltaïque prometteur relatif à cette famille de matériaux.

Nous avons par ailleurs mesuré l'efficacité quantique externe du meilleur dispositif réalisé (Figure II-31).

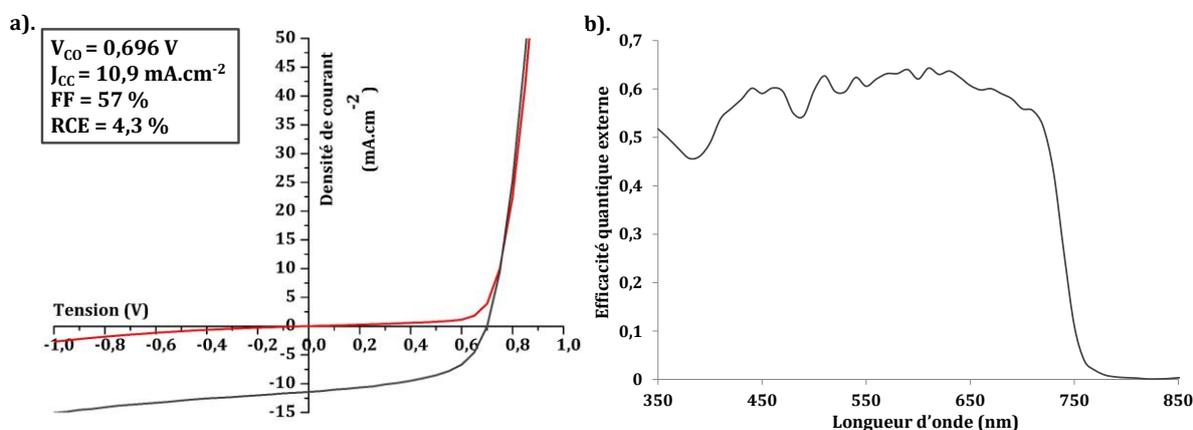


Figure II-31. a). Courbe J(V) relative au meilleur dispositif réalisé avec le composé 2.10b et PC₇₁BM,

à $5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans le chloroforme, avec 0,3% de DIO et après un recuit de 5min à 70°C . b). Courbe d'efficacité quantique externe déterminée sur le même dispositif que présenté en a).

L'EQE élevé enregistré vers les hautes énergies, entre 350 et 400 nm, est la signature du dérivé de fullerène PC_{71}BM utilisé comme matériau accepteur d'électrons. Le reste du spectre repose quant à lui principalement sur le matériau donneur d'électrons, le composé **2.10b**. Le profil enregistré lors de cette mesure est en effet très semblable à l'absorption sur film de ce composé (Figure II-29). La valeur de cette EQE, voisine des 60% sur la gamme 450-700nm, est à souligner.

Afin d'obtenir plus d'information quant à la nature des processus de recombinaison limitant l'efficacité des dispositifs réalisés, nous avons effectué des mesures de leurs paramètres photovoltaïques en fonction de l'intensité de lumière incidente (Figure II-32).

La recombinaison géminée de l'exciton est en effet un processus monomoléculaire. La proportion des excitons qui se recombinent de cette manière varie donc linéairement avec le nombre de photons absorbés, et donc de l'intensité lumineuse incidente.⁸⁵ Dans le cas où ce type de recombinaison est majoritaire, l'intensité de courant de court-circuit varie donc linéairement avec l'intensité lumineuse incidente. Comme nous pouvons le constater, pour le dispositif à base de **2.10b**/ PC_{71}BM (Figure II-32a.), l'intensité de courant de court-circuit varie avec l'intensité lumineuse incidente à la puissance 0,88, soit quasi linéairement. Néanmoins, cette déviation par rapport à la linéarité peut être le signe que les recombinaisons des charges libres (non géminées) prévalent sur la recombinaison géminée des excitons.

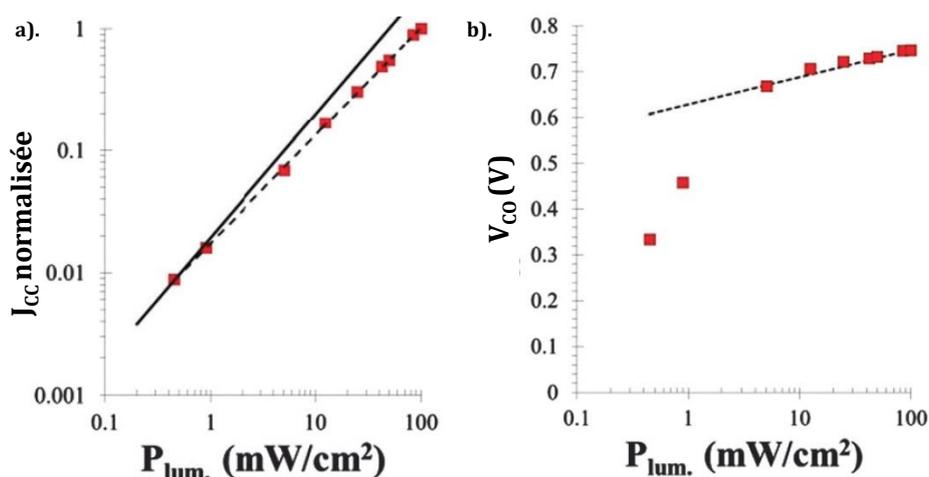


Figure II-32. Variation des différents paramètres de la cellule solaire (de gauche à droite : intensité de court-circuit, de la tension de circuit ouvert) en fonction de la puissance lumineuse incidente.

Dans la figure a), les symboles représentent les points expérimentaux et la ligne continue une dépendance de J_{cc} proportionnelle à l'intensité de la lumière incidente à la puissance 0,88. Dans la figure b), les symboles représentent les points expérimentaux et la ligne pointillée une dépendance de V_{co} proportionnelle au facteur (kT/q) au logarithme népérien de l'intensité de la lumière incidente.

Il existe plusieurs types de recombinaison de charges libres. Celles-ci peuvent résulter d'une rencontre entre un trou et un électron, chacun portés par une molécule distincte (processus bimoléculaire), ou bien assistée par un piège ou encore par recombinaison Auger, bien que ce processus soit peu probable dans le cas de cellules solaires organiques.⁸⁶ Dans le cas où seul le processus de recombinaison bimoléculaire intervient, et lorsque les courants de fuite sont négligeables, il est possible d'écrire, d'après Koster *et al.* :⁸⁶

$$V_{CO} = \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{(1-P)\gamma N_c^2}{PG}\right) \quad (\text{Équation 2.1})$$

Dans cette équation 2.1, E_g représente le gap optique du matériau considéré (eV), q la charge élémentaire (C), k la constante de Boltzmann (J.K⁻¹), T la température (K), P la probabilité de dissociation d'une paire électron-trou, γ le coefficient de vitesse de recombinaison bimoléculaire (C⁻¹.s⁻¹), N_c la densité effective des charges (C.m⁻³) et G le taux de photogénération de charges (C.s⁻¹.m⁻³). Seul ce dernier terme dépend de l'intensité lumineuse incidente. Ainsi, dans l'hypothèse où le taux de photogénération de charges varie linéairement avec l'intensité lumineuse incidente ($G=cP_{lum}$, où c est une constante réelle positive non nulle) :

$$V_{CO} = \frac{E_g}{q} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{(1-P)\gamma N_c^2}{PG}\right) = \frac{E_g}{q} + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{cP}{(1-P)\gamma N_c^2}\right) + \frac{kT}{q} \ln(P_{lum}) \quad (\text{Équation 2.2})$$

Ainsi, dans un système où la recombinaison est due principalement à des processus bimoléculaires, la tension de circuit ouvert est proportionnelle au facteur (kT/q) au logarithme népérien de l'intensité lumineuse incidente. C'est ce qu'il est possible d'observer sur la Figure II-32-b), où les données expérimentales coïncident avec la régression en pointillés, pour les fortes intensités lumineuses. Lorsque l'intensité lumineuse baisse, les courants de fuite deviennent non négligeables, et le modèle ne peut donc plus s'appliquer, comme l'indique la chute brutale du facteur de forme (FF). Il est difficile de conclure sur cet aspect, autrement qu'en disant que le matériau, outre la recombinaison géminée des excitons présente également une recombinaison des porteurs libres principalement dominée par des recombinaisons bimoléculaires. La raison de ces recombinaisons bimoléculaires mériterait une analyse plus profonde à l'aide de techniques du type RSOXS afin de connaître l'état de pureté des domaines accepteurs et donneurs d'électrons.

III. 3. Caractérisation photovoltaïque du composé 2.9b.

De la même manière, les propriétés de transport de charges du composé **2.9b** ont été évaluées par une mesure préliminaire en OFET. La valeur de mobilité de trous déterminée par cette méthode est légèrement supérieure à celle du composé **2.10b**, de $7 \cdot 10^{-5} \text{ V.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

À partir d'une première série de mesures, il s'est avéré que le ratio massique **2.9b**/PC₇₁BM optimal était le même que dans le cas précédemment présenté, de 1/1. Un tableau récapitulatif des différentes séries de mesures réalisées est présenté ci-dessous (Table II-10).

Table II-10. Données photovoltaïques extraites des séries de mesures réalisées. Surface éclairée : 12 mm² ; illumination AM1,5 G (100mW.cm⁻²).

Ratio 2.9b/PC ₇₁ BM	Concentration en 2.9b (mg.mL ⁻¹)	Solvant	Cathode	V _{oc} (V)	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	RCE (%)	Recuit thermique
1/1	5	CHCl ₃	Ca/Al	0,73	5,5	30	1,23	-
1/1	7,5	CHCl ₃	Ca/Al	0,68	3,3	27	0,62	-
1/1	5	CHCl ₃	Ca/Al	0,73	5,2	29	1,08	1 min 80°C
1/1	7,5	CHCl ₃	Ca/Al	0,73	4,4	29	0,93	1 min 80°C
1/1	5	CHCl ₃ + 0,5 % DIO	Ca/Al	0,51	3,7	37	0,72	-
1/1	7,5	CHCl₃ + 0,5 % DIO	Ca/Al	0,63	5,5	43	1,51	-

Dans un premier temps, l'influence de l'épaisseur de la couche active a été évaluée. Ainsi, passer d'une concentration de 5 à 7,5mg.mL⁻¹ fait chuter la V_{co} mais aussi et surtout la J_{cc}, de 0,73 à 0,68 V et de 5,5 à 3,3 mA.cm⁻², respectivement. Cette évolution négative des propriétés électriques des dispositifs est vraisemblablement la conséquence d'une mauvaise morphologie de couche active, engendrant de fait de multiples possibilités de recombinaison de charges.

Comme dans le cas du composé **2.10b**, le recuit thermique n'aboutit pas à l'amélioration des performances de la cellule.

L'ajout de DIO a permis, *via* une augmentation sensible du facteur de forme de 30 à 43%, d'obtenir un rendement de conversion énergétique de 1,51% (Figure II-32).

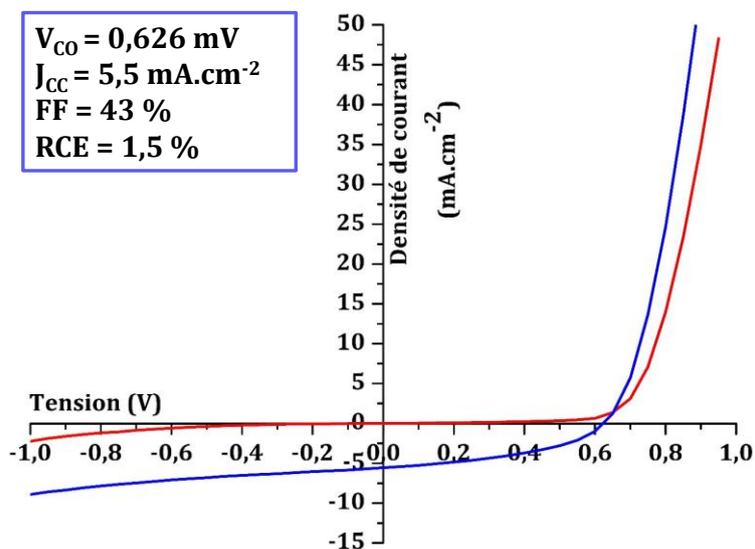


Figure II-33. Courbe $J(V)$ relative au meilleur dispositif réalisé avec le composé 2.9b et PC₇₁BM, à 7,5mg.mL⁻¹ dans le chloroforme, avec 0,5% de DIO.

III. 4. Conclusion quant à l'utilisation du motif BOPHY comme matériau de type *p*.

Différentes méthodes de fonctionnalisation du motif BOPHY ont été mises au point. Ces nouveaux chromophores ont dans un premier temps été caractérisés par spectroscopies d'absorption et d'émission, ainsi que par voltampérométrie cyclique. Ces quelques analyses préliminaires ont permis de déterminer deux candidats dont les propriétés physico-chimiques étaient compatibles avec une application en tant que matériaux de type *p* dans une cellule solaire organique.

Ces deux matériaux ont ainsi fait l'objet d'une étude photovoltaïque, permettant d'atteindre un rendement de conversion énergétique de 4,32% dans le cas du composé **2.10b**, en mélange avec le PC₇₁BM. Ceci constitue le premier exemple d'utilisation de ce type de chromophore dans une cellule solaire organique. Il est intéressant de souligner la similarité de la structure du composé **2.10b** avec son analogue BODIPY, le TB2. Cette molécule, qui fait encore office de référence dans le domaine des BODIPY dans le photovoltaïque organique avec un RCE de 4,7%, présente elle aussi deux bras styryles bis-thiophène alkylé par une chaîne linéaire C₆H₁₃. Bien que le RCE relatif au composé **2.10b** en mélange avec le PC₇₁BM soit légèrement inférieur, les propriétés de ce composé font de ces familles de composés des candidats sérieux pour une telle application.

Le composé **2.10b** présente ainsi une absorption beaucoup plus large à l'état solide que son analogue BODIPY (FWHM de 6300 cm⁻¹, comparé à 1640 cm⁻¹; voir figure II-34). Par ailleurs, l'introduction d'un second site de chélation au bore semble faire sensiblement baisser la délocalisation électronique globale au sein du composé **2.10b**, résultant en une absorption à l'état solide toujours très intense, mais décalée vers les hautes énergies. La concordance que cela confère à l'absorption de ce composé avec le spectre solaire est notable. Par ailleurs, les niveaux énergétiques des orbitales frontières sont *a priori* mieux situés dans le cas du composé **2.10b** que pour le TB2. La LUMO de ce dernier est en effet plus basse que celle du composé **2.10b**, ce qui par conséquent laisse moins de possibilité de fonctionnalisation

Le plus grand gap optique de ce dérivé de BOPHY se retrouve évidemment sur le niveau de ses orbitales frontières. Ainsi, sa HOMO est plus basse et sa LUMO plus haute que dans la molécule TB2. Ceci permet *a priori* l'obtention d'une tension à court-circuit supérieure. Il est par ailleurs possible de fonctionnaliser ce cœur BOPHY avec d'autres substituants à déterminer, sa LUMO pouvait être plus basse de près de 0,2 eV tout en respectant l'écart énergétique de 0,3 eV avec le PC₇₁BM.

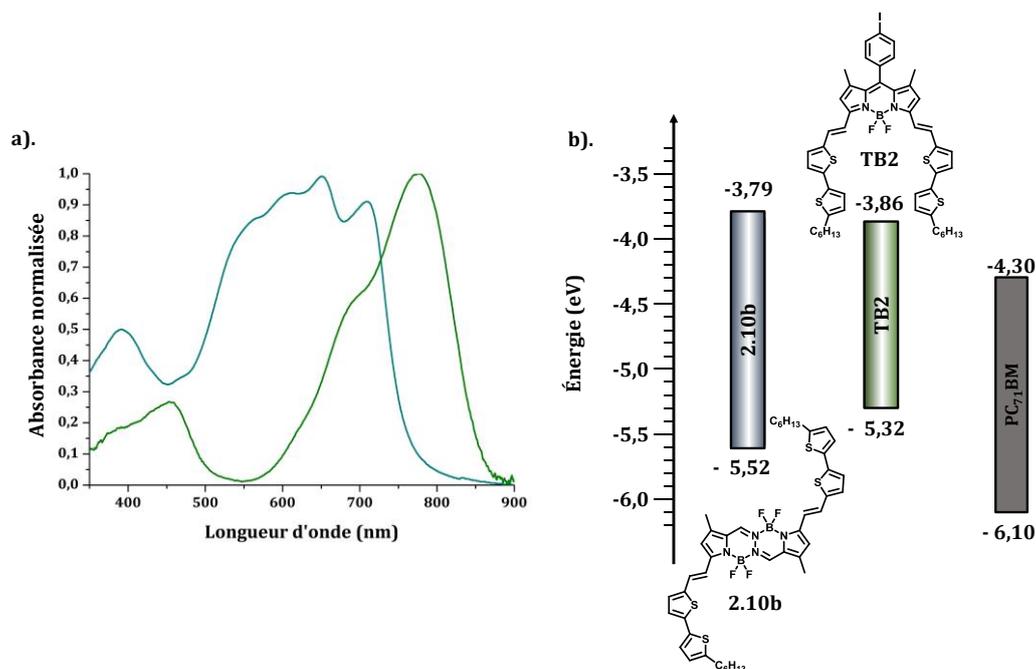


Figure II-34. Comparaison de quelques propriétés du composé 2.10b avec son analogue BODIPY, le TB2 : a). Absorption de ces deux composés à l'état solide. b). Niveaux énergétiques HOMO et LUMO estimés par voltampérométrie cyclique en solution, et comparés à ceux de l'accepteur utilisé lors de leur

Les propriétés spectroscopiques, électrochimiques, ainsi que ses grandes possibilités de fonctionnalisation, font de ce motif une famille de molécules de choix pour une telle application. De meilleurs résultats sont à attendre, tant par la synthèse de nouvelles structures originales que par une amélioration du dispositif en lui-même.

Chapitre III. Fonctionnalisation orthogonale des positions 2, 6 et 3, 5 du 1, 3, 5, 7-tétraméthyles BODIPY.

I. Introduction.

La seconde famille de complexes de bore(III) sur laquelle nous nous sommes proposés de travailler est celle des BODIPY, acronyme commercial regroupant les dérivés du 4,4'-difluoro-4-bora-3a,4a-s-indacène.

Cette introduction visera à détailler les principales voies de synthèse des BODIPY, les différentes fonctionnalisations envisageables sur ce motif, et l'impact de ces dernières sur leurs propriétés spectroscopiques.

I. 1. Les BODIPY : synthèse et propriétés.

Le squelette BODIPY peut s'assimiler à la structure de l'indacène, dans laquelle l'atome de carbone 4 a été substitué par un atome de bore tétraédrique complexé par deux atomes d'azote, en positions 3a et 4a (Figure III-1). La numérotation IUPAC de cette famille de molécules est donc calquée sur celle de l'indacène. Toutefois, du fait de sa similarité structurale avec les porphyrines, il existe un second mode de numérotation : la position 8 devient ainsi la position méso, et les positions 1, 7, les positions 2, 6 et les positions 3, 5 sont respectivement notées β' , β et α -pyrroliques.

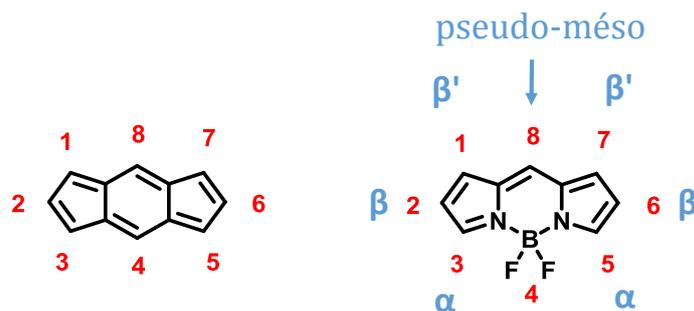


Figure III-1. Structure de l'indacène (gauche) et du BODIPY non substitué (droite), ainsi que leurs numérotations IUPAC (en rouge) et usuelle (en bleu).

La synthèse d'un BODIPY a été reportée pour la première fois par Treibs et Kreuzer en 1968, lorsqu'ils cherchaient à développer une méthodologie de C-acylation de dérivés pyrroliques, catalysée par différents acides de Lewis.⁸⁷ En présence d'anhydride acétique et de trifluorure de bore étherate, le 2,4-diméthylepyrrole est rapidement acylé, carbonylé sur lequel vient se condenser un deuxième équivalent de pyrrole. Le dipyrrométhène formé peut alors être complexé par $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (Figure III-2).

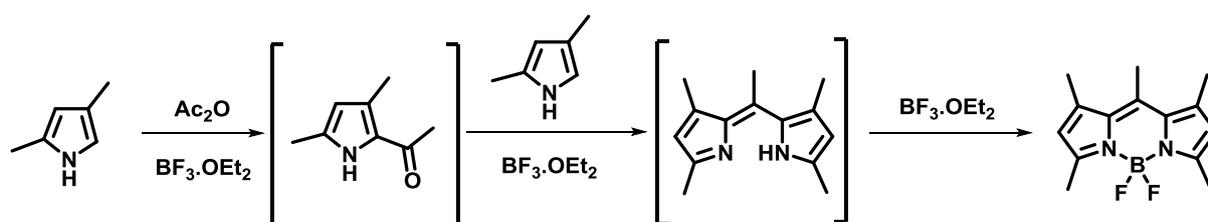


Figure III-2. Première synthèse reportée de BODIPY.

Classiquement, deux voies de synthèse sont envisageables pour synthétiser un BODIPY, et diffèrent par la nature du réactif mis à réagir avec le dérivé pyrrolique (Figure III-3). Celui-ci peut se condenser sur un chlorure d'acyle aromatique ou aliphatique, menant au sel hydrochlorique de dipyrrométhénium. Cet intermédiaire est rarement isolé, et est placé à réagir, dans des conditions basiques, avec $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. L'autre possibilité consiste à condenser le dérivé pyrrolique sur un aldéhyde, ici encore aromatique ou aliphatique, activé par un acide de Brønsted. Le dipyrrométhane ainsi formé est oxydé, puis complexé dans les mêmes conditions que celles précédemment décrites. Il est à noter que ces deux voies de synthèse sont viables uniquement pour un pyrrole substitué sur une de ses positions α , sans quoi les multiples réactions parasites (de polycondensation, notamment) font drastiquement chuter les rendements de synthèse. Classiquement, ces derniers sont faibles à moyens, compris entre 20 et 35%, ce qui constitue un véritable inconvénient à cette famille de molécules.

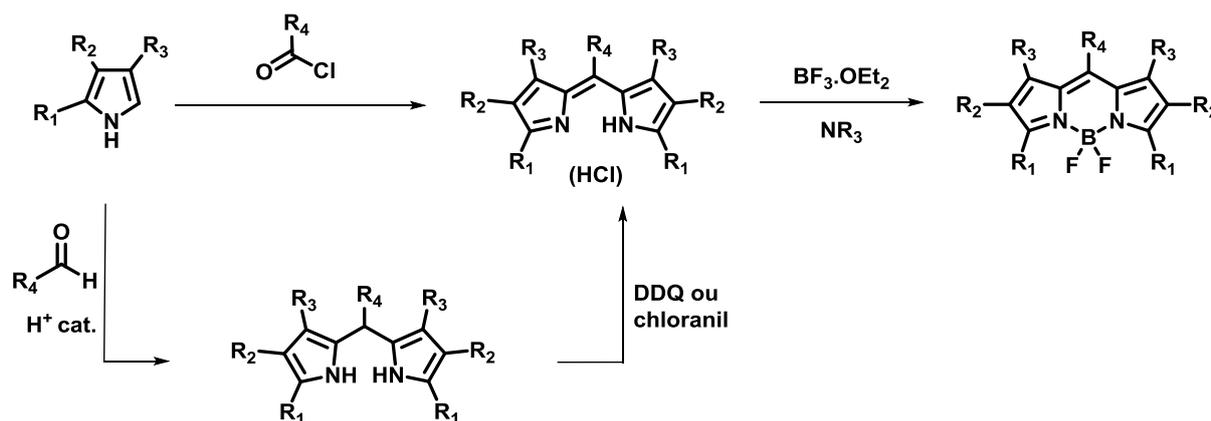


Figure III-3. Principales voies de synthèse de BODIPY.

Les propriétés spectroscopiques des BODIPY sont tout à fait notables. Ils reposent sur une structure de cyanine – pouvant être considéré comme une sous-famille de dérivés monométhine - et héritent de cette famille de molécules leurs très bonnes propriétés d'absorption ($\epsilon > 60\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), et du faible impact de la polarité du milieu sur leurs propriétés. Ils ne souffrent pas, toutefois, des inconvénients des cyanines, lesquelles présentent de faibles rendements quantiques de fluorescence, ainsi qu'une faible photostabilité. Ces deux points sont la conséquence d'une isomérisation *cis-trans* des doubles liaisons qui les constituent. Dans le cas du BODIPY, l'atome de bore rigidifie le système π : les voies de désexcitation non radiatives diminuent, et des rendements quantiques de fluorescence élevés sont observés. Ceci leur confère par ailleurs une photostabilité accrue.⁸⁸ Leurs coefficients d'absorption molaire très élevés (compris entre $50\,000$ et $250\,000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), conjugués à de hauts rendements quantiques de fluorescence, font de cette famille de molécules une des catégories de fluorophores les plus brillants reportés à ce jour.

La bande d'absorption la plus intense correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$, présentant un épaulement vers les hautes énergies caractéristique de cette famille de molécules, et qui correspond aux différents états vibroniques de ce premier état excité. L'émission de cette famille de molécules est généralement l'image miroir de leur absorption, et correspond à une émission depuis un état singulet. Le peuplement de l'état triplet T_1 par croisement intersystème est par ailleurs peu fréquent, bien que déjà observé en présence d'atomes lourds ou sur des composés présentant un système π étendu.^{89,90}

Il existe dans la littérature de nombreux exemples de fonctionnalisation de ce motif, et ce sur toutes ses positions. Toutes, toutefois, ne sont pas équivalentes en termes d'influence sur les propriétés spectroscopiques du BODIPY synthétisé (Figure III-4). Ainsi, la position pseudo-méso n'a quasiment aucune influence sur les propriétés spectroscopiques du BODIPY : la torsion engendrée par la gêne stérique entre le groupement en position pseudo-méso et les substituants en positions 1 et 7 limite en effet le recouvrement orbitalaire entre le plan du BODIPY et le

groupement en position pseudo-méso. Une substitution des positions 2 et 6, ou 1 et 7, des BODIPY n'implique pas non plus un changement radical de ses propriétés spectrales, ces positions participant moins à la délocalisation électronique de la molécule. Ceci est encore plus prononcé dans le cas de la famille des 1, 3, 5, 7-tétraméthyles BODIPY : une forte gêne stérique entre les méthyles et un potentiel substituant en position(s) 2 et/ou 6 empêche la coplanéité de la molécule, au détriment de la délocalisation électronique. Cet effet est moins prononcé lors de la substitution de ces positions par des liaisons acétyléniques : la géométrie de cette liaison implique une décongestion stérique de ces positions, et un effet bathochrome est observé.⁶⁹ Ce sont sans nul doute les positions 3 et 5 de ces molécules qui induisent les plus fortes modifications sur leurs propriétés d'absorption. À titre d'exemple, quelques BODIPY fonctionnalisés, et leurs propriétés spectroscopiques associées, sont présentés en Figure III-4.

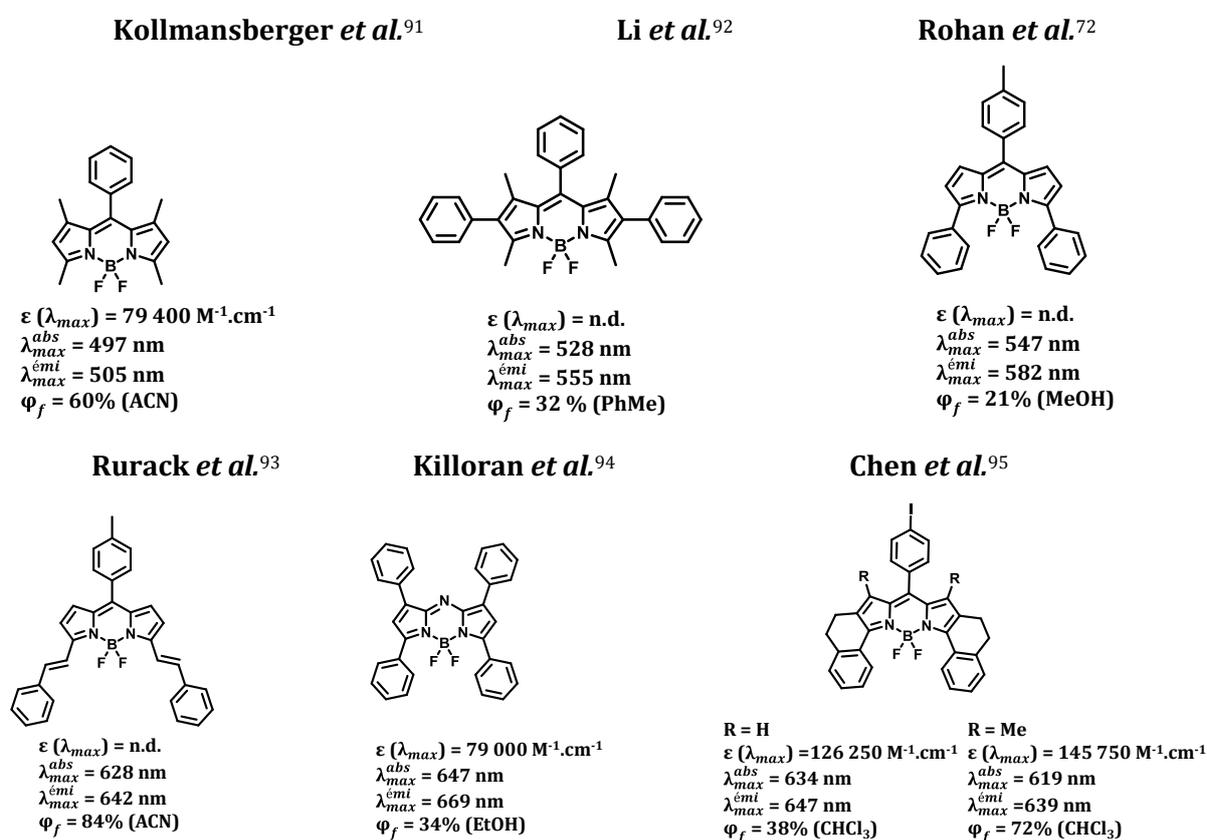


Figure III-4. Quelques exemples de BODIPY fonctionnalisés, et leurs propriétés spectroscopiques associées.

I. 2. Méthodologie de fonctionnalisation du 1, 3, 5, 7-tétraméthyles BODIPY.

I. 2. 1. Substitutions électrophiles aromatiques.

Le BODIPY présente une réactivité comparable à des composés aromatiques, et peut à ce titre réagir avec différents électrophiles. Même en l'absence des quatre résidus méthyle, ces réactions sont régiosélectives, en faveur des positions 2 et 6. Ceci s'explique par le caractère fortement électroattracteur du groupement BF_2 , orientant par conséquent en positions *mé*ta ladite substitution électrophile aromatique. Lorsque de telles réactions sont effectuées sur le 1,3,5,7-tétraméthyles BODIPY, cette régiosélectivité est d'autant plus franche que les autres positions réactives sont bloquées.

Deux réactions de substitutions électrophiles aromatiques effectuées lors de ces travaux de thèse sont présentées ci-après.

I. 2. 1. 1. Carboxylation de Vilsmeier-Haack.

Cette réaction de substitution électrophile aromatique permet la fonctionnalisation de BODIPY par un aldéhyde en positions 2 et/ou 6 (Figure III-5.).

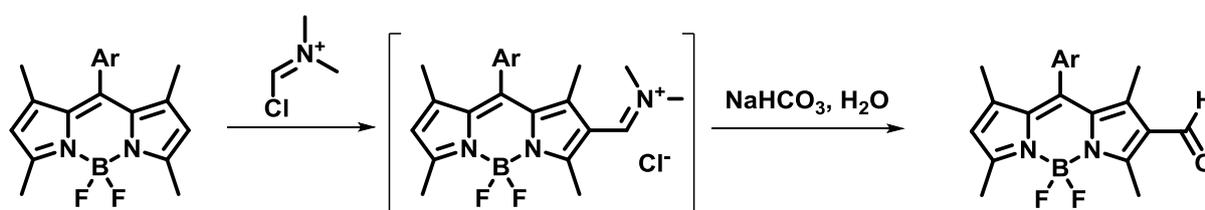


Figure III-5. Réaction de Vilsmeier-Haack appliquée aux BODIPY.

Jouer uniquement sur les quantités d'ion iminium ne suffit pas à isoler directement l'espèce dicarboxylée. Le fort caractère électroattracteur de la fonction iminium fait considérablement baisser la densité électronique du cœur BODIPY, et prévient de fait une seconde réaction de substitution électrophile. Il est tout à fait possible de synthétiser, le cas échéant, le dérivé bis-carboxylé. Il suffit alors d'engager le produit monocarboxylé dans les mêmes conditions de Vilsmeier-Haack. La fonction carbonyle présentant un caractère électroattracteur moindre, une seconde substitution électrophile sera alors possible. Cette stratégie a été adoptée par de nombreux groupes, et ce pour diverses applications.⁹⁶

I. 2. 1. 2. Halogénations régiosélectives et couplage pallado-catalysés.

En présence d'un agent halogénant, le 1, 3, 5, 7-tétraméthyles BODIPY réagit rapidement pour conduire sélectivement aux dérivés monohalogéné ou bishalogéné en position 2 et 6 (Figure III-5).

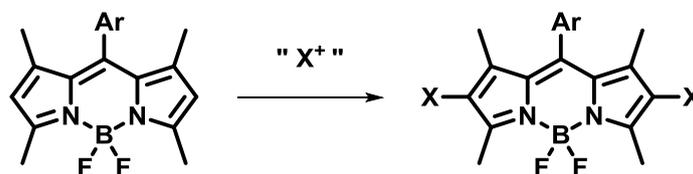


Figure III-6. Halogénéation(s) régiosélective(s) du 1, 3, 5, 7-tétraméthyles BODIPY.

De multiples conditions d'halogénéation de ce type de BODIPY sont reportées à ce jour, et quelques-unes d'entre elles sont présentées dans le tableau III-1. Compte tenu de la grande différence de réactivité vis-à-vis des autres positions disponibles (et notamment sur le groupement en position pseudo-mésos), peu de sous-produits sont générés, ce qui explique les bons à excellents rendements de conversion obtenus.

Table III-1. Tableau comparatif des différentes méthodes d'halogénéation du tétraméthyles BODIPY.

Source de X ⁺	Température	Δt	Solvant	η (%)	Référence
NCS	-78°C – T.A.	24 h	THF	74	97
NBS	T.A.	3 h	DCM	87	98
Br ₂	T.A.	2 h	DCM	88	99
NIS	T.A.	30 min	DCM	98	100
I ₂	60 °C	20 min	EtOH	83	90
ICl	T.A.	2 h	MeOH/DMF	80	69

Les méthodologies de bromation et de iodation de cette famille de BODIPY sont d'un grand intérêt, dans la mesure où elles permettent d'envisager par la suite de multiples réactions de couplages croisés, et notamment pallado-catalysés. De nombreux exemples de telles réactions sont reportés dans la littérature, et quelques exemples choisis sont présentés en Figure III-7.

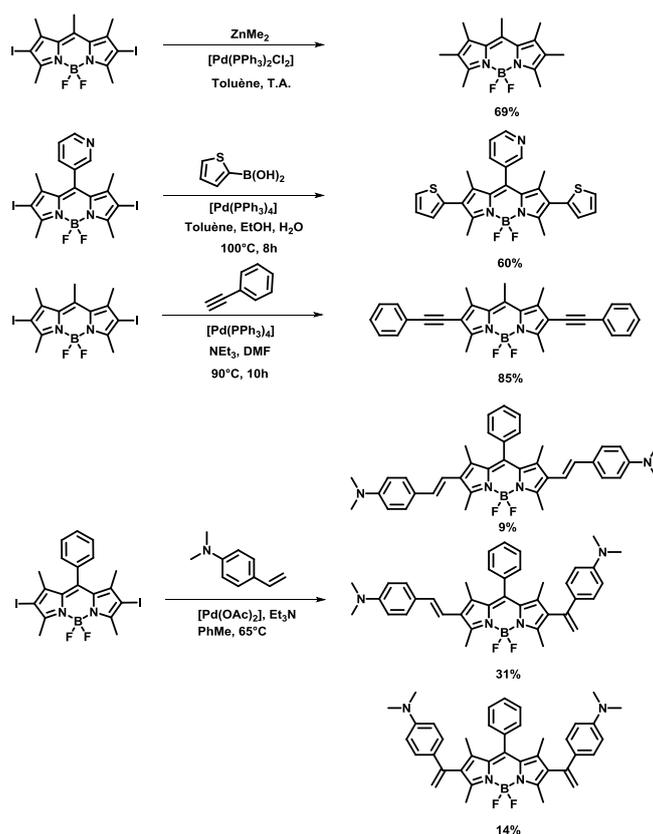


Figure III-7. Quelques exemples de couplages pallado-catalysés appliqués à différents BODIPY tétraméthyles bisiodés : (de haut en bas) couplages de Negishi¹⁰¹, de Suzuki¹⁰², de Sonogashira¹⁰² ou de Heck¹⁰³.

Ces réactions de couplages conduisent généralement aux produits souhaités avec de bons rendements. Une exception est toutefois à noter dans le cas du couplage de Heck, lequel conduit à un mélange difficilement séparable d'isomères. Ces derniers résultent d'une addition α ou β de la double liaison du partenaire de couplage avec l'espèce organométallique générée *in situ*. Ce manque de sélectivité, conjugué à la difficulté de la purification, est à l'origine des faibles rendements en molécule isolée obtenus.

1. 2. 2. Condensation de type Knœvenagel.

Une méthode de choix pour moduler les propriétés physico-chimiques des 1, 3, 5, 7-tétraméthyles BODIPY consiste à augmenter la délocalisation électronique du cœur BODIPY par l'introduction de fonctions styryles en positions 3 et 5. Les méthyles en position α -pyrrolique présentent une nucléophilie suffisante pour réagir sur des aldéhydes aromatiques (Figure III-8), dans des conditions réactionnelles proches de celles des condensations de Knœvenagel.

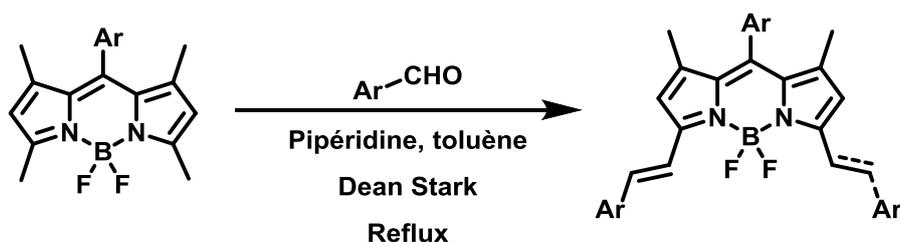


Figure III-8. Schéma général de condensation de type Knøevenagel sur les tétraméthyles BODIPY.

En réalité, la dénomination « condensation de Knøevenagel » est un abus de langage, dans la mesure où le BODIPY ne réagit pas directement sur l'aldéhyde, mais sur l'intermédiaire issu d'une première condensation de cet aldéhyde avec la pipéridine présente dans le milieu. Dans une publication relativement récente, Gräf *et al.* proposent un mécanisme en accord avec un sous-produit isolé (encadré dans la Figure III-9).¹⁰⁴

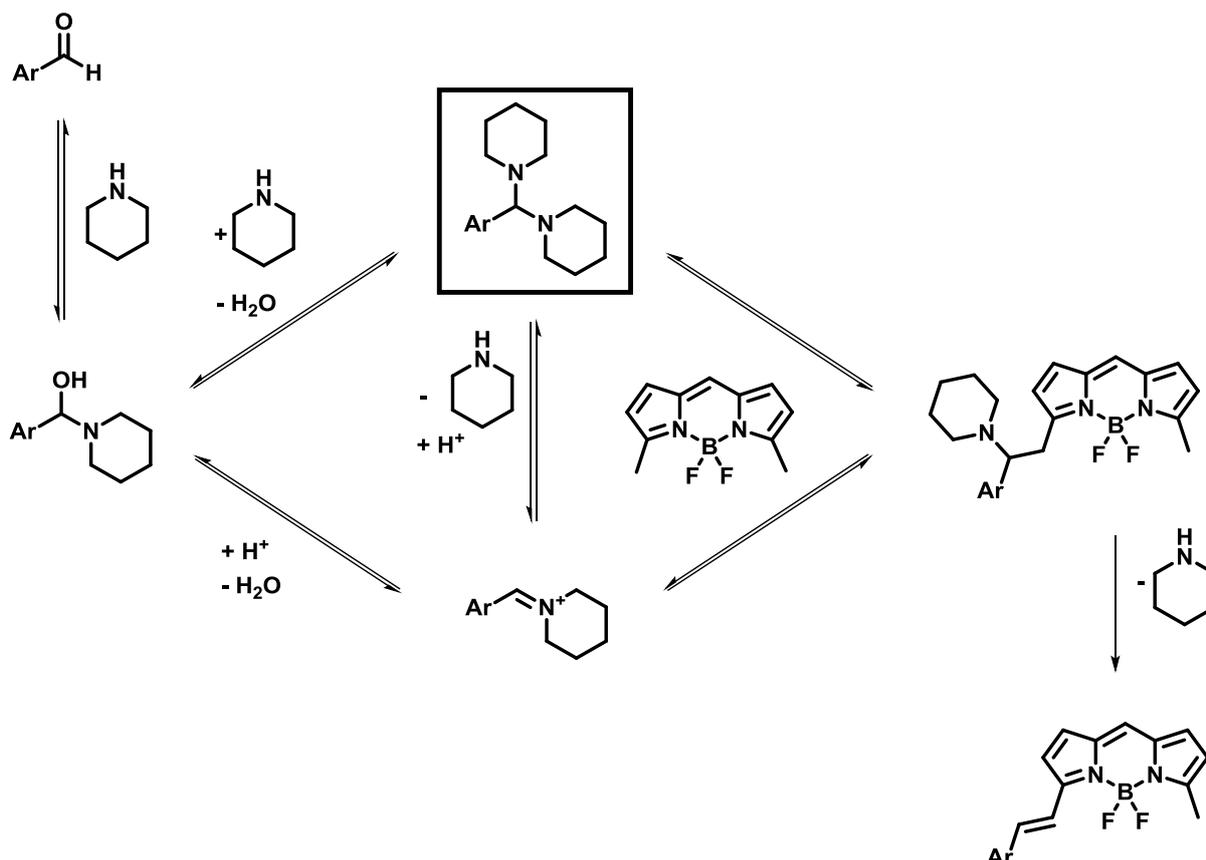


Figure III-9. Mécanisme de la condensation de type Knøevenagel sur un 3, 5-diméthyles BODIPY proposé par Gräf *et al.*¹⁰⁴

Suite à l'attaque nucléophile de la pipéridine sur l'aldéhyde, un hémiaminal se forme, lequel peut réagir avec une seconde molécule de pipéridine pour donner l'aminal. Ces deux espèces – aminal ou hémiaminal – peuvent toutes deux évoluer vers le même intermédiaire, l'ion pipéridinium.

C'est la réactivité de cet intermédiaire vis-à-vis des méthyles nucléophiles du BODIPY qui va autoriser, ou non, la réaction. Ceci explique par ailleurs la plus forte réactivité des aldéhydes riches en électrons dans ce type de condensation, le pipéridinium étant dans ce cas plus réactif. Suite à l'attaque nucléophile des méthyles du BODIPY sur cet intermédiaire, l'adduit qui en découle va fixer la configuration *trans* de la double liaison obtenue lors de cette réaction. Pour minimiser la répulsion stérique, le groupement aromatique se place en effet en position antipériplanaire par rapport au groupement le plus encombrant, à savoir le BODIPY. L'élimination irréversible de pipéridine donne finalement la fonction styryle attendue. En jouant sur la quantité d'aldéhyde engagé, il est parfaitement possible d'isoler le composé mono- ou bis-styryle.

1. 2. 3. Fonctionnalisation orthogonale.

Les étapes de synthèse précédemment présentées étant compatibles et interchangeables, il est possible d'appliquer consécutivement ces étapes pour obtenir facilement des BODIPY multifonctionnalisés, présentant les propriétés souhaitées (Figure III-10).

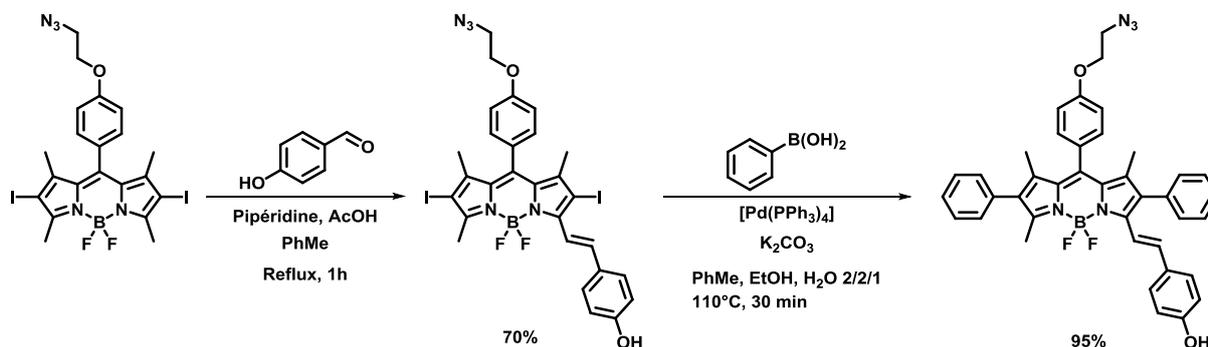


Figure III-10. Exemple de fonctionnalisation orthogonale d'un tétraméthyles BODIPY développée par Zhao *et al.*¹⁰⁵

Il est à souligner que la réaction d'halogénéation doit avoir lieu avant la condensation de Knoevenagel. En présence de fonction styryle, de multiples sous-produits sont observés lors de la réaction d'halogénéation, probablement par la création dans un premier temps d'un pont halogénium, lequel réagit rapidement avec tout nucléophile présent dans le milieu (Figure III-11).

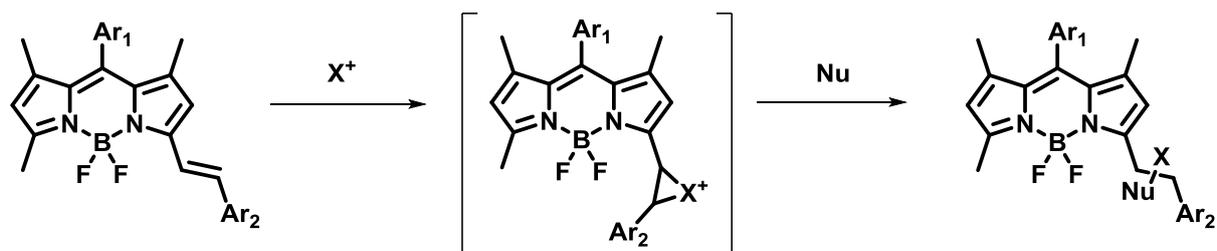


Figure III-11. Mécanisme envisageable de formation de sous-produits lors d'une halogénéation d'un BODIPY portant une fonction styryle.

I. 3. Objectifs du chapitre.

Comme nous l'avons souligné précédemment, les positions 3 et 5 du squelette BODIPY ont plus d'influence sur ses propriétés optoélectroniques que ses positions 2 et 6. Il est alors *a priori* possible de fixer les propriétés optiques du BODIPY par sa substitution en positions 3 et 5 tout en introduisant sur le squelette moléculaire un groupement fonctionnel en positions 2 et 6. Le développement de méthodologies de synthèse permettant l'obtention de BODIPY multifonctionnalisés en positions 2, 6, 3 et 5 prend alors tout son sens. Cette particularité des BODIPY est d'autant plus intéressante lorsqu'elle appliquée à la famille des tétraméthyles-BODIPY, ces positions pouvant être fonctionnalisées indépendamment deux à deux.

Si de nombreux exemples existent dans la littérature pour synthétiser des BODIPY substitués en positions 2 et 6 par des fonctions acétyléniques ou directement par des cycles aromatiques, il n'en est pas de même pour la synthèse de fonctions styryles sur ces positions. Nous nous sommes proposés d'étudier la substitution de ces positions par ce type de fonctions, ainsi que l'influence de la substitution initiale du BODIPY suivant ses positions 3 et 5. Nous détaillerons dans une première partie la synthèse et les propriétés spectroscopiques de ces composés multi-styryles.

Une seconde partie sera dédiée à l'application de ces méthodologies développées au cas particulier de la molécule nommée TB2. En effet, parmi les BODIPY ayant fait l'objet d'une étude photovoltaïque, la molécule TB2 –dont les propriétés photovoltaïques ont été présentées lors de l'introduction générale de ce manuscrit - fait encore référence. Comme nous l'avons mentionné, le facteur de forme relativement faible de ce matériau constitue le principal frein à l'amélioration de ses performances en cellule solaire. Nous présenterons dans cette seconde partie une stratégie de synthèse visant à l'amélioration de ce paramètre et faisant appel à la fonctionnalisation des positions 2 et 6 par des groupements styryles.

II. Développement d'une méthodologie de synthèse de dérivés tétrastyryles BODIPY.

II. 1. Méthodologie de synthèse de dérivés bis-styryles en positions 2 et 6.

L'établissement de ce type de liaison chimique a fait l'objet de nombreux travaux de recherche, et ce dès le début du XIXème siècle. Parmi ces transformations chimiques, les réactions de Wittig ou, de manière un peu plus sophistiquée, le couplage croisé pallado-catalysés de Heck viennent à l'esprit. Appliquée aux BODIPY, nous avons vu précédemment que cette dernière solution n'est pas viable, conduisant à un mélange de régioisomères, et donc à de faibles rendements. Dans un premier temps, nous avons donc exploré la possible synthèse de ce type de composés par réaction de Wittig.

II. 1. 1. La réaction de Wittig appliquée aux BODIPY.

Cette réaction fait intervenir d'une part un aldéhyde et, d'autre part, un ylure de phosphonium. Nous avons sélectionné comme BODIPY de référence le 1,3,5,7-tétraméthyles-8-*p*-Tolyl-BODIPY. Le choix de cette substitution en position pseudo-méso a été motivé par deux raisons. Elle permet, d'une part, d'obtenir une sonde RMN précise. Nous souhaitons, d'autre part, synthétiser *in fine* deux dérivés de la molécule TB2. Nous avons donc sélectionné un substituant structurellement semblable avec celui présent sur ce dérivé de BODIPY, sans toutefois présenter de position réactive vis-à-vis des couplages croisés pallado-catalysés.

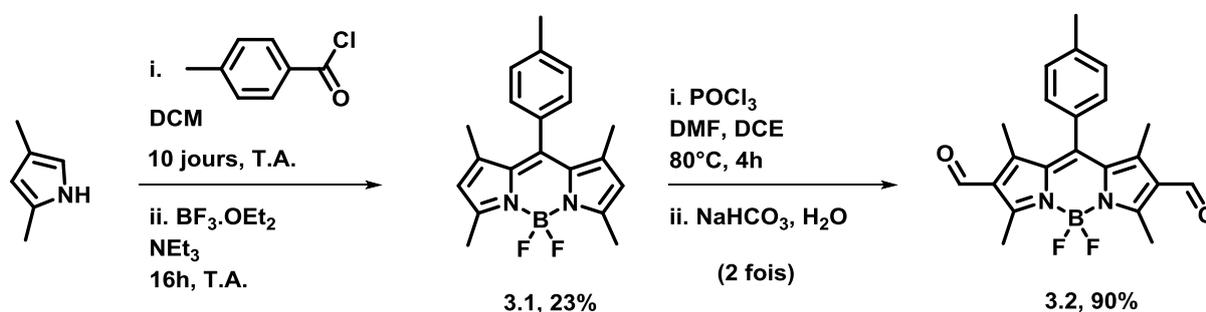


Figure III-12. Schéma de synthèse des composés 3.1 et 3.2.

La condensation pyrrolique du 2,4-diméthylepyrrole sur le chlorure de *p*-tolylacyle conduit au sel hydrochlorique de dipyrrométhénium, lequel est complexé en milieu basique au BF₃.OEt₂ (Figure III-12). Après purification, le BODIPY correspondant 3.1 est obtenu avec un rendement de 23%.

La double réaction de Villsmeier-Haack conduit au produit diformylé **3.2** avec un excellent rendement de 90% sur ces deux étapes.

La structure du composé **3.2** est facilement élucidée par RMN ^1H , laquelle démontre la symétrie C_2 du produit, et fait apparaître un singulet déblindé caractéristique à 10,03ppm, intégrant pour deux protons (Figure III-13). Il est à noter sur cette superposition de spectres la grande différence de déplacement chimique des signaux relatifs aux méthyles présents sur le cœur BODIPY : contrairement aux méthyles en position 3 et 5, les deux méthyles en position 1 et 7 subissent l'effet du cône de blindage du groupement tolyle en position pseudo-méso.

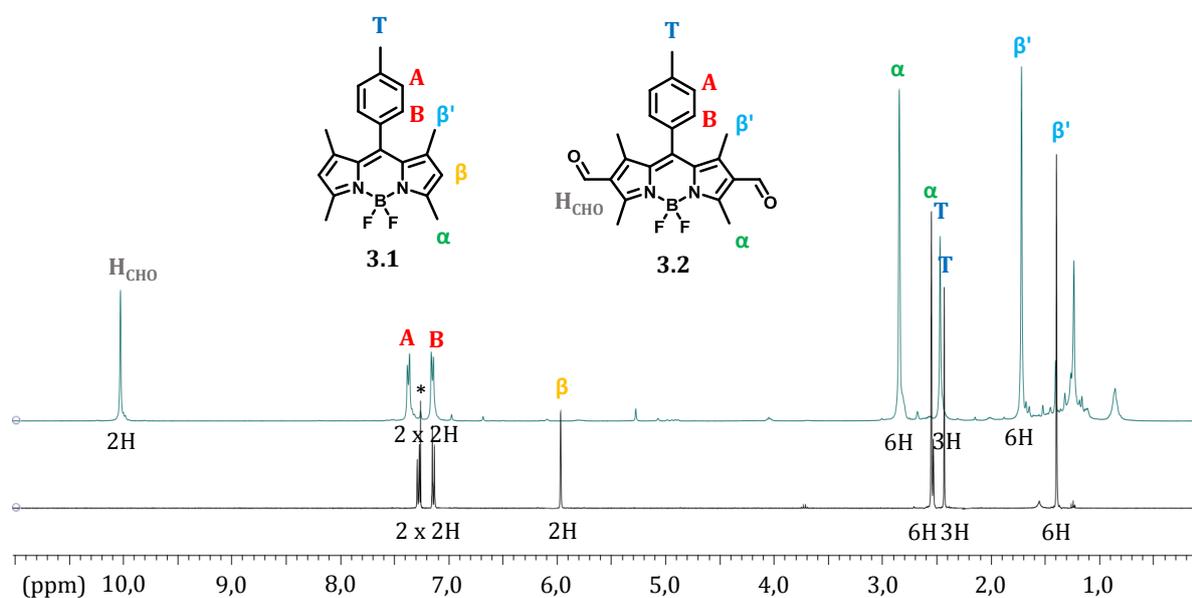


Figure III-13. Superposition des spectres RMN ^1H des composés **3.1** (bas) et **3.2** (haut) (CDCl_3 , 400MHz, *= CHCl_3).

Dans un second temps, nous nous sommes attachés à la synthèse du précurseur d'ylure de phosphonium le plus simple, afin de tester la viabilité de la méthode envisagée. Ainsi, en présence d'une quantité stoechiométrique de triphénylphosphine, le bromure benzylique évolue rapidement en bromure de triphénylphosphonium benzylique (Figure III-14). Ce sel est déprotoné par une base forte, conduisant à la formation de l'ylure de phosphonium correspondant (la suspension initiale virant à une solution rouge après quelques minutes de réaction). Cet ylure est ensuite placé à réagir avec le composé **3.2**. La réaction est terminée après quelques minutes à température ambiante, et permet d'isoler le produit souhaité avec un rendement, après purification, de seulement 9%.

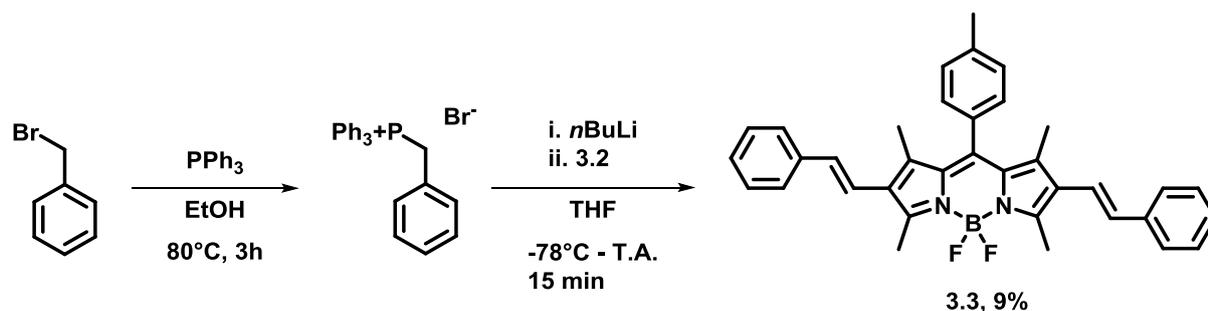


Figure III-14. Schéma de synthèse du composé 3.3.

La structure du produit isolé est facilement déterminée par RMN ^1H . La symétrie C_2 du produit attendu est bien traduite sur ce spectre. De manière intéressante, nous observons la formation sélective des fonctions styryles en configuration *trans*, les deux doublets, signatures des protons vinyliques (à 6,55 et 6,78 ppm), présentant une constante de couplage caractéristique de 16,5 Hz.

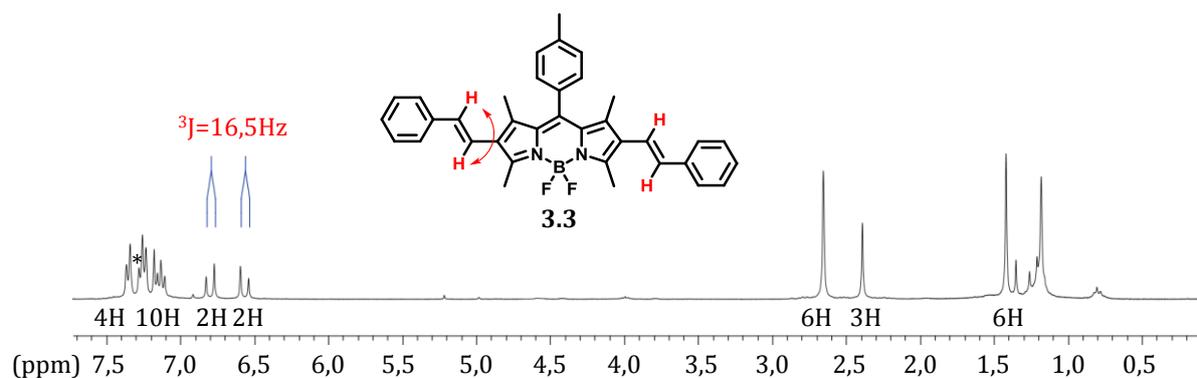


Figure III-15. Spectre RMN ^1H du composé 3.3 (CDCl_3 , 400MHz, *= CHCl_3).

Bien que la réaction de Wittig soit envisageable pour synthétiser des dérivés vinyliques en positions 2 et 6 du 1,3,5,7-tétraméthyles BODIPY, elle présente quelques inconvénients majeurs. D'une part, les rendements de conversion sont trop faibles pour faire partie d'une synthèse multi-étapes. Ceci peut être la conséquence de l'instabilité du motif BODIPY en conditions basiques fortes. D'autre part, la synthèse du sel de phosphonium peut se montrer moins triviale que celle présentée ci-dessus.

Dans un souci d'efficacité synthétique, nous nous sommes donc penchés vers une autre voie de synthèse, reposant sur un couplage croisé pallado-catalysé.

II. 1. 2. Couplage pallado-catalysé de Suzuki-Miyaura impliquant un borolane vinylique.

Nous inspirant des travaux de Gai *et al.*, nous avons souhaité obtenir des dérivés vinyliques en positions 2 et 6 par couplage pallado-catalysé.¹⁰³ Toutefois, ne souhaitant pas nous confronter aux mêmes problèmes de séparation de multiples isomères, nous avons directement écarté la possibilité du couplage de Heck.

Pour ce faire, une solution consiste à fixer en amont la configuration *trans* de la double liaison à coupler. Tirant partie de la stéréosélectivité de la réaction d'hydroboration d'une triple liaison, il est possible de synthétiser facilement une large gamme de borolanes vinyliques de géométrie souhaitée à partir de leurs homologues acétyléniques.

II. 1. 2. 1. Test de la viabilité de la méthode envisagée.

Afin de vérifier si cette voie de synthèse était viable, nous avons dans un premier temps synthétisé un borolane vinylique des plus simples. L'hydroboration du *p*-tertbutyl-phénylacétylène commercial par le pinacolborane conduit à un la formation d'un seul produit, lequel peut facilement être purifié par chromatographie sur gel de silice (Figure III-16).

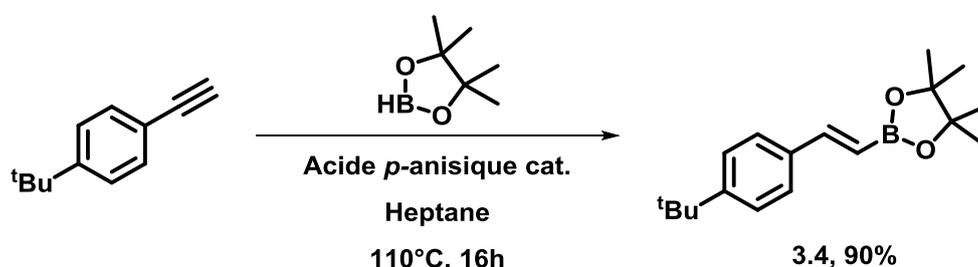


Figure III-16. Schéma de synthèse du borolane vinylique 3.4 par hydroboration.

Le spectre RMN ¹H suffit *a priori* pour affirmer la nature du produit obtenu (Figure III-17). Nous y retrouvons en effet deux doublets signature du système AB du phényle, intégrant chacun pour deux protons, ainsi que deux doublets de constante de couplage de 18,8 Hz. Cette valeur prouve la configuration *trans* de la double liaison générée, légèrement plus importante qu'une liaison vinylique classique du fait du caractère électroattracteur de l'atome de bore. Aucun autre produit, et notamment l'isomère résultant d'une addition de l'atome de bore sur l'autre carbone de la triple liaison, n'est observé. Ceci s'explique par la barrière énergétique plus haute de l'état de transition associé, dû à l'encombrement stérique entre les groupements phényle et pinacol. Les signaux relatifs aux groupements *tert*Butyl et pinacol sont confondus, ceci étant dû à leur environnement

électronique similaire. Une analyse RMN ^{11}B permet par ailleurs de confirmer la présence du pinacolborane au sein du composé **3.4**. Le déplacement chimique mesuré correspond par ailleurs aux valeurs reportées pour ce type de composés dans la littérature.¹⁰⁶

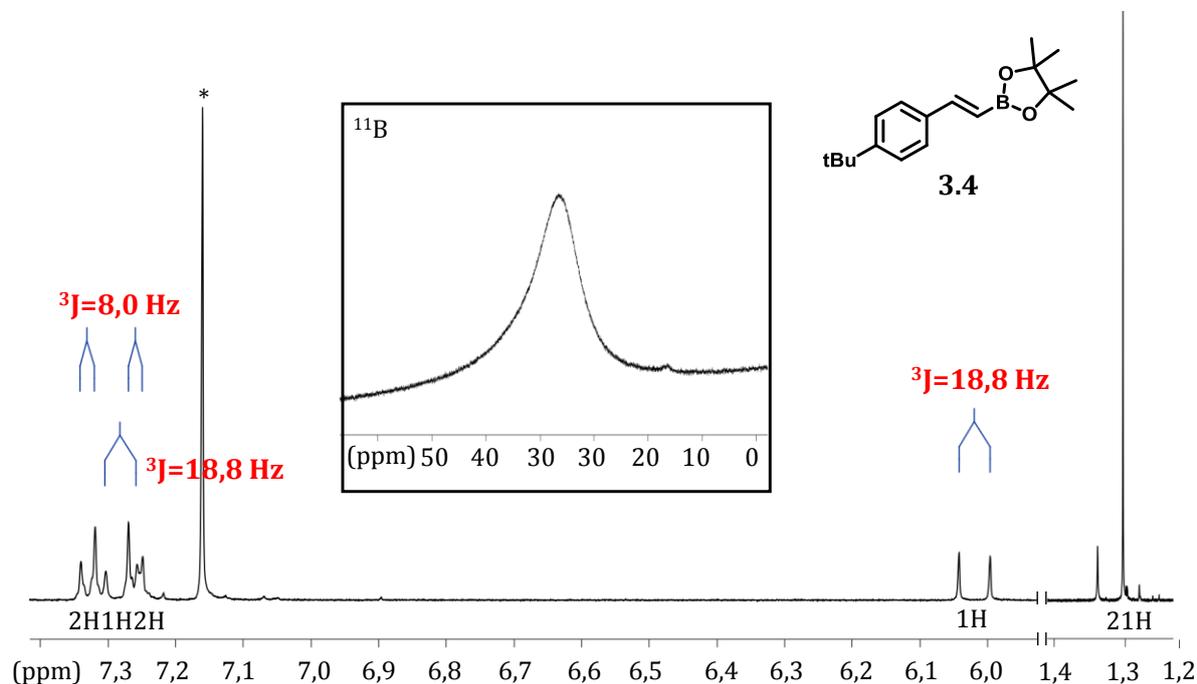


Figure III-17. Spectre RMN ^1H du composé **3.4**. Insert : Spectre RMN ^{11}B du composé **3.4** (CDCl_3 , 400MHz/376MHz, *= CHCl_3).

D'autre part, le partenaire de couplage bisiodé **3.5** a été synthétisé. Ainsi, en présence d'un excès de chlorure d'iode, le composé **3.1** subit rapidement une halogénéation électrophile aromatique pour donner le composé **3.5** avec un excellent rendement de 95% (Figure III-18).

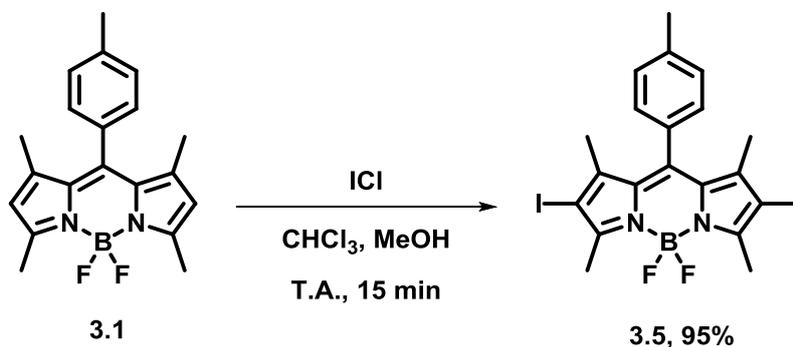


Figure III-18. Schéma de synthèse du composé **3.5**.

L'analyse RMN ^1H du produit isolé ne laisse pas de place au doute quant à sa nature. Nous y retrouvons la symétrie C_2 attendue du composé **3.5**, et seuls deux doublets sont présents dans la partie aromatique, signatures du système AB du groupement phényle en position pseudo-méso.

Une analyse RMN ^{13}C vient apporter une preuve directe de diiodation symétrique du composé **3.1** (Figure III-19).

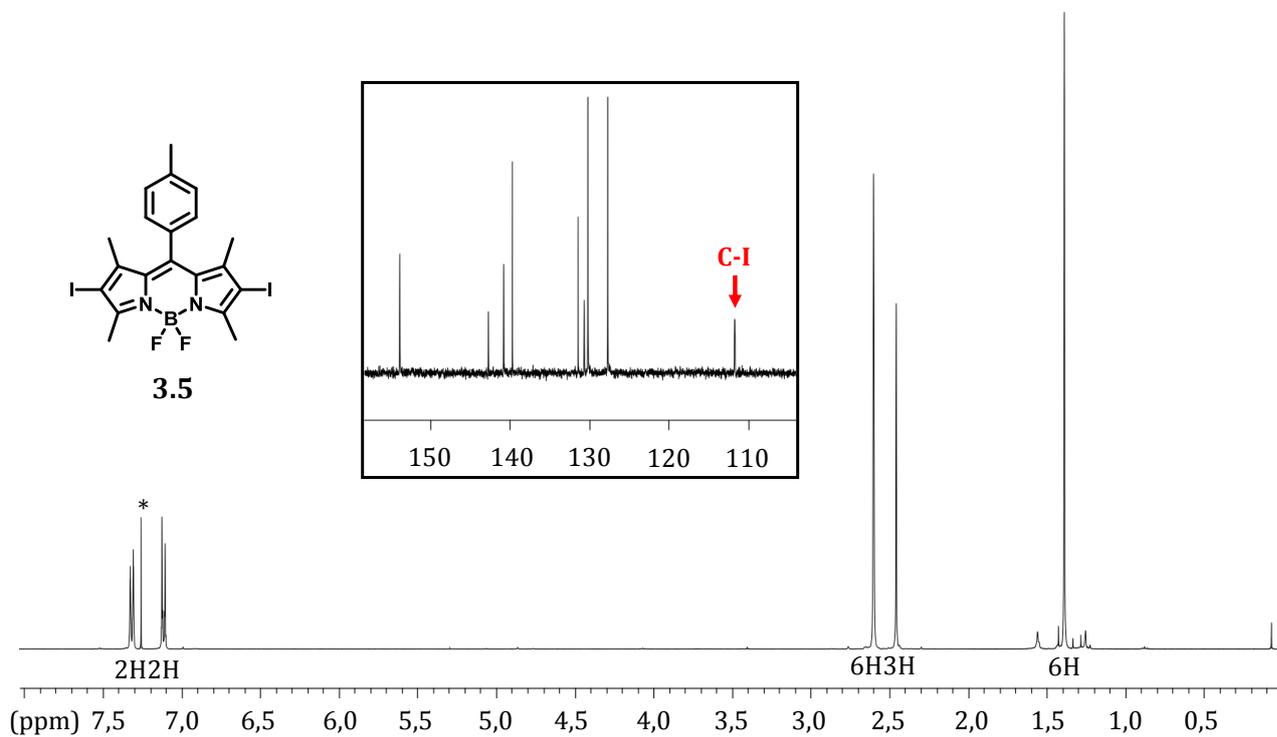


Figure III-19. Spectres RMN ^1H du composé **3.5**. Insert : partie aromatique du spectre RMN ^{13}C du composé **3.5** (CDCl_3 , 400MHz/100MHz, *= CHCl_3).

Avec les deux partenaires de couplage à disposition, nous pouvons alors mettre au point les conditions réactionnelles de couplage pallado-catalysé.

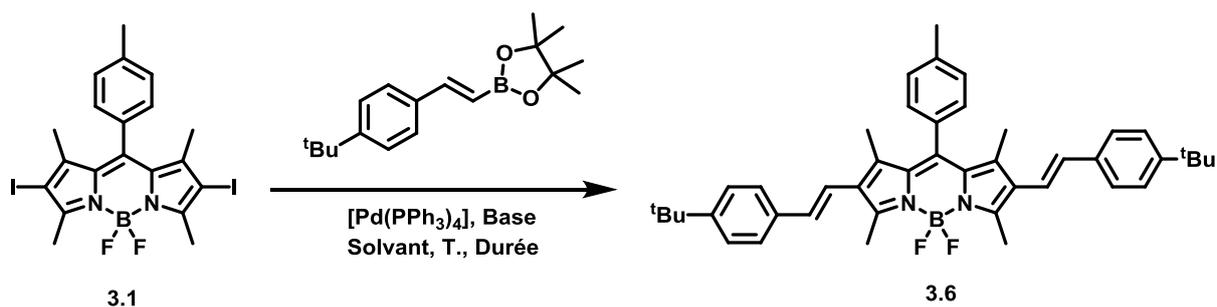


Figure III-20. Schéma de synthèse du composé **3.6**.

Aucun couplage de ce type n'ayant été reporté à ce jour, une mise au point des conditions réactionnelles a été effectuée (Tableau III-2).

Table III-2. Mise au point des conditions réactionnelles de couplage entre les composés 3.4 et 3.5.

Type de chauffage	Solvant	Base	Température (°C)	Δt (h)	Rendement global (%)
Convectif	THF/H ₂ O	Na ₂ CO ₃	70	48	32
Convectif	THF anhydre	Na ₂ CO ₃	70	48	-
Convectif	1,4-dioxane/H ₂ O	Cs ₂ CO ₃	90	48	40
Irradiation micro-ondes	1,4-dioxane/H₂O	Cs₂CO₃	85	1	68
Irradiation micro-ondes	DMF/H ₂ O	Cs ₂ CO ₃	85	1	45

Comme dans beaucoup d'exemples de couplages de Suzuki, la présence d'eau dans le milieu est requise pour que la réaction ait lieu (Tableau III-2, entrées 1 et 2). Elle active en effet l'ester boronique lors de son addition à l'espèce organométallique. Changer la nature de la base a un effet bénéfique sur le rendement de conversion, mais la cinétique de réaction reste très lente. Dans ces conditions basiques et en présence d'eau, une grande partie des BODIPY présents dans le milieu se dégradent lentement, ce qui est à l'origine des rendements modestes obtenus lorsque les temps de réaction sont trop grands. Une irradiation micro-ondes permet de pallier à ce problème, et permet de mener à complétion la réaction en une heure seulement, contre plus de deux jours lors d'un chauffage conventionnel. Lorsque toutes ces conditions sont réunies, le composé **3.6** est isolé avec un bon rendement – compte tenu de la présence de deux positions réactives - de 68%.

La structure du composé **3.6** est facilement élucidée par une simple analyse RMN ¹H (Figure III-21).

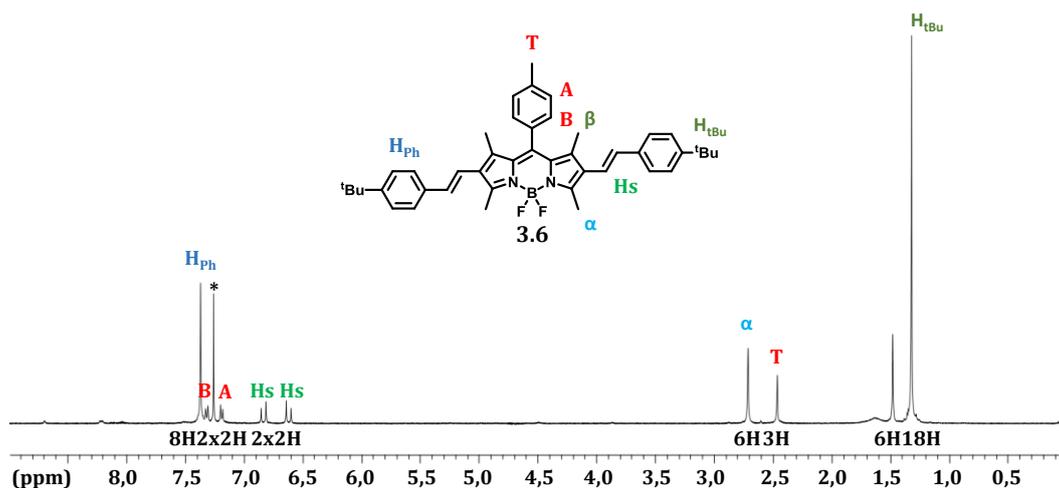


Figure III-21. Spectre RMN 1H du composé 3.6 (CDCl₃, 400MHz/100MHz, *= CHCl₃).

Le produit isolé présente une symétrie C₂, preuve que le BODIPY de départ a bien réagi sur ces deux positions réactives. La configuration *trans* de la double liaison a par ailleurs été conservée lors du couplage, les deux doublets relatifs à cette fonction (à 6,62 et 6,83 ppm) présentant une constante de couplage caractéristique de $^3J = 16,3$ Hz.

Une diffusion lente d'éthanol dans une solution de dichlorométhane du composé 3.6 a permis d'obtenir des monocristaux de ce composé (Figure III-22).

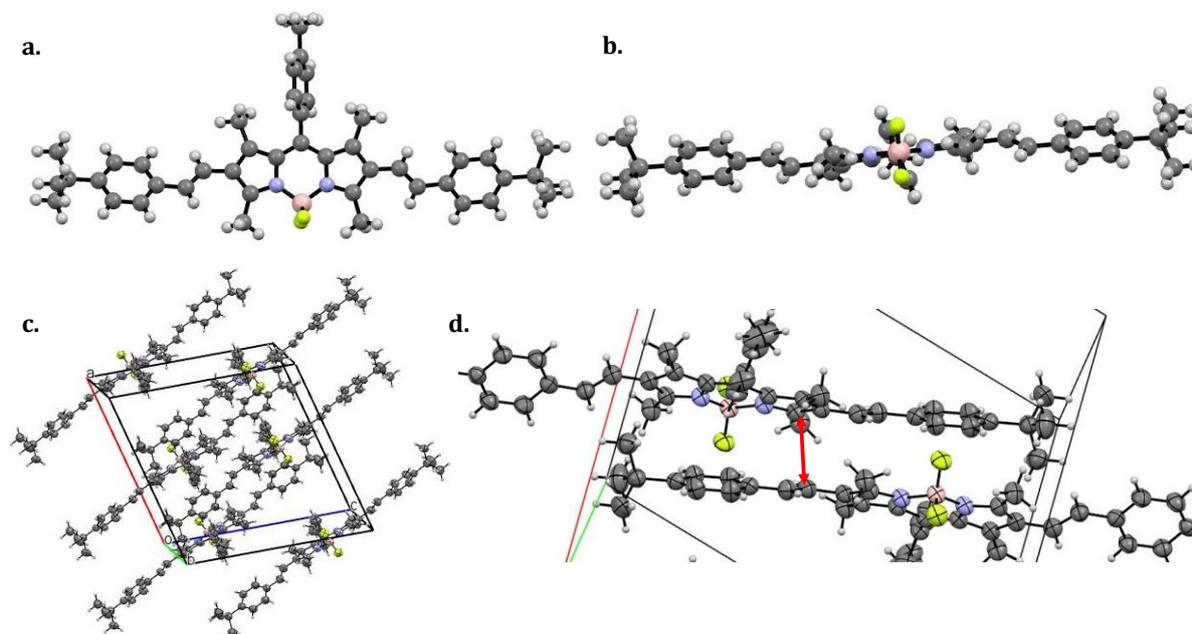


Figure III-22. Structure RX du composé 3.6. a. Vue de face. b. Vue suivant le plan N^AB^N. c. Aperçu de l'empilement cristallin. d. Mise en évidence de l'interaction entre les fonctions styryles d'une part et pyrroliques d'autre part.

Quelques commentaires peuvent être formulés à la vue de cette structure RX. Il apparaît tout d'abord que la configuration des doubles liaisons est bel et bien *trans*. Par ailleurs, plusieurs angles de torsion méritent d'être relevés. Ainsi, les liaisons styryles et leurs substituants tertbutylphényles ne sont pas coplanaires avec le plan du BODIPY, et forment un angle dièdre avec lui de 34,05°. Il en est de même pour le groupement tolyle en position pseudo-méso. La gêne stérique engendrée par les méthyles en positions 1 et 7 implique une torsion entre ce substituant et le plan du BODIPY, se traduisant par un angle dièdre entre ces deux unités de 78,03°. Les distances des deux liaisons N-B sont identiques, de 1,32 Å. Les distances B-F, ici encore toutes deux identiques, sont de 1,39 Å. Ces deux valeurs sont conformes aux valeurs de ces types de liaisons reportées pour d'autres BODIPY.¹⁰⁷

Au sein d'un même plan, les molécules du composé **3.6** s'organisent tête bêche. Deux molécules voisines au sein de deux plans différents adoptent ce même type d'organisation. Les interactions intermoléculaires majoritaires ont lieu vraisemblablement par interaction π - π , principalement entre les substituants vinyl-phényle d'un BODIPY et le cœur bipyrrrolique d'un BODIPY voisin. Ainsi, la distance entre deux BODIPY interagissant est de 4,56 Å. Cette valeur est relativement grande pour un composé polyaromatique. Il est possible que la torsion des substituants vinyliques soit à l'origine d'une gêne stérique interplanaire importante, qui viendrait de fait gêner un empilement plus compact.

II. 1. 2. 2. Mise en évidence de la polyvalence de la méthodologie de synthèse.

Afin de tester la robustesse et la polyvalence de la méthode mise au point, nous avons synthétisé quelques esters boroniques de caractéristiques électroniques très différentes (Figure III-23).

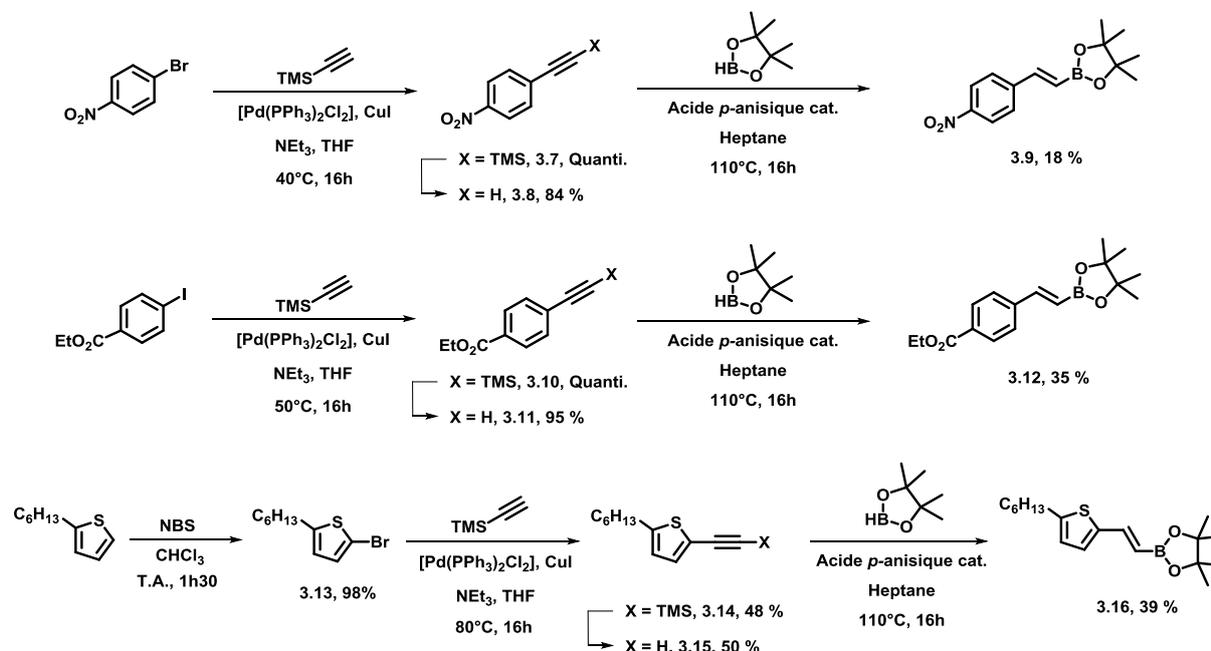


Figure III-23. Schéma de synthèse des borolanes vinyliques 3.9, 3.12 et 3.16.

La synthèse de ces borolanes vinyliques repose sur deux séquences de réactions. Dans un premier temps, il est nécessaire de synthétiser l'alcyne vrai correspondant. À partir d'un dérivé halogéné, un couplage croisé de Sonogashira en présence de triméthylsilylacétylène permet d'introduire cette fonction acétylénique protégée, lequel groupement protecteur triméthylesilyle est déprotégé par la suite en milieu basique et aqueux. En règle générale, les rendements de ces réactions sont excellents.

Dans un second temps, une hydroboration de la fonction acétylène vrai est réalisée dans les conditions précédemment décrites. Il est intéressant de souligner que le rendement de la réaction d'hydroboration chute à mesure que le caractère électroattracteur de la fonction en *para* de l'acétylène augmente. Cette observation expérimentale était théoriquement attendue, dans le sens où l'approche électrophile du pinacolborane est favorisée sur une triple liaison non appauvrie en densité électronique.

Les spectres RMN ^1H des trois borolanes vinyliques 3.9, 3.12 et 3.16 sont présentés en Figure III-24. Ici encore, les doubles liaisons synthétisées par hydroboration sont de configuration *trans*,

présentant des constantes de couplages de 18,5 Hz pour les composés **3.9** et **3.12**, et de 18,2 Hz pour le composé **3.16**.

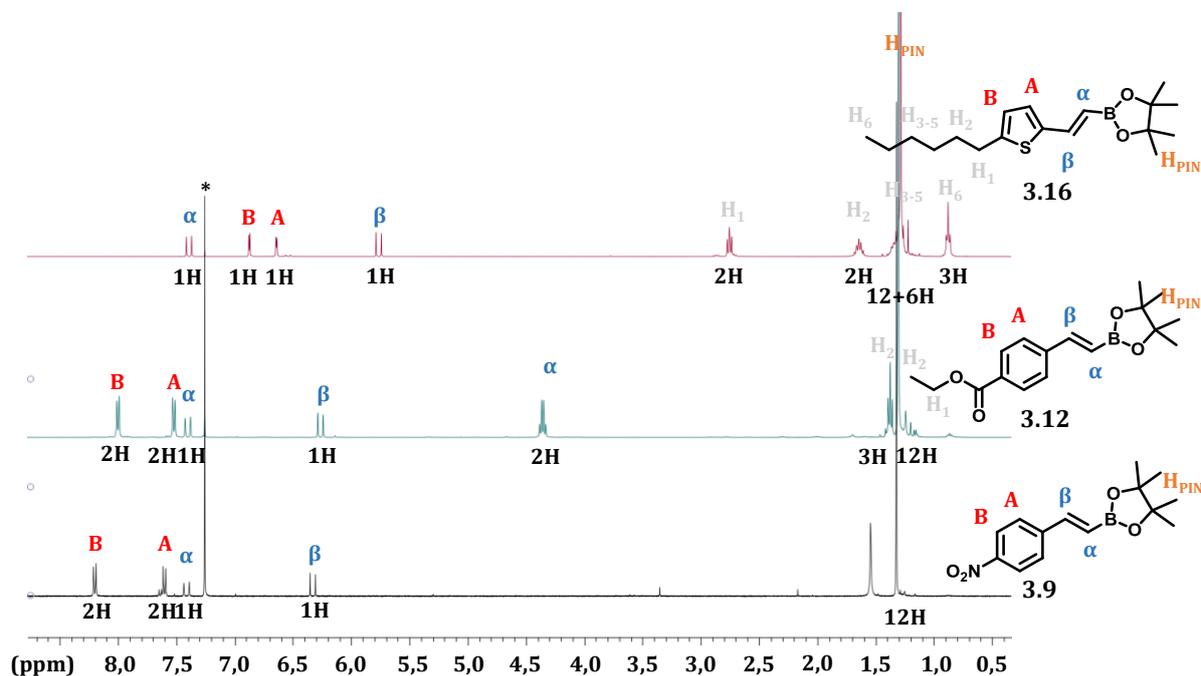


Figure III-24. Superposition des spectres RMN ^1H des composés **3.9**, **3.12** et **3.16** (CDCl_3 , 400MHz, *= CHCl_3).

Les borolanes synthétisés ont ensuite été placés à réagir, dans les conditions réactionnelles mises au point précédemment, avec le composé **3.5** (Figure III-25). Les rendements calculés sur la base des produits isolés sont indiqués dans le tableau III-3.

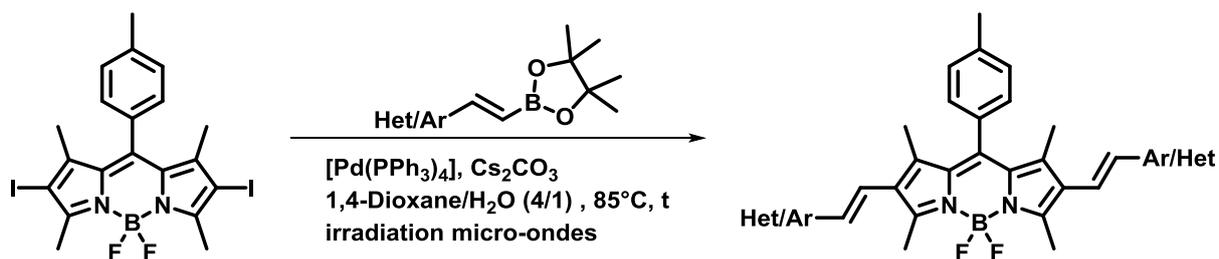
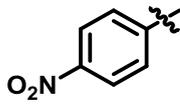
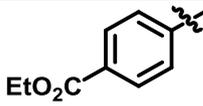
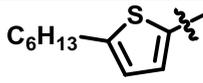


Figure III-25. Schéma de synthèse des composés **3.17**, **3.18** et **3.19**.

Table III-3. Rendements de la réaction de Suzuki-Miyaura impliquant un borolane vinylique et le BODIPY 3.5.

Ar	Molécule	Rendement (%)
	3.17	60
	3.18	55
	3.19	28

La méthode développée a donc permis la synthèse, dans des rendements relativement corrects, d'une famille de BODIPY tétraméthyles présentant des liaisons vinyliques en positions 2 et 6. Les spectres RMN ^1H de ces composés sont présentés ci-dessous.

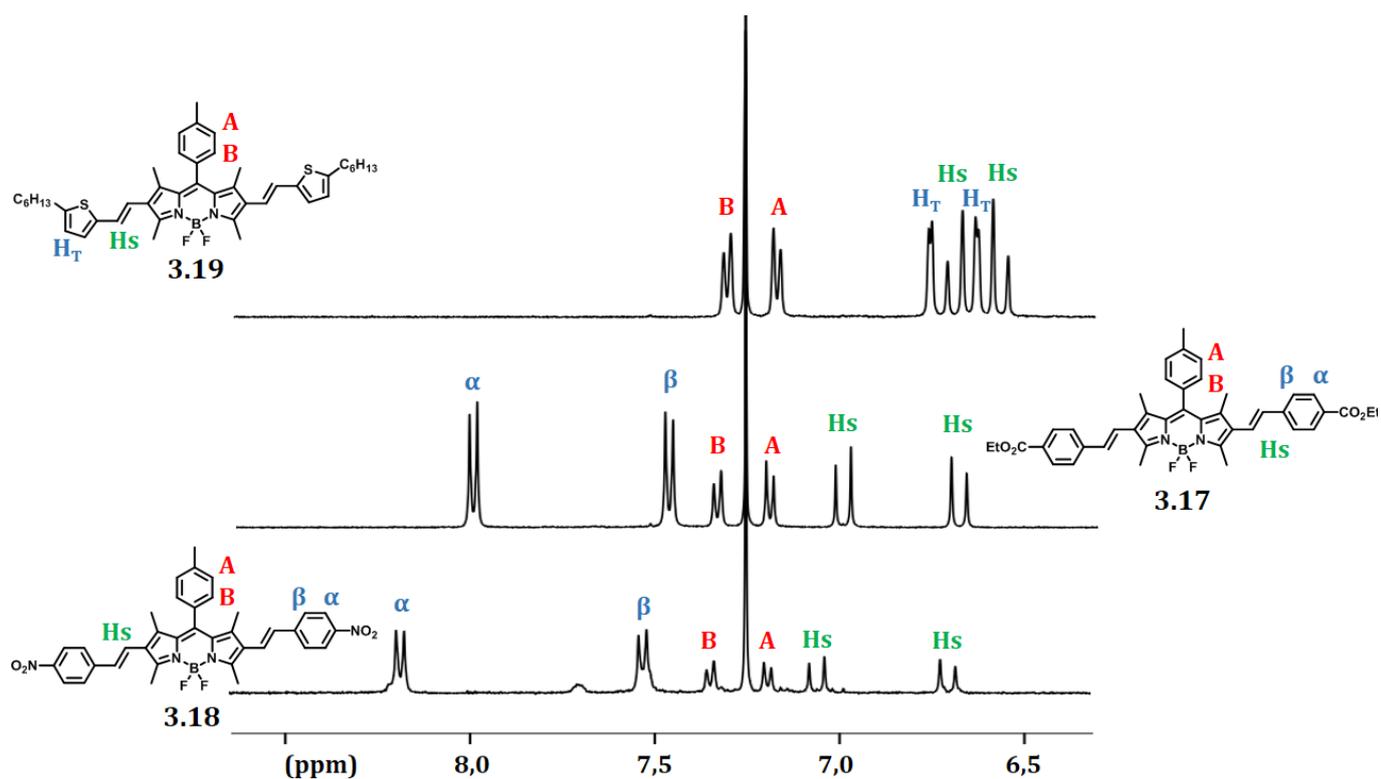


Figure III-26. Partie aromatique des spectres RMN ^1H des composés 3.6, 3.19, 3.17 et 3.18 (CDCl_3 , 400MHz).

La symétrie C_2 des produits attendus se reflète bien sur ces spectres. La configuration *trans* des doubles liaisons, induite lors de la réaction d'hydroboration, est conservée durant ces couplages pallado-catalysés. Comme nous nous y attendions, l'augmentation du caractère électroattracteur du substituant phényle induit un déblindage du doublet relatif aux protons α (Figure III-26).

À l'instar du composé **3.6**, une diffusion lente d'éthanol dans une solution du composé **3.17** dans le dichlorométhane a permis d'obtenir des monocristaux dudit composé.

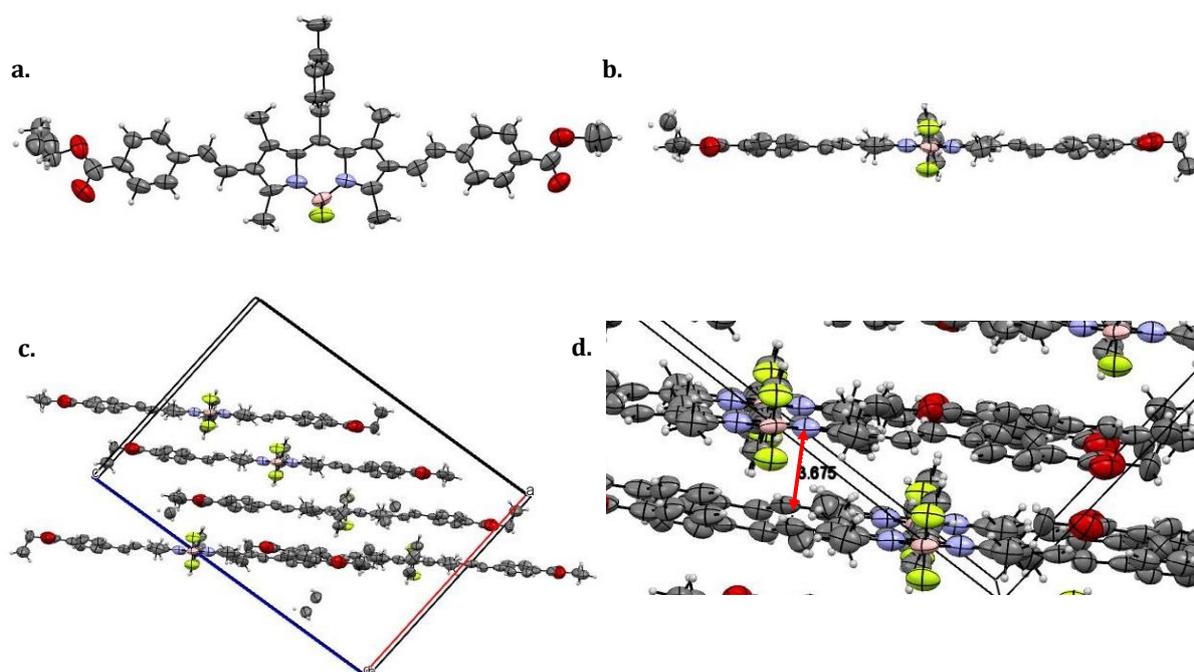


Figure III-27. Structure RX du composé **3.17**. a. Vue de face. b. Vue suivant le plan $N^A B^N$. c. Aperçu de l'empilement cristallin. d. Mise en évidence de l'interaction entre les fonctions styryles d'une part et le cœur BODIPY d'autre part.

Certaines caractéristiques observées pour le composé **3.6** se retrouvent dans cette structure cristalline. C'est par exemple le cas de la torsion du groupement tolyle en position pseudo-mésomère, lequel forme un angle dièdre avec le plan du BODIPY de $79,37^\circ$ ($78,03^\circ$ pour le composé **3.6**, Figure III-27. a.). Les longueurs de liaisons impliquées dans le complexe sont elles aussi similaires à celle relevées pour le composé **3.6**. Ainsi, les distances B-F et N-B sont de $1,40 \text{ \AA}$ et $1,54 \text{ \AA}$, respectivement. Tout comme le composé **3.6**, le composé **3.17** présente une torsion entre ses substituants styryles et le plan du cœur BODIPY. Celle-ci est toutefois légèrement plus faible que celle précédemment relevée ($11,83^\circ$, pour $34,05^\circ$ dans le cas du composé **3.6**, Figure III-27. b.). Ici encore, les interactions π majoritaires interviennent par le biais des fonctions vinyliques d'un BODIPY avec le cœur BODIPY d'un autre feuillet cristallin.

La distance interplanaire au sein du cristal du composé **3.17** est nettement plus faible que dans le cas du composé **3.6** ($3,67 \text{ \AA}$, pour $4,56 \text{ \AA}$, Figure III-27. d.). Cette observation étaye l'hypothèse

formulée précédemment, qui stipulait que les groupements tertbutyl encombrants étaient à l'origine d'un écartement interplanaire important. Dans le cristal du composé **3.17**, les molécules de BODIPY sont orientées de la même façon au sein d'un même plan, via une interaction stabilisante supplémentaire par rapport au composé **3.6**. Au sein du cristal, ce composé présente en effet une liaison hydrogène entre le groupement méthyle en position pseudo-méso et les atomes de fluor d'un BODIPY voisin. Ces interactions intermoléculaires au sein d'un monocristal via des groupements placés en position pseudo-méso avaient déjà été reportées pour d'autres types de BODIPY.⁶¹

II. 1. 3. Propriétés spectroscopiques.

Il apparaît d'une première analyse que les profils d'absorption des composés **3.6**, **3.17**, **3.18** et **3.19** présentent des caractéristiques communes.

Il est systématiquement possible de discerner trois transitions distinctes sur ces spectres (Figure III-30). La bande intense et large entre 500 et 650 nm correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du BODIPY. Cette structure est peu commune aux BODIPY, chromophores présentant d'ordinaire une transition $S_0 \rightarrow S_1$ structurée, avec une séquence vibronique marquée. Ceci pourrait s'expliquer par la grande liberté conformationnelle de ces composés à l'état fondamental, par libre rotation de groupements autour d'une liaison, par exemple. La seconde bande d'absorption, entre 350 et 450 nm, correspond quant à elle à l'absorption du système styryle, probablement cumulée à la transition $S_0 \rightarrow S_2$. De telles bandes d'absorption ont en effet déjà été observées sur des BODIPY présentant des fonctions styryles en positions 3 et 5.¹⁰⁸

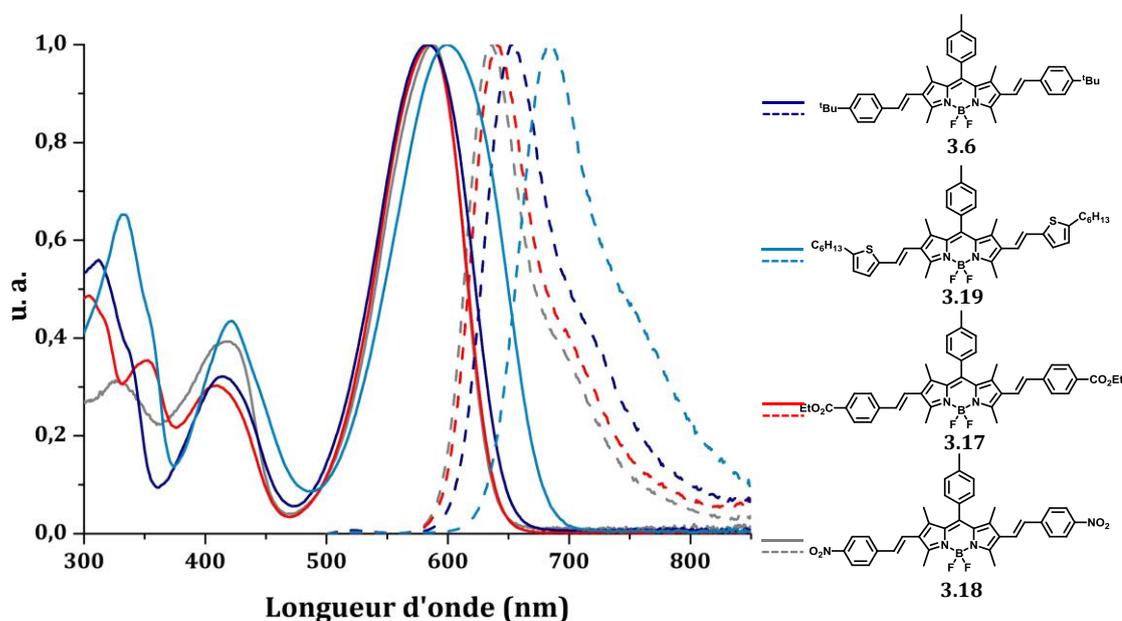


Figure III-28. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) des composés **3.6**, **3.17**, **3.18** et **3.19** (DCM, $\sim 10^{-6}$ M, 25°C).

Il apparaît par ailleurs que les maxima d'absorption et d'émission dépendent peu de la structure du composé considéré (Figure III-28). Cette faible dépendance de ces profils d'absorption et d'émission suggère que le substituant sur le groupement aromatique de la double liaison ne participe pas, ou peu, à la délocalisation électronique du système. Les structures obtenues par diffraction de rayons X des composés **3.6** et **3.17** peuvent apporter une explication quant à ce

comportement. Les substituants aromatiques de ces deux composés, nous l'avons vu, ne sont pas coplanaires au plan du BODIPY mais présentent avec lui un angle de torsion variable ($34,05^\circ$ et $11,83^\circ$ pour les composés **3.6** et **3.17**, respectivement). Il est raisonnable de penser que les composés **3.18** et **3.19** présentent eux aussi ce type de géométrie. Il semblerait donc que seules les fonctions vinyliques en positions 2 et 6 participent pleinement à la délocalisation électronique du système, et non l'entièreté du système vinyl-(hétéro)aryle. Ces substituants, non coplanaires au plan du BODIPY pour des raisons stériques, influent sur les propriétés spectroscopiques du système

Afin d'étayer cette hypothèse, nous avons réalisé une modélisation DFT des composés **3.18** et **3.19**. Les résultats de ces calculs sont en parfaite adéquation avec les propriétés d'absorption mesurées. La LUMO de ces deux composés est localisée sur le cœur BODIPY (Figure III-29), tandis que la torsion engendrée par la gêne stérique implique une délocalisation électronique partielle de la HOMO. Dans le cas du composé **3.18**, celle-ci n'englobe que le système styryles tandis que dans le cas du composé **3.19**, le motif thiophène y participe légèrement. Ceci peut s'expliquer par la plus petite taille du motif thiophène par rapport au motif phényle. Cette délocalisation accrue de la HOMO dans le cas du composé **3.19**, pour une LUMO sensiblement identique, est vraisemblablement à l'origine du déplacement bathochrome de l'absorption observé pour ce composé.

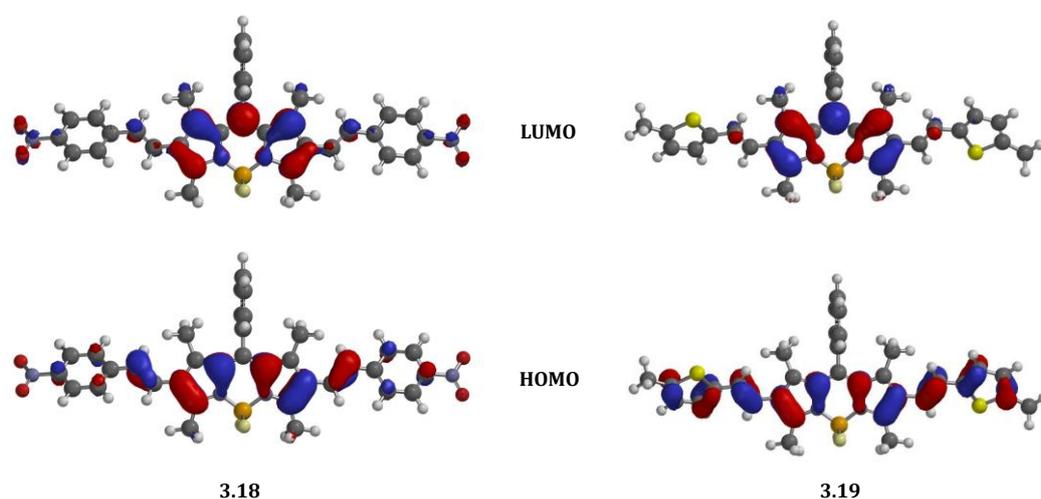


Figure III-29. Modélisation DFT des composés 3.18 et 3.19.

Finalement, tous ces composés présentent un déplacement de Stokes relativement important (Δ_{SS} moyen de 1652 et 1829 cm^{-1} dans le toluène et le dichlorométhane, respectivement). Ces grands déplacements de Stokes peuvent suggérer un grand degré de modification structurale entre l'état fondamental et l'état excité. Les déplacements de Stokes plus faibles enregistrés dans le toluène

peuvent être reliés à la viscosité intrinsèque du solvant, freinant de fait les réorganisations structurales par libre rotation à l'état excité.¹⁰⁹ Il est à noter que ce comportement est peu commun pour les BODIPY, fluorophores en règle générale très rigides.

Comme nous l'avons précédemment souligné, les profils des spectres d'absorption et d'émission des composés bis-styryles synthétisés sont très similaires. Le composé **3.6** a arbitrairement été choisi comme exemple dans la figure ci-dessous, permettant de visualiser l'évolution des propriétés spectroscopiques des BODIPY synthétisés en fonction de leur substitution (Figure III-30).

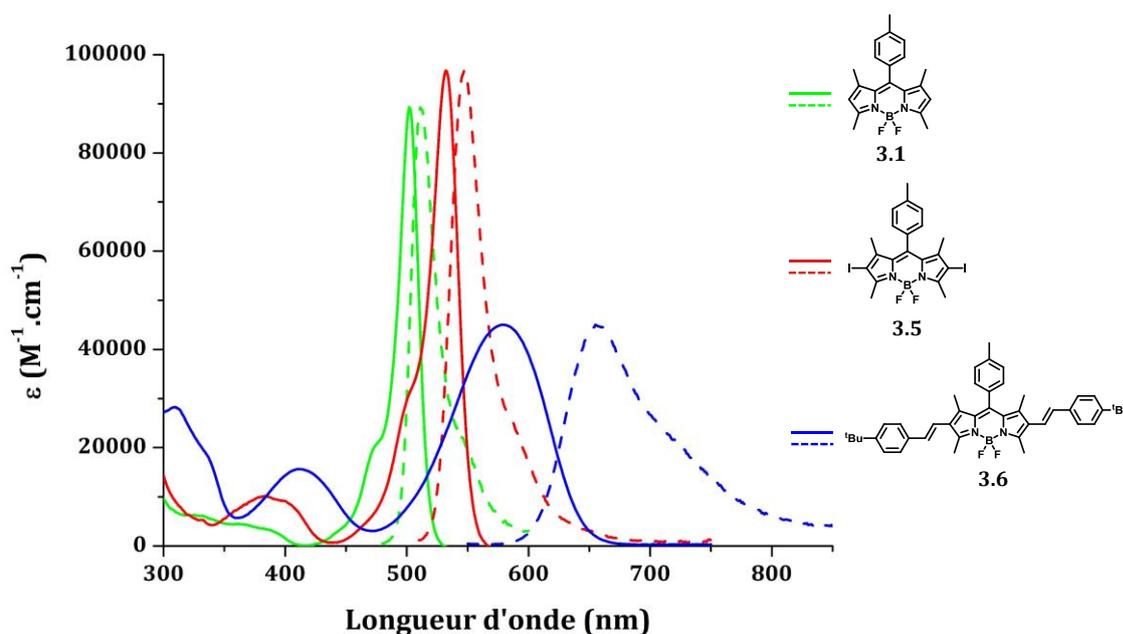


Figure III-30. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) des composés **3.1**, **3.5** et **3.6** (DCM, $\sim 10^{-6}$ M, 25°C).

Le BODIPY de départ **3.1** présente une bande d'absorption intense située vers 500 nm. Cette transition $S_0 \rightarrow S_1$ est typique du motif BODIPY : elle est fine (FHMW = 800 cm^{-1} dans le DCM à 25°C) et présente un épaulement vers les hautes énergies, signature d'une séquence vibronique du premier état excité.

Les bandes d'absorption et d'émission du composé **3.5** sont légèrement décalées vers les basses énergies. Ce phénomène est dû à l'enrichissement électronique du cœur BODIPY par effet mésomère donneur des atomes d'iode.

Enfin, le couplage croisé de Suzuki-Miyaura donne lieu au composé **3.6**, dont l'allure et la nature des différentes transitions ont déjà été discutées précédemment.

Pour obtenir plus d'information quant à la nature des bandes d'absorption observées, nous avons réalisé des mesures d'absorption et d'émission de ces composés dans plusieurs solvants. Peu de changement ont été globalement observés, et le composé 3.19 a arbitrairement été choisi pour présenter cette évolution (Figure III-31).

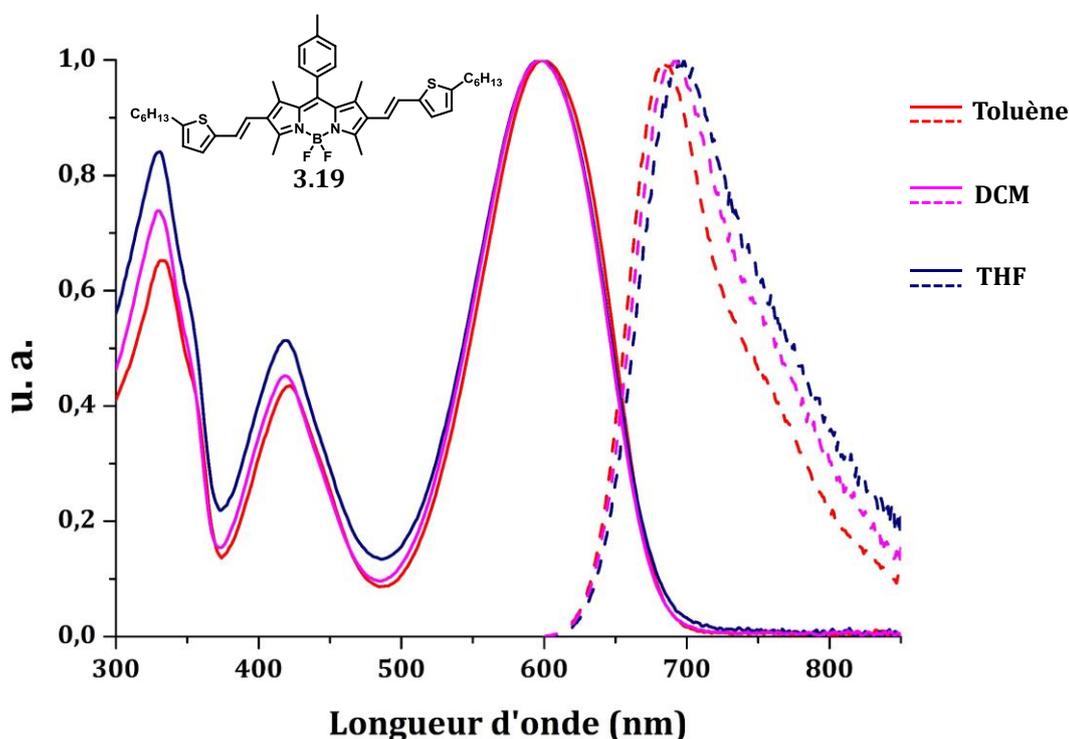


Figure III-31. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) du composé 3.19 dans des solvants de constantes diélectriques différentes ($\sim 10^{-6}$ M).

La grande similarité des spectres d'absorption du composé 3.19 dans des solvants de constantes diélectriques différentes implique très probablement une faible polarisabilité de ce composé à l'état fondamental. Ses spectres d'émission, eux, varient très légèrement et suggèrent un très faible transfert de charge entre les unités vinyl-thiophène, électrodonneuses, et le BODIPY, électroattracteur. Les caractéristiques d'émission dépendent en effet de la polarisabilité du solvant de mesure, et par là même de sa constante diélectrique. En l'augmentant, la molécule à l'état excitée sera de plus en plus polarisée, ce qui induit un déplacement bathochrome de son émission.

Les propriétés spectroscopiques des composés synthétisés sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Table III-4. Propriétés spectroscopiques des BODIPY 3.6, 3.17, 3.18, 3.19 et de leurs précurseurs 3.1 et 3.5. Les mesures ont été effectuées à 25°C. Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant a). le BODIPY TetraOMe comme référence ($\phi_F=0,49$ dans le DCM à 25°C, $\lambda_{ex}=650\text{nm}$) ou b). le crésyl violet ($\phi_F=0,51$ dans l'éthanol à 25°C, $\lambda_{ex}=578\text{nm}$) comme référence c). Temps de vie de l'état excité. d). La constante de désexcitation radiative k_r a été calculée suivant la formule $\phi_F = \frac{k_r}{k_r+k_{nr}} = \tau k_r$. e). La constante de désexcitation non radiative a été calculée suivant la formule $k_{nr} = \frac{1-\phi_F}{\tau}$. f). FWHM : full width at half maximum of absorption ; largeur à mi hauteur du maximum d'absorption.

Molécule	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ_F	$\tau^c)$ (ns)	$k_r^d)$ (10 ⁸ s ⁻¹)	$k_{nr}^e)$ (10 ⁸ s ⁻¹)	Δ_{SS} (cm ⁻¹)	FWHM ^{f)} (cm ⁻¹)	Solvant
3.1	503	88900	511	0,98 ^{a)}	3,67	2,67	0,0545	311	800	DCM
3.5	533	94300	547	0,03 ^{a)}	0,278	1,08	34,9	480	814	DCM
3.6	583	47100	653	0,14 ^{b)}	1,71	0,819	5,03	1839	2439	Toluène
	580	45000	657	0,09 ^{b)}	0,99	0,905	9,15	2021	2482	DCM
	583	43100	654	0,07 ^{b)}	1,04	0,783	8,94	1862	2800	THF
3.17	586	66000	640	0,35 ^{b)}	2,54	1,38	2,56	1439	2651	Toluène
	579	64100	639	0,19 ^{b)}	2,00	0,950	4,50	1622	2599	DCM
	581	66000	639	0,16 ^{b)}	1,83	0,874	4,59	1562	2599	THF
3.18	588	33600	636	0,36 ^{b)}	2,88	1,25	2,22	1284	2475	Toluène
	585	37100	632	0,32 ^{b)}	2,79	1,15	2,44	1271	2388	DCM
	586	34200	632	0,29 ^{b)}	2,38	1,28	2,98	1242	2623	THF
3.19	600	50000	684	0,05 ^{b)}	0,60	0,833	15,9	2047	2964	Toluène
	597	44900	697	0,01 ^{b)}	0,30	0,33	33,0	2403	3271	DCM
	602	49000	693	0,02 ^{b)}	0,34	0,588	28,8	2181	3028	THF

À la vue de ces valeurs, plusieurs tendances générales méritent d'être soulignées. Ainsi, en augmentant la force du groupement électroattracteur (*i.e.* en passant du composé **3.6** au composé **3.17**, puis **3.18**), nous observons une augmentation systématique du rendement quantique de fluorescence (Table III-4). Ce phénomène pourrait sous-entendre l'existence d'un état à transfert de charge non émissif entre les substituants aromatiques et le cœur BODIPY. En effet, cet état à transfert de charge serait par conséquent inhibé lors de l'introduction de fonctions très électroattractrices sur les substituants phényles. Cette hypothèse est corroborée par la baisse, là aussi systématique, du rendement quantique de fluorescence avec l'augmentation de la constante diélectrique du solvant de mesure. Cette augmentation du rendement quantique de fluorescence dans le toluène peut aussi être la conséquence de l'augmentation de la viscosité du solvant, comme Law *et al.* l'ont déjà reporté sur d'autres systèmes.¹⁰⁹

Les temps de vie de l'état excité de ces composés bis-styryles sont très faibles par rapport à ceux habituellement mesurés sur des dérivés de BODIPY (d'ordinaires compris entre 3 et 10 ns⁵⁷). Les constantes de désexcitation non radiatives associées suggèrent une structure flexible, laissant la place à de nombreux chemins de désexcitation non radiatifs.

Le rendement quantique très élevé de 0,98 du composé **3.1** mérite d'être souligné (Table III-4). Il est la conséquence, avec un temps de vie de l'état excité relativement long (3,67 ns dans le DCM à 25°C), d'une structure moléculaire rigide. La substitution par des atomes d'iode de ce composé impacte grandement le rendement quantique de fluorescence, qui passe de 0,98 à 0,03. Cette chute brutale peut s'expliquer par un croisement intersystème efficace dû à l'effet d'atome lourd.⁹⁰ Ce croisement intersystème est très probablement aussi à l'origine de la forte augmentation de la constante de désexcitation non radiative.

II. 2. Application à la synthèse d'un dérivé tétrastyryles.

La méthodologie de synthèse mise au point précédemment permet l'introduction de fonctions styryles par couplage croisé pallado-catalysé. Elle constitue donc une méthode de fonctionnalisation orthogonale à la réaction de Knoevenagel. Il est alors envisageable de combiner ces deux réactions pour la synthèse de dérivés tétrastyryles, en positions 2, 3, 5 et 6. Au travers d'un exemple, nous souhaitons par ailleurs déterminer quel est l'enchaînement de réactions le plus efficace, et ainsi déterminer l'influence de la nature du substrat de départ sur les rendements de conversion (Figure III-32).

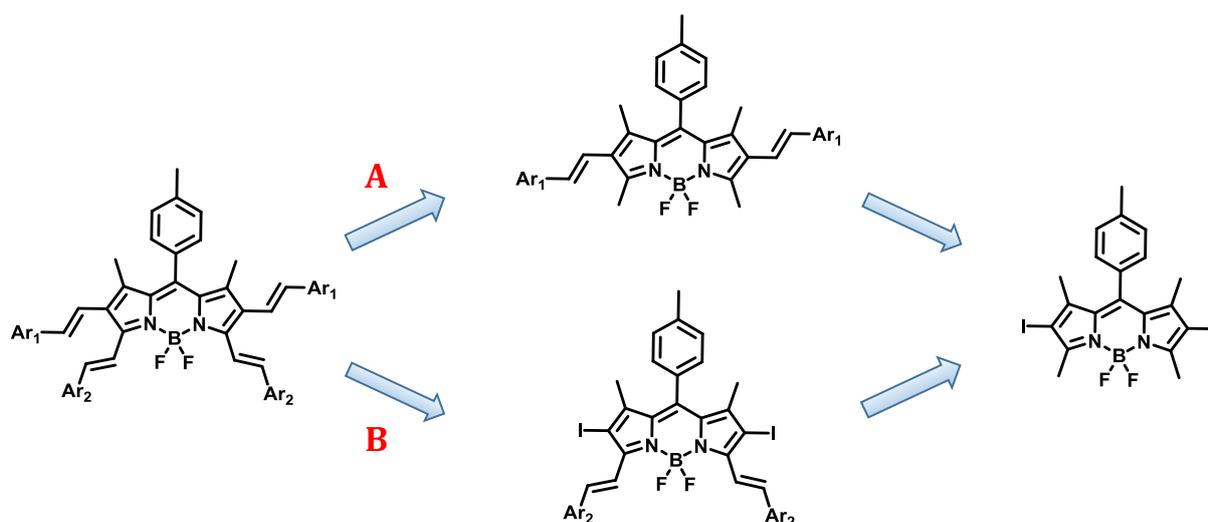


Figure III-32. Analyse rétrosynthétique de dérivés tétrastyryles BODIPY.

II. 2. 1. Choix des synthons de départ.

En premier lieu, il a fallu sélectionner les groupements aromatiques Ar_1 et Ar_2 . Le groupement tertbutyl-benzène a été retenu comme groupement Ar_1 . Nous avons en effet démontré précédemment que le composé **3.4** constituait le borolane vinylique le plus réactif dans les conditions de couplage croisé de Suzuki-Miyaura. De plus, le groupement tertbutyl qu'il apporte à la structure moléculaire prévient d'une trop forte agrégation, et augmente de fait la solubilité des composés cibles.

D'autre part, nous avons souligné précédemment que les aldéhydes aromatiques riches en électrons présentaient une bonne réactivité vis-à-vis des BODIPY dans des conditions de condensation de type Knoevenagel. Afin de s'affranchir d'un quelconque problème de solubilité,

nous avons synthétisé le composé **3.20**, lequel présente une forte densité électronique, ainsi que deux chaînes grasses linéaires afin d'augmenter la solubilité des composés cibles.

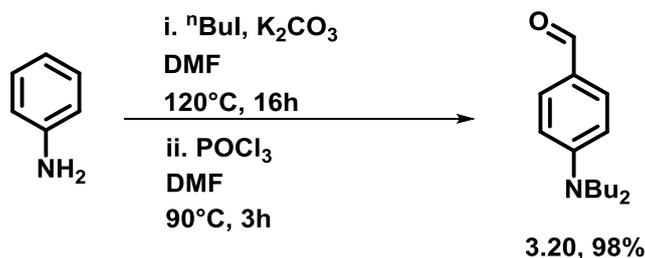


Figure III-33. Schéma de synthèse du composé **3.20**.

La synthèse du composé **3.20** débute par la N-alkylation de l'aniline par le iodobutane, à haute température en milieu basique et très polaire. La formylation de Vilsmeier-Haack permet par la suite l'introduction régiosélective de la fonction aldéhyde. (Figure III-33). Cette séquence de réaction est très efficace, puisqu'elle permet d'obtenir le composé **3.20** avec un rendement global de 98%.

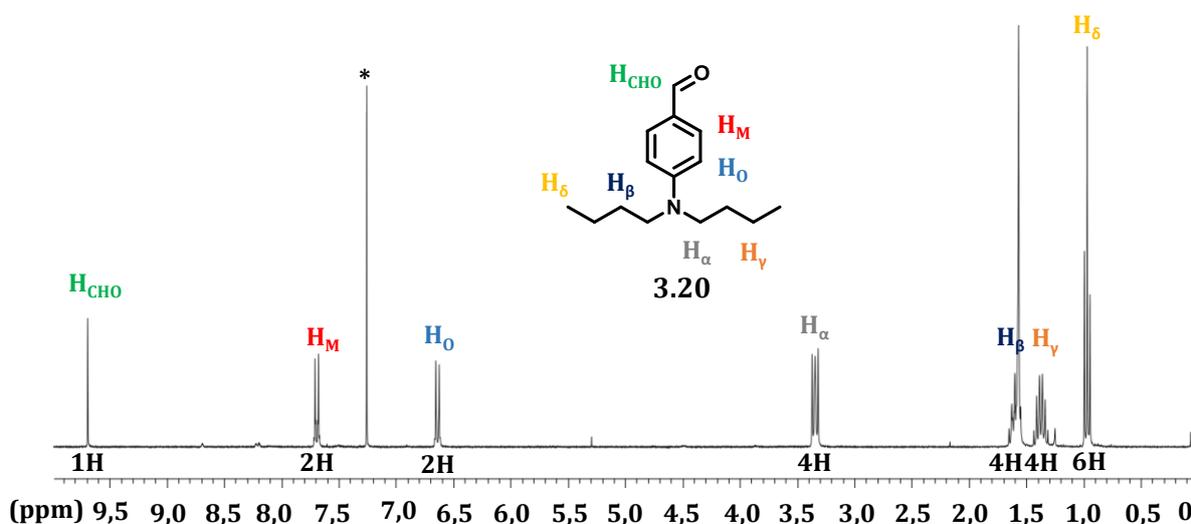


Figure III-34. Spectre RMN ^1H des composés **3.20** (CDCl₃, 300MHz, *= CHCl₃).

Le spectre RMN ^1H du produit permet de s'assurer de la dialkylation de l'aniline, d'une part, et de la régiosélectivité de la réaction de Vilsmeier-Haack d'autre part (Figure III-34). Nous y retrouvons en effet deux doublets, à 6,64 et 7,70 ppm, présentant une constante de couplage de 9,0 Hz caractéristique du système AB d'un noyau benzénique.

II. 2. 2. Synthèse d'un dérivé tétrastyryles.

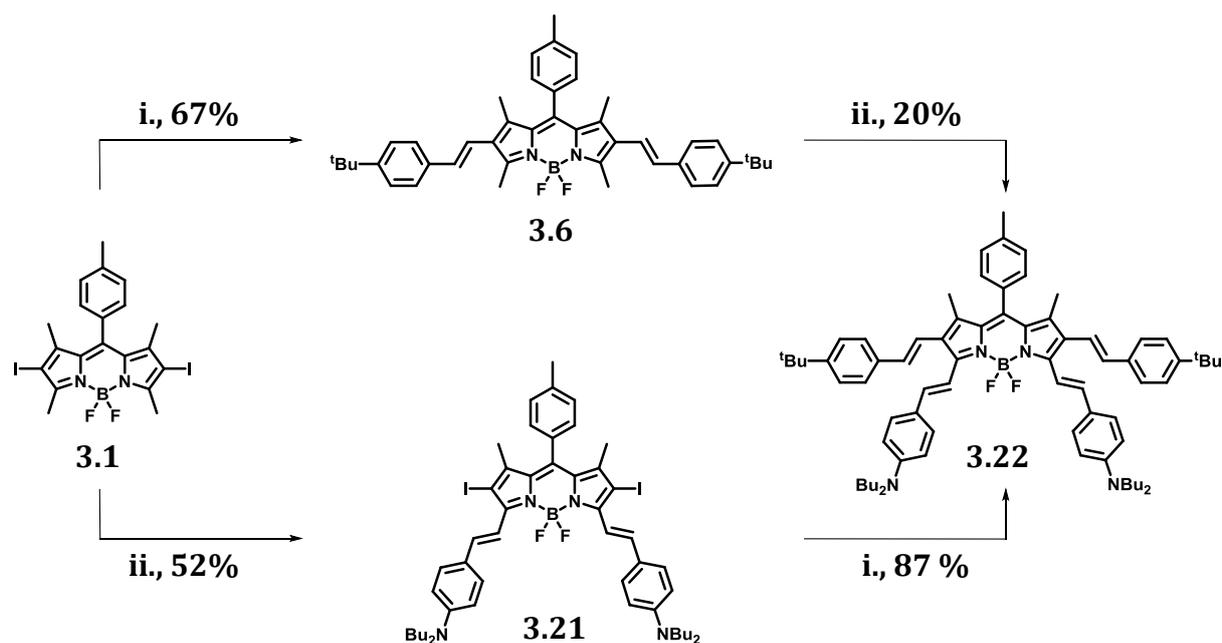


Figure III-35. Schéma de synthèse du composé 3.22. i: 3.4, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, Cs_2CO_3 , 1,4-dioxane/ H_2O , micro-ondes 400W, 85°C. ii : 3.20, *p*-TsOH cat., pipéridine, toluène, reflux (Dean Stark).

Afin de tester la voie A, nous avons dans un premier temps placé le composé **3.6** dans des conditions de condensation de Knœvenagel en présence d'un excès de composé **3.20**. Le produit de départ est rapidement consommé, au profit d'un produit vert moins polaire, ainsi que d'une grande quantité de produits de dégradation. Après purification, il apparaît que le produit vert formé, correspond bien au BODIPY tétrastyryles souhaité. Le rendement de conversion de 20% n'est toutefois pas à la hauteur de ce que laissait présager la bonne réactivité de ce type d'aldéhyde dans des conditions de condensation de type Knœvenagel.

Nous nous sommes donc tournés vers l'autre possibilité de synthèse. Le composé **3.1** subit une première condensation de Knœvenagel pour donner le composé **3.21** avec un rendement de 52%. Compte tenu de l'encombrement stérique plus important qu'engendre les atomes d'iode par rapport aux substituants vinyliques, l'augmentation observée du rendement de cette étape est très probablement due à des facteurs électroniques. Lorsque le composé **3.21** est placé dans les conditions de couplage de Suzuki-Miyaura, il évolue rapidement pour donner le même composé **3.22**, avec un excellent rendement de 87%. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cette augmentation de rendement. Les positions 2 et 6 du composé **3.21** étant plus encombrées que celles du composé **3.1**, il est possible que l'élimination réductrice conduisant au composé **3.22** soit favorisée. La substitution des positions 3 et 5 du BODIPY **3.21** par des motifs styryl-dibutylaniline enrichit considérablement sa densité électronique. Ceci ne favorise pas l'addition

oxydante du palladium dans la liaison C-I, mais contribue à une élimination réductrice facilitée. Bien qu'une étude fondamentale plus poussée soit nécessaire pour démontrer quel(s) facteur(s) est(sont) à l'origine de cette augmentation du rendement de couplage croisé, il semble que l'élimination réductrice joue un rôle crucial dans ce cycle catalytique.

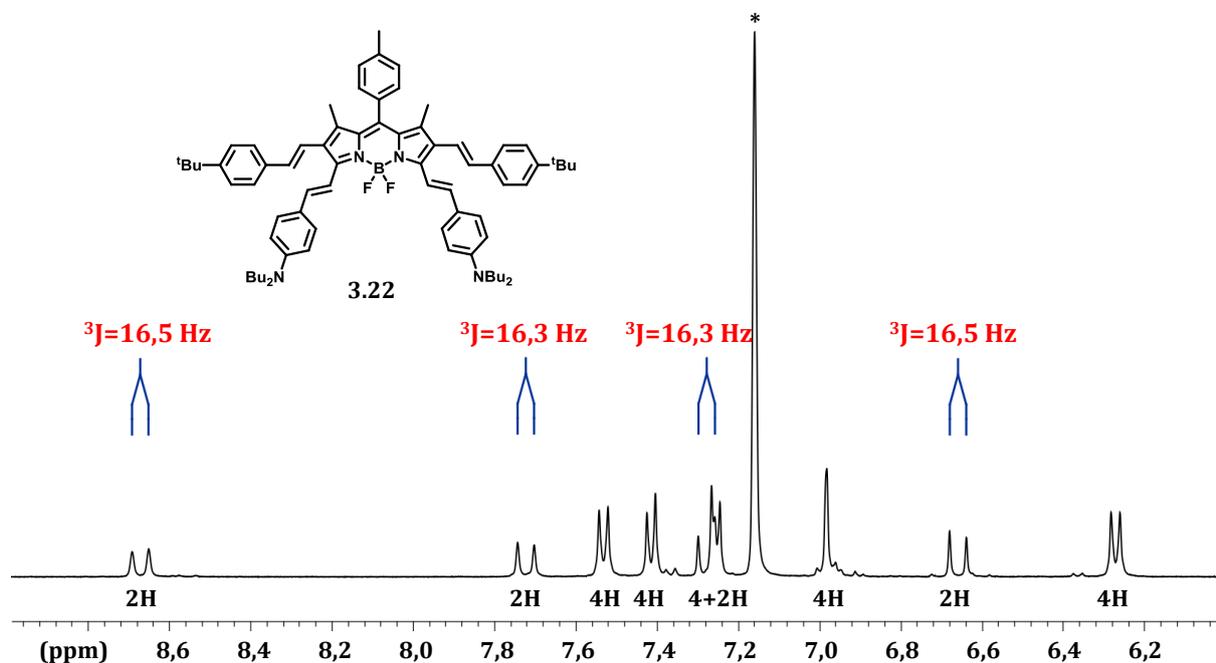


Figure III-36. Partie aromatique du spectre RMN ^1H du composé 3.22 (C_6D_6 , 400MHz, * = $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$).

Cette analyse RMN ^1H permet de s'assurer de la configuration *trans* de chacune des doubles liaisons formées, les doublets relatifs à ces fonctions présentant des constantes de couplage de l'ordre de 16 Hz (Figure III-36). Les intégrales relatives des signaux caractéristiques, ainsi que la symétrie C_2 du produit obtenu, permettent d'affirmer que le BODIPY de départ a bien réagi deux fois.

Une simple comparaison des rendements globaux, 13,4% vs 45,2% pour les voies A et B, respectivement, permet d'affirmer que cette dernière est la plus efficace.

II. 2. 3. Propriétés spectroscopiques.

Les spectres d'absorption et d'émission du composé **3.22** et de ses précurseurs sont représentés ci-dessous (Figure III-37).

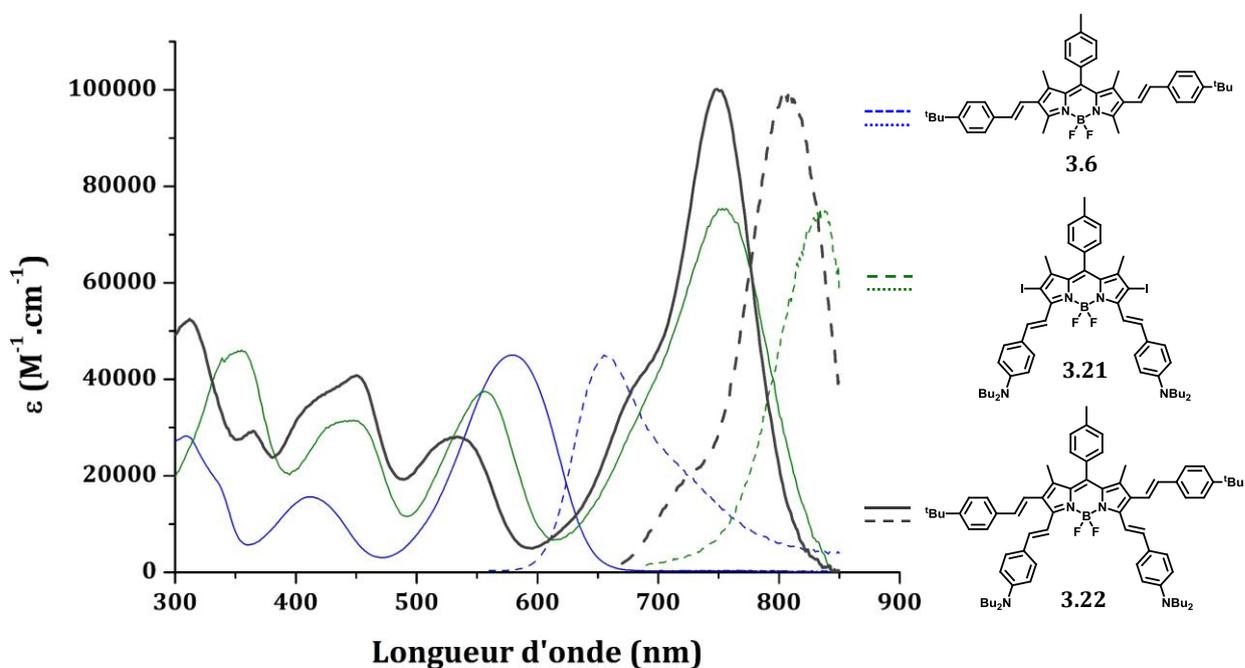


Figure III-37. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) des composés **3.6**, **3.21** et **3.22** (DCM, $\sim 10^{-6}$ M, 25°C).

Le composé **3.21** présente une allure classique des BODIPY présentant deux fonctions styryles en positions 3 et 5. Sa bande d'absorption majoritaire, située entre 650 et 800 nm, est due à la transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$ et présente un léger épaulement vers les hautes énergies. La bande d'absorption qu'il présente entre 500 et 600 nm correspond à une bande de transfert de charge entre les groupements bis-styryles riches en électrons et le BODIPY. Ceci a déjà été reporté avec des BODIPY très similaires.¹⁰⁸ La bande d'absorption située entre 400 et 500 nm est quant à elle attribuée au système styryles, cumulée à la transition $S_0 \rightarrow S_2$ du BODIPY. Son spectre d'émission est l'image miroir de son spectre d'absorption : l'émission mesurée ici de ce composé s'effectue donc très probablement depuis son état singulet. Le faible rendement quantique mesuré (0,03 dans le DCM à 25°C) peut s'expliquer par un croisement intersystème efficace dû à la présence des deux atomes lourds d'iode en positions 2 et 6. Il serait tout à fait envisageable, pour étayer cette hypothèse, de réaliser des mesures d'émission de cet état triplet.

Il est intéressant de souligner la grande similarité des profils d'absorption et d'émission des composés **3.21** et **3.22** (Figure III-37). Contrairement à ce que nous pourrions attendre, passer du composé **3.21** au composé **3.22** n'entraîne pas un déplacement bathochrome des maxima d'absorption et d'émission, mais un léger déplacement hypsochrome (de 5 nm dans le DCM à 25°C). Ceci peut donner une indication quant à la géométrie moléculaire du composé **3.22**. Il est probable que la présence simultanée des fonctions styryles en positions 2, 3, 5 et 6 empêche la coplanarité de chacune de ces fonctions avec le cœur BODIPY, entraînant une délocalisation électronique partielle de ces fonctions avec le BODIPY, et de fait un déplacement hypsochrome des maxima d'absorption et d'émission. Le composé **3.22** présente par ailleurs les mêmes bandes d'absorption que son précurseur **3.21**. Seul un effet hyperchrome de la bande d'absorption correspondant à la transition du système styryles entre 400 et 500 nm et de sa transition majoritaire $S_0 \rightarrow S_1$ différencie ces deux composés, en ce qui concerne leurs propriétés d'absorption.

Afin de corroborer notre précédente hypothèse concernant la nature de la bande d'absorption située entre 500 et 600 nm pour les composés **3.21** et **3.22** (Figure III-38), nous avons réalisé des mesures d'absorption et d'émission complémentaires. Il est en effet possible d'inhiber le caractère électrodonneur des fonctions anilines présentes sur ces deux composés par simple protonation desdites fonctions. Les spectres d'absorption et d'émission de ces composés protonés sont comparés ci-dessous à leurs homologues non protonés (Figure III-38).

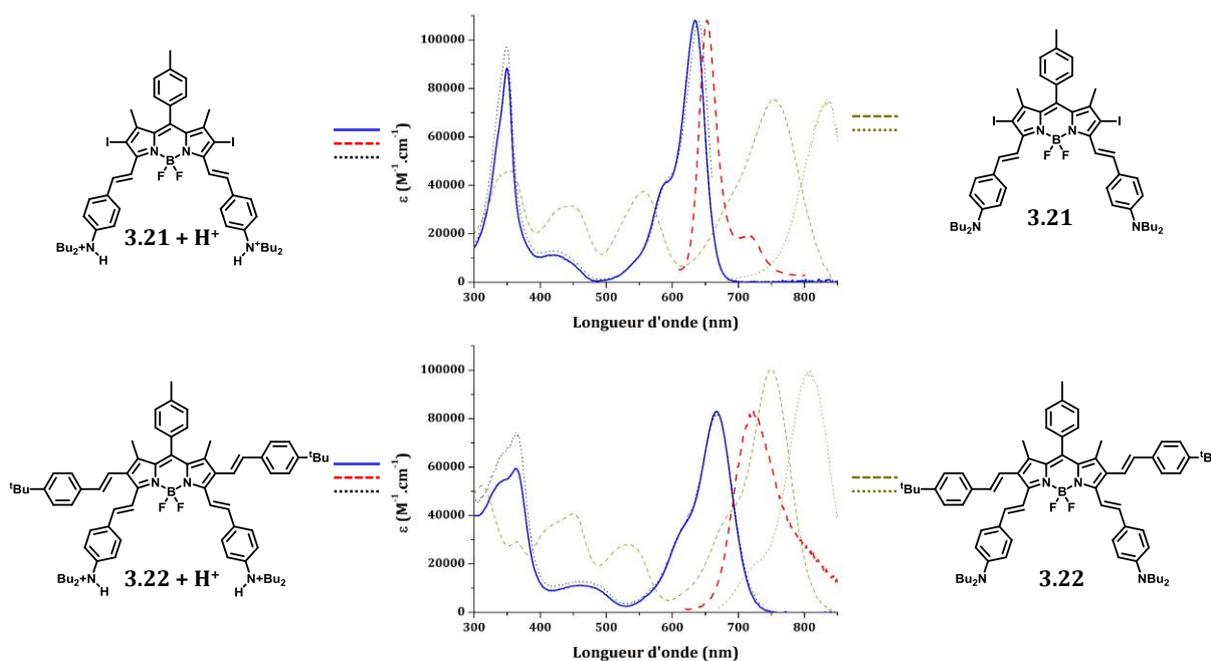


Figure III-38. Spectres d'absorption et d'émission des composés 3.21, 3.22 et spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de leurs formes protonées (DCM, $\sim 10^{-6}$ M, 25°C).

Suite à la protonation des composés **3.21** et **3.22**, leurs spectres d'absorption et d'émission changent du tout au tout. La bande d'absorption située entre 500 et 600 nm disparaît, démontrant de fait sa nature à transfert de charge. Un fort décalage hypsochrome des maxima d'absorption et d'émission est observé (116 et 81 nm pour les composés **3.21** et **3.22**, respectivement), phénomène dû à l'appauvrissement du cœur BODIPY en électrons. La transition électronique attribuée au système styryles est quant à elle toujours présente, tout comme la bande d'absorption due à la transition $S_0 \rightarrow S_2$. La parfaite superposition de leurs spectres d'excitation (points noirs, Figure III-38) à leurs spectres d'absorption prouve que l'émission mesurée provient de l'espèce majoritaire en solution, et certifie de l'absence d'agrégats en solution.

La forme protonée **3.21+H⁺** présente un profil d'absorption et d'émission classique des BODIPY, avec sa bande d'absorption fine et intense présentant un épaulement vers les hautes énergies. Son émission, image miroir de son spectre d'absorption, présente un faible déplacement de Stokes (451 cm^{-1} dans le DCM à 25°C). Il est par conséquent très probable que l'émission mesurée soit une émission de type singulet.

Les données spectroscopiques des composés présentés ci-dessus sont regroupées dans la Table III-5.

Table III-5. Propriétés spectroscopiques du composé 3.22 et de ses précurseurs. Les mesures ont été effectuées à 25°C. Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant a). le BODIPY TetraOMe comme référence ($\phi_F=0,49$ dans le DCM à 25°C, $\lambda_{ex}=650\text{nm}$) ou b). le crésyl violet ($\phi_F=0,51$ dans l'éthanol à 25°C, $\lambda_{ex}=578\text{nm}$) comme référence c). La constante de désexcitation radiative k_r a été calculée suivant la formule $\phi_F = \frac{k_r}{k_r+k_{nr}} = \tau k_r$. d). La constante de désexcitation non radiative a été calculée suivant la formule $k_{nr} = \frac{1-\phi_F}{\tau}$. e). FWHM : full width at half maximum of absorption ; largeur à mi hauteur du maximum d'absorption.

Molécule	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ_F	τ (ns)	$k_r^{c)}$ (10 ⁸ s ⁻¹)	$k_{nr}^{d)}$ (10 ⁸ s ⁻¹)	Δ_{SS} (cm ⁻¹)	FWHM ^{e)} (cm ⁻¹)	Solvant
3.6	583	47100	653	0,14	1,71	0,819	5,03	1839	2439	Toluène
	580	45000	657	0,09	0,99	0,905	9,15	2021	2482	DCM
	583	43100	654	0,07	1,04	0,783	8,94	1862	2800	THF
<i>Molécule insoluble dans le cyclohexane</i>										Cyclohexane
3.21	751	75200	838	0,03	1,14	0,263	8,51	1382	1930	DCM
	749	68600	844	0,01	-	-	-	1503	2121	Acétone
<i>Molécule insoluble dans le cyclohexane</i>										Cyclohexane
3.21 + H ⁺	635	108000	654	0,16	1,50	1,07	5,60	457	1144	DCM
	630	97500	647	0,12	1,41	0,851	6,24	417	1294	Acétone
3.22	731	140000	753	0,27	4,96	0,544	1,47	400	1029	Cyclohexane
	748	100000	809	0,11	2,24	0,491	3,97	1008	1400	DCM
	748	102000	811	0,07	1,95	0,359	4,77	1038	1522	Acétone
3.22 + H ⁺	683	160000	-	-	-	-	-	-	2854	Cyclohexane
	667	83000	720	0,02	0,362	0,552	27,1	1104	1581	DCM
	663	80000	720	0,01	0,173	0,578	57,2	1194	1862	Acétone

Il apparaît que les longueurs d'onde d'absorption et d'émission du composé **3.22** dépendent fortement de la constante diélectrique du solvant de mesure (Table III-5, entrée 4). Ceci est la signature d'une forte polarisation de la molécule, à la fois à l'état fondamental qu'à l'état excité (modification de la longueur d'onde du maximum d'absorption et d'émission, respectivement). La chute du rendement quantique de fluorescence avec l'augmentation de la constante diélectrique du solvant de mesure va aussi dans ce sens.

III. Synthèse et caractérisations de deux analogues de TB2

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la molécule TB2 a été identifiée il y a quelques années comme matériau donneur d'électrons efficace en cellule solaire organique.⁶¹ Bien que son rendement de conversion énergétique de 4,7% soit loin des records enregistrés actuellement, ce matériau reste tout de même le dérivé de BODIPY le plus efficace connu à l'heure actuelle.

Son faible facteur de forme, de 47%, constitue incontestablement une des causes de ce rendement limité. Une littérature récente laisse à penser que l'introduction de plateformes aromatiques aux extrémités d'une molécule photoactive pourrait augmenter l'interconnectivité intermoléculaire au travers d'interactions π périphériques, menant à un meilleur contrôle de l'organisation supramoléculaire au sein de la couche active.^{110,111} En considérant la structure moléculaire du TB2 (Figure III-40), il apparaît que les positions 2 et 6 de ce dérivé de BODIPY sont libres. Il est donc *a priori* possible de les substituer par une plateforme aromatique susceptible d'engendrer de telles interactions à l'état solide. Par ailleurs, l'influence de ces positions sur les propriétés opto-électroniques du BODIPY étant faible, nous espérons par cette modification structurale ne pas changer drastiquement les propriétés de la molécule TB2, et notamment la position énergétique de ses orbitales frontières.

Nous avons identifié au sein de notre groupe, et notamment grâce aux travaux de thèse du Dr. Bulut, l'unité triazatruxène (TAT) comme une plateforme aromatique structurante de choix. Cette unité peut s'assimiler à un motif indole trimérisé (Figure III-39), et présente à ce titre un motif aromatique étendu tout en conservant une possibilité de N-alkylation afin d'assurer la solubilité de l'architecture moléculaire. Cette unité est par ailleurs aisément fonctionnalisable, et ce en positions *para* ou bien *méta* de l'azote.

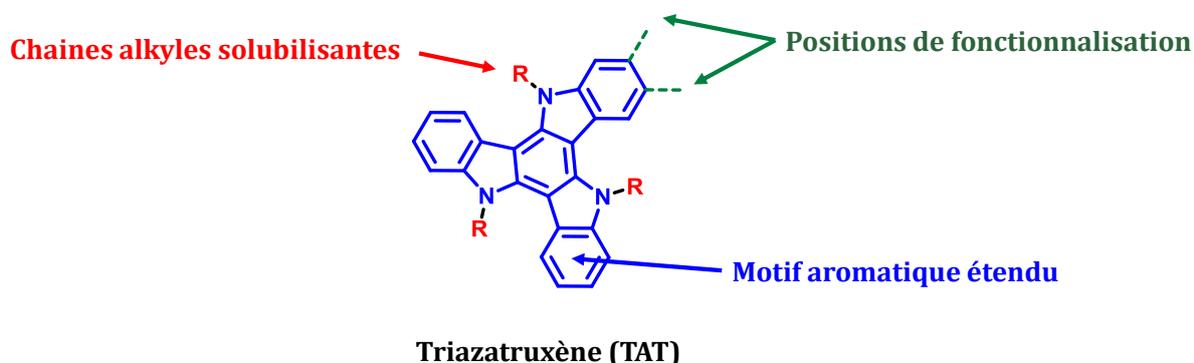


Figure III-39. Structure moléculaire du triazatruxène (TAT).

Ce synthon a été utilisé avec succès au sein de notre groupe pour la synthèse et la caractérisation photovoltaïque de multiples matériaux organiques d'architecture dite « en haltère », correspondant à un chromophore central pris en sandwich entre deux unités TAT. Le Dr. Bulut a ainsi démontré l'effet bénéfique de ce type d'architecture, et notamment sur les propriétés de transport de charges des matériaux ainsi synthétisés.

Afin de nous affranchir d'une trop forte torsion entre ces plateformes structurantes et le cœur BODIPY, nous avons directement exclu la possibilité de relier directement le TAT au TB2. Nous souhaitons par conséquent synthétiser les deux molécules cibles ci-dessous en utilisant les méthodologies précédemment introduites (Figure III-40).

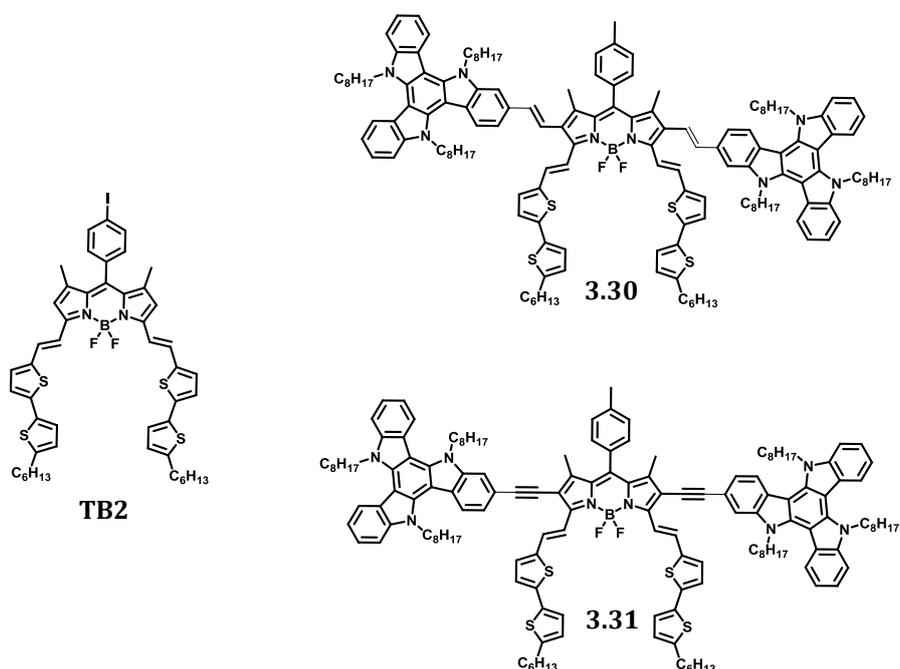


Figure III-40. Structures moléculaires du TB2 et des deux composés cibles 3.30 et 3.31.

III. 1. Synthèse des composés 3.30 et 3.31.

Une analyse rétrosynthétique simple permet de discerner deux synthons clés à synthétiser. D'une part, le dérivé bis-iodé du TB2, et d'autre part les partenaires de couplage à base de TAT. Nous appliquerons la méthodologie précédemment détaillée pour la synthèse du composé **3.30**, ce BODIPY présentant quatre fonctions styryles en positions 2, 3, 5 et 6. Pour ce qui est du composé **3.31**, dont la synthèse a été réalisée par le Dr. Bulut, un couplage de Sonogashira entre le dérivé acétylénique du TAT et le TB2 préfonctionnalisé sera effectué.

III. 1. 1. Synthèse des partenaires de couplage dérivés du TAT.

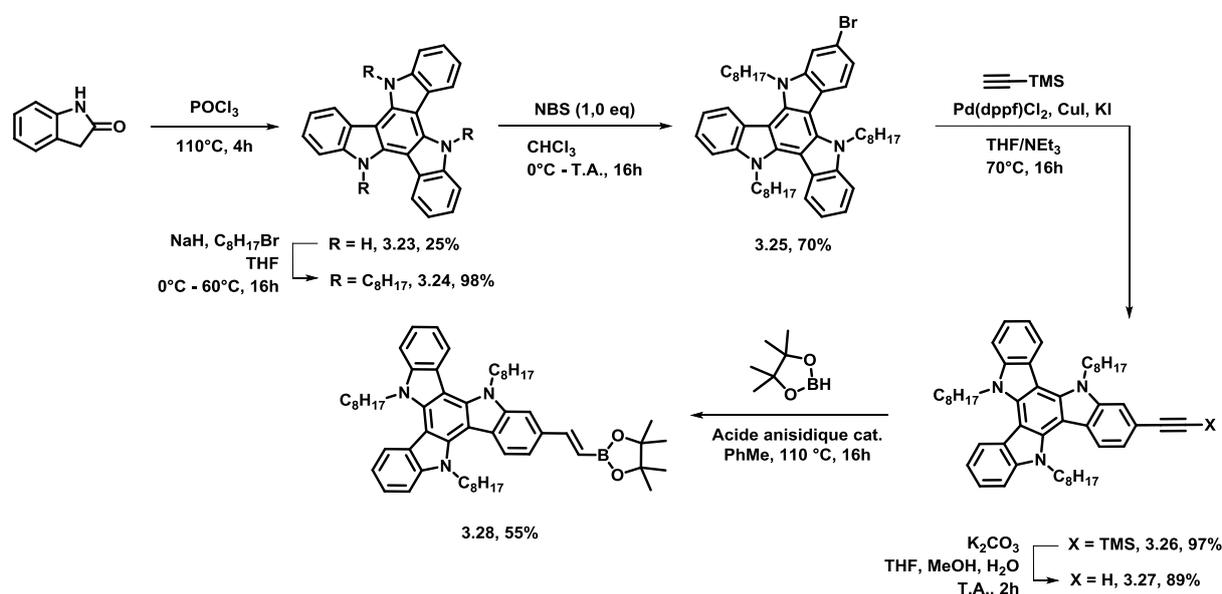


Figure III-41. Schéma de synthèse des partenaires de couplage à base de TAT 3.27 et 3.28.

La synthèse du triazatruxène repose sur la cyclisation de l'oxoindole par réaction avec l'oxychlorure de phosphore à haute température (Figure III-41). Un mécanisme de formation de ce composé, adapté de celui proposé par Wang *et al.*, est proposé ci-dessous (Figure III-42).¹¹² Il permet de rationaliser quelques observations expérimentales, et notamment la formation d'un sous-produit majoritaire, le 5,10,15,20-tetrahydrotriindolo [2',3':3,4:2',3':5,6:2',3':7,8] cycloocta[1,2-b]indole, ou TTI. Toujours d'après Wang *et al.*, les proportions de TAT et de TTI obtenues dépendent essentiellement de la concentration en oxoindole dans le milieu. Le rendement moyen de cette réaction est compris entre 20 et 25%, bien loin du rendement de 81% reporté lors de la découverte de ce motif par Bergmund *et al.* en 1980.¹¹³ La méthode impliquant l'oxychlorure de phosphore a toutefois l'avantage de ne recourir qu'à des réactifs très peu coûteux,

contrairement à celle proposée par Bergmund qui nécessite un excès de cuivre élémentaire dans le milieu.

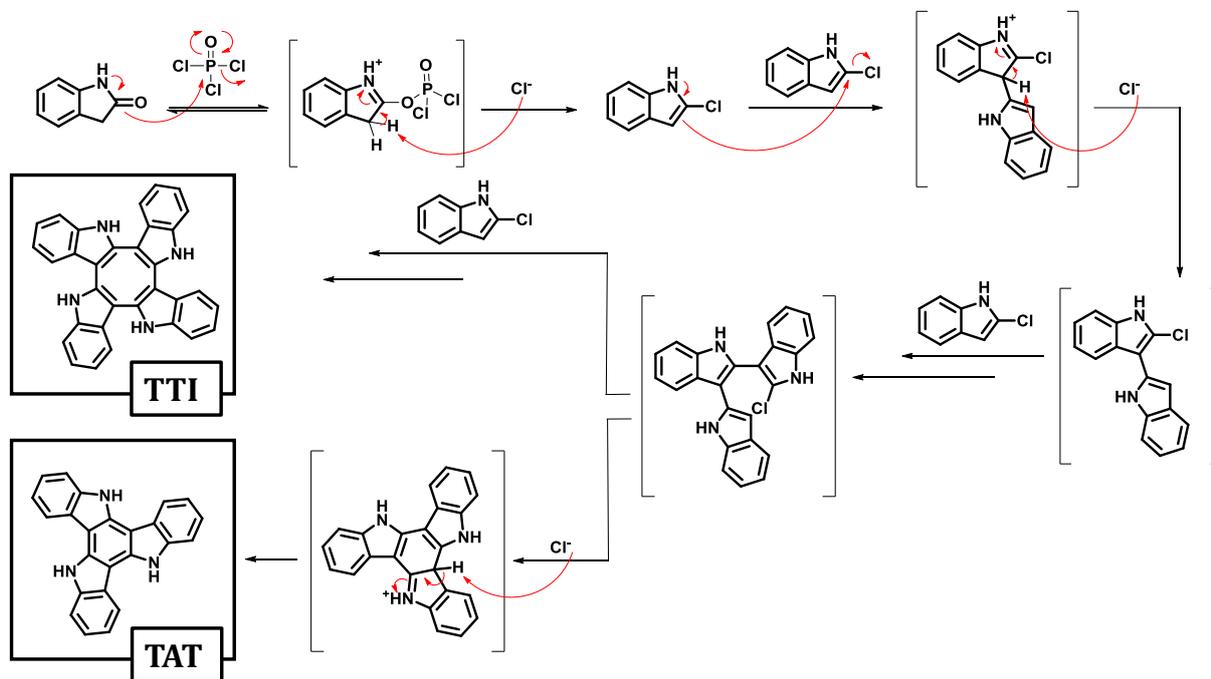


Figure III-42. Mécanisme proposé de formation du TAT et du sous-produit majoritaire TTI.

Ce TAT non substitué est par la suite alkylé trois fois par des chaînes linéaires C₈H₁₇. Cette plateforme est monofonctionnalisée par bromation régiosélective en position *mé*ta de l'atome d'azote. Cette régiosélectivité peu commune, différente de celle de son analogue carbazole, a récemment été démontrée par Ruiz *et al.*¹¹⁴ Dans des conditions de couplage croisé de Sonogashira en présence d'un excès de TMS-acétylène, le dérivé bromé **3.25** réagit pour donner **3.26** avec un excellent rendement de 97 %. Le composé **3.26** est déprotégé en milieu basique pour donner le synthon **3.27**, dérivé acétylénique vrai du TAT. À l'instar des autres dérivés acétyléniques de la première partie de ce chapitre, le composé **3.27** subit une hydroboration stéréosélective pour donner, avec un rendement correct de 55 %, le composé **3.28**.

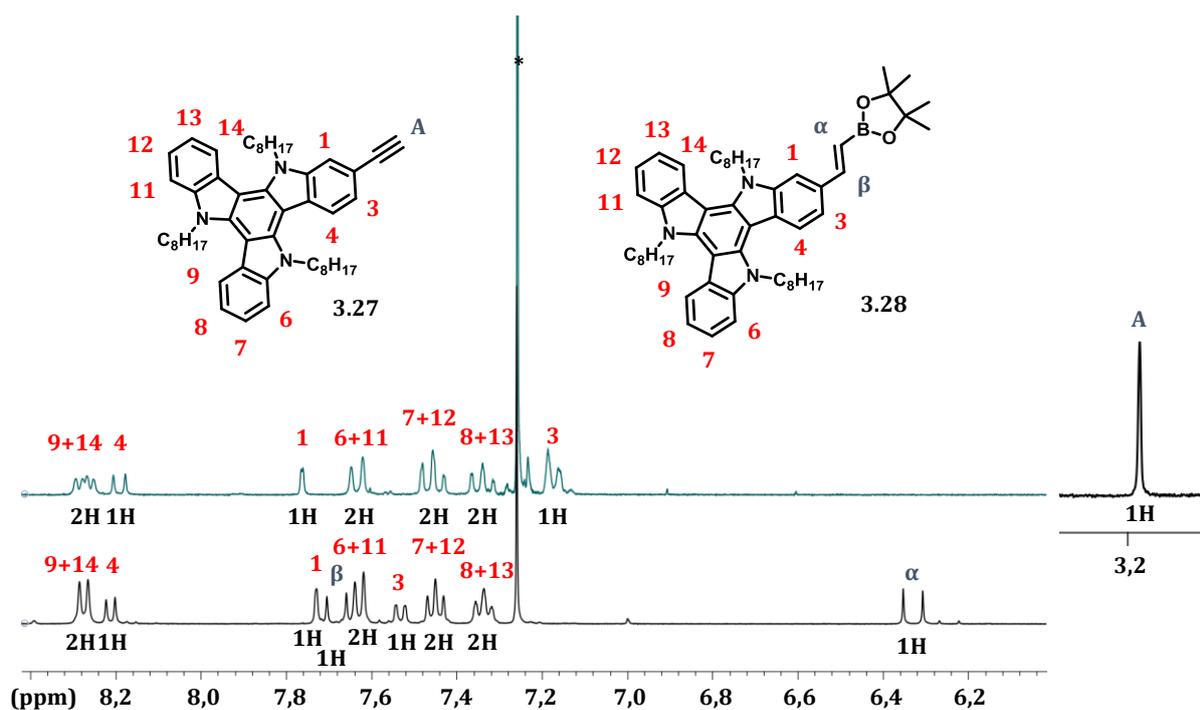


Figure III-43. Parties caractéristiques des spectres RMN ^1H des composés **3.27** (haut) et **3.28** (bas) (CDCl_3 , 400MHz, *= CHCl_3).

Ces spectres RMN ^1H permettent de s'assurer de la structure des deux composés **3.27** et **3.28**. Les deux doublets caractéristiques de la fonction borolane vinylique du composé **3.28**, à 6,33 et 7,68 ppm, présentent une constante de couplage de 18,4 Hz (Figure III-43), confirmant la configuration *trans* de la double liaison formée. Le spectre du composé **3.27** fait quant à lui apparaître un singulet caractéristique de la fonction alcyne vrai, à 3,19 ppm.

III. 1. 2. Synthèse des composés 3.30 et 3.31.

Avec les composés **3.27** et **3.28** en mains, il suffit de synthétiser le dérivé bis-iodé de la molécule TB2 pour achever la synthèse des composés **3.30** et **3.31** (Figure III-44). Comme nous l'avons vu précédemment, une condensation de type Knoevenagel entre le composé **3.5** et l'aldéhyde riche en électrons 5'-hexyl-[2,2'-bisthiophène]-5-carbaldéhyde conduit au dérivé souhaité du TB2. Ce synthon clé permet la synthèse, dans des conditions de Sonogashira ou bien de Suzuki-Miyaura, des composés cibles avec un rendement d'environ 50%.

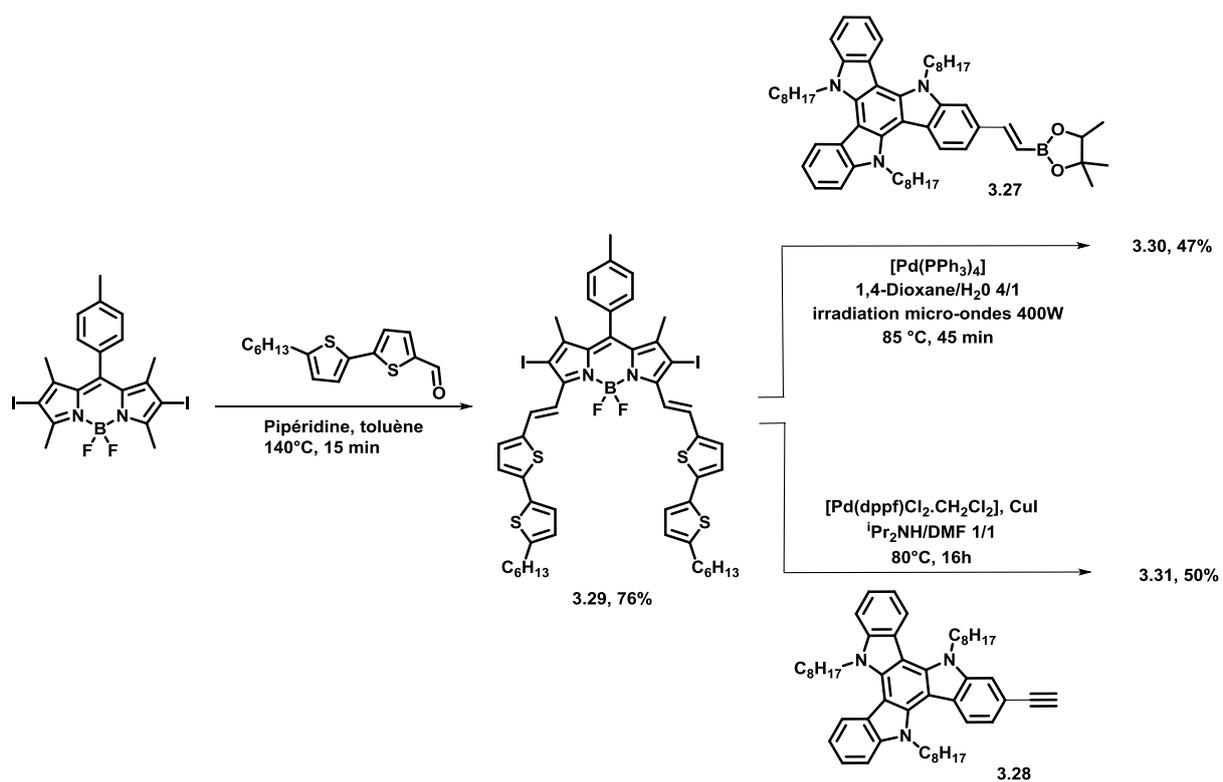


Figure III-44. Schéma de synthèse des composés 3.30 et 3.31.

III. 2. Propriétés spectroscopiques.

Les composés **3.30** et **3.31** ont été caractérisés par spectroscopies d'absorption et d'émission, dans un premier temps en solution diluée de THF (Figure III-45). Les spectres correspondant de la molécule TB2 y figurent à titre de comparaison.

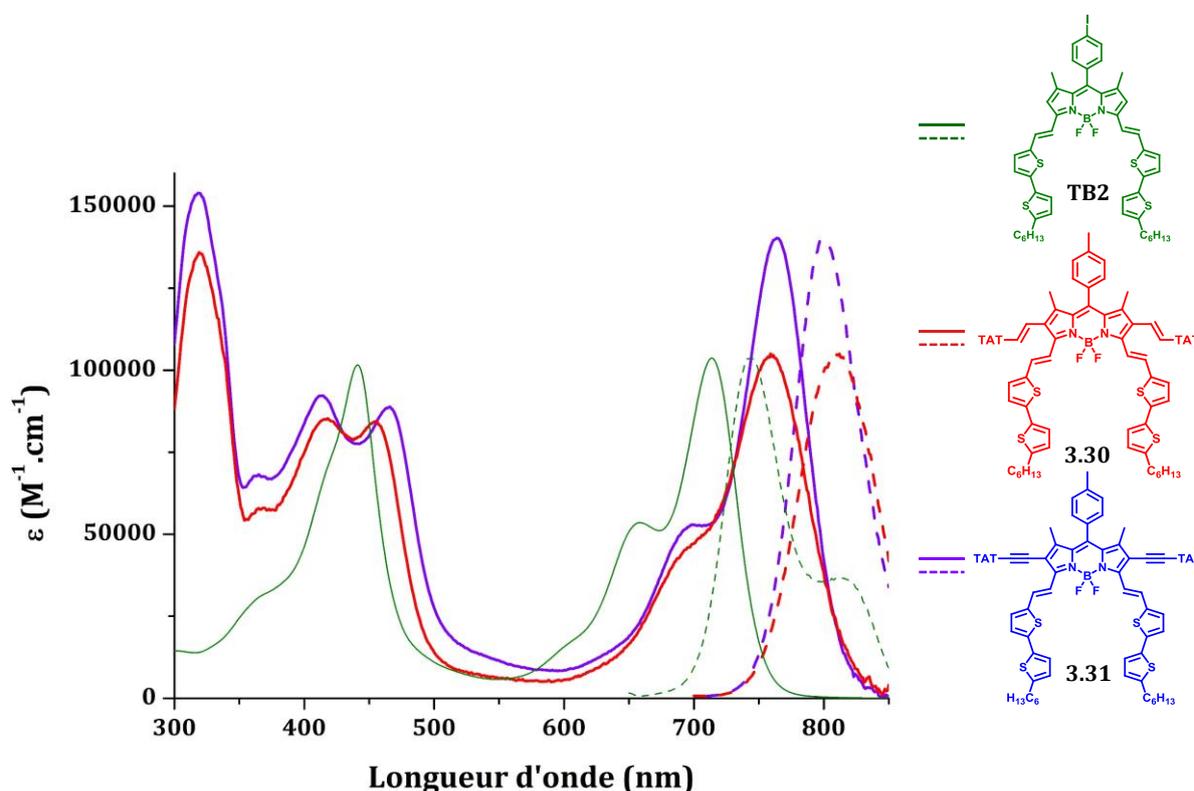


Figure III-45. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) des composés **3.30**, **3.31** et du **TB2** (THF, $\sim 10^{-6}$ M, 25°C).

Nous pouvons tout d'abord souligner la grande similarité des spectres d'absorption et d'émission des composés **3.30** et **3.31**.

Plusieurs transitions caractéristiques peuvent être discernées sur les spectres relatifs à ces composés. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ du BODIPY est très intense, entre 650 et 850 nm, et présente là encore la séquence vibronique caractéristique des BODIPY. Le déplacement bathochrome de cette transition indique un enrichissement électronique du cœur BODIPY suite à la substitution de ses positions 2 et 6 par les groupements électrodonneurs TAT. Deux bandes d'absorption distinctes peuvent être observées vers les plus hautes énergies, entre 350 et 500 nm. La transition de plus basse énergie correspond probablement au système vinyle-bisthiophène, puisqu'elle se retrouve dans le spectre initial de la molécule TB2. Compte tenu du fait que la seconde bande d'absorption

se retrouve à la fois dans le composé **3.30** et **3.31**, il est raisonnable de penser qu'elle pourrait être attribuée aux fragments BODIPY bis-vinyle/bis-acétylénique, cumulée à la transitions $S_0 \rightarrow S_2$ du BODIPY. Enfin, une bande intense d'absorption entre 300 et 350 nm correspond à la transition $\pi\text{-}\pi^*$ des groupements TAT.

Table III-6. Données spectroscopiques en solution diluée (THF, $\sim 10^{-6}$ M) des composés TB2, 3.30 et 3.31. Les mesures ont été effectuées à 25°C. a). Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant le BODIPY TetraOMe comme référence ($\phi_F=0,49$ dans le DCM à 25°C, $\lambda_{ex}=650\text{nm}$). b). La constante de désexcitation radiative k_r a été calculée suivant la formule $\phi_F = \frac{k_r}{k_r+k_{nr}} = \tau k_r$. c). La constante de désexcitation non radiative a été calculée suivant la formule $k_{nr} = \frac{1-\phi_F}{\tau}$. d). FWHM : full width at half maximum of absorption ; largeur à mi hauteur du maximum d'absorption.

Molécule	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	λ_{em} ^{a)} (nm)	ϕ_F	τ (ns)	k_r ^{b)} (10^8 s^{-1})	k_{nr} ^{c)} (10^8 s^{-1})	Δ_{SS} (cm^{-1})	FWHM ^{d)} (cm^{-1})
TB2	711	104000	743	0,07	0,87	0,860	10,6	606	1128
3.30	760	105000	812	0,01	0,296	0,338	33,4	843	2000
3.31	765	140000	801	0,03	1,54	0,184	6,30	586	1132

Bien que présentant des rendements quantiques de fluorescence très faibles, les composés **3.30** et **3.31** sont tous deux émissifs à température ambiante en solution. Nous retrouvons ici une constante de désexcitation non radiative élevée du dérivé tétrastyryle BODIPY **3.30**, conséquence de l'existence de multiples chemins de désexcitation non radiatifs, probablement rotationnels. La plus faible valeur de cette constante dans le cas du composé **3.31** pourrait s'expliquer par une certaine rigidification du système due à une interaction entre le proton du système vinyle en positions 3 et 5 et le nuage électronique de la liaison acétylénique en positions 2 et 6.

Dans l'optique d'utiliser les deux chromophores **3.30** et **3.31** comme matériaux donneurs d'électrons dans une cellule solaire organique, leurs profils d'absorption à l'état solide ont été mesurés, et sont présentés ci-dessous (Figure III-46).

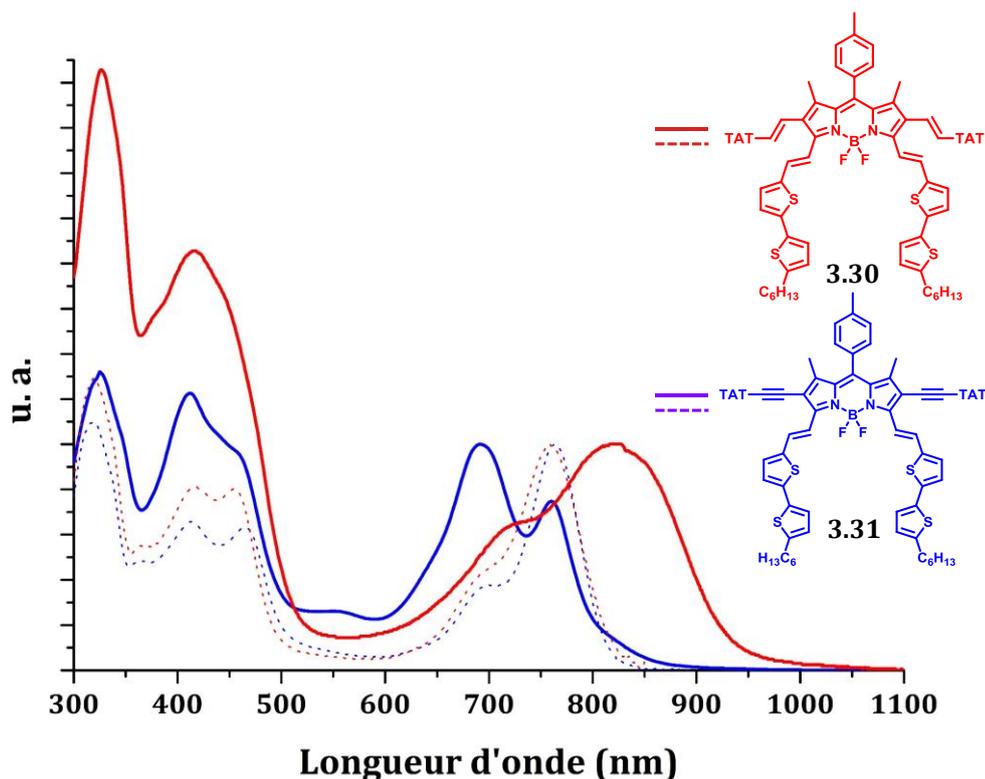


Figure III-46. Spectres d'absorption en solution diluée (traits pointillés, THF, $\sim 10^{-6}$ M, 25°C) et à l'état solide (traits pleins) des composés **3.30** et **3.31**.

En passant à l'état solide, le profil d'absorption des transitions principales des composés **3.30** et **3.31** s'élargit de manière notable (FWHM de 2000 et 1132 cm^{-1} en solution, 3382 et 2765 cm^{-1} à l'état solide, respectivement). Ceci est une indication de fortes interactions intermoléculaires, vraisemblablement par interactions π , à l'état solide.

Si les profils des spectres d'absorption en solution des composés **3.30** et **3.31** sont très similaires, ce n'est absolument pas le cas à l'état solide. Ainsi, un fort déplacement bathochrome de l'absorption du composé **3.30** est mesuré ($\Delta=58$ nm), tandis que le composé **3.31** adopte un comportement inverse, sa transition optique majoritaire subissant un déplacement hypsochrome de 78 nm.

Ce comportement mérite d'être souligné, puisqu'il pourrait être la signature de la formation d'agrégats H à l'état solide. Ce type d'agrégats, conséquence d'un alignement parallèle du moment dipolaire des molécules du composé **3.31**, constitue donc le signe d'une certaine organisation supramoléculaire à l'état solide.

Les données spectroscopiques à l'état solide des composés **TB2**, **3.30** et **3.31** sont regroupées ci-dessous (Table III-7).

Table III-7. Données spectroscopiques des composés TB2, 3.30 et 3.31 à l'état solide (les valeurs de bandes interdites ont été déterminées par la méthode des tangentes).

Molécule	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm⁻¹)	Gap optique (eV)
TB2	780	2842	1,45
3.30	818	3382	1,30
3.31	687	2765	1,45

III. 3. Caractérisation électrochimique.

Afin d'estimer le niveau énergétique des orbitales frontières, les composés **3.30** et **3.31** ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique. Les voltampérogrammes obtenus sont présentés en Figure III-47.

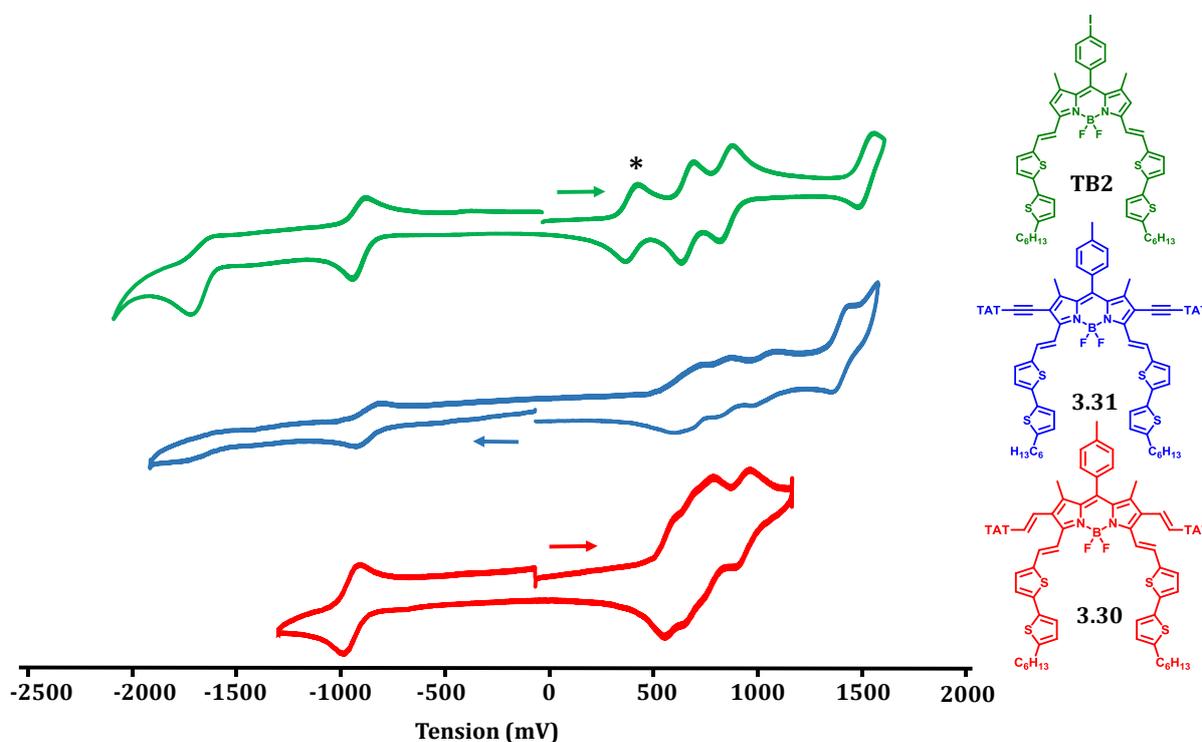


Figure III-47. Voltampérogrammes des composés TB2, 3.30 et 3.31 (électrolyte NBu_4PF_6 0,1M, DCM anhydre, 25°C, vitesse de balayage : $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le sens de balayage est indiqué par une flèche, * : Fc/Fc^+ calibré à 0,38V vs. SCE.).

De ces voltampérogrammes sont extraites les données suivantes (Table III-8).

Table III-8. Données électrochimiques des composés 3.30 et 3.31. a). Les niveaux énergétiques des orbitales frontières ont été déterminés grâce à l'équation 1.10 et 1.11.

Molécule	$E_{\text{onset}}^{\text{Ox}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{Red}}$ (V)	$E_{\text{HOMO}}^{\text{a)}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^{\text{a)}$ (eV)	Gap électrochimique (eV)
TB2	0,64 (0,062)	-0,89 (0,041)	-5,32	-3,86	1,46
3.30	0,48	-0,85 (0,104)	-5,26	-3,93	1,35
3.31	0,48	-0,87 (0,083)	-5,26	-3,91	1,35

Ces deux composés présentent des comportements très similaires. Leur premier potentiel de réduction est réversible, situé pour les composés **3.30** et **3.31** à -0,85 et 0,87 V, respectivement. Leur premier potentiel d'oxydation, de 0,48 V pour ces deux composés, semble là encore réversible, bien que la complexité du signal rende son interprétation délicate. Ces premières vagues d'oxydation et de réduction correspondent à la formation du radical cation sur un des groupements TAT, et du radical anion sur le cœur BODIPY, respectivement.

Grâce à ces valeurs de premiers potentiels d'oxydation et de réduction, le niveau énergétique des orbitales frontières ont été estimées à -5,26 eV pour leurs HOMO, et -3,91 et -3,93 eV pour les LUMO des composés **3.31** et **3.30**, respectivement. Ces niveaux énergétiques sont parfaitement bien placés pour une application en cellule solaire organique, en mélange avec le PC₇₁BM (Figure III-48).

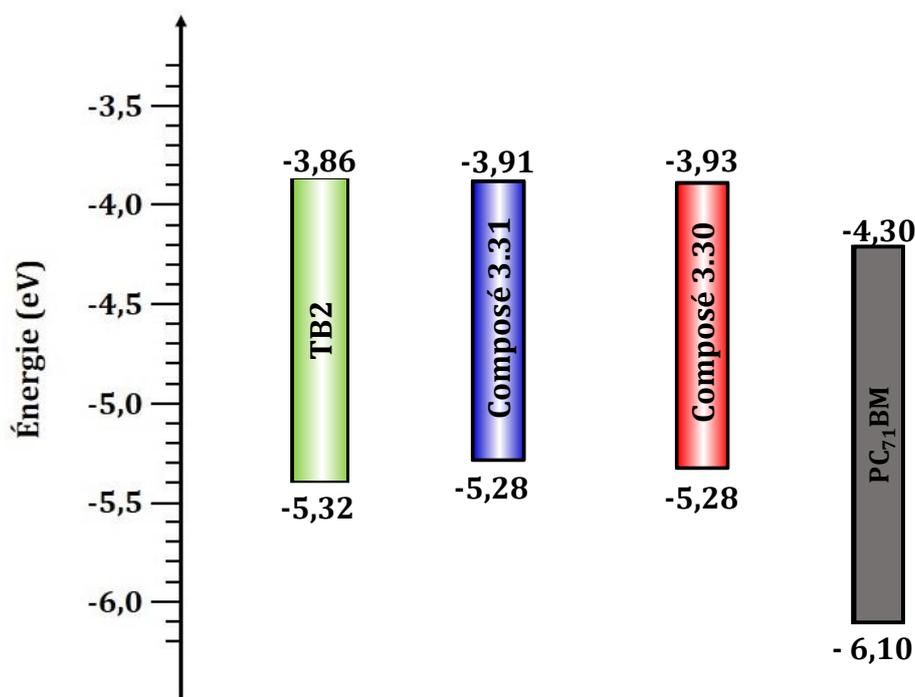


Figure III-48. Position énergétique des orbitales frontières des composés **3.30** et **3.31**.

En effet, l'écart énergétique entre la HOMO des composés **3.30** et **3.31** et la LUMO du PC₇₁BM laisse présager une tension de circuit ouvert correcte, de l'ordre de 0,75 V en considérant l'équation empirique $V_{CO} = E_{LUMO}^A - E_{HOMO}^D - 0,3$. Par ailleurs, la dissociation de l'exciton à la frontière entre deux domaines donneurs/accepteurs d'électrons est thermodynamiquement autorisée, le niveau énergétique de la HOMO de l'espèce donneuse étant plus haut que celui de la HOMO du PC₇₁BM d'au moins 0,3 eV.

III. 4. Caractérisation électrique et photovoltaïque.

Dans l'optique de réaliser des cellules solaires, nous avons dans un premier temps estimé la propriété de transport des charges, et notamment les trous, des deux matériaux. Une première série de mesures OFET a donné des résultats semblables pour les deux composés **3.30** et **3.31** avec des mobilités de charges de $2,7 \cdot 10^{-4}$ et $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivement. Ces mesures ont été effectuées au sein d'une couche mince de matériau pur, et s'affranchit par conséquent de toute problématique, pourtant centrale, de morphologie (ségrégation de phases, gradient de composition vertical...) du mélange binaire constituant la couche active du dispositif. Cette première analyse n'est donc pas entièrement représentative de la faculté des matériaux synthétisés à conduire les charges au sein d'une cellule solaire, et ce d'autant que les mesures en OFET donnent accès à des valeurs de mobilités dans une direction parallèle au plan du substrat. Cependant, au moment de rédiger ce manuscrit, une étude de ces mobilités par SCLC est en cours de réalisation, sur les matériaux purs ainsi que sur les mélanges avec le PC₇₁BM.

Nous avons réalisé des cellules solaires organiques, en utilisant d'une part les deux composés **3.30** et **3.31** comme matériaux donneurs d'électrons et le PC₇₁BM comme matériaux accepteurs d'électrons. Il est rapidement apparu qu'une structure dite inverse de cellule donnait de meilleurs résultats. L'architecture des dispositifs caractérisés est donc la suivante : ITO/PEIE/Couche active/MoO₃/Ag (surface de la cellule de 12 mm²). Si cette architecture, ainsi que le matériau accepteur d'électrons, sont communs aux deux composés **3.30** et **3.31**, les ratios D/A et les conditions de dépôt de ces deux matériaux sont bien différentes. Ainsi, le composé **3.30** a montré de meilleures performances photovoltaïques avec un rapport massique **3.30**/PC₇₁BM de 1/2,5 à 10 mg.mL⁻¹ (concentration en composé **3.30**) dans le chlorobenzène. Le composé **3.31** quant à lui est plus efficace lorsque ce rapport massique est de 1/1, et lorsqu'il est solubilisé dans le chloroforme à une concentration de 7,5 mg.mL⁻¹(concentration en composé **3.31**). Pour ces deux matériaux, un recuit à 100°C pendant 10 min, préalable à l'évaporation des cathodes, a conduit à l'amélioration des performances photovoltaïques.

Les courbes J(V) des meilleurs dispositifs assemblés sont présentés ci-dessous (Figure III-49).

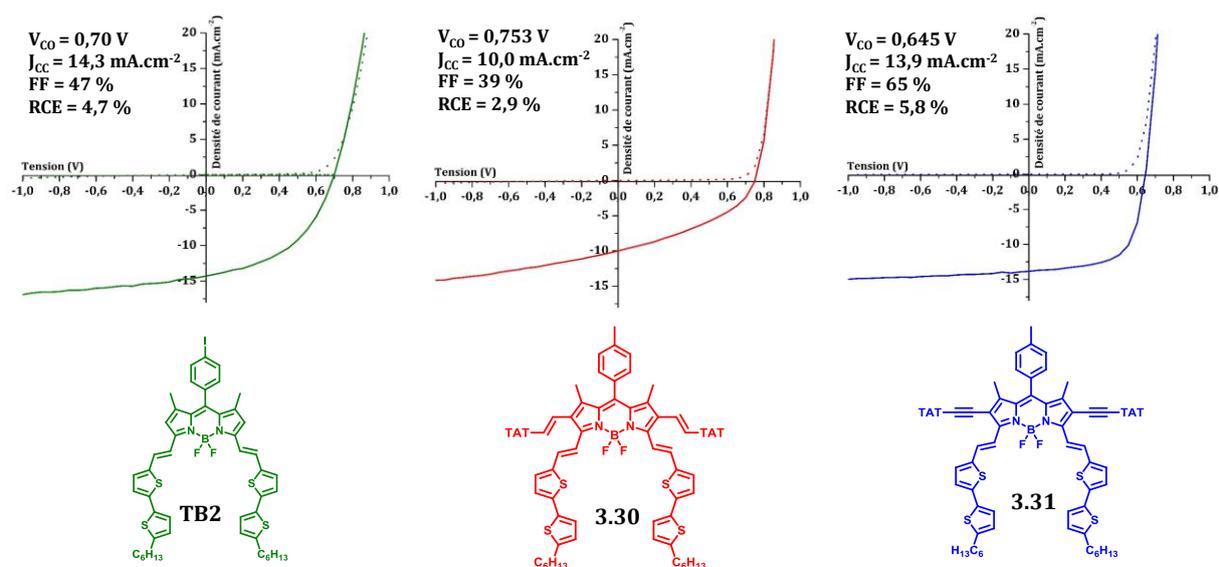


Figure III-49. Courbes $J(V)$, à l'obscurité et sous illumination AM 1.5G (100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), des meilleurs dispositifs assemblés à base de composés 3.30 et 3.31, et de PC_{71}BM .

De ces courbes caractéristiques peuvent être extraites les données photovoltaïques suivantes (Table III-9).

Table III-9. Données photovoltaïques associées aux composés TB2, 3.30 et 3.31.

Molécule	Ratio D/ PC_{71}BM	Concentration ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Solvant	V_{CO} (V)	J_{CC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	RCE (%)
TB2	1/0,5	40	CBz	0,70	14,3	47	4,7
3.30	1/2,5	10	CBz	0,753	10,0	39	2,9
3.31	1/1	7,5	CHCl_3	0,645	13,9	65	5,8

Il apparaît à une première lecture que l'introduction des plateformes aromatiques TAT en positions 2 et 6 du TB2 a conduit, dans le cas du composé **3.31**, à de meilleurs résultats photovoltaïques, passant d'un RCE de 4,7 à 5,8%. Les caractéristiques photovoltaïques entre ces deux composés sont très similaires, avec une tension de circuit-ouvert autour de 0,7 V, et une intensité à court-circuit de l'ordre de 14 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ceci constitue au moment de l'écriture de ce manuscrit le record de rendement de conversion énergétique pour un dérivé de BODIPY dans une cellule solaire organique. L'étude de l'influence des différents paramètres (épaisseur de couche, ajout d'additif...) a été effectuée par le Dr. I. Bulut, et est par conséquent pleinement détaillée dans son manuscrit de thèse.

C'est donc principalement l'amélioration du facteur de forme qui permet au composé **3.30** de présenter ce rendement nettement amélioré. Cette amélioration serait *a priori* la conséquence

d'une morphologie au sein de la couche active plus favorable, une meilleure interconnectivité intermoléculaire pouvant se traduire par un meilleur transport de charges au sein du film. Cette caractéristique se retrouve par ailleurs dans la mesure de l'efficacité quantique externe (EQE) de cette couche active, celle-ci étant supérieure à 60 % sur entre 650 et 800 nm (Figure III-50).

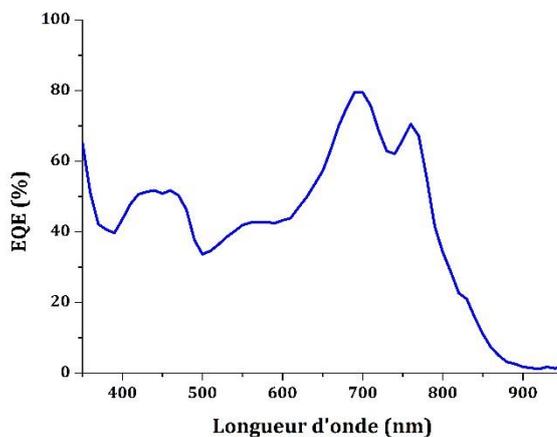


Figure III-50. Efficacité quantique externe (EQE) mesurée sur le meilleur dispositif basé sur le mélange 3.31/PC₇₁BM.

Le rendement de conversion associé à la molécule **3.30** est quant à lui bien plus faible. Après optimisation des conditions de dépôt, il n'a pas pu dépasser 2,9 %. Seule la tension de circuit-ouvert est améliorée en passant du composé **3.31** au composé **3.30**, tous les autres paramètres, et notamment le facteur de forme, se retrouvant diminués.

Afin d'expliquer la différence de comportement observée, les structures des composés **3.30** et **3.31** ont été simulées par DFT (base de calcul : B3LYP/6-31G). Cette modélisation met en exergue une différence structurale fondamentale entre ces deux composés (Figure III-51).

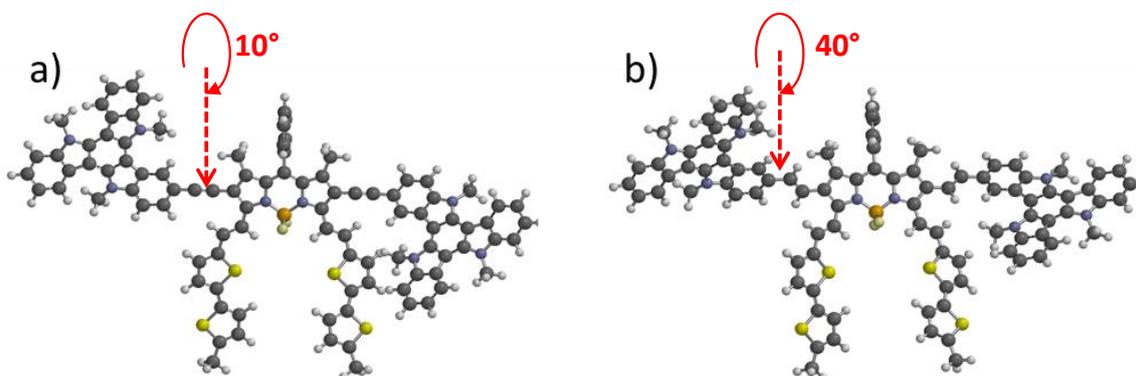


Figure III-51. Structure optimisée par DFT des composés 3.31 (a) et 3.30 (b).

En passant du composé **3.31** –acétylénique -au composé **3.30** – vinylique-, l'angle formé entre les plans des groupements TAT et celui du TB2 augmente considérablement, engendrant de fait une torsion beaucoup plus importante entre les plateformes structurantes et le plan du BODIPY. Ainsi, la structure du composé acétylénique, dans sa globalité, est plus plane que son homologue vinylique. Cette géométrie, propice à de bonnes interactions intermoléculaires, pourrait être à l'origine tant de la formation des agrégats H observés pour ce composé, que d'une bonne faculté d'auto-organisation au sein du film. La torsion qu'implique les liaisons stryryles serait donc à l'origine d'une baisse de la qualité de l'interconnectivité intermoléculaire au sein de la couche active, ce qui entraîne la chute des paramètres photovoltaïques, et par là même du rendement de conversion énergétique. Cependant des mesures de mobilités au sein de couches actives sont actuellement en cours de réalisation, ainsi que des mesures transitoires donnant accès à des hypothèses de travail concernant les mécanismes de recombinaisons de charges au sein de ces cellules. L'ensemble de ces mesures devrait permettre d'émettre quelques hypothèses plus assurées.

III. 5. Conclusion.

Le triazatruxène a été sélectionné comme plateforme structurante visant à optimiser les performances photovoltaïques de la molécule TB2, possédant le rendement de conversion énergétique de référence des BODIPY dans le photovoltaïque organique. Deux dérivés de la molécule TB2 ont été synthétisés, reposant sur une structure haltère TAT-TB2-TAT. La méthodologie de synthèse de dérivés tétrastyryles développée lors de la première partie de ce chapitre a été appliquée avec succès à la synthèse d'un de ces deux dérivés.

La nature des liaisons espaçant les groupements TAT du chromophore central impacte grandement les performances photovoltaïques associées. Les liaisons vinyliques impliquent une torsion de la structure moléculaire, au détriment d'une bonne propension à l'auto-organisation au sein de la couche active. Au contraire, les liaisons acétyléniques les éloignent suffisamment pour autoriser, d'après les calculs DFT, une quasi coplanéité globale de l'architecture moléculaire. C'est pour ce matériau que le meilleur facteur de forme a été obtenu, signe d'une interconnectivité moléculaire au sein du film nettement améliorée. Les paramètres physico-chimiques restant globalement inchangés par rapport à la molécule de référence TB2, le rendement de conversion énergétique a de cette manière été amélioré de 4,7 à 5,8 %.

Ceci constitue un parfait exemple de la polyvalence des BODIPY. Les multiples possibilités de fonctionnalisation qu'offre ce motif permet d'adapter finement sa structure moléculaire à l'application souhaitée.

IV. Design et synthèse d'un BODIPY fusionné par condensation de type Knœvenagel intramoléculaire.

La modélisation des géométries des composés **3.30** et **3.31** laisse à penser que le faible rendement de conversion énergétique enregistré pour le composé **3.30** provient de la torsion entre les substituants en positions 2 et 6 et le plan du BODIPY.

Nous nous sommes dès lors interrogés sur la faisabilité synthétique de forcer la coplanéité des substituants en positions 2 et 6 avec le plan du BODIPY. Tirant profit de des réactions de couplage croisé pallado-catalysé et des condensations de type Knœvenagel, nous avons imaginé la synthèse d'une famille de BODIPY fusionnés par condensation de Knœvenagel intramoléculaire.

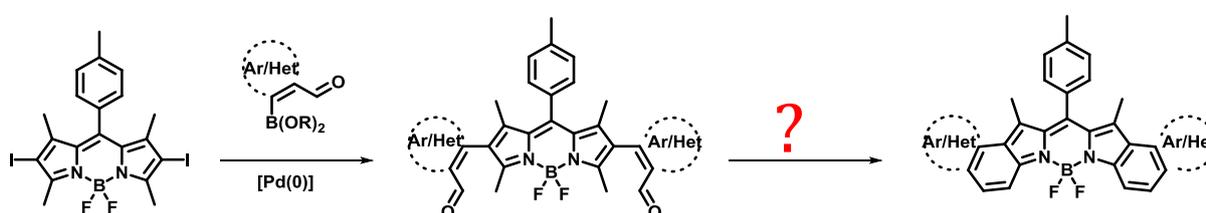


Figure III-52. Schéma de synthèse envisageable de BODIPY fusionnés par condensation de type Knœvenagel intramoléculaire.

IV. 1. Choix et synthèse des synthons de départ.

Nous l'avons souligné à plusieurs reprises précédemment, les aldéhydes riches en électrons présentent une meilleure réactivité dans les condensations de type Knœvenagel engageant des BODIPY. Afin de vérifier si la voie de synthèse envisagée était viable, nous avons sélectionné comme produit de départ le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, aldéhyde commercial et peu onéreux présentant les caractéristiques souhaitées.

Il s'agissait dans un premier temps d'introduire la fonction acide/ester boronique en alpha de l'aldéhyde (Figure III-53). La synthèse de ce composé avait déjà été reportée par Chamas *et al.* en 2013, à la seule différence que ce groupe introduisait par cette méthode l'acide boronique sur cette position. Lors des couplages pallado-catalysés, les acides boroniques étant plus sujets à des réactions parasites de déborylation que leurs homologues esters, nous avons synthétisé l'ester pinacol boronique.

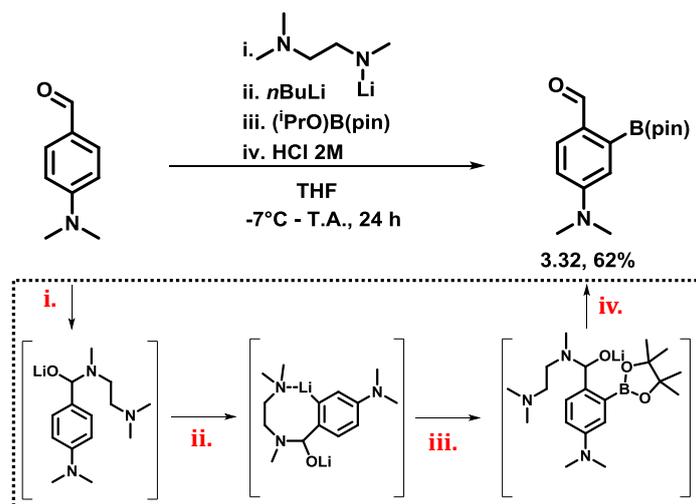


Figure III-53. Schéma de synthèse du composé 3.32 (haut) et détails des intermédiaires réactionnels à l'origine de la sélectivité *ortho* de la lithiation (encadré).

Une analyse RMN ^1H démontre la régiosélectivité parfaite de cette réaction (Figure III-54). Ne figurent en effet sur ce spectre que deux doublets de constante de couplage $^3J=8,8\text{ Hz}$ et un singulet dans la partie aromatique. Bien que les protons de l'ester boronique soient bien visibles sur ce spectre, une RMN ^{11}B permet de confirmer la structure du composé 3.32.

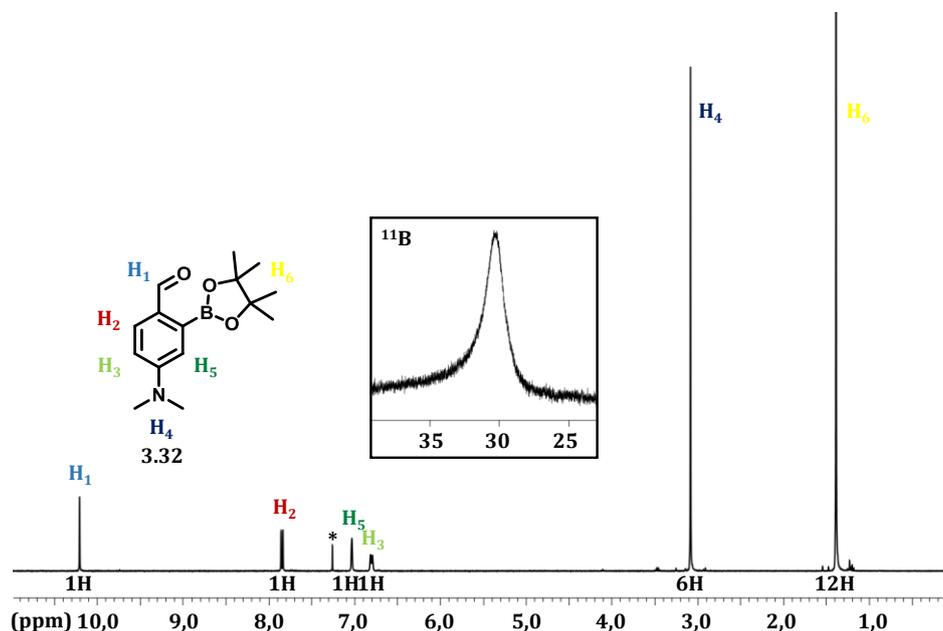


Figure III-54. Spectre RMN ^1H du composé 3.32 (CDCl_3 , 400MHz, *= CHCl_3). Insert : RMN ^{11}B (CDCl_3 , 376MHz).

Nous avons par ailleurs le composé 3.4 comme autre partenaire de couplage, et avons dès lors pu envisager la suite de la synthèse.

IV. 2. Synthèse et caractérisation structurale.

Lorsque le BODIPY **3.4** est placé à réagir avec un excès (3,0 eq) d'ester boronique **3.32** dans des conditions classiques de couplage Suzuki-Miyaura, la réaction est très lente et engendre par conséquent une grande quantité de produits de dégradation : ces premiers essais n'ont pas permis d'isoler quelques produits de couplage que ce soit. Nous nous sommes alors retrouvé alors dans la même position que lors des premiers essais de couplage de Suzuki-Miyaura impliquant un borolane vinylique. Par conséquent, nous avons appliqué les conditions de couplage mises au point lors de la première partie de ce chapitre

Dans ces conditions, le milieu réactionnel passe après quelques dizaines de minutes d'irradiation, de rouge à bleu profond. Le produit de départ est consommé, et deux produits plus polaires se forment (Figure III-55). Après les avoir isolés et caractérisés, il apparaît que, non seulement le couplage pallado-catalysé a lieu avec une cinétique nettement améliorée, mais aussi que la condensation entre l'aldéhyde et les méthyles nucléophiles du BODIPY s'est effectuée *in situ*.

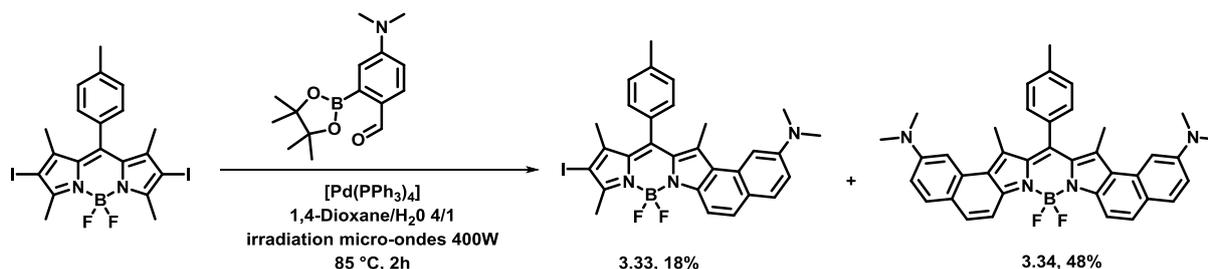


Figure III-55. Schéma de synthèse des composés 3.33 et 3.34.

Nous n'avons pas pu isoler aucun des intermédiaires réactionnels dans des quantités suffisantes pour permettre leur analyse. Il est donc raisonnable de penser que la condensation survient directement après le couplage pallado-catalysé.

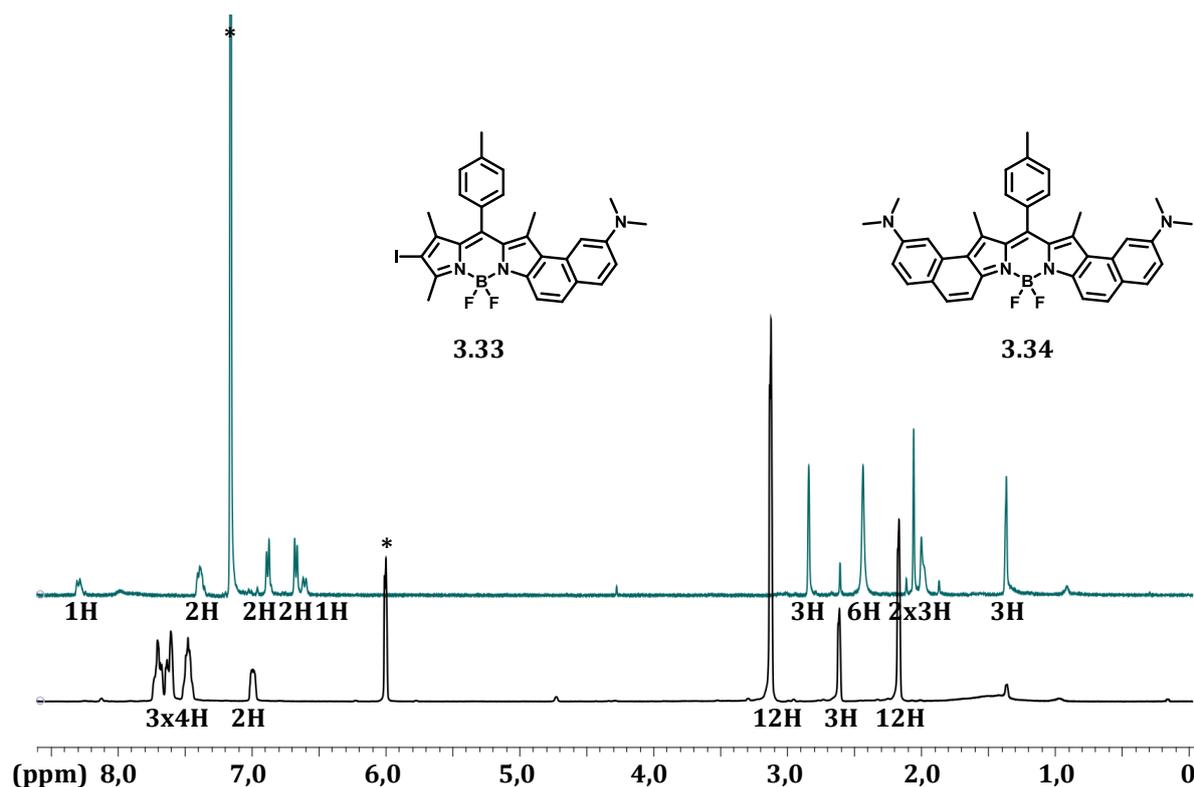


Figure III-56. Superposition des spectres RMN ¹H des composés 3.33 (haut) (C₆D₆, 400MHz, *= C₆ D₅H, 298K) et 3.34 (bas) (C₂D₂Cl₄, 400MHz, *= C₂DHCl₄, 373K).

La faible solubilité des produits formés dans les solvants organiques usuels, et notamment celle du composé **3.34**, a compliqué leur analyse RMN. Le spectre du composé **3.33** (Figure III-56) fait bien apparaître les trois méthyles du cœur BODIPY, le méthyle du groupement tolyle en position pseudo-méso, ainsi qu'un singulet intégrant pour six protons, attribué naturellement aux fonctions méthyles de l'aniline.

Aucun spectre RMN du composé **3.34** n'a pu être obtenu à température ambiante. À 100°C dans le tétrachloroéthane deutéré toutefois, les signaux caractéristiques de cette molécule apparaissent (Figure III-56). La symétrie C₂ du produit obtenu est flagrante. En calibrant les mesures d'intégrales sur le méthyle du groupement tolyle, nous obtenons bien le nombre de protons aromatiques de la structure proposée pour **3.34**. Il en est de même pour les signaux relatifs aux méthyles du BODIPY, ainsi que les protons équivalents des quatre substituants méthyles des motifs anilines fusionnées.

Il est à noter que ceci constitue le premier exemple de synthèse de double liaison de configuration Z sur les méthyles nucléophiles en positions 3 et 5 du BODIPY. C'est aussi la première fois que la condensation de Knœvenagel est utilisée comme outil synthétique pour la fusion d'un cycle aromatique au cœur BODIPY.

Suite à ces premiers résultats encourageants, nous avons souhaité synthétiser différents aldéhydes aromatiques, pour permettre la synthèse d'une famille de BODIPY fusionnés.

Nous nous sommes ici heurté à des problèmes synthétiques : dès que le groupement diméthylamino n'est plus présent en position *para* de l'aldéhyde, aucune réaction de couplage n'est observée, et ce dans toutes les conditions réactionnelles que nous avons appliquées. Il semble donc que le borolane à coupler au BODIPY doit être suffisamment riche en électrons. Une possibilité pour pallier à ce problème consisterait à protéger l'aldéhyde par un dioxolane, inversant de fait le caractère électronique de cette fonction. L'enrichissement électronique du borolane qui en découlerait laisse présager une bonne réactivité dans les conditions de Suzuki-Miyaura. Par ailleurs, il s'est vite avéré que la réaction d'ortholithiation ne présentait pas la polyvalence souhaitée, et ce notamment sur l'hétérocycle thiophène.

Nous détaillons dans la suite de cette partie les propriétés spectroscopiques des deux composés synthétisés.

IV. 3. Propriétés spectroscopiques des composés 3.30 et 3.31.

Les spectres d'absorption et, le cas échéant, les spectres d'émission des composés **3.33** et **3.34** sont présentés ci-dessous (Figure III-57).

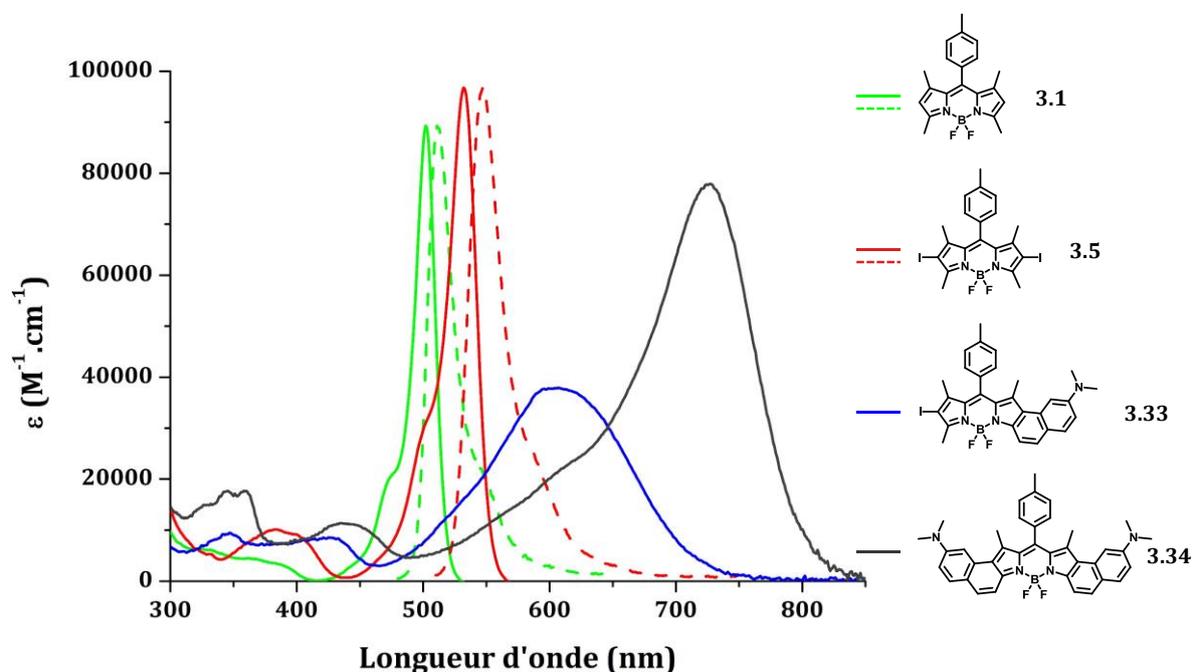


Figure III-57. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (le cas échéant, traits pointillés) des composés 3.1, 3.5, 3.33 et 3.34 (DCM, $\sim 10^{-6}$ M, 25°C).

Un fort décalage bathochrome des maxima d'absorption et d'émission est mesuré en passant du composé **3.5** au composé **3.33** (75 nm dans le DCM), de même que de **3.34** à **3.35** (116 nm dans le DCM). Ce phénomène est dû à l'enrichissement en électrons du cœur BODIPY. Un fort effet hyperchrome est observé en passant du composé **3.33** au composé **3.34**, probable conséquence d'une rigidification moléculaire.

La bande d'absorption majoritaire des composés **3.33** et **3.34**, qui correspond à leur transition $S_0 \rightarrow S_1$, est très large (FHMW de 1900 et 3513 cm^{-1} dans le DCM, respectivement) et ne présente pas l'allure caractéristique des bandes d'absorption des BODIPY. Il est possible que cette bande possède une nature à transfert de charge. Toutefois, l'insolubilité notable de ces deux composés nous a empêchés d'effectuer une étude complète de solvatochromisme. Le fait que l'absorbance de ce composé suive la loi de Beer-Lambert nous permet toutefois d'assurer qu'elle n'est pas la conséquence de l'absorption d'agrégats en solution

Il est toutefois possible là encore d'inhiber le caractère fortement électrodonneur de la fonction aniline, par une simple protonation par $\text{HCl}_{(g)}$. (Figure III-58).

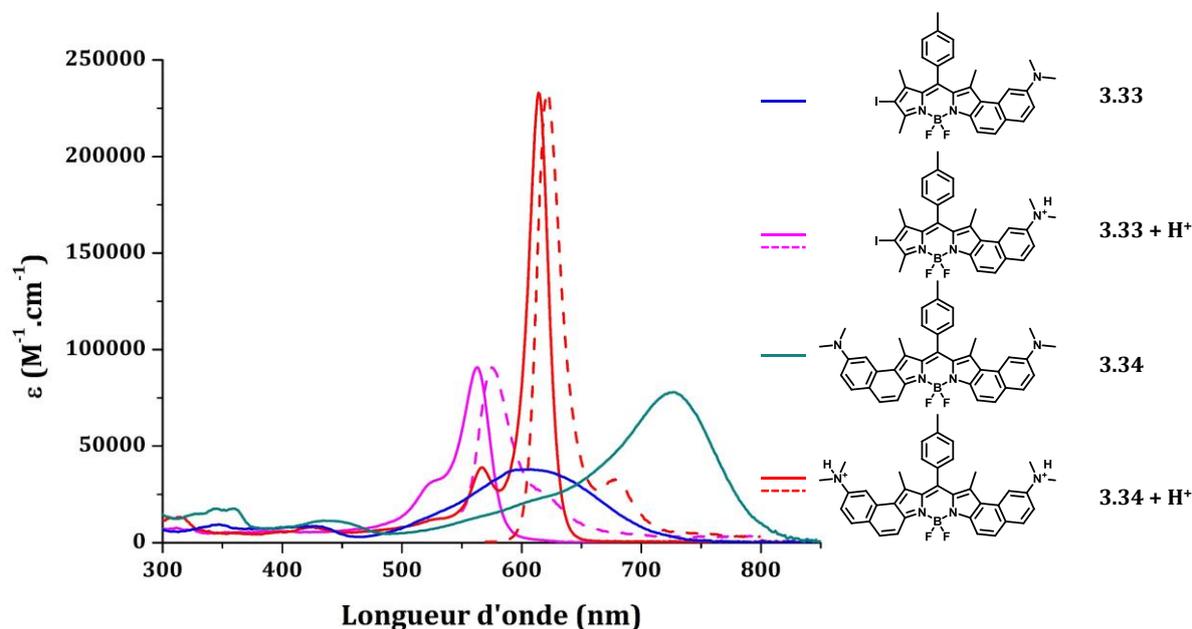


Figure III-58. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) des composés 3.33 et 3.34, et de leurs formes protonées (DCM, $\sim 10^{-6}$ M, 25°C).

Suite à cette protonation, nous retrouvons pour ces deux molécules un comportement attendu de dérivé de BODIPY. L'absorption extrêmement intense ($\epsilon = 234000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans le DCM) et structurée du composé **3.34** mérite d'être soulignée. Initialement inexistante, une fluorescence est mesurée pour ces formes protonées. La bande d'absorption majoritaire des formes libres de ces composés présente donc un caractère à transfert de charge non émissif. La grande différence de rendements quantiques entre les composés **3.33+H⁺** et **3.34+H⁺** (0,03 et 0,30 dans le DCM à 25°C, respectivement) s'explique par la présence résiduelle d'un atome d'iode dans le cas du composé **3.33**, favorisant de fait les voies de désexcitation non radiative, *via* notamment un croisement intersystème efficace. Ceci se traduit par une grande constante de désexcitation non radiative (Table III-10).

Les données spectroscopiques des composés **3.33** et **3.34** sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Table III-10. Propriétés spectroscopiques des composés 3.33 et 3.34 et de leurs précurseurs. Les mesures ont été effectuées à 25°C. Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant a). le BODIPY TetraOMe comme référence ($\phi_F=0,49$ dans le DCM à 25°C, $\lambda_{ex}=650\text{nm}$) ou b). le crésyl violet ($\phi_F=0,51$ dans l'éthanol à 25°C, $\lambda_{ex}=578\text{nm}$) comme référence c). La constante de désexcitation radiative k_r a été calculée suivant la formule $\phi_F = \frac{k_r}{k_r+k_{nr}} = \tau k_r$. d). La constante de désexcitation non radiative a été calculée suivant la formule $k_{nr} = \frac{1-\phi_F}{k_r}$. e). FWHM : full width at half maximum of absorption ; largeur à mi hauteur du maximum d'absorption. Les mesures ont été effectuées dans le DCM non dégazé.

Molécule	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ_F	τ (ns)	k_r ^{c)} (10 ⁸ s ⁻¹)	k_{nr} ^{d)} (10 ⁸ s ⁻¹)	Δ_{SS} (cm ⁻¹)	FWHM ^{e)} (cm ⁻¹)
3.1	503	88900	511	0,98 ^{a)}	3,67	2,67	0,0545	311	800
3.5	533	94300	547	0,03 ^{a)}	0,278	1,08	34,9	480	814
3.33	608	37800	-	-	-	-	-	-	1900
3.33 + H⁺	563	90800	576	0,02 ^{b)}	0,28	0,714	35,0	401	1021
3.34	724	82100	-	-	-	-	-	-	3513
3.34 + H⁺	615	234000	620	0,30 ^{b)}	2,67	1,12	2,62	131	609

Les valeurs de constantes de désexcitation non radiatives méritent d'être soulignées. La présence d'un atome d'iode les rend systématiquement beaucoup plus importante que les constantes de désexcitation radiatives. Ceci est très probablement dû à un croisement intersystème efficace, menant au peuplement de l'état triplet des composés **3.5** et **3.33**. Des mesures à basse température dans un solvant dégazé permettraient de s'en assurer.

IV. 4. Conclusion.

Nous avons développé une méthode originale de synthèse de BODIPY fusionnés, en exploitant deux outils synthétiques orthogonaux de la chimie des 1,3,5,7-tétraméthyles BODIPY. La méthodologie de couplage croisée mise au point dans la première partie a permis la synthèse efficace d'intermédiaires clés présentant un site électrodéficient parfaitement situé par rapport aux méthyles nucléophiles en positions 3 et 5 du tétraméthyles-BODIPY. Ces intermédiaires évoluent instantanément en leurs homologues cyclisés, puisque seuls ces produits ont pu être isolés du milieu réactionnel. Ceci constitue le premier exemple d'une fusion d'un cycle aromatique au cœur BODIPY par cyclisation intramoléculaire reposant sur la nucléophilie des méthyles α -pyrroliques.

Malheureusement, un seul exemple de tels BODIPY a pu être synthétisé, soulignant la faiblesse de la méthodologie de synthèse envisagée. Les propriétés exceptionnelles des BODIPY α -fusionnés, tant au niveau de leurs propriétés d'absorption que de leurs niveaux énergétiques des orbitales frontières, nous ont toutefois motivés à trouver une solution à ce problème majeur.

Le quatrième et dernier chapitre visera donc à détailler une méthodologie de synthèse originale et polyvalente de BODIPY α -fusionnés, leurs propriétés spectroscopiques, électrochimiques ainsi que pour certains d'entre eux, leur caractérisation photovoltaïque.

Chapitre IV. Synthèse et caractérisations de BODIPY α -fusionnés comme matériaux accepteurs d'électrons.

I. Introduction

La très grande majorité des cellules photovoltaïques organiques assemblées à ce jour reposent sur l'utilisation de dérivés de fullerène en tant que matériau accepteur d'électrons. Ils possèdent en effet des propriétés pour le moment inégalées en matière de comportement en mélange avec un grand nombre de matériaux à caractère donneurs d'électrons (qui influence la dissociation des excitons¹¹⁵) ainsi que des propriétés de transport isotrope d'électrons.¹¹⁶ Parmi eux, les plus répandus sont sans nul doute le [6,6]-phényle-C₆₁-butyrate de méthyle et le [6,6]-phényle-C₇₁-butyrate de méthyle (notés respectivement PC₆₁BM et le PC₇₁BM). En dépit de leur utilisation quasi universelle, cette famille de molécules présente de multiples inconvénients inhérents à leur nature.

Tout d'abord, les niveaux énergétiques des orbitales frontières de ce type de molécules sont difficilement ajustables.^{117,118} Aucune méthodologie générale n'est par ailleurs disponible dans la littérature pour moduler leur propriété d'absorption, très peu intense dans le visible, spécialement dans le cas du PC₆₁BM.¹¹⁹ Ce dernier point en particulier porte *a priori* préjudice aux rendements de conversion énergétique enregistrés actuellement. L'absorption de photons incidents n'est assurée que par un seul des composants de la cellule solaire – limitant de fait le courant extrait, et par là même l'efficacité de la cellule solaire. Bien que les propriétés électroniques exceptionnelles de ces dérivés de fullerène ne soient toujours pas dépassées, l'enjeu est tel qu'il a suscité, ces dernières années, un véritable engouement dans la conception, la synthèse et la caractérisation de tels composés (Figure IV-1).¹²⁰⁻¹²²

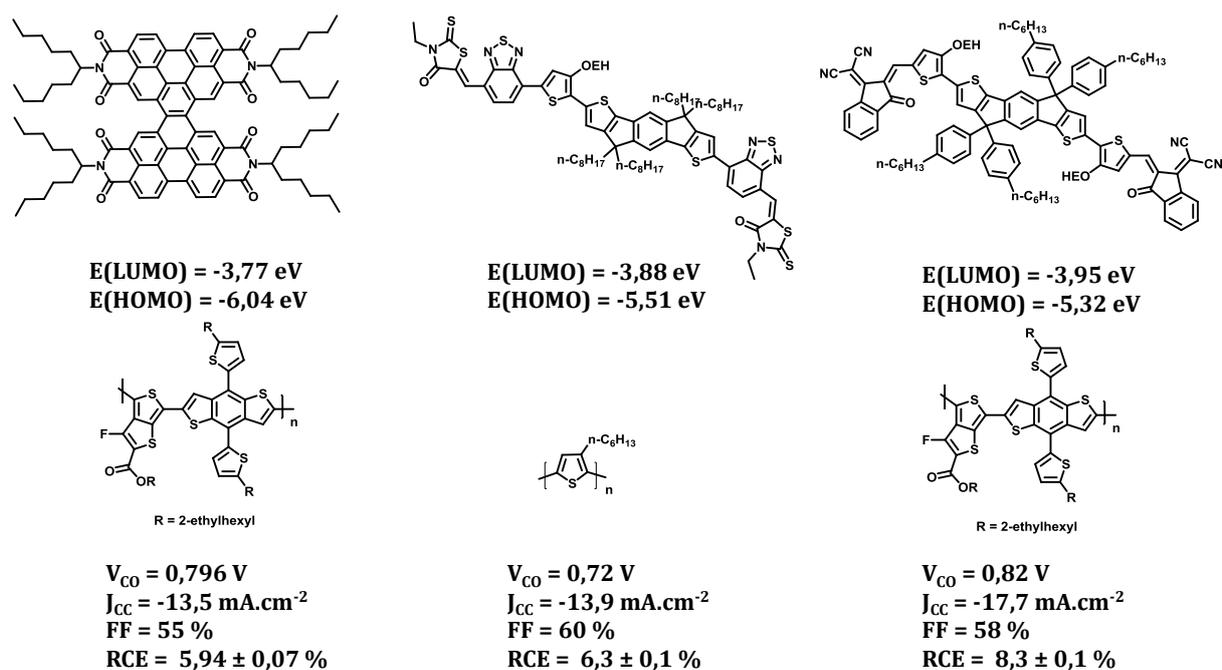


Figure IV-1. Quelques exemples de molécules de type n (haut), leurs partenaires de type p (milieu), ainsi que les données photovoltaïques associées au dispositif correspondant (bas). De gauche à droite, réf. ¹²⁰⁻¹²²

Le design de ces nouveaux matériaux de type n doit prendre en compte un certain nombre de critères. Il est évident que ces derniers doivent présenter une forte affinité électronique. Leurs propriétés d'absorption doivent par ailleurs être aisément modulables. Ainsi, il sera possible d'accorder au mieux le matériau accepteur d'électrons avec un matériau donneur d'électrons donné, et ainsi assurer une absorption panchromatique par la couche active. Enfin, ces matériaux doivent pouvoir conduire aisément les charges. Comme nous l'avons stipulé dans l'introduction générale de ce manuscrit, une partie non négligeable de l'énergie solaire reçue à la surface de la Terre est contenue dans le rayonnement infra-rouge. La synthèse et la caractérisation de composants photoactifs pouvant absorber à la fois dans le visible et dans cette plage de longueurs d'onde prennent donc tout leur sens.

À ce titre, la famille des BODIPY est toute désignée. Comme mentionné dans le chapitre précédent, cette famille de molécules présente à la fois des propriétés d'absorption exceptionnelles, mais aussi moult possibilités de fonctionnalisation. Il est ainsi possible de moduler sa plage d'absorption, ainsi que les niveaux énergétiques de ses orbitales frontières. Par ailleurs, quelques exemples de BODIPY ont déjà démontré des propriétés de transport de charges très intéressantes, parfois même ambipolaire.⁶¹

Parmi les différentes possibilités reportées dans la littérature pour déplacer vers le rouge les transitions optiques des BODIPY, la fusion d'un cycle (hétéro)aromatique confère au BODIPY ainsi synthétisé des propriétés spectroscopiques remarquables, de par leurs forts coefficients

d'extinction molaires dans le proche infra-rouge, notamment (Figure IV-3). Les motifs polyaromatiques ainsi synthétisés sont par ailleurs propices à de fortes interactions intermoléculaires à l'état solide, laissant présager de bonnes propriétés de transport de charges. En fonction de la liaison pyrrolique impliquée dans le cycle fusionné, nous parlerons de BODIPY α ou β fusionné (Figure IV-2).

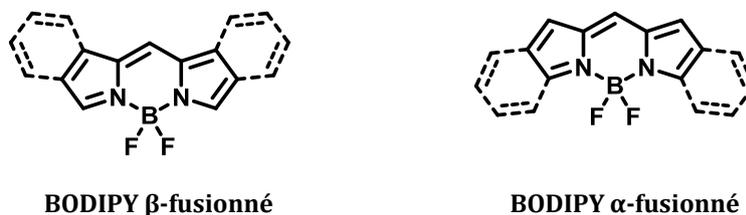
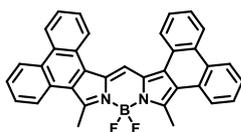


Figure IV-2. Structure générale d'un BODIPY β (gauche) et α (droite) fusionné.

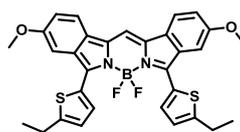
À titre d'exemple, quelques propriétés spectroscopiques en solution diluée de tels BODIPY sont présentées en Figure IV-3.

Descalzo *et al*, 2008.¹²³



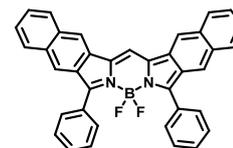
$\epsilon (\lambda_{max}) = 117\,490 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{max}^{abs} = 630 \text{ nm}$
 $\lambda_{max}^{emi} = 648 \text{ nm}$
 $\phi_f = 100\% (\text{Bu}_2\text{O})$

Ulrich *et al*, 2011.¹²⁴



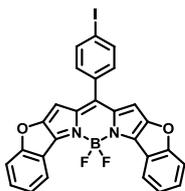
$\epsilon (\lambda_{max}) = 77\,800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{max}^{abs} = 732 \text{ nm}$
 $\lambda_{max}^{emi} = 780 \text{ nm}$
 $\phi_f = 16\% (\text{DCM})$

Yamazawa *et al*, 2016.¹²⁵



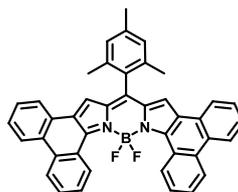
$\epsilon (\lambda_{max}) = 117\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{max}^{abs} = 762 \text{ nm}$
 $\lambda_{max}^{emi} = 785 \text{ nm}$
 $\phi_f = 16\% (\text{DCM})$

Chen *et al*, 2000.⁹⁵



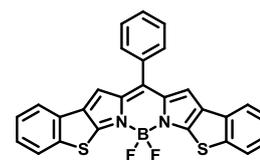
$\epsilon (\lambda_{max}) = 151\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{max}^{abs} = 637 \text{ nm}$
 $\lambda_{max}^{emi} = 647 \text{ nm}$
 $\phi_f = 34\% (\text{CHCl}_3)$

Hayashi *et al*, 2012.¹²⁶



$\epsilon (\lambda_{max}) = 140\,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{max}^{abs} = 673 \text{ nm}$
 $\lambda_{max}^{emi} = 692 \text{ nm}$
 $\phi_f = 51\% (\text{DCM})$

Sun *et al*, 2016.¹²⁷



$\epsilon (\lambda_{max}) = 158\,500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 $\lambda_{max}^{abs} = 616 \text{ nm}$
 $\lambda_{max}^{emi} = 630 \text{ nm}$
 $\phi_f = 69\% (\text{DCM})$

Figure IV-3. Quelques exemples de BODIPY β -fusionnés (haut) ou α -fusionnés (bas), ainsi que leurs propriétés spectroscopiques mesurée en solution diluée ($\sim 10^{-6} \text{ M}$).

D'un point de vue synthétique, il est possible de distinguer deux types de BODIPY fusionnés. Il est en effet possible d'introduire le motif aromatique fusionné en amont de la complexation (pré-fonctionnalisation) ou bien en aval (post-fonctionnalisation). Cette dernière présente des

avantages considérables, et permet notamment d'éviter la manipulation de dérivés pyrroliques souvent instables.

Nous nous sommes attachés lors de ces travaux à développer une méthodologie originale de post-fonctionnalisation de BODIPY par couplage aromatique oxydant, donnant lieu à des BODIPY α -fusionnés. Nous rappellerons dans la première partie de cette introduction quelques notions de base quant à la réaction de couplage oxydant. L'application de cette réaction au motif BODIPY sera ensuite développée. Nous verrons enfin dans quelle mesure cette réaction de couplage oxydant peut être appliquée à la synthèse de BODIPY α -fusionnés, et en quoi cette famille de molécules peut s'avérer d'un grand intérêt pour la synthèse de nouveaux matériaux de type n .

I. 1. Réaction de couplage aromatique oxydant.

I. 1. 1. Enjeux de la réaction de couplage aromatique oxydant.

Il existe de multiples possibilités synthétiques pour créer des liaisons carbone-carbone entre deux cycles aromatiques, reposant souvent sur des couplages croisés catalysés par des métaux de transition.¹²⁸⁻¹³⁰ L'universalité de ces réactions, ainsi que leurs applications dans de nombreux domaines, a valu à leurs découvreurs – MM. Heck, Negishi et Suzuki -le Prix Nobel de chimie en 2010. Outre le fait que les catalyseurs, et parfois les ligands additionnels, peuvent être très onéreux, ces réactions nécessitent la préfonctionnalisation d'au moins l'un des deux partenaires du couplage. La synthèse de ces derniers, un halogénure aromatique au minimum et régulièrement d'une espèce organométallique d'autre part, peuvent représenter un réel challenge.

Dans un souci d'efficacité synthétique, il est donc préférable d'éviter ces étapes de préfonctionnalisation. À ce titre, les réactions de couplage déhydrogénatifs sont remarquables. Est nommée réaction de couplage aromatique déhydrogénatif toute réaction conduisant à la création d'une liaison covalente entre deux cycles aromatiques, accompagnée formellement d'un dégagement de dihydrogène.¹³¹

Reportée dans la littérature dès 1868, la dimérisation de l'acide gallique en acide ellagique, un antioxydant naturel, par action de l'acide arsénique ou de l'oxyde d'argent constitue le premier exemple de couplage aromatique déhydrogénatif (Figure IV-4).¹³²

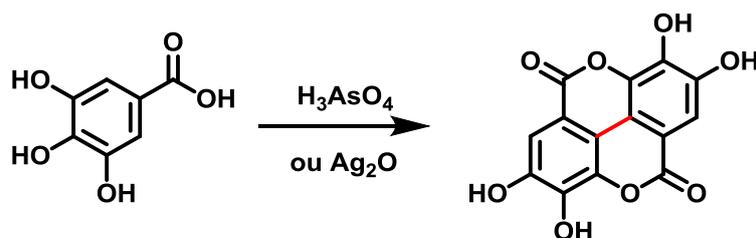


Figure IV-4. Premier exemple de couplage oxydant reporté dans la littérature.

Très vite par la suite ont été décrites d'autres réactions de couplages de ce type. Ainsi, Scholl reportait dès 1910 la cyclisation du 1,1'-binaphtalène en pérylène lorsque celui-ci était chauffé à 140°C dans le trichlorure d'aluminium.¹³³ Cette méthodologie était appliquée par le même groupe à la synthèse d'antraquinone π étendues dans les années 1920 (Figure IV-5).¹³⁴

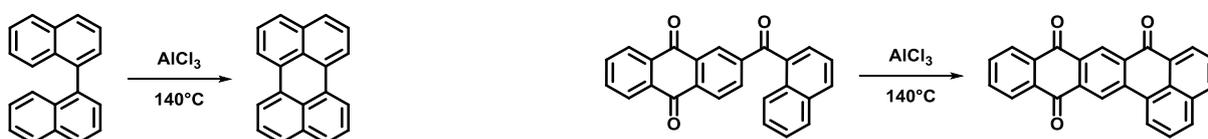


Figure IV-5. Cyclisations du 1,1'-binaphtalène (gauche) et d'un dérivé d'antraquinone (droite) reportées par Scholl *et al.*¹³⁴

I. 1. 2. Considérations mécanistiques.

Étant donné la forte contribution de R. Scholl au développement des premières réactions de couplage déshydrogénant, de nombreux exemples de ce type de réaction par de multiples acides de Lewis ont été publiés par la suite sous le nom de « réaction de Scholl ».

Dans sa revue, Grzybowski *et al.*¹³¹ oppose, au sein de la famille des couplages déshydrogénant, la réaction de Scholl avec les réactions de couplage aromatique oxydant. Il avance des arguments mécanistiques pour les différencier.

Dans la littérature, deux mécanismes envisageables coexistent, et se différencient par la nature de l'intermédiaire impliqué (Figure IV-6). Celui-ci peut être un radical cation (thèse soutenue par le groupe de Rathore), ou bien un cation de type arénium (soutenue par le groupe de King).

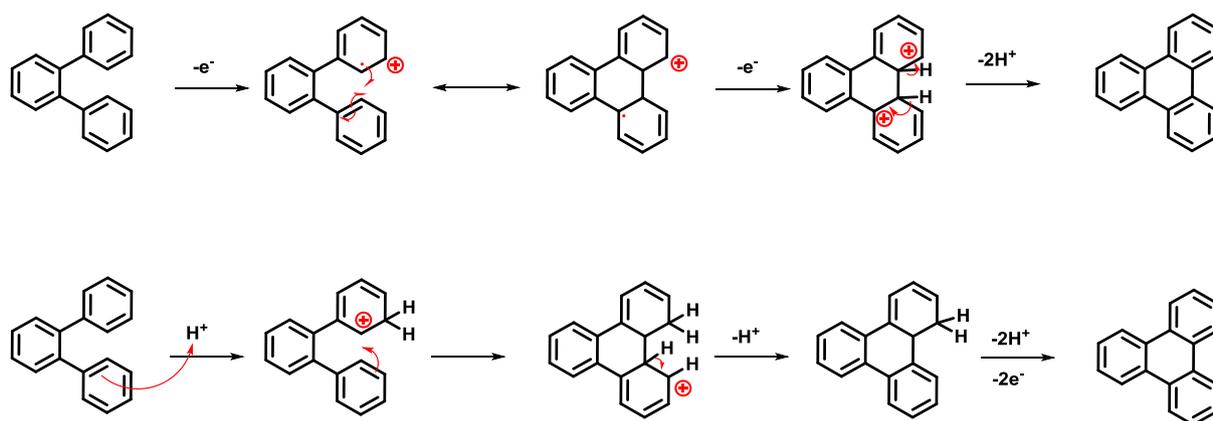


Figure IV-6. Mécanismes avancés par les groupes de Rathore (haut) et de King (bas)

D'après Grzybowski *et al.*,¹³¹ les conditions réactionnelles orientent la réaction vers la formation d'un intermédiaire ou de l'autre. Ainsi, l'utilisation d'acide de Lewis fort à haute température favorisera l'intermédiaire cation arénium, et constitue la réaction de Scholl. Des conditions plus douces (température ambiante), en présence d'un oxydant doux ($FeCl_3$, $K_3Fe(CN)_6$), orienteront la réaction suivant un intermédiaire radical cation. La réaction est alors nommée réaction de couplage aromatique oxydant, et pour la suite de ce manuscrit, couplage oxydant.

I. 1. 1. 1. Couplages oxydants aryle-aryle.

Les couplages oxydants ont dans un premier temps été développés sur des dérivés aromatiques simples, riches en électrons. Les phénols et phényles éther étaient de ce point de vue tout désignés. De multiples oxydants peuvent être utilisés pour mener à bien ce type de réactions. La dimérisation oxydante du 1,2-diméthoxy-4-méthylebenzène en est un parfait exemple (Figure IV-7).

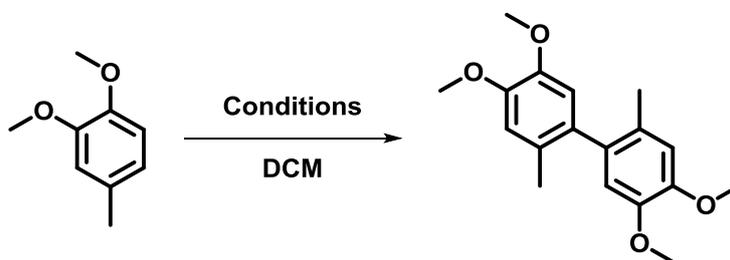
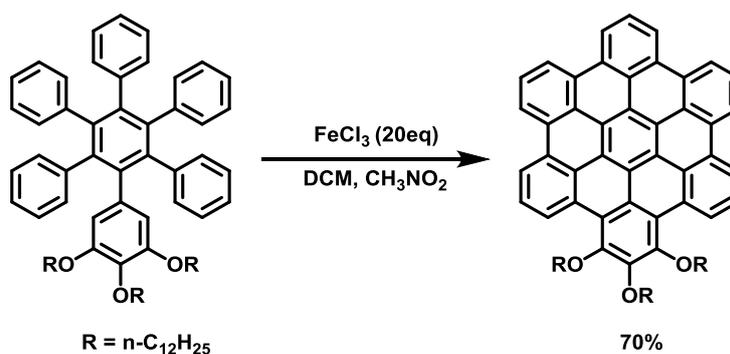


Figure IV-7. Dimérisation oxydante du 1,2-diméthoxy-4-méthylebenzène

Table IV-1 Comparatif succinct de quelques conditions réactionnelles permettant le couplage oxydant présenté ci-dessus

Conditions	Temps	Rendements (%)	Réf.
MoCl ₅ , T.A.	30 min	67	135
FeCl ₃ , T.A.	1 h	58	136
PIFA, BF ₃ .OEt ₂ , -40°C	1 h 30 min	93	137

Il est parfaitement envisageable d'effectuer ces couplages oxydants de manière intramolécule. Par ailleurs, les bons rendements de ce type de couplage permettent d'envisager d'en effectuer plusieurs au sein d'une même molécule. C'est alors une méthode de choix pour l'obtention aisée de composés *a priori* complexes. À titre d'exemple, l'hexabenzocoronène trisubstitué peut être obtenu avec un excellent rendement de 70% et en seulement trois étapes à partir de composés commerciaux (Figure IV-8).¹³⁸

**Figure IV-8. Exemple de couplages oxydants aryle-aryle intramoléculaires multiples.**

I. 1. 1. 2. Couplages oxydants impliquant l'hétérocycle thiophène.

Les hétérocycles communs – pyrroles, furanes, thiophènes – constituent une famille de composés aromatiques riches en électrons. Ils peuvent, à ce titre, être amenés à réagir dans des conditions de couplages oxydants. Nous nous concentrerons par la suite au thiophène, module qui a fait l'objet d'étude lors de cette thèse.

Le thiophène présente une densité électronique plus importante sur ses positions 2 et 5 (α et α') : elles constituent *a priori* les positions réactives pour un couplage oxydant. En effet, lorsque le thiophène non substitué est mis à réagir en présence de FeCl₃, un polythiophène est obtenu. Ceci peut s'expliquer par le potentiel d'oxydation plus bas du 2,2'-bisthiophène que le thiophène non substitué.¹³⁹ Bien que ces polymères de thiophène soient d'un grand intérêt, et notamment pour

leur propriétés conductrices,¹⁴⁰ il est souvent nécessaire de contrôler précisément l'architecture moléculaire synthétisée. Plusieurs solutions sont envisageables pour palier à ce phénomène et obtenir avec de bons rendements le motif bithiophène : i choisir un oxydant plus doux que FeCl_3 , ou ii bloquer synthétiquement un des deux positions réactives du thiophène.

Cette seconde possibilité a été explorée par Brusso *et al.*,¹⁴¹ lesquels utilisent une chaîne grasse pour bloquer l'autre position réactive des thiophènes engagés dans la cyclisation. Dans le cas où les deux positions α et α' du motif thiophène sont bloquées, ce même groupe démontre qu'il est possible d'effectuer cette cyclisation oxydante sur une des positions β des thiophènes (Figure IV-9)

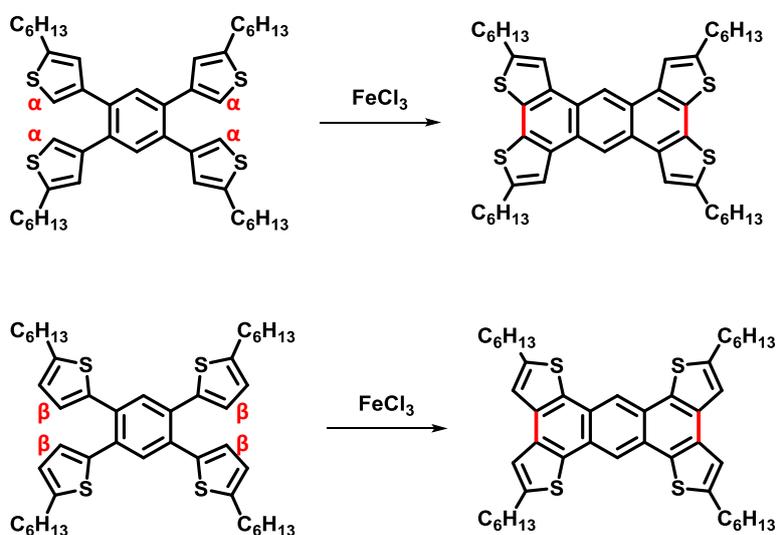


Figure IV-9. Cyclisations oxydantes α - α ou β - β des motifs thiophène

Là encore, les réactions de couplage oxydant permettent d'obtenir des squelettes polyaromatiques complexes de manière très aisée.

I. 2. Les couplages oxydants appliqués aux BODIPY.

I. 2. 1. Couplages oxydants intermoléculaires.

La facilité avec laquelle le squelette d'un BODIPY peut s'oxyder a laissé imaginer l'application de tels couplages à cette famille de molécules au début des années 2010. Les premiers dimères de BODIPY ont ainsi été synthétisés au sein du laboratoire en 2011.¹⁴² Lorsqu'un BODIPY de référence est placé en présence d'un dérivé d'iode hypervalent (PIFA) activé par $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, une polymérisation suivant les positions 2 et 6 est observée (Figure IV-10). Il est possible de stopper cette polymérisation après un temps de réaction très court, et d'isoler ainsi quelques oligomères de BODIPY (dimère et trimère, principalement). Cette polymérisation est à l'origine des faibles rendements obtenus en dimère, et peut être évitée par la substitution d'une des positions réactives. Il est à noter que la dimérisation de ce BODIPY n'a que peu d'influence sur ses propriétés spectrales. La présence des méthyles en positions 1 et 3 implique une torsion entre les deux sous unités, empêchant de fait le recouvrement orbitalaire de leurs nuages électroniques π . De faibles déplacements des maxima d'absorption et d'émission sont donc observés (30nm et 53nm, respectivement).

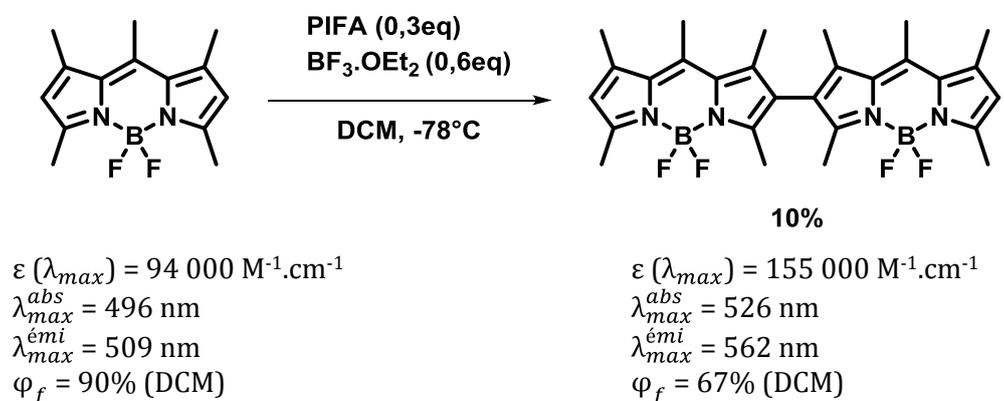


Figure IV-10. Exemple de dimérisation de BODIPY par couplage oxydant et son impact sur les propriétés spectroscopiques en solution.

Parallèlement à notre groupe, Nepomnyashchii *et al.* ont exploré la dimérisation de BODIPY avec FeCl_3 .¹⁴³ La même polymérisation suivant les positions 2 et 6 a été observée lorsque celles-ci étaient non substituées. Ce groupe a par ailleurs étudié la dimérisation du BODIPY suivant la position 3, laquelle a beaucoup plus d'effet sur les propriétés spectroscopiques du dimère de BODIPY formé. (Figure IV-11).

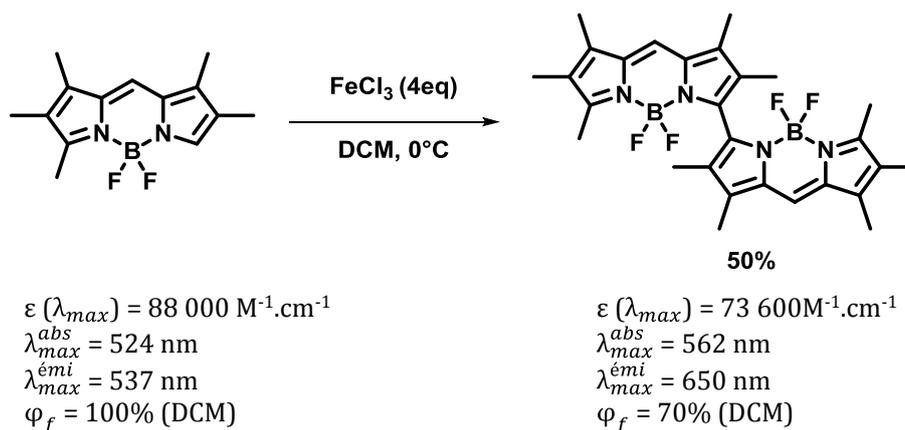


Figure IV-11. Dimérisation par FeCl_3 suivant la position 3 du BODIPY

La dimérisation des BODIPY suivant leur position 3 par couplage oxydant conduit à un déplacements bathochrome des maxima d'absorption et d'émission beaucoup plus important qu'une dimérisation suivant leur position 2. Nous retrouvons ici la plus grande influence de la position 3 du BODIPY sur ses propriétés spectroscopiques. Quel que soit l'oxydant mis en jeu, les BODIPY non substitués en positions 2 et 6 polymérisent.

1. 2. 2. Couplages oxydants intramoléculaires.

Dans l'idée d'augmenter la délocalisation du BODIPY, et donc d'en déplacer les maxima d'absorption et d'émission vers les grandes longueurs d'onde, plusieurs groupes ont développé des couplages oxydants intramoléculaires, menant à une fusion d'un cycle aromatique directement sur le cœur BODIPY. Nous pouvons distinguer deux types de BODIPY formés, en fonction des positions sur lesquelles le motif aromatique est fusionné.

1. 2. 2. 1. BODIPY fusionnés en « zig-zag ».

Ce type de BODIPY fusionné résulte d'une cyclisation entre le motif situé en position pseudo-mésos et les positions 1 ou 7 du BODIPY. Dans la foulée de la publication des travaux concernant la dimérisation des BODIPY par PIFA/ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ou FeCl_3 , Zeng *et al.* ont développé une réaction de cyclisation oxydante intramoléculaire entre un dérivé de pérylène et le cœur d'un BODIPY.¹⁴⁴ (Figure IV – 12).

L'effet de cette cyclisation sur les propriétés spectroscopiques du BODIPY obtenu est spectaculaire. L'augmentation de la délocalisation électronique implique un fort déplacement

bathochrome des longueurs d'ondes d'absorptions et d'émission. La rigidification du squelette du BODIPY est quant à lui responsable de l'effet hyperchrome observé.

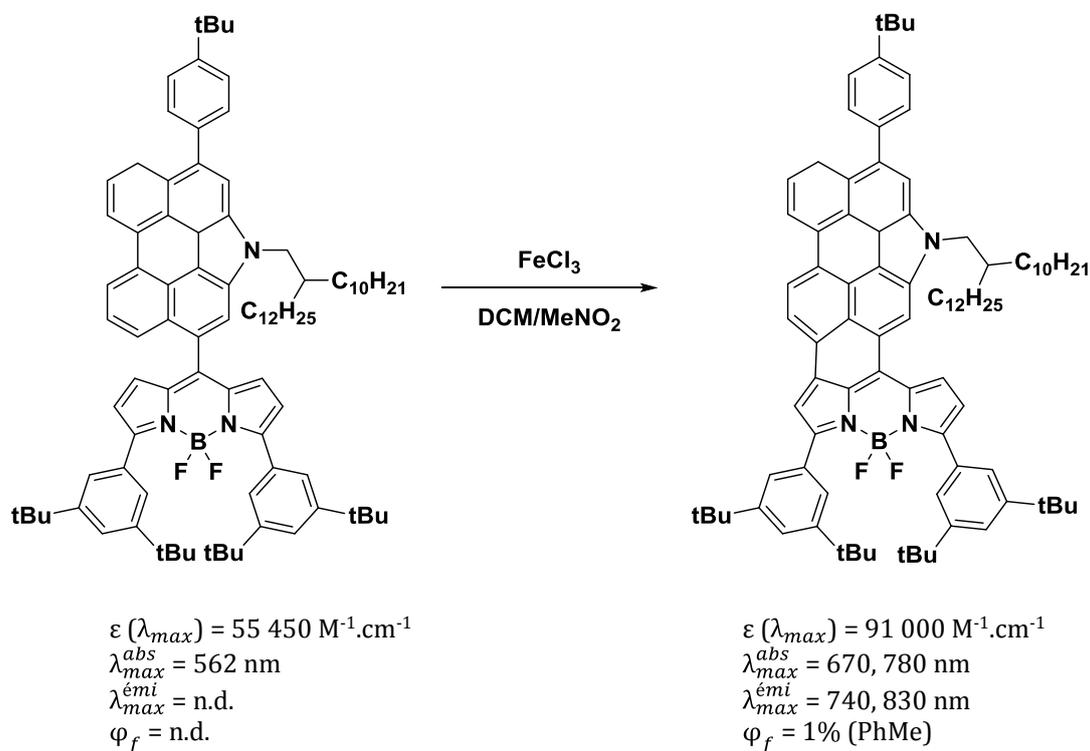


Figure IV-12. Cyclisation oxydante intramoléculaire entre un BODIPY et un dérivé de pérylène menant à un BODIPY fusionné « zig-zag ».

I. 2. 2. 2. BODIPY α fusionnés.

Fin 2011, Hayashi *et al.* ont décrit une synthèse originale d'un BODIPY α -fusionné par cyclisation oxydante.¹²⁶ Leur choix de voie de synthèse reposait sur les résultats alors récents des études de cyclisation oxydante appliquée aux BODIPY. Tirant judicieusement profit de la régiosélectivité de l'halogénéation d'un BODIPY non substitué en positions 2 et 6, un couplage pallado-catalysé de Suzuki leur a permis d'obtenir un motif bi-phényle sur ces positions. Enfin, Bard *et al.* ayant démontré la possibilité de réaliser un couplage oxydant en position 3,¹⁴³ il était *a priori* possible de fusionner le motif bi-aryle au squelette BODIPY tout en évitant une polymérisation parasite suivant les positions 2 et 6, substituées au préalable (Figure IV-13). Leur objectif principal était la synthèse d'un chromophore dont la structure serait propice à de fortes interactions π - π intermoléculaires à l'état solide. Ce groupe était en effet intéressé par la synthèse de matériaux fonctionnels, et cherchait à synthétiser de nouveaux matériaux de type *n* pour le photovoltaïque organique.

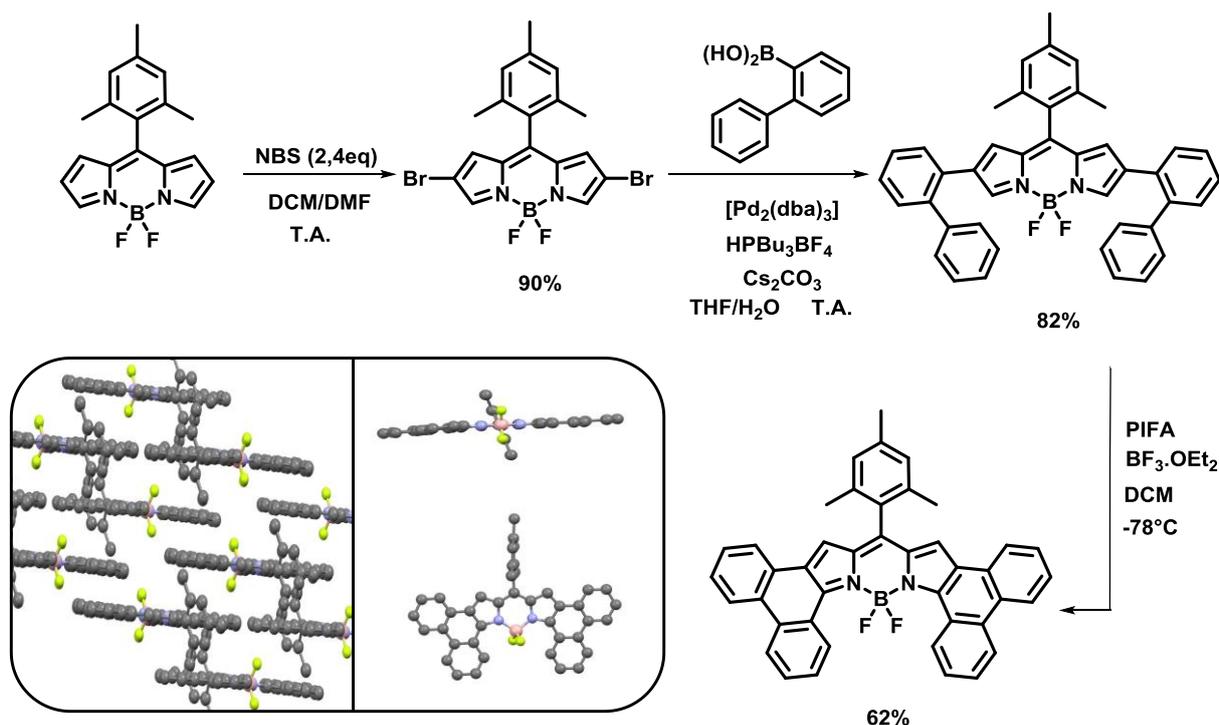


Figure IV-13. Voie de synthèse d'un BODIPY α fusionné développé par Shikunobu. Structure RX du BODIPY bi-aryle α fusionné obtenu (les atomes d'hydrogène ont été supprimés dans un souci de clarté).

La structure tridimensionnelle de ce BODIPY a pu être résolue par une analyse de diffraction des rayons X. À l'exception du groupement aryle en méso, il présente une structure entièrement plane. Les fortes interactions π - π dues au motif biphenyle fusionné impliquent une distance interplanaire de seulement 3,48 Å. Il est à souligner que cette molécule adopte un stacking infini, propriété favorable pour un semiconducteur organique dans une cellule solaire.¹⁴⁵

Cette même méthodologie de synthèse a été utilisée au sein du laboratoire par le Dr. Heyer.⁸⁹ Toutefois, le motif bi-aryle a cette fois-ci été remplacé par un bithiophène. Ainsi, la synthèse simple et efficace d'un BODIPY présentant un motif polyaromatique complexe a été rendue possible (Figure IV-14). Afin d'éviter une polymérisation suivant les positions 5 des thiophènes, celles-ci ont préalablement été bromées. Qui plus est, cette substitution permet d'envisager l'introduction de substituants supplémentaires par couplages croisés, afin de moduler les propriétés physico-chimiques de ce BODIPY α fusionné.

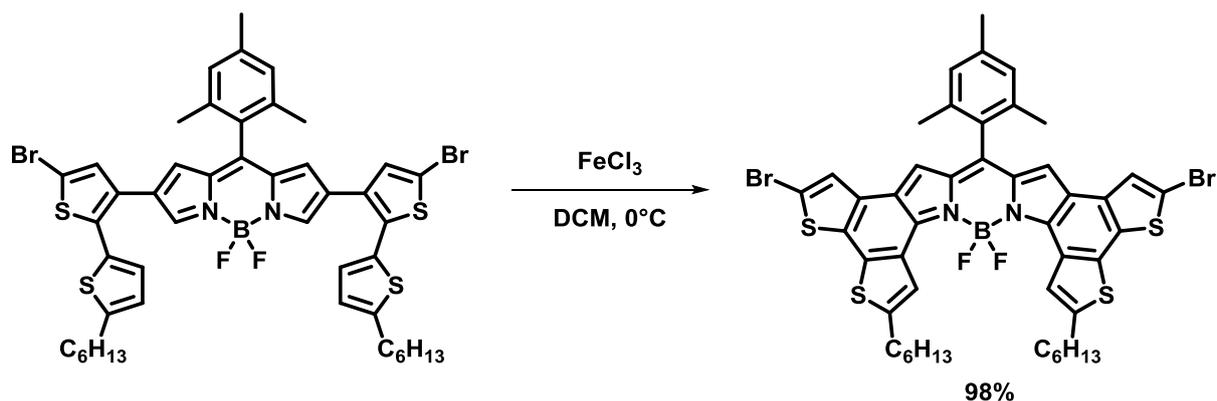


Figure IV-14. Synthèse d'un BODIPY dithiényl α fusionné réalisée par le Dr. Heyer.

Les propriétés électrochimiques de ces deux BODIPY ont été caractérisées par voltampérométrie cyclique. La position énergétique des orbitales frontières a de cette façon été évaluée, et sont comparées ci-dessous avec les niveaux des orbitales frontières des accepteurs d'électrons couramment utilisés (Figure IV-15).

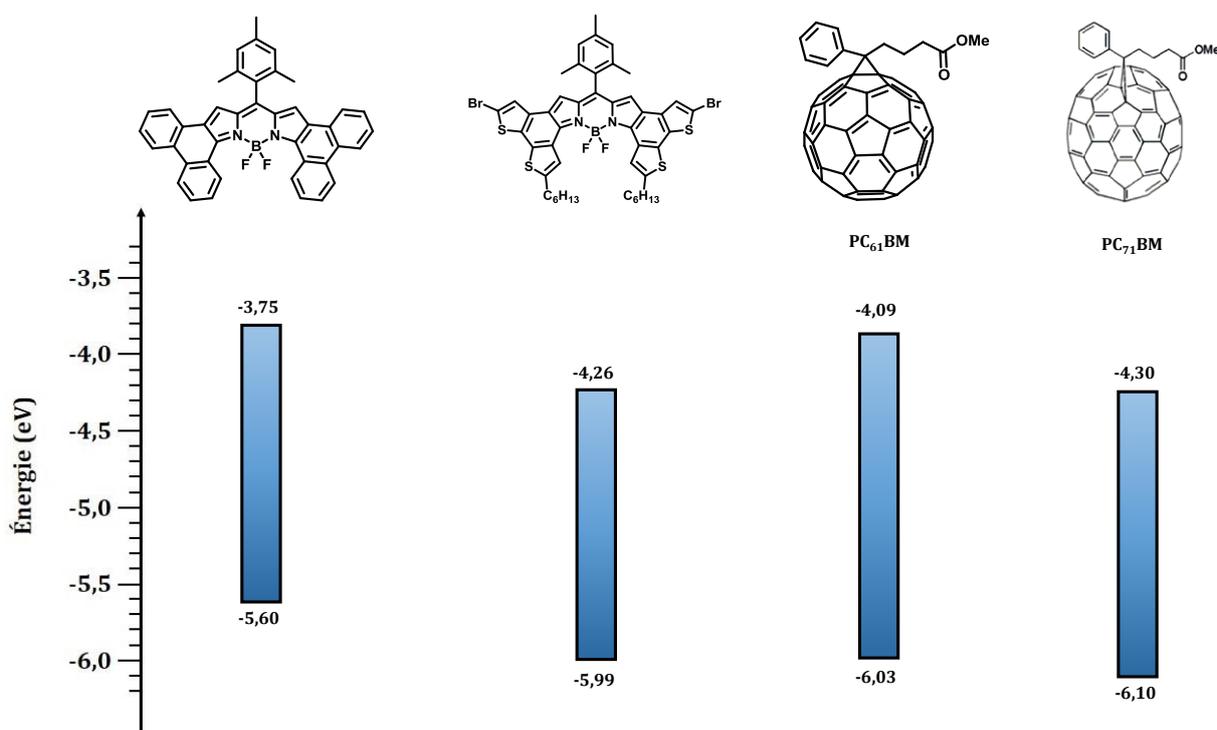


Figure IV-15. Comparaison des niveaux d'énergie des orbitales frontières des deux BODIPY α fusionnés, le PC₆₁BM et le PC₇₁BM.

Il apparaît que les affinités électroniques des BODIPY fusionnés sont toutes deux relativement fortes, présentant des valeurs comparables, particulièrement dans le cas du dérivé thiophène, à celles des PCBM C₆₁ et C₇₁. Toutefois, et contrairement aux dérivés de PCBM, ces derniers présentent une absorption très intense dans le domaine du visible et du proche infra-rouge. Il est assez aisé de concevoir qu'une telle propriété peut être bénéfique au rendement de conversion énergétique d'une cellule solaire faisant intervenir ce type de matériau dans sa couche active.

Ainsi, Hayashi *et al.* ont utilisé le BODIPY bi-aryle α -fusionné comme accepteur d'électrons pour réaliser une cellule solaire à hétérojonction. Leur choix s'est porté sur la tétrabenzoporphirine comme matériau donneur. Dans cette architecture pourtant peu efficace de cellule solaire, ce groupe a tout de même mesuré un RCE de 0,52% (Figure IV-16).

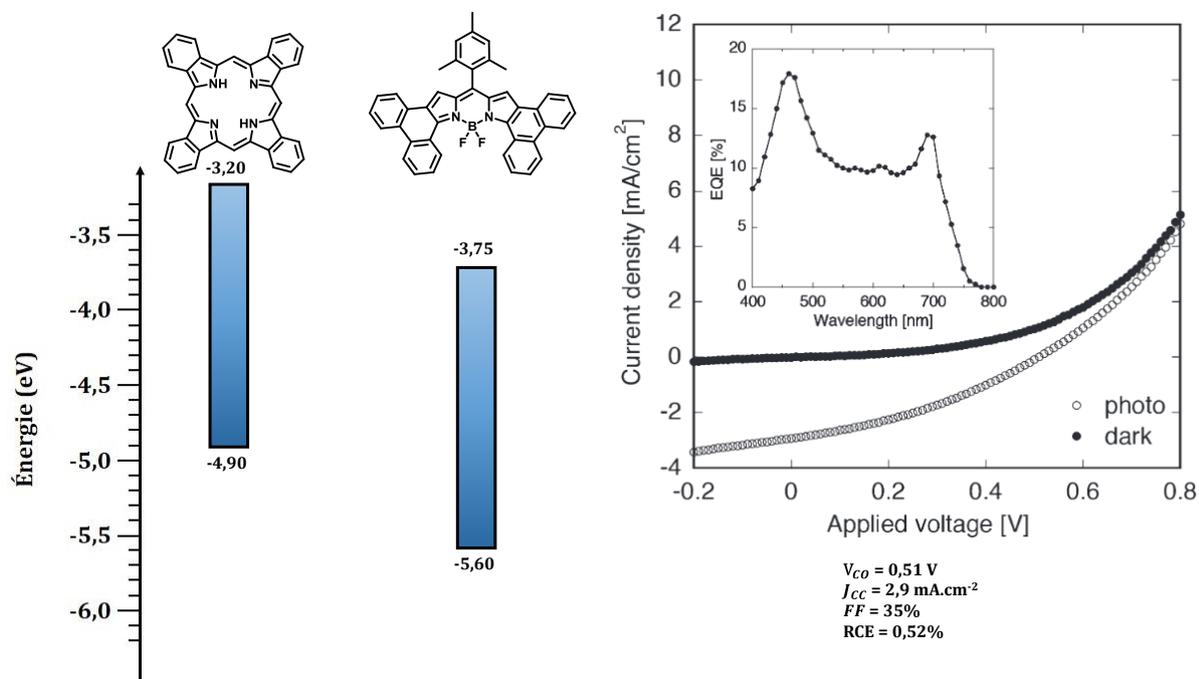


Figure IV-16. Répartition des niveaux énergétiques des deux matériaux utilisés par Shikunobu *et al.* dans leur cellule solaire à hétérojonction (gauche).¹⁴⁶ Courbes I(V), EQE et principales valeurs caractéristiques relatives à cette cellule (droite).¹²⁶

I. 3. Objectifs du chapitre.

Pour substituer les dérivés de fullerène d'ordinaire utilisés comme matériaux accepteurs d'électrons, nous avons déjà souligné que la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux de type n est un domaine de recherche très actif. Les travaux préliminaires effectués au laboratoire⁸⁹ ou par le groupe de Shikunobu¹²⁶ laissent à penser qu'un BODIPY α -fusionné présente les propriétés requises à une telle application : une forte absorption dans le domaine du visible/proche infrarouge ($\epsilon > 150\,000$ M⁻¹.cm⁻¹), un motif aromatique étendu propice à de fortes interactions intermoléculaires à l'état solide, ainsi qu'une affinité électronique comparable à celle des dérivés de fullerène couramment utilisés.

Nous détaillerons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux accepteurs d'électrons. La synthèse de cette famille de molécule repose sur une réaction de couplage oxydant entre deux motifs (hétéro)aromatiques, préalablement disposés autour d'un squelette BODIPY. Cette réaction engendrera un même motif commun : un **BisIndoloMéthène**

rigidifié par complexation au **BOre(III)**. Nous les dénommerons par conséquent BOBIM, acronyme anglais de cette famille de molécules (Figure IV-17).

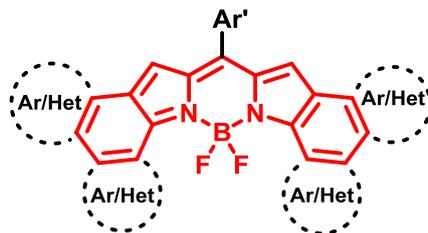


Figure IV-17. Structure générale d'un BOBIM.

Ces travaux de recherche s'incluent donc dans la continuité des travaux réalisés par Shikunobu *et al.* et par le Dr. Heyer. Dans un premier temps, nous avons souhaité déterminer s'il était possible d'obtenir des BODIPY α -fusionnés par réaction de couplage oxydant entre des motifs aromatiques disposés en positions 2, 3, 5 et 6 d'un BODIPY. Pour ce faire, nous nous sommes tournés vers trois motifs (hétéro)aromatiques : les motifs *p*-anisole, thiophène lié par sa position α , thiophène lié par sa position β . La densité électronique importante de ces motifs laisse présager d'une part une bonne réactivité vis-à-vis de la réaction de couplage oxydant, et d'autre part un déplacement bathochrome important de l'absorption lors de la cyclisation oxydante. Par ailleurs, l'incorporation du motif thiophène au sein d'un semi-conducteur organique pour une utilisation en OPV a déjà démontré des effets bénéfiques, et notamment sur ses propriétés de transport de charges.¹⁴⁷

Après avoir détaillé la synthèse de cette première génération de BOBIM, leurs caractéristiques physico-chimiques – et notamment leurs propriétés d'absorption et de transport de charges – bien distinctes vont permettre de faire ressortir un candidat qui fera l'objet d'une étude de ses propriétés photovoltaïques. La seconde partie de ce chapitre sera dédiée à la synthèse et aux caractérisations d'un dimère de BOBIM, avec pour objectif d'en faire un matériau à la propriété de transport de charges isotrope. La littérature récente sur ce type de matériau laisse en effet penser qu'une structure tridimensionnelle est nécessaire à l'isotropie du transport de charges au sein de la couche active du dispositif OPV.

II. Synthèse d'une famille de BODIPY α -fusionnés : les BOBIM.

II. 1. Méthodologie de synthèse.

II. 1. 1. Analyse rétrosynthétique.

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur la mise au point de la méthodologie de synthèse des BOBIM. Pour ce faire, nous nous sommes fixés comme synthon de départ un BODIPY non substitué en positions 2, 3, 5 et 6 dont la synthèse était reportée dans la littérature.⁸⁹ Ce choix a été motivé par différentes raisons. L'introduction en position pseudo-méso d'un groupement tolyle engendre une gêne stérique impliquant une meilleure régiosélectivité des réactions d'halogénéation en faveur des positions 2, 3, 5 et 6. La présence du méthyle, sur le substituent tolyl, est lui aussi stratégique : la signature RMN de ce dernier est caractéristique, et permettra d'affirmer avec certitude si la réaction de couplage oxydant a bien eu lieu de manière *intramoléculaire* (singulet intégrant pour 3H), ou bien *intermoléculaire* (singulet intégrant pour 6H).

La synthèse d'un BOBIM repose sur trois points synthétiques clefs. Le premier, et non des moindres, est inhérent aux BODIPY et concerne la régiosélectivité des réactions d'halogénéation. Le caractère électroattracteur de l'atome de bore oriente les deux premières halogénations en positions 2 et 6. La densité électronique du BODIPY, bien qu'affaiblie suite à ces halogénations, est suffisante tout de même pour autoriser deux autres substitutions électrophiles aromatiques. La gêne stérique engendrée par le substituant placé en position pseudo-méso, cumulée à la densité électronique plus forte des positions α pyrroliques, implique une régiosélectivité parfaite en faveur des positions 3 et 5. Ainsi, il est possible d'obtenir facilement le BODIPY **4.2** présentant quatre atomes d'halogènes, deux à deux vicinaux.

De nombreux travaux ont été effectués sur la mise au point des réactions de couplage croisés pallado-catalysés impliquant des BODIPY portant un ou plusieurs atomes d'halogène. Souhaitant synthétiser par ce biais des liaisons simples entre ce BODIPY et les groupements (hétéro)aromatique, deux possibilités synthétiques étaient envisageables. Le couplage de Suzuki-Miyaura appliqués aux BODIPY présente de multiples exemples dans la littérature.¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ Toutefois, ce couplage nécessite des conditions basiques, et en règle générale la présence d'eau. Bien que stable, le motif BODIPY se dégrade lentement dans de telles conditions : un voire deux atome(s) de fluor peuvent être substitués par un hydroxyle, menant *in fine* le BODIPY à se

décomplexer en libérant de l'acide borique. Souhaitant faire réagir plusieurs fois le BODIPY lors de ce couplage, nous nous attendions à des temps de réaction longs. Afin de prévenir d'une dégradation trop importante, nous nous sommes tournés vers un couplage donnant lieu à des liaisons simples mais pouvant s'opérer dans des conditions neutres : le couplage de Stille. Ce couplage, appliqué aux BODIPY, fait l'objet d'un brevet chinois de 2014, lequel vante la très bonne réactivité des BODIPY dans ces conditions de couplage.¹⁵¹

Nous pouvons donc résumer notre stratégie de synthèse par le schéma ci-dessous.

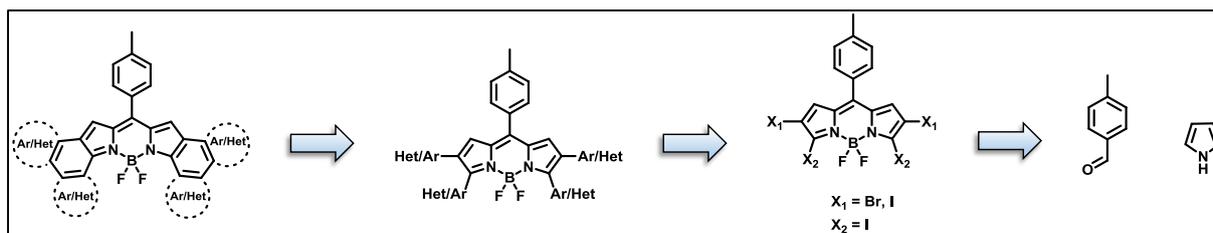


Figure IV-18. Analyse rétrosynthétique de la première génération de BOBIM.

L'intérêt de cette stratégie, par rapport à celle publiée par Hayashi, repose sur sa grande polyvalence. Au lieu de synthétiser un partenaire de couplage, constitué d'un assemblage multi-aromatique, pour chacun des BODIPY fusionnés, cette voie de synthèse s'appuie sur la différence de réactivité de chacune des positions du BODIPY et permet donc, avec un même BODIPY tétrahalogéné de départ, de synthétiser toute une famille de BOBIM.

Nous présenterons dans un premier temps la synthèse de BOBIM homosubstitués, *i.e.* présentant les quatre mêmes noyaux aromatiques dans sa périphérie. Une seconde partie sera elle dédiée à la description de la synthèse de BOBIM hétérodisubstitués : les substituants aromatiques seront alors deux à deux identiques, en positions 2 et 6, et en positions 3 et 5.

II. 1. 2. Synthèse des précurseurs BODIPY tétrahalogénés.

Pour synthétiser un BODIPY non substitué, les voies de synthèse classiques détaillées au chapitre précédent ne sont pas les plus judicieuses. En effet, les condensations pyrroliques impliquant un pyrrole non substitué donnent lieu à de nombreux sous-produits de polycondensation. Ces mêmes réactions parasites sont attendues en partant d'un chlorure d'acyle, avec une différence toutefois : une réaction parasite supplémentaire de N-acylation est à considérer.

Nous nous sommes donc tournés vers une synthèse non conventionnelle de dipyrrométhane, inspirée de la chimie des porphyrines et décrite par Rohand *et al.* en 2007.¹⁵² Afin d'éviter une polycondensation du pyrrole nu sur l'aldéhyde aromatique, ce groupe préconise la synthèse de dipyrrométhane en milieu hétérogène. Le *p*-tolaldéhyde est ainsi ajouté à une solution de pyrrole dans l'eau acidifiée et dégazée. La précipitation du dipyrrométhane dans le milieu prévient d'éventuelles condensations supplémentaires. Un enchainement réactionnel classique de synthèse de BODIPY s'en suit : oxydation au chloranil, puis complexation au $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ en milieu basique (Figure IV-19).

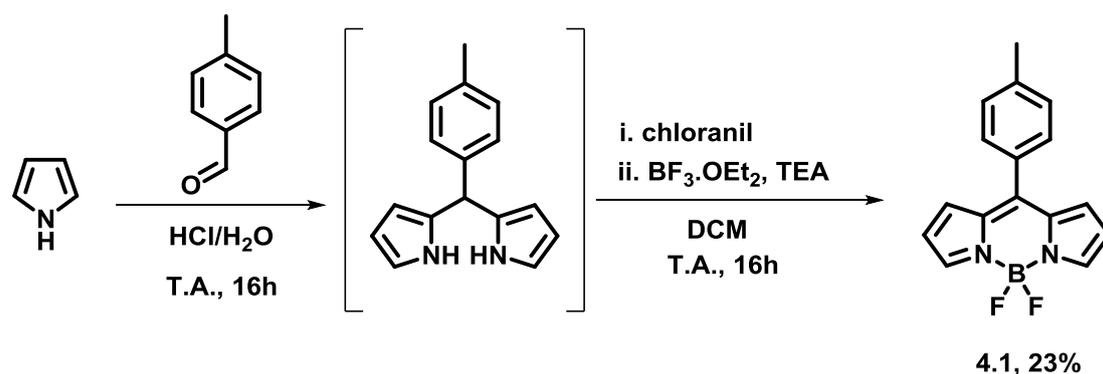


Figure IV-19. Schéma de synthèse du BODIPY 4.1.

La structure du composé **4.1** peut être facilement confirmée par RMN ^1H (Figure IV-20). Les protons pyrroliques présentent des déplacements chimiques distincts. Les seuls protons β et β' apparaissent en doublet, avec des constantes de couplage caractéristiques de 4,4Hz. Les protons du groupement tolyle sont eux aussi facilement attribuables, formant un système AB à 7,34 et 7,48ppm avec une constante de couplage de 8,1Hz.

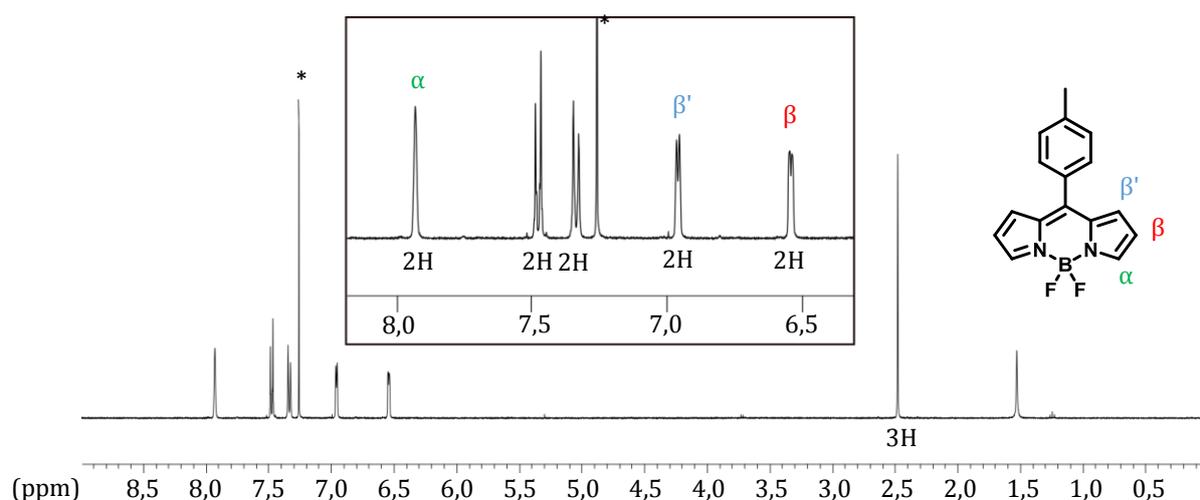


Figure IV-20. Spectre RMN ^1H du composé **4.1** (400MHz, CDCl_3 , *= CHCl_3).

Avec ce composé en mains, il était alors possible d'effectuer sa fonctionnalisation sur les positions souhaitées. Afin d'augmenter sa réactivité vis-à-vis des couplages pallado-catalysés, nous avons souhaité synthétiser, dans un premier temps, le BODIPY **4.2** présentant quatre atomes d'iode en positions 2, 3, 5 et 6. Dès lors, deux réactifs étaient envisageables : ICl et le couple I₂/HIO₃. La tétrahalogénération régiosélective de ce BODIPY était déjà reportée.¹⁵³ Les auteurs déconseillent l'utilisation de ICl, ce réactif conduisant à un mélange, difficilement séparable, de BODIPY à la fois iodés et chlorés. Nous nous sommes donc tournés vers l'autre voie de synthèse, et avons halogéné le BODIPY **4.1** en présence de I₂/HIO₃ (Figure IV-21). Les conditions reportées ne conduisant pas au rendement annoncé de 64%, un petit ajustement des conditions réactionnelles a été effectué.

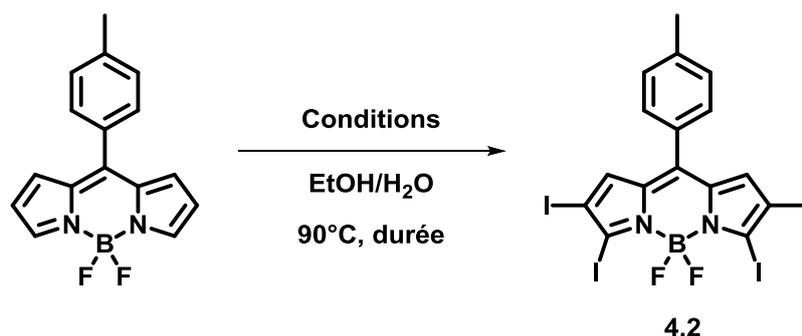


Figure IV-21. Voie de synthèse du BODIPY **4.2**.

Table IV-2. Mise au point des conditions réactionnelles d'halogénéation multiple du BODIPY **4.1**.

Quantité relative I ₂ (eq.)	Quantité relative HIO ₃ (eq.)	Δt (h)	η (%)
4,5	4,0	3	41
4,5	4,5	3	72
4,5	4,5	4	91

Nous souhaitons par ailleurs pouvoir différencier, lors des couplages pallado-catalysés à venir, les positions 3, 5 des positions 2, 6. Ces positions ne présentent pas la même réactivité ; lorsque le BODIPY de départ présente quatre atomes de chlore ou de brome, quelques groupes ont démontré qu'il est possible de procéder à deux couplages pallado-catalysés (Suzuki-Miyaura, Stille, Negishi) sur les positions 3 et 5 en laissant les positions halogénées 2 et 6 intactes.^{101,154} Cette sélectivité n'était pas reportée à partir d'un BODIPY tétraiodé. Afin d'induire une chimiosélectivité franche, nous avons donc synthétisé le BODIPY **4.3** et **4.4**. Bien que la synthèse de ce dernier ne soit pas reportée à ce jour, cette séquence réactionnelle repose sur le même principe que précédemment : une première dihalogénéation par traitement au NBS du BODIPY **4.1** a lieu en positions 2 et 6,⁸⁹ laquelle est suivie d'une autre dihalogénéation en positions 3 et 5 par l'action du couple I₂/HIO₃ (Figure IV-22). Ces quatre substitutions électrophiles aromatiques

s'effectuent en milieu très polaire afin de favoriser la dissociation ionique des agents halogénants, et donc leur réactivité vis-à-vis de ce type de réaction.

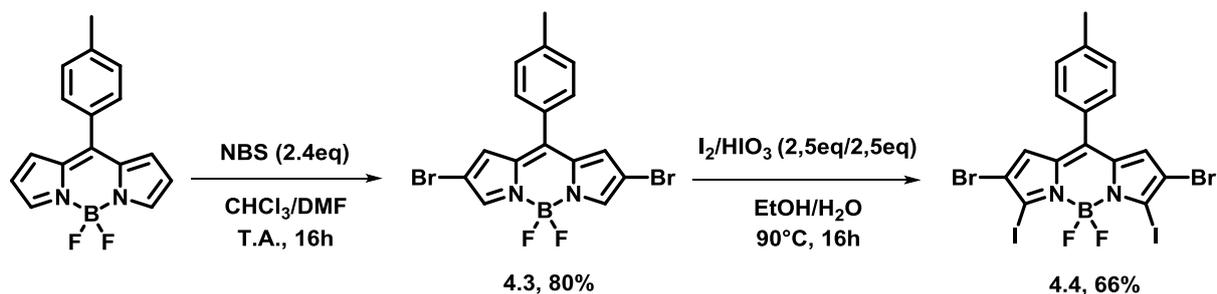


Figure IV-22. Schéma de synthèse du BODIPY 4.4.

Si la régiosélectivité de la première halogénéation peut aisément se vérifier par une simple analyse RMN ^1H , laquelle fait apparaître deux singulets à 6,98 et 7,83 ppm, il n'en est pas de même avec le composé 4.4. Afin de s'assurer de la régiosélectivité de la seconde étape d'halogénéation, une analyse RMN NOESY ^1H - ^1H a été effectuée, et est présentée en Figure IV-23.

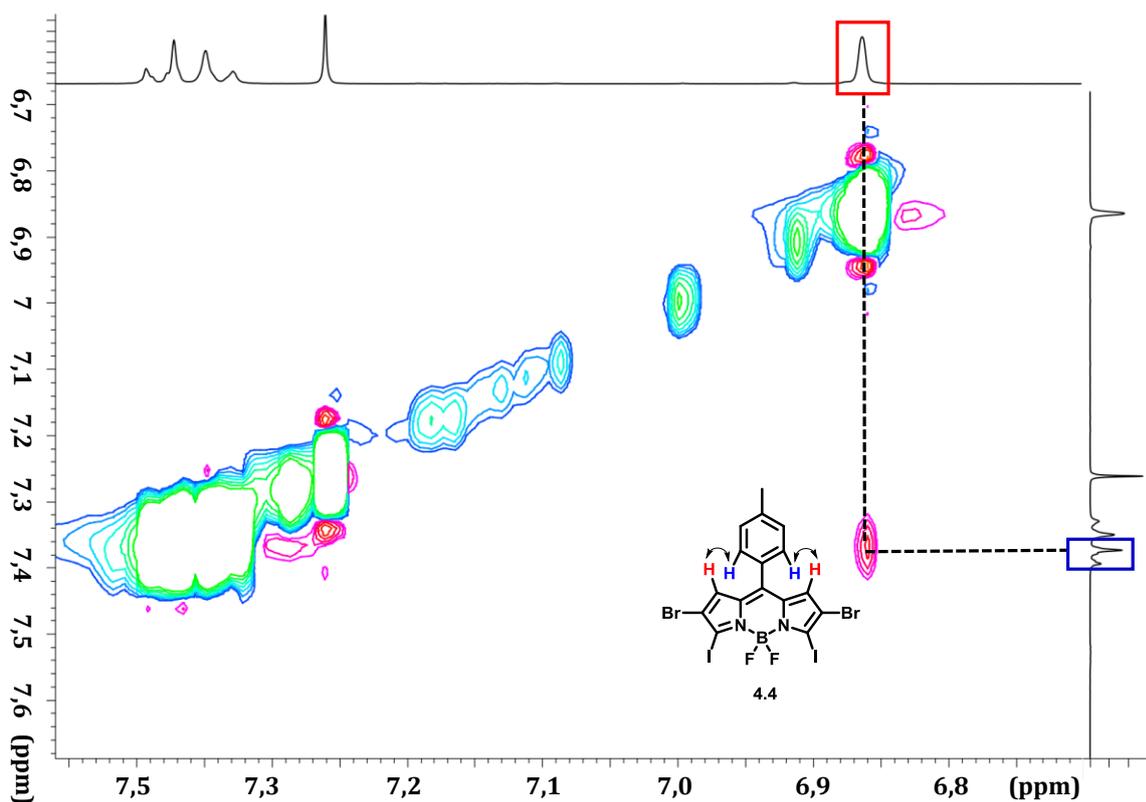


Figure IV-23. Spectre NOESY du composé 4.4 (400MHz, CDCl_3).

Nous pouvons très clairement y observer un couplage à travers l'espace entre le seul singulet du spectre ^1H et le système AB du groupement tolyle en position pseudo-mésos. La régiosélectivité parfaite en faveur des positions 3 et 5 de cette seconde halogénéation est donc incontestable. Par

ailleurs, les spectres RMN ^1H et ^{13}C du BODIPY **4.4** démontrent sa symétrie C_2 , excluant de fait un quelconque échange brome/iode pendant la réaction (Figure IV-24).

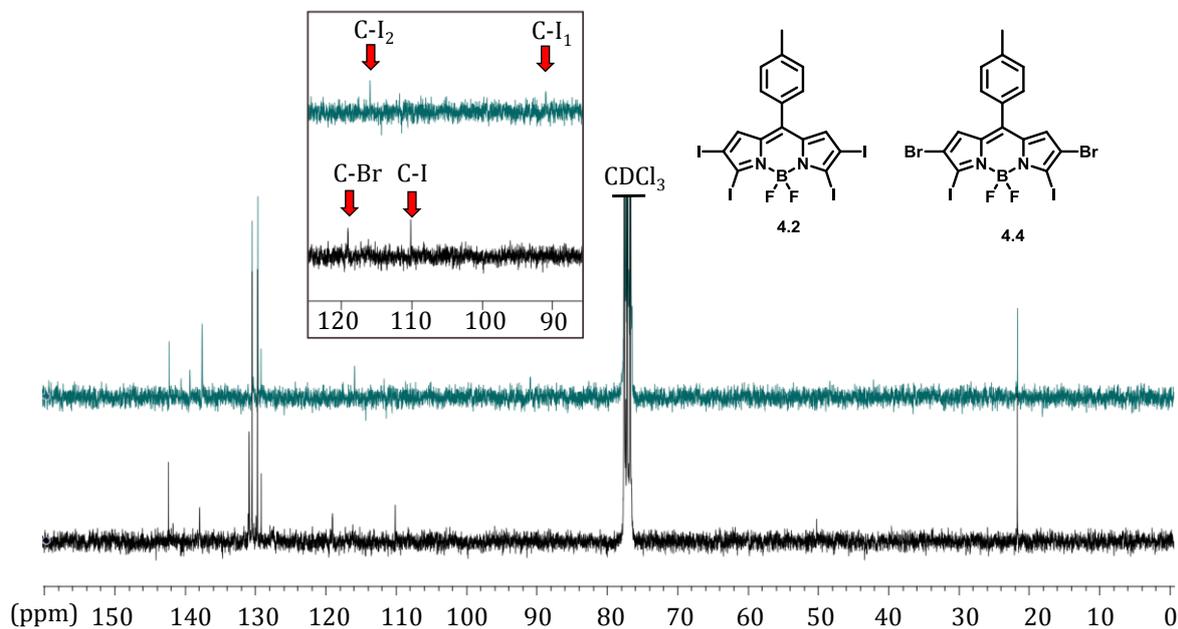


Figure IV-24. Superposition des spectres RMN ^{13}C des BODIPY **4.2** (haut) et **4.4** (bas) (CDCl_3 , 100MHz).

II. 1. 3. Synthèse des partenaires de couplage.

Comme mentionné plus haut, nous avons sélectionné trois synthons pour décorer le squelette du BODIPY : les motifs thiophène- α , thiophène- β et *p*-anisole. Le couplage pallado-catalysé envisagé étant un couplage de Stille, il s'agissait de synthétiser des dérivés stannylés de ces motifs.

II. 1. 3. 1. Synthèse des précurseurs thiophènes.

Afin de s'assurer de la bonne solubilité dans des solvants organiques usuels des BOBIM, nous avons en amont sélectionné un dérivé de thiophène commercial portant une chaîne alkyle solubilisante : le 2-hexylthiophène.

L'acidité relativement élevée du proton en positions 5 de ce dernier permet d'envisager une déprotonation par une base forte, lequel anion est par la suite placé à réagir avec le chlorure de tributylstannane suivant un mécanisme de type S_N2 (Figure IV-25).

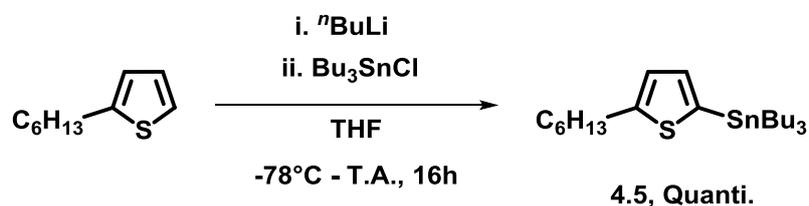


Figure IV-25. Schéma de synthèse du composé 4.5.

La synthèse du tributyl-(5-hexylthiophène-3-yl)stannane **4.8** est quant à elle moins évidente. Elle repose sur un réarrangement décrit à de nombreuses reprises du 2-bromothiophène en présence d'une quantité stœchiométrique de LDA (Figure IV-26).¹⁵⁵

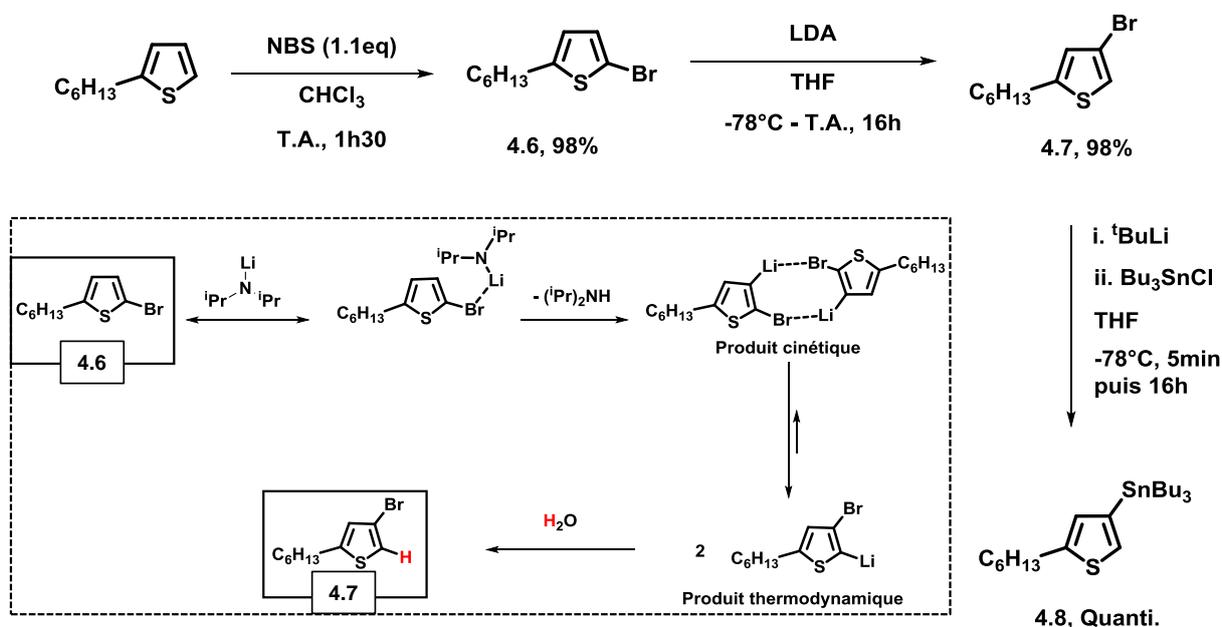


Figure IV-26. Schéma de synthèse du composé 4.8, et mécanisme du réarrangement du 2-bromo-5-hexylthiophène en présence de LDA.

La superposition des spectres RMN ^1H des deux composés **4.6** et **4.7** permet d'affirmer leur nature différente. Les deux singulets larges à 6,55 et 6,86 ppm du composé **4.6** sont remplacés par deux signaux très bien résolus : un doublet à 7,00 ppm présentant une constante de couplage faible de 1,4 Hz, ainsi qu'un doublet détriplé, de constantes de couplage respectives de 1,4 et de 1,0 Hz.

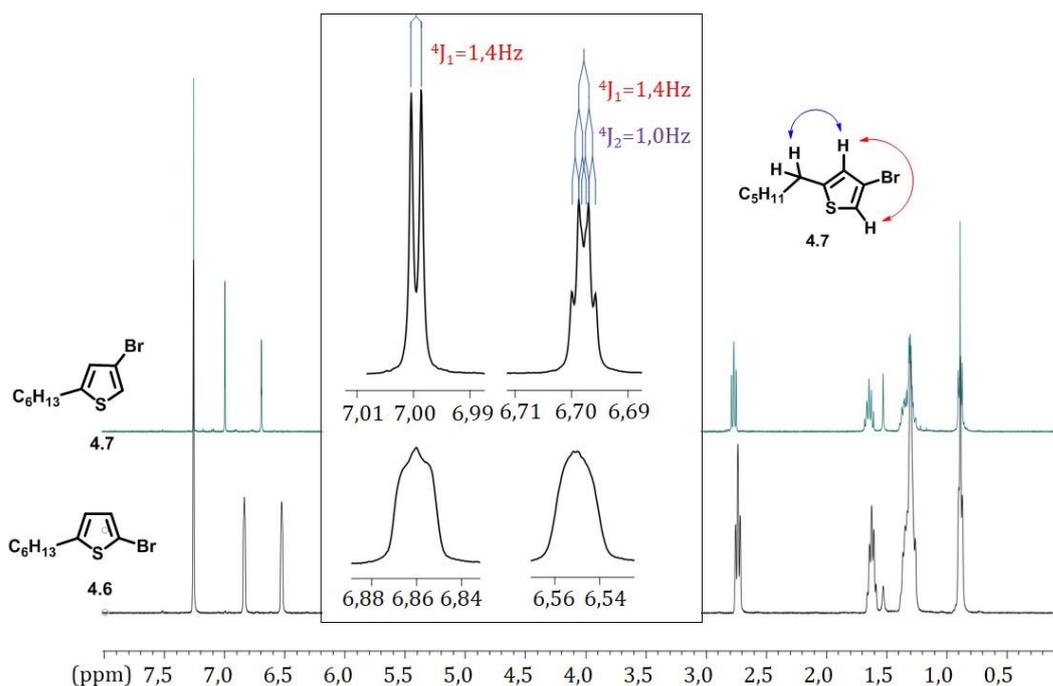


Figure IV-27. Superposition des spectres RMN ${}^1\text{H}$ des composés 4.6 (bas) et 4.7 (haut), ainsi qu'un agrandissement de la partie aromatique de leurs spectres. (400MHz, CDCl_3)

II. 1. 3. 2. Synthèse des dérivés d'anisole.

De la même façon que précédemment, un échange halogène-lithium à partir du 4-bromoanisole commercial suivi d'une substitution nucléophile sur le chlorure de tributylstannane permet d'obtenir le dérivé d'anisole **4.9** à coupler au BODIPY tétrahalogéné. Afin de prévenir d'éventuels problèmes de solubilité des BOBIM correspondants, un analogue du composé **4.9** a été synthétisé, portant cette fois une chaîne éther linéaire C_6H_{13} (Figure IV-28).

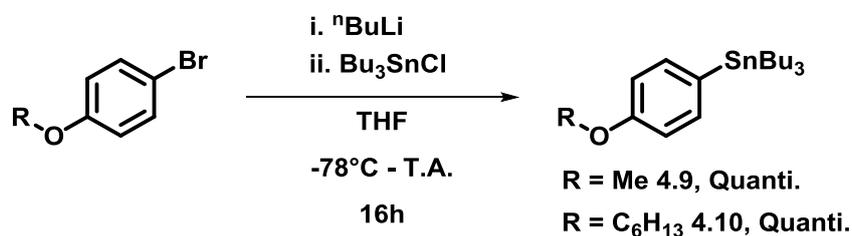


Figure IV-28. Voie de synthèse des composés 4.9 et 4.10.

II. 1. 4. Synthèse des BOBIM homosubstitués.

II. 1. 4. 1. BOBIM homosubstitués par deux isomères de thiophène.

II. 1. 4. 1. 1. Synthèse des précurseurs BODIPY tétrasubstitués.

Dans un premier temps, nous avons souhaité décorer le BODIPY synthétisé de quatre mêmes motifs aromatiques. Ainsi, les couplages de Stille réalisés sur le BODIPY **4.1** en présence d'un excès des composés **4.5** et **4.8** ont fait l'objet d'une mise au point des conditions réactionnelles.

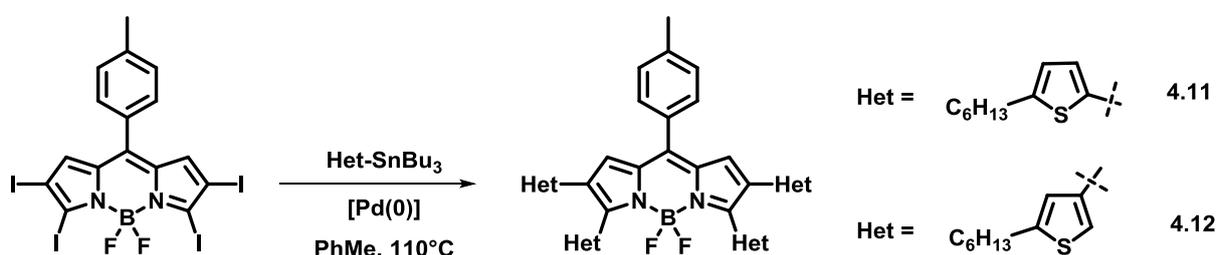


Figure IV-29. Schéma de synthèse de BODIPY tétrasubstitués par deux isomères de thiophène.

Table IV-3. Mise au point des conditions réactionnelles de couplage de Stille entre le BODIPY **4.1** et les deux isomères de thiophène **4.5** et **4.8** (les rendements indiqués sont des rendements en produit isolé).

Partenaire de couplage	Nombre d'équivalents	Catalyseur	Additif	η (%)	η par position réactive (%)
 4.5	8	[Pd(PPh ₃) ₄]	-	81	94
	8	[Pd(P(o-Tolyle) ₃) ₄]	-	62	88
 4.8	8	[Pd(PPh ₃) ₄]	-	30	74
	8	[Pd(P(o-Tolyle) ₃) ₄]	-	26	71
	12	[Pd(PPh ₃) ₄]	-	65	89
	8	[Pd(PPh ₃) ₄]	LiCl	68	90

Il apparaît clairement que le composé **4.5** est beaucoup plus réactif que son isomère **4.8**. Ainsi, deux équivalents par position réactive en présence d'un catalyseur commun conduit au BODIPY

4.11 avec un très bon rendement global de 81% après purifications, soit un rendement moyen par position de 94%.

En ce qui concerne le composé **4.8**, la modification du catalyseur de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ à $[\text{Pd}(\text{P}(\text{o-Tolyle})_3)_4]$, généré *in situ*, n'a pas d'effet bénéfique sur le rendement de conversion. Seuls l'augmentation du nombre d'équivalents en dérivé stannylé ou l'ajout d'un additif, source d'ions chlorures, permettent d'isoler le BODIPY **4.12** avec un bon rendement de 68%. Dans ce cas, le rendement moyen par position réactive est tout de même de 90%.

L'effet bénéfique des ions chlorures sur le couplage de Stille est bien connu. L'étape cinétiquement déterminante de ce couplage pallado-catalysé est en effet l'étape de transmétallation. D'après Farina *et al.*, dans sa revue sur le couplage de Stille,¹⁵⁶ la présence d'ions chlorures conduit à un intermédiaire plus réactif vis-à-vis de cette étape, et explique ainsi les meilleurs rendements observés lors de l'ajout d'une source d'ions chlorures lors de ce couplage (Figure IV-30).

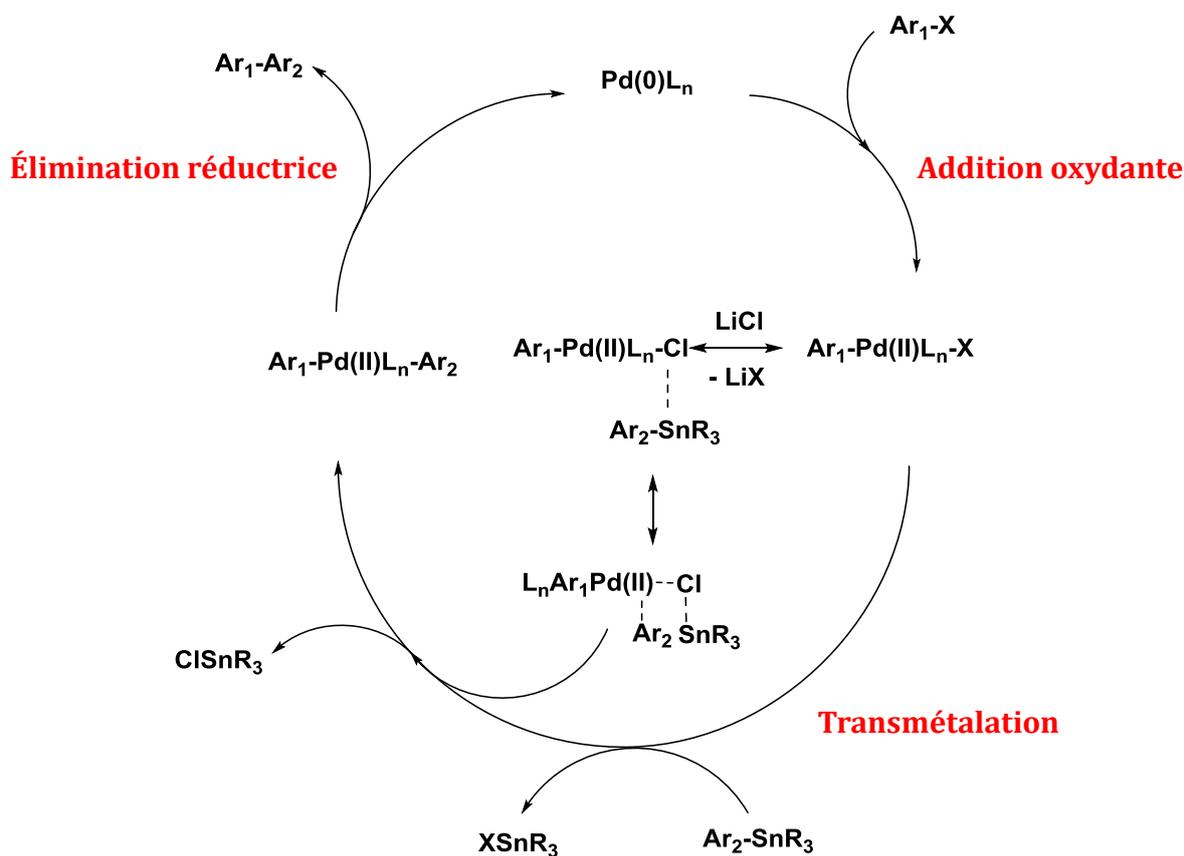


Figure IV-30. Cycle catalytique du couplage de Stille, et mise en évidence de l'effet des ions chlorures sur ce couplage.

II. 1. 4. 1. 2. Synthèse des BOBIM tétrathiophène homosubstitués.

À partir des deux BODIPY tétrasubstitués obtenus, une unique étape de cyclisation par couplage oxydant devrait permettre l'obtention des deux premiers BODIPY α -fusionnés visés.

En présence d'un excès de chlorure de fer(III) à 0°C, la solution de BODIPY **4.11** passe très rapidement d'un vert profond au bleu-vert très intense. Après purification, un solide noir est obtenu.

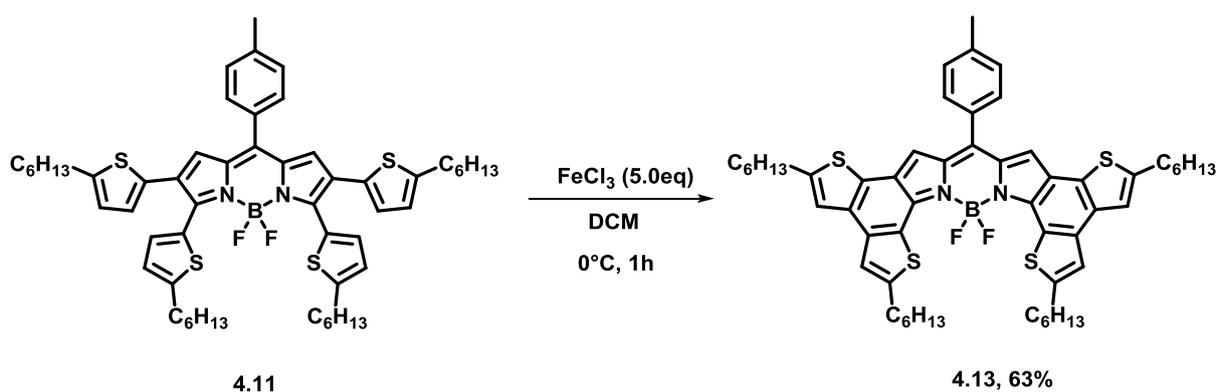


Figure IV-31. Schéma de synthèse du composé **4.13**.

La caractérisation RMN ^1H du produit formé ne fait aucun doute sur sa nature : le produit formé présente une symétrie C_2 et fait apparaître, outre le système AB du groupement tolyle en position pseudo-méso, trois singulets intégrant chacun pour deux protons. L'intégration pour 3 protons du méthyle en position pseudo-méso permet d'exclure un quelconque couplage intermoléculaire ; cette conclusion a par ailleurs été vérifiée par HRMS, analyse faisant apparaître un pic moléculaire de masse $942.4096 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour une masse théorique calculée de $942.4092 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

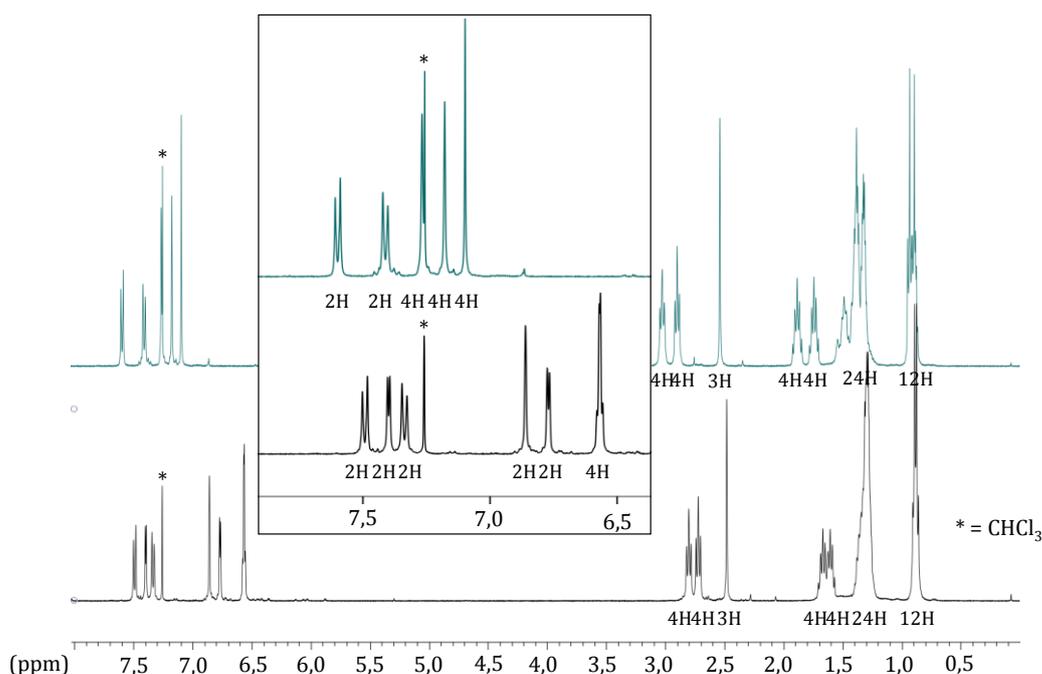


Figure IV-32. Superposition des spectres RMN ^1H du BODIPY 4.11 (bas) et du BOBIM 4.13 (haut) (400MHz, CDCl_3 , * = CHCl_3).

Dans les mêmes conditions réactionnelles, le BODIPY **4.12** réagit rapidement pour conduire à un unique produit **4.14**.

Le spectre RMN ^1H du produit isolé démontre la symétrie C_2 et la régiosélectivité de la cyclisation oxydante. La détermination structurale de ce BOBIM est moins triviale que précédemment. Le spectre RMN ^1H démontrant que le produit formé présente une symétrie C_2 , la cyclisation oxydante du BODIPY **4.12** peut donc conduire, *a priori*, à quatre régioisomères (Figure IV-33).

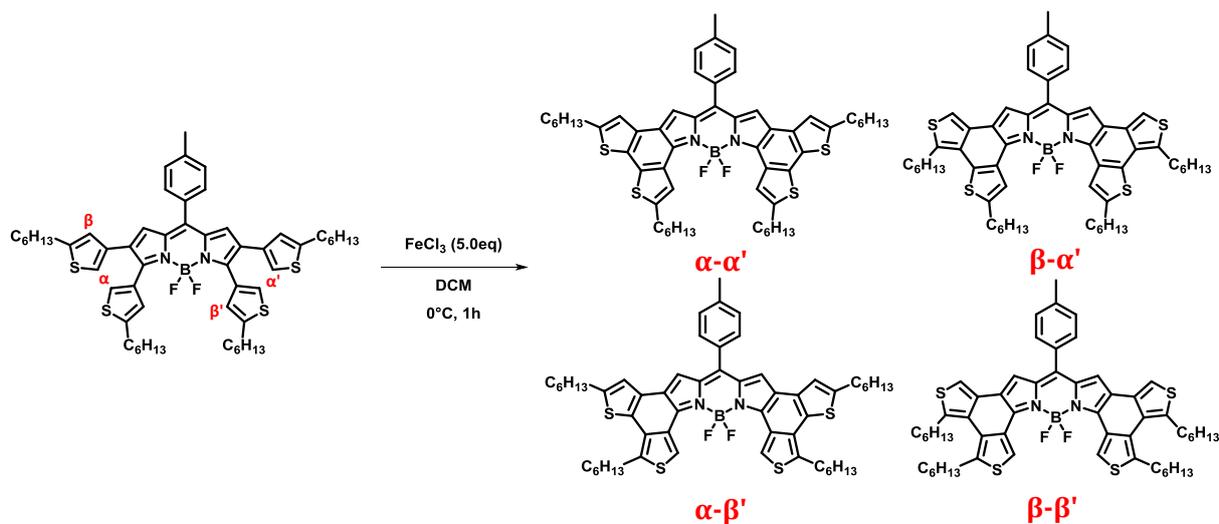


Figure IV-33. Schéma de synthèse du composé 4.14, et mis en évidence des quatre régioisomères potentiellement synthétisables.

Une analyse NOESY met en évidence un couplage à travers l'espace des protons de la chaîne C_6H_{13} en alpha des thiophènes avec les protons portés par ces thiophènes fusionnés (Figure IV-34). Un seul de ces régioisomères permet un rapprochement spatial entre ces deux chaînes grasses et ces deux singulets simultanément, permettant d'affirmer la structure du BOBIM **4.14**. Cette structure est par ailleurs en accord avec la réactivité reportée de ce type de thiophène en milieu oxydant, puisqu'elle résulte d'un couplage oxydant α - α' .¹⁵⁷

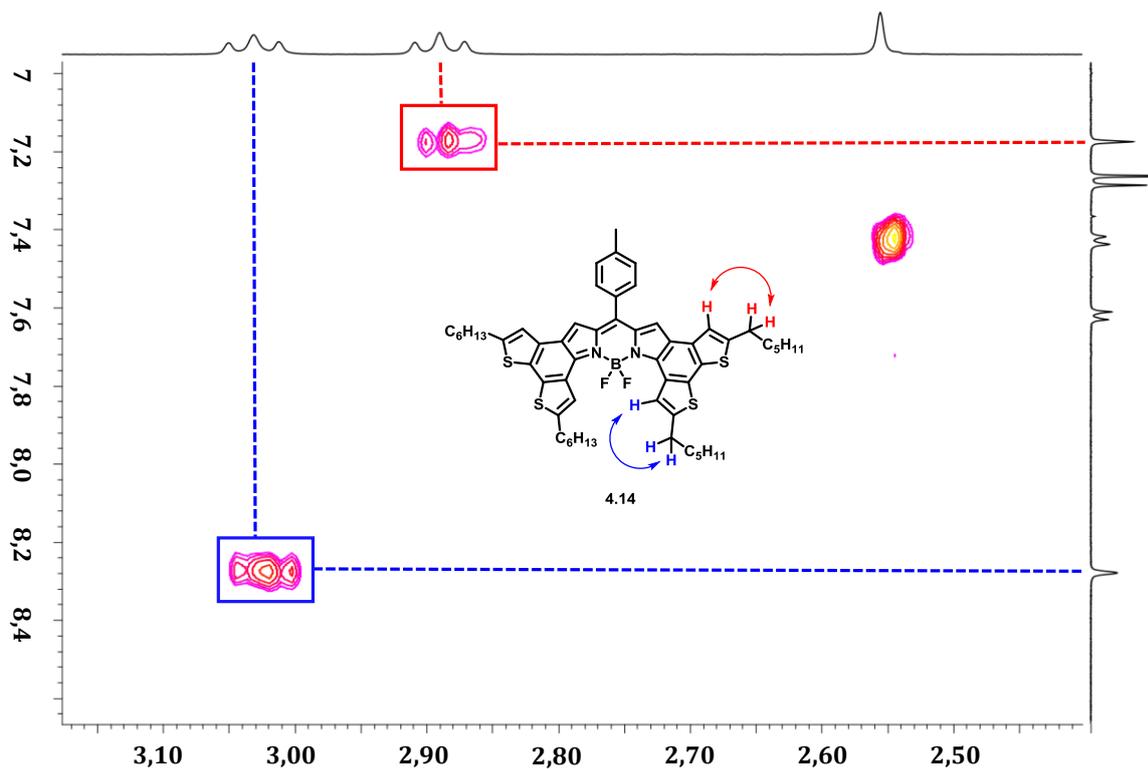
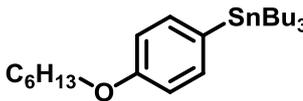
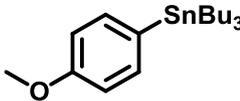


Figure IV-34. Spectre RMN NOESY du composé **4.14** ($CDCl_3$, 400MHz).

II. 1. 4. 2. BOBIM homosubstitué par des motifs *p*-anisoile.

La méthodologie précédemment décrite a été appliquée à un BODIPY substitué par quatre motifs *p*-anisoile. La réactivité des espèces organostannylées **4.9** et **4.10** étant moindre que celle de leurs analogue thiophènes, une mise au point des conditions réactionnelles a ici encore dû être effectuée (Tableau IV-4).

Table IV-4. . Mise au point des conditions réactionnelles de couplage de Stille entre le BODIPY **4.1** et les deux dérivés stannylés du motif *p*-anisoile. a). Le solvant utilisé est du toluène distillé. b). Réactions sans solvant (les rendements indiqués sont relatifs aux produits isolés).

Partenaire de couplage	Nombre d'équivalents	Température (°C)	Catalyseur	Additif	η (%)	η par position réactive (%)
 4.10	8,0	110 ^a)	[Pd(PPh ₃) ₄]	-	19	66
	8,0	110 ^a)	[Pd(P(o-Tol) ₃) ₄]	-	17	64
	15	110 ^a)	[Pd(PPh ₃) ₄]	-	40	79
	15	130 ^b)	[Pd(PPh ₃) ₄]		64	89
	15	130^b)	[Pd(PPh₃)₄]	LiCl	69	91
 4.9	15	130^b)	[Pd(PPh₃)₄]	LiCl	65	89

Dans les mêmes conditions réactionnelles que présentées précédemment, ce couplage donne de nettement moins bons résultats. Ici encore toutefois, nous n'avons pas relevé une grande différence entre les deux catalyseurs testés. Pour augmenter le rendement global de réaction, nous avons déterminé deux possibilités : introduire un excès plus important de composé **4.10**, ou alors augmenter la température réactionnelle. Comme nous nous y attendions, peu de différence de réactivité n'est observée entre le composé **4.9** et **4.10**.

Dans les mêmes conditions de couplage oxydant que celles précédemment décrites, les précurseurs BODIPY **4.15** et **4.16** ne réagissent pas. Un excès plus important de chlorure de fer(III) conjugué à une température plus élevée sont nécessaires, sans quoi aucune réaction n'est observée. L'oxydation de ce motif *p*-anisoile est donc visiblement moins aisée que celle d'un thiophène. Les BOBIM **4.17** et **4.18** sont ainsi obtenus avec des rendements de l'ordre de 60% (Figure IV-35).

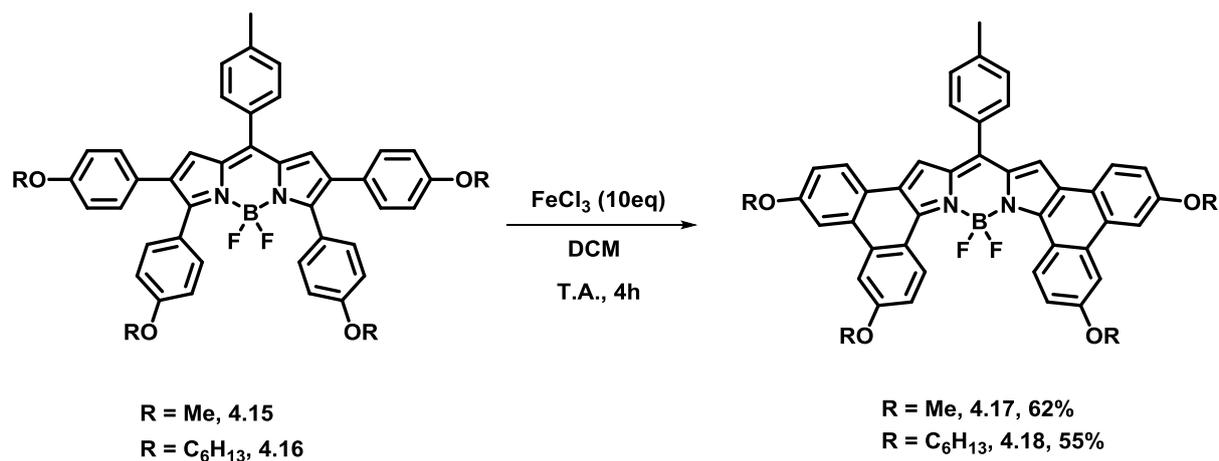


Figure IV-35. Schéma de synthèse des composés 4.17 et 4.18.

Malgré de nombreuses tentatives de recristallisation pour générer des mono-cristaux de ces BOBIM homosubstitués, aucun mono-cristal de qualité suffisante n'a pu être obtenu. Les structures RX n'ont donc pas encore pu être élucidées au moment de la rédaction de ce manuscrit.

Avec ces premiers résultats encourageants, nous nous sommes tournés tout naturellement vers l'hétérodisubstitution de ces BOBIM.

II. 1. 5. Synthèse de BOBIM hétérodisubstitués

Deux voies de synthèse sont envisageables pour obtenir un BODIPY substitué en positions 3 et 5 par un motif aromatique, et en positions 2 et 6 par un autre (Figure IV.36).

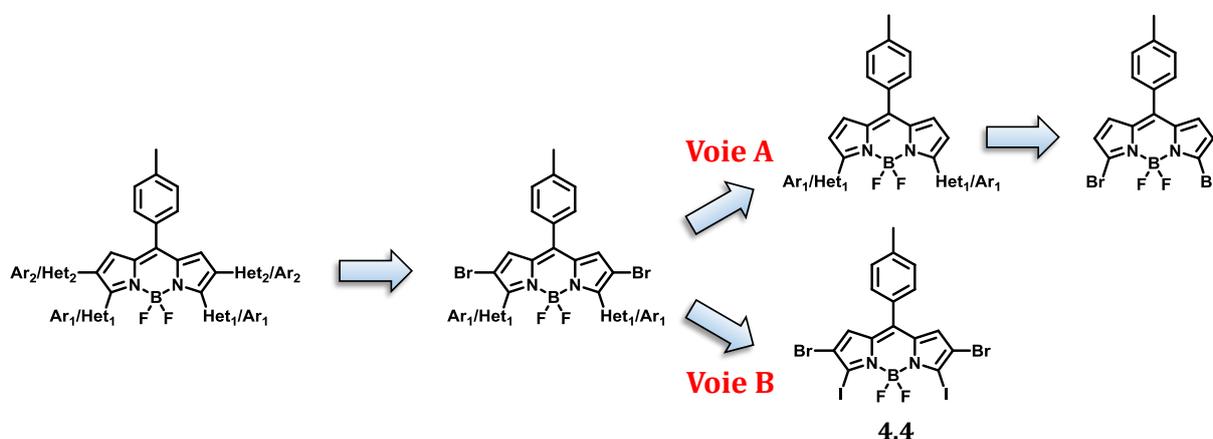


Figure IV-36. Analyse rétrosynthétique d'obtention de BODIPY hétérodisubstitués.

La voie A s'appuie sur une première étape de synthèse d'un BODIPY halogéné en positions 3 et 5 uniquement. Pour ce faire, il est nécessaire d'effectuer l'halogénéation sur le dipyrrométhane, sans quoi la régiosélectivité de l'halogénéation n'est pas en faveur de ces positions. Après oxydation et complexation en milieu basique, le BODIPY dihalogéné en positions 3 et 5 est obtenu. Après un premier couplage sur cet intermédiaire, une seconde dihalogénéation est effectuée, cette fois-ci en positions 2 et 6. Ces positions sont alors réactives dans des conditions de couplage croisé et permettent donc d'obtenir le BODIPY hétérodisubstitué souhaité (Figure IV-36).

Cette voie de synthèse est envisageable dans le cas qui nous intéresse, mais présente toutefois quelques inconvénients. Elle suppose notamment que seules les positions 2 et 6 du BODIPY sont réactives vis-à-vis de la seconde halogénéation, et ce malgré la présence de substituants déjà présents sur les positions 3 et 5.

La voie B repose sur l'utilisation du BODIPY **4.4** hétérohalogéné sur les positions 3, 5 et 2, 6 respectivement (Figure IV-36). Cette hétérosubstitution implique une différence de réactivité permettant par un simple contrôle du nombre d'équivalents en composé stannylé, de substituer sélectivement les iodures des positions 3 et 5 par rapport aux bromures des positions 2 et 6. Il est alors possible de réaliser un autre couplage de Stille sur les deux positions restantes avec un autre motif aromatique. Il est par ailleurs possible de réaliser ces deux couplages croisés successifs dans un même milieu réactionnel, par ajout différé des partenaires de couplage.

C'est cette seconde voie de synthèse que nous avons mise en place dans le cadre de ces travaux. Ainsi, à partir du BODIPY **4.4** déjà obtenu, seules deux étapes sont nécessaires à la synthèse des BODIPY tétrasubstitués, intermédiaires clés dans la synthèse des BOBIM hétérodisubstitués.

Les BOBIM hétérodisubstitués synthétisés peuvent être classés en deux familles, suivant la nature du couplage oxydant à leur origine : anisole – thiophène ou bien thiophène – thiophène.

II. 1. 5. 1. BOBIM hétérodisubstitués anisole – thiophène.

Après avoir démontré que les couplages oxydants pouvaient bien être réalisés entre deux motifs aromatiques identiques disposés autour d'un BODIPY, la question se posait alors de la possibilité éventuelle d'appliquer cette méthodologie à deux couplages oxydants Aryle-Hétéroaryle.

En appliquant la stratégie de synthèse précédemment présentée (voie B, Figure IV-36), il est aisé d'effectuer la synthèse des précurseurs **4.19**, **4.20**, **4.21** et **4.22** nécessaires à cette étude (Figure IV-37).

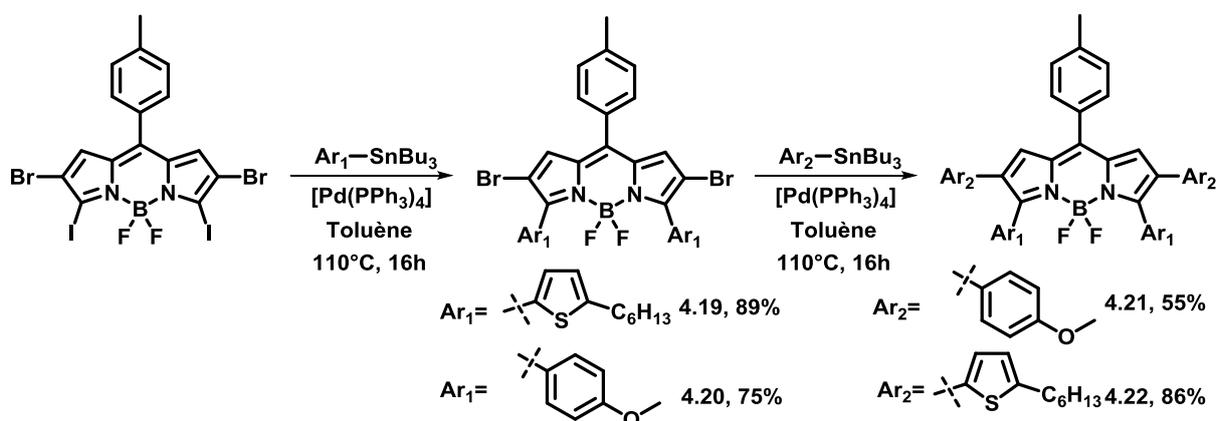


Figure IV-37. Schéma de synthèse des BODIPY hétérodisubstitués **4.21** et **4.22**.

Comme nous l'espérons, la grande différence de réactivité des positions 3, 5 et 2, 6 permettent d'observer la formation d'un produit unique. Très peu de sous-produits sont formés, ce qui est à l'origine des excellents rendements obtenus. Une analyse RMN ^{13}C suffit pour démontrer la parfaite régiosélectivité de ce premier couplage de Stille : nous y retrouvons à la fois la symétrie C_2 attendue, mais aussi un couplage C-F à travers l'espace, à l'origine d'un triplet à 131 ppm dans le cas du composé **4.20** (Figure IV-38).

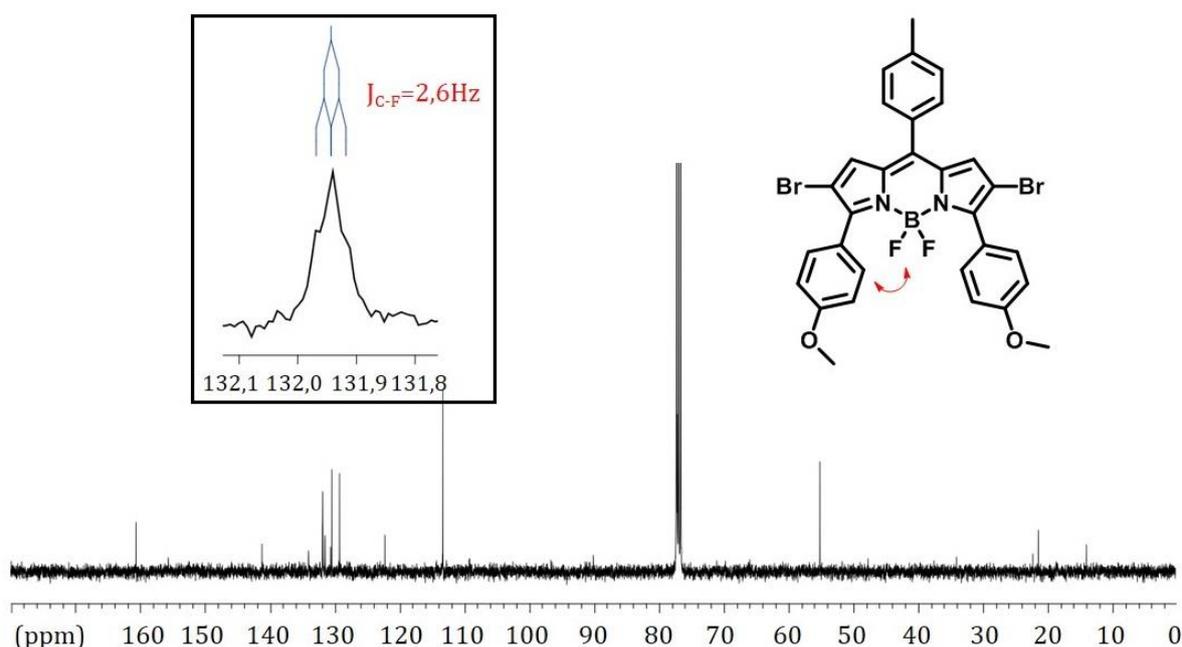


Figure IV-38. Spectre RMN ^{13}C du composé **4.20**, et mise en évidence du couplage à travers l'espace C-F (CDCl_3 , 100MHz).

Ces intermédiaires réagissent dans un second temps avec l'autre motif (hétéro)aromatique stannylé, conduisant avec de bons rendements aux BODIPY hétérodisubstitués **4.21** et **4.22**.

Ces BODIPY hétérodisubstitués évoluent, en présence d'un excès de chlorure de fer(III), vers leurs dérivés fusionnés avec un rendement de l'ordre de 50% après purifications (Figure IV-39). Il est intéressant de souligner que les deux caractéristiques des couplages oxydants thiophène-thiophène et anisole-anisole sont ici réunis : un excès plus important d'oxydant est nécessaire (caractéristique du couplage oxydant anisole-anisole), et la température ne peut être supérieure à 0°C , sans quoi une dégradation substantielle du BODIPY de départ est observée (caractéristique du couplage oxydant thiophène-thiophène).

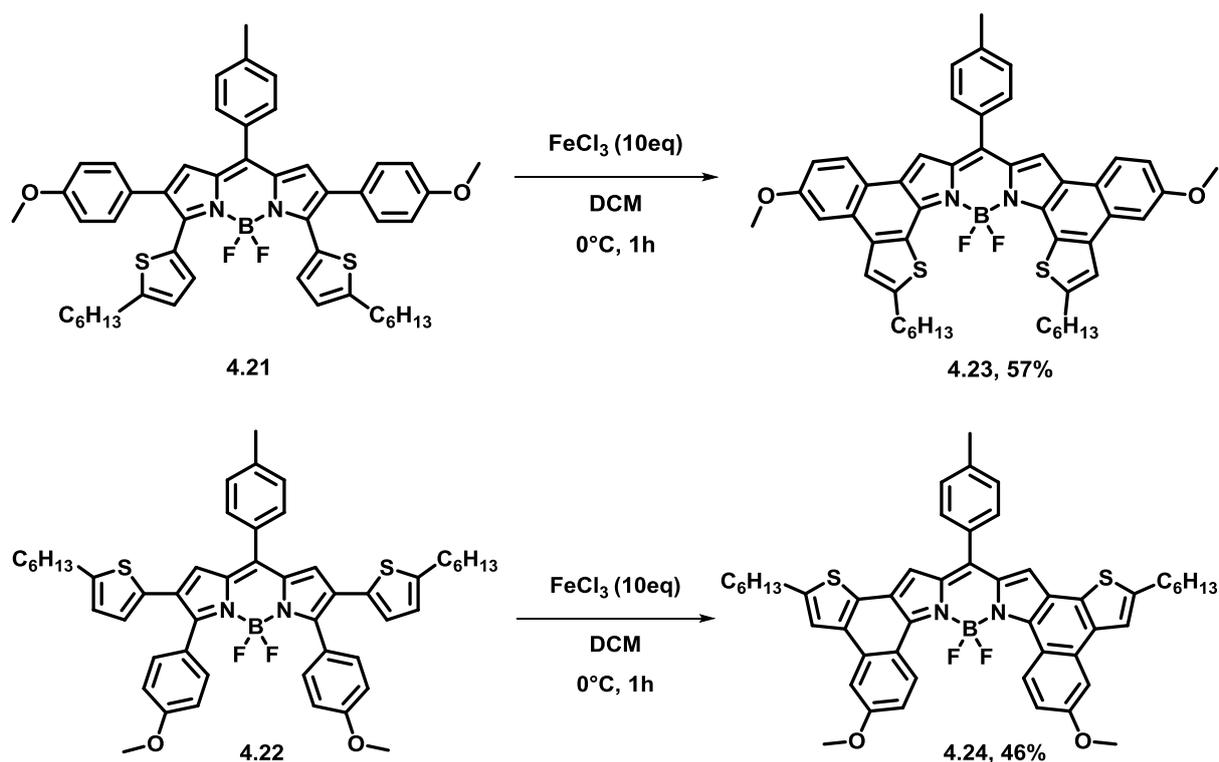


Figure IV-39. Schéma de synthèse de BOBIM hétérodisubstitués thiophène-anisole.

Ici encore, nous n'avons pu observer la formation d'un seul et unique produit, présentant à la fois la symétrie et le nombre de protons aromatiques attendus (Figure IV-40).

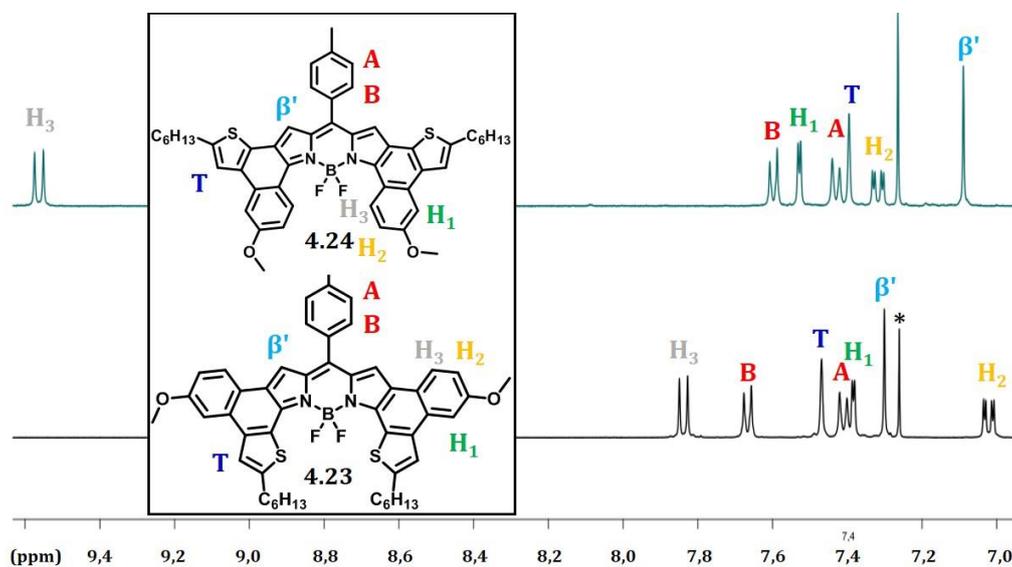


Figure IV-40. Superposition de la partie aromatique des spectres RMN ^1H des BOBIM 4.23 et 4.24 (CDCl_3 , 400 MHz, $^*\text{=CHCl}_3$).

Il est intéressant de souligner le déblindage notable du proton H_3 dans le composé 4.24. Ceci peut être la signature d'une interaction entre ce proton et un au moins un des atomes de fluor voisins.

II. 1. 5. 2. BOBIM hétérodisubstitués thiophène – thiophène.

Ayant synthétisé les deux isomères α et β du dérivé stannylé du thiophène, et prouvé la chimiosélectivité du couplage de Stille sur le BODIPY **4.4**, nous avons alors tous les outils en mains pour synthétiser les BODIPY hétérodisubstitués tétrathiophène présentés en Figure IV-41.

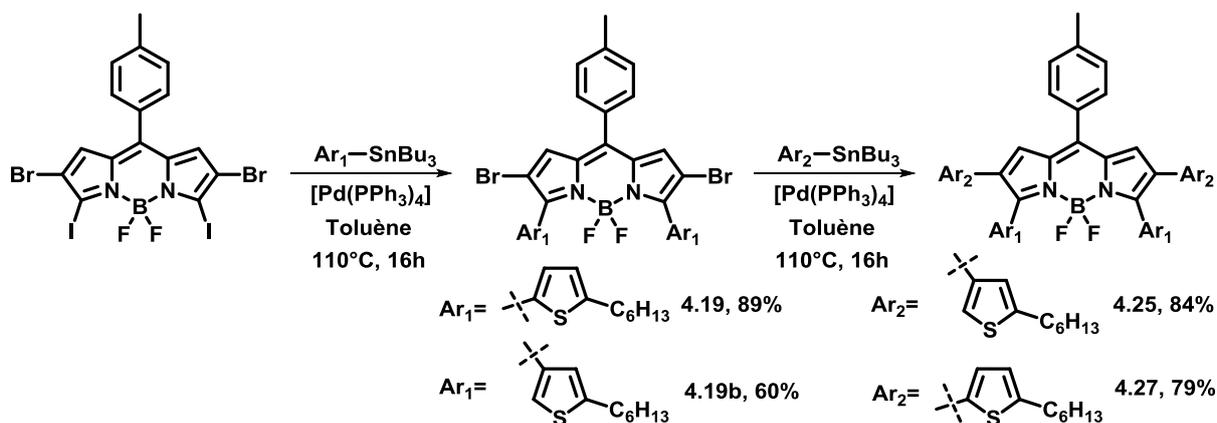


Figure IV-41. Schéma de synthèse des BODIPY hétérodisubstitués 4.25 et 4.27.

Chacun de ces deux BODIPY hétérodisubstitués évolue, en présence d'un excès de chlorure de fer(III), en un seul produit. Nous avons donc présenté la synthèse de tous les isomères de position de la famille des BOBIM tétrathiophène, molécules dont les structures et leurs spectres RMN ^1H sont présentées en Figure IV-42.

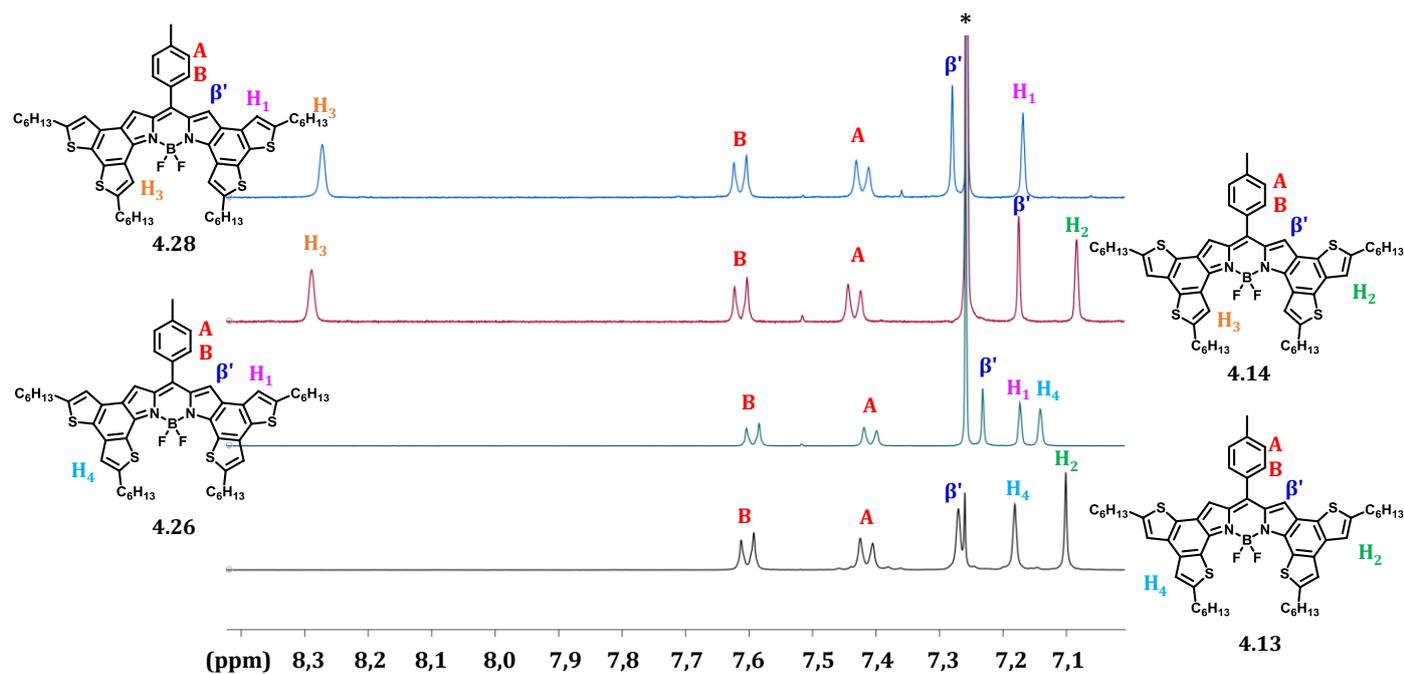


Figure IV-42. Superposition des spectres RMN ^1H des BOBIM tétrathiophènes (400MHz, CDCl_3 , *= CHCl_3).

La symétrie C_2 de ces quatre composés est incontestable, à la vue de ces RMN ^1H . Si chacun de ces composés présente un spectre caractéristique, certains de ces signaux ne sont pas très impactés par la nature de l'isomère en question. C'est par exemple le cas des signaux relatifs aux protons du groupement tolyle en position pseudo-mésos, formant quelque soit l'isomère un système AB à 7,4 et 7,6ppm environ. Le déblindage notable du proton H_3 mérite d'être souligné, et peut être expliqué, comme dans le cas du composé **4.24**, par une interaction avec le fluor voisin.

Une diffusion lente d'acétone dans une solution des BOBIM **4.26** et **4.28** dans le dichlorométhane a permis d'obtenir des monocristaux desdits composés (Figures IV-43 et IV-44).

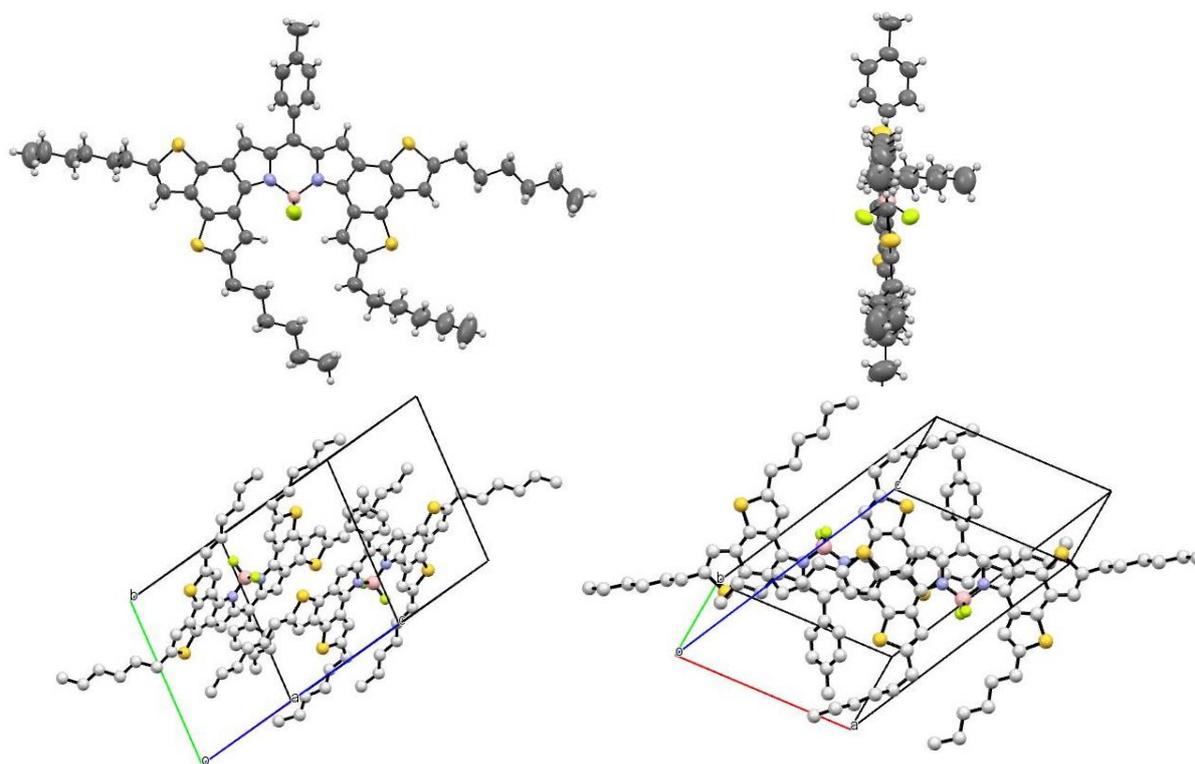


Figure IV-43. Structure obtenue par diffraction des rayons X du BOBIM 4.28 : vue de face (haut gauche), de côté (haut droite), et aperçu de l'organisation intermoléculaire au sein du cristal (bas gauche) via interaction π - π des motifs aromatiques périphériques (bas droite).

La structure du cœur de ce BOBIM est entièrement plane, à l'exception du groupement tolyle en position pseudo-méso, lequel forme un angle dièdre avec le cœur du BOBIM de $57,71^\circ$. L'atome de bore conserve par ailleurs sa géométrie tétraédrique, l'angle dièdre formé entre la liaison B-F et B-N étant de $110,03^\circ$. Les deux liaisons B-F, de longueur quasi identique de $1,39 \text{ \AA}$, sont comparables à celles reportées dans la littérature pour des BODIPY classiques.¹⁰⁷ Les longueurs de liaisons N-B sont elles aussi toutes deux égales ($1,55 \text{ \AA}$) et encore comparables à celles reportées pour cette liaison dans la littérature.¹⁰⁷ Comme nous l'avons soupçonné à la vue du spectre RMN ^1H de ce BOBIM, il existe une interaction F-H, en témoigne la faible distance ($2,41 \text{ \AA}$) séparant ces deux atomes. Ici encore, les deux atomes de fluor sont équivalents et sont éloignés de la même façon de ces atomes d'hydrogène.

Les longueurs des liaisons impliquées dans le cœur du BOBIM ont des valeurs proches de leur motif (hétéro)aromatique de référence, et sont systématiquement égales deux à deux, attestant l'exacte symétrie ainsi que la parfaite délocalisation électronique de ce cœur. Ainsi, la longueur de la liaison formée par cyclisation oxydante est de $1,427 \text{ \AA}$, pour $1,39 \text{ \AA}$ dans la molécule de benzène. Les molécules adoptent une conformation tête-bêche, d'un plan à l'autre. Les principales interactions intermoléculaires ont en effet lieu via le motif aromatique fusionné au BODIPY, et non via le cœur bipyrrrolique complexé. Ainsi, la distance interplanaire (mesurée entre l'atome de

soufre du thiophène- α d'un BOBIM et l'azote d'un BOBIM voisin) est de 3,769 Å. Cette faible distance est la conséquence des fortes interactions π - π intermoléculaires.

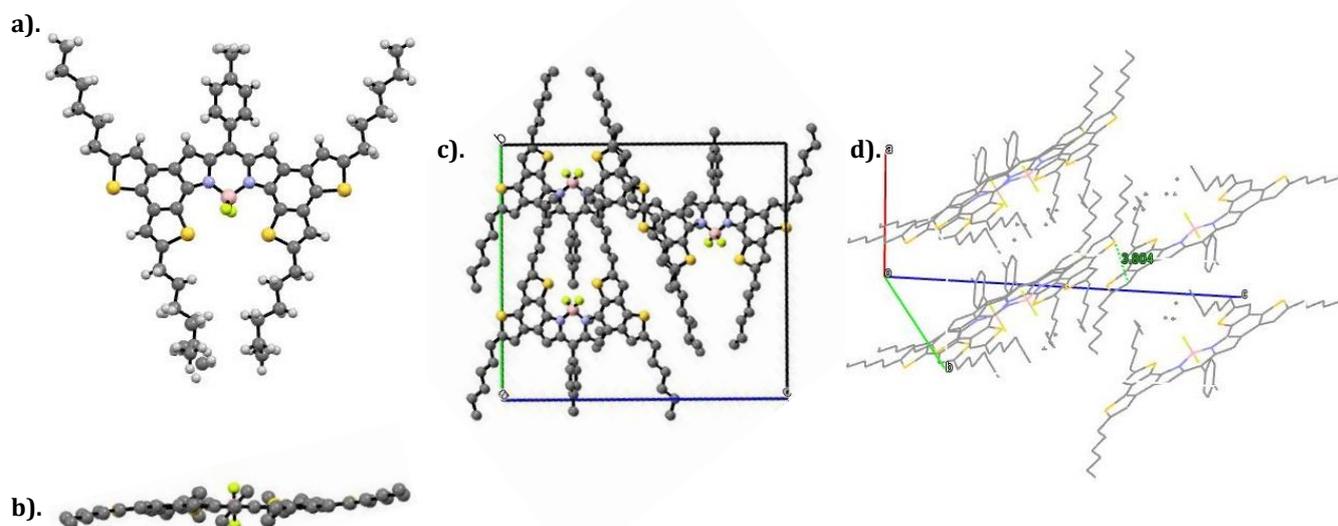


Figure IV-44. Structure RX du composé 4.28. a). Vue de face. b). Vue suivant le plan du BOBIM. Mise en évidence de : c). la configuration tête-bêche au sein d'un même plan cristallin. d). des interactions π - π majoritaires via le motif thiophène- β . Sauf pour a), les atomes d'hydrogène ont été supprimés pour raison de clarté.

Ici encore, la structure plane du BOBIM **4.26** est à souligner. Le groupement tolyle en position pseudo-mésio adopte un angle dièdre de $51,46^\circ$ avec le plan du BOBIM, valeur très similaire à celle mesurée pour le BOBIM **4.28**. Comme précédemment, les longueurs de liaison du complexe ne diffèrent pas de celles reportées dans la littérature et sont deux à deux strictement égales : $d(\text{N-B})=1,557$ Å, $d(\text{B-F})=1,384$ Å.

La liaison formée par cyclisation oxydante a une longueur strictement identique à celle relevée précédemment, de 1,42 Å. La configuration tétraédrique de l'atome de bore est conservée, bien que l'angle que forme la liaison B-F avec le plan du BOBIM soit légèrement supérieur que celui précédemment noté ($110,48^\circ$, pour $110,03^\circ$). Cette légère différence peut s'expliquer par l'interaction, dans le cas du BOBIM **4.28**, entre l'atome de fluor et celui d'hydrogène porté par le thiophène voisin ; cette interaction ne peut avoir lieu dans le cas du BOBIM **4.26**. Au sein d'un même plan, deux BOBIM voisins sont disposés tête-bêche. Comme pour le BOBIM **4.28**, les interactions intermoléculaires principales sont des interactions π - π , intervenant principalement entre les motifs aromatiques périphériques, et plus particulièrement via un empilement suivant le thiophène- β . À la vue du packing au sein du cristal, ce BOBIM **4.28** présente des interactions π - π plus faibles que celles de son isomère **4.26**.

II. 2. Propriétés spectroscopiques.

II. 2. 1. Propriétés spectroscopiques des précurseurs de BOBIM - Impact de la réaction de cyclisation oxydante sur ces dernières.

L'influence de l'extension de la conjugaison par couplages pallado-catalysés successifs, et celle de la réaction de cyclisation oxydante, peut être illustrée par la Figure IV-45. À titre d'exemple, nous détaillerons ici l'évolution des propriétés spectroscopiques des précurseurs et du BOBIM **4.23**. Les données spectroscopiques des précurseurs des autres BOBIM seront quant à elles regroupées par la suite (Tableau IV-7).

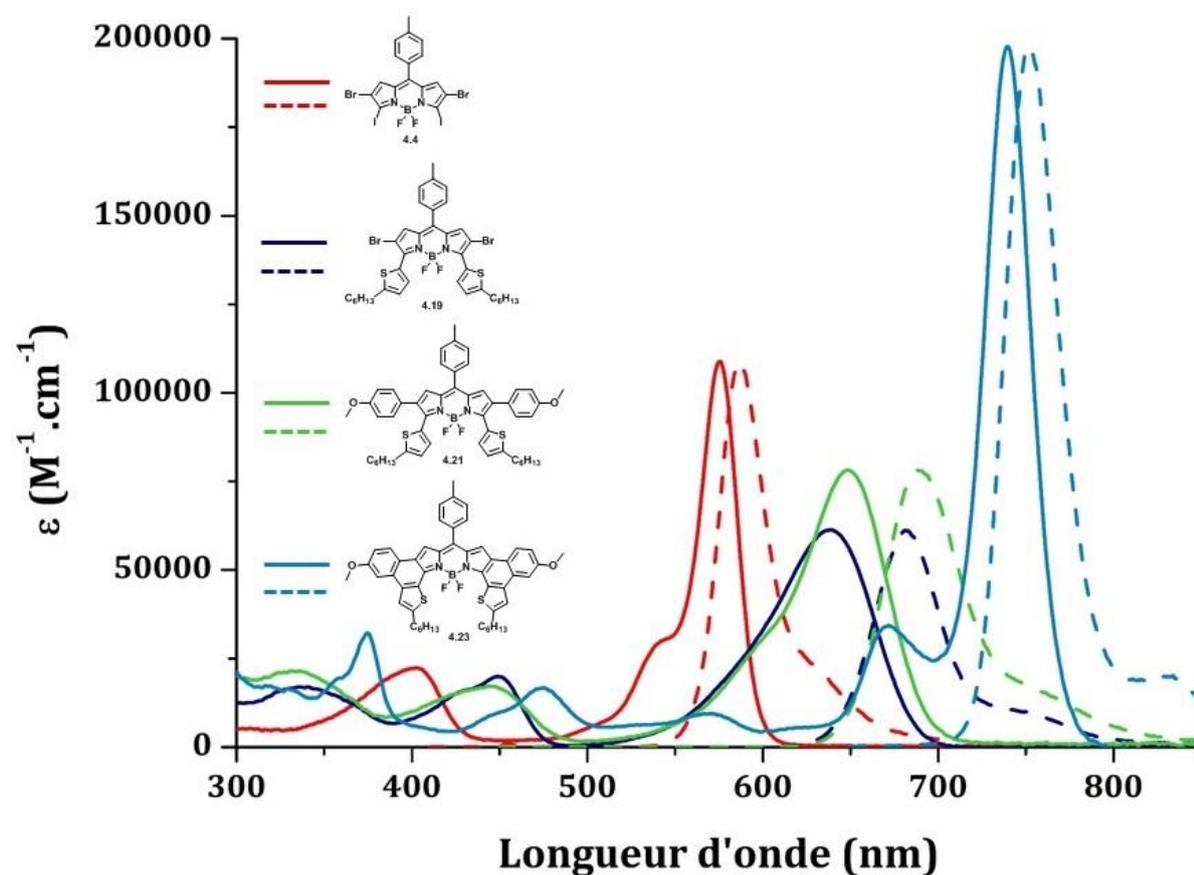


Figure IV-45. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (pointillés) des composés 4.4, 4.19, 4.21, 4.23 (Toluène, 25°C).

Table IV-5. Données spectroscopiques des précurseurs du BOBIM 4.23. Les mesures ont été effectuées à 25°C. a). Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant le BODIPY TetraOMe comme référence ($\phi_F=0,49$ dans le DCM à 25°C, $\lambda_{ex}=650\text{nm}$).⁷⁹ b). La constante de désexcitation radiative k_r a été calculée suivant la formule $\phi_F = \frac{k_r}{k_r+k_{nr}} = \tau k_r$. c). La constante de désexcitation non radiative a été calculée suivant la formule $k_{nr} = \frac{1-\phi_F}{\tau}$. d). FWHM : full width at half maximum of absorption ; largeur à mi hauteur du maximum d'absorption. e). Solvants non dégazés.

Molécule	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ_F	τ (ns)	k_r (10 ⁸ s ⁻¹)	k_{nr} (10 ⁸ s ⁻¹)	Δ_{SS} (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	Solvant
4.4	570	110000	583	0.13	1,42	0,845	6,20	391	798	DCM
	576	116000	587	0.11	1,62	0,741	5,43	325	965	Toluène
4.19	629	59500	681	0.46	2,05	2,24	2,63	1214	1971	DCM
	639	61200	681	0.47	2,41	1,95	2,20	965	1780	Toluène
4.21	641	64700	693	0.39	2,21	1,76	2,76	1567	1697	DCM
	648	78000	689	0.47	2,65	1,77	2,00	1146	1564	Toluène
4.23	736	160000	755	0.26 ^{a)}	7,73	0,323	0,970	342	682	DCM
	740	198000	753	0.37 ^{a)}	7,18	0,515	0,877	233	567	Toluène

Le composé **4.4** présente une bande d'absorption relativement étroite avec un maximum à 576 nm et un léger épaulement à 476 nm. Cette bande correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$, et reflète donc la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité de la molécule. L'épaulement de la bande d'absorption est une caractéristique des BODIPY, et correspond au peuplement électronique des états vibrationnels du premier état excité S_1 . Une bande d'absorption supplémentaire est observée vers les hautes énergies, vers 400 nm. Elle correspond à la transition électronique vers le second état excité $S_0 \rightarrow S_2$. Le rendement quantique de fluorescence, ainsi que le temps de vie de l'état excité, est inhabituellement bas pour un BODIPY absorbant dans cette gamme de longueur d'onde. Sa forte constante de désexcitation non radiative est essentiellement due à la présence de quatre atomes d'halogène sur le composé **4.4**, et il est raisonnable de formuler l'hypothèse qu'un croisement intersystème compétitif a lieu. L'émission de ce composé présente un faible déplacement de Stokes (325 cm⁻¹ dans le toluène), et correspond à l'image miroir du profil d'absorption. L'émission mesurée correspond donc à celle de l'état singulet du composé.

La substitution des deux atomes d'iode par les motifs hexylthiophène implique un déplacement bathochrome de l'absorption et de l'émission dans le toluène de 63 et 94 nm, respectivement. Ce phénomène est relié à l'enrichissement électronique du cœur BODIPY. De la même façon, la seconde substitution des atomes de brome par le motif anisole entraîne un déplacement

bathochrome de 15 nm de l'absorption et de 26 nm de l'émission du composé **4.21**. Le plus faible déplacement bathochrome observé peut être expliqué, d'une part, par l'impact moindre des positions 2 et 6 sur les propriétés spectrales des BODIPY.^{158,159} D'autre part, la gêne stérique engendrée par les motifs hexylthiophènes implique très probablement la non coplanéité des motifs anisole avec le plan du BODIPY. Cette torsion gêne la délocalisation électronique, et l'effet donneur du motif anisole en est atténué.

Contrairement à leur précurseur **4.4**, qui présente un déplacement de Stokes relativement faible de 325 cm⁻¹ dans le toluène à 25°C, les BODIPY **4.19** et **4.21**, eux, présentent un déplacement de Stokes, dans les mêmes conditions, de 965 et 1146 cm⁻¹ respectivement. Il est possible que ce phénomène soit dû à une plus grande réorganisation structurale à l'état excité, et notamment par rotation des substituants aromatiques disposés autour du cœur BODIPY. Cette rotation libre peut expliquer la constante de désexcitation non radiative importante pour ces composés.

La cyclisation oxydante de **4.21** en BOBIM **4.22** a un effet des plus spectaculaires sur ses propriétés spectroscopiques. Tout d'abord, un fort effet bathochrome de 86 nm dans le toluène est mesuré. Les différents substituants aromatiques disposés autour du BODIPY deviennent en effet coplanaires avec le cœur de ce dernier, et participent alors tous à la délocalisation, et donc à son enrichissement électronique.

Un fort effet hyperchrome est lui aussi observé, le coefficient d'extinction molaire maximum passant de 78100 à 198000 M⁻¹.cm⁻¹. Cette bande intense d'absorption retrouve l'allure caractéristique des BODIPY : bande fine (FWHM=567 cm⁻¹ dans le toluène) et bien structurée, faisant apparaître une bande vibronique marquée. Par ailleurs, le rendement quantique de fluorescence exceptionnellement haut du BOBIM **4.23** dans cette gamme du spectre électromagnétique est à souligner, atteignant 37% à 753 nm dans le toluène. Le déplacement de Stokes de ce composé est faible (233cm⁻¹ dans le toluène), et son émission est l'image miroir du profil de son absorption. L'émission de ce composé s'effectue donc depuis son état singulet. Enfin, le temps de vie de cet état singulet – de l'ordre de 7 ns – suggère une structure moléculaire rigide, ce qui se traduit par ailleurs par une forte diminution de la constante de désexcitation non radiative.

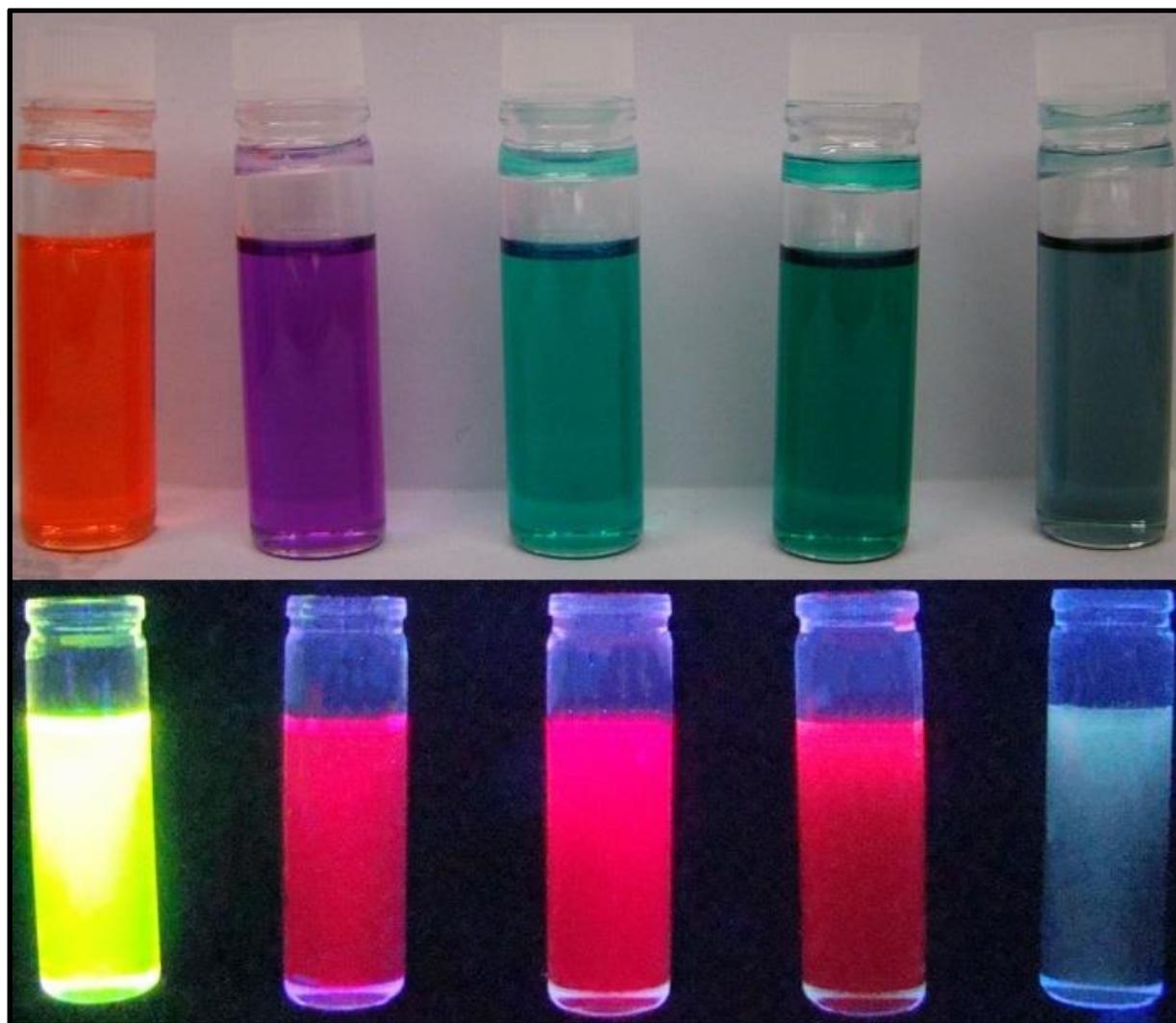


Figure IV-46. Photographies des précurseurs du BOBIM 4.23 en solution dans le toluène, à la lumière du jour (haut) et sous irradiation UV (Filtre $\lambda < 399\text{nm}$, $\lambda_{\text{ex}} = 365\text{nm}$). De gauche à droite: 4.1, 4.4, 4.19, 4.21, 4.23.

Comme mentionné au début de cette partie, sont répertoriées ci-après les propriétés spectroscopiques des précurseurs des BOBIM autres que **4.23**.

Table IV-6. Données spectroscopiques des précurseurs de BOBIM. Les mesures ont été effectuées à 25°C. Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant a). le BODIPY TetraOMe ($\phi_F=0,49$ dans le DCM à 25°C, $\lambda_{ex}=650\text{nm}$) ou b). le crésyl violet ($\phi_F=0,51$ dans l'éthanol à 25°C, $\lambda_{ex}=578\text{nm}$) comme références.^{70,79} c). La constante de désexcitation radiative k_r a été calculée suivant la formule $\phi_F = \frac{k_r}{k_r+k_{nr}} = \tau k_r$. d). La constante de désexcitation non radiative a été calculée suivant la formule $k_{nr} = \frac{1-\phi_F}{\tau}$. e). Solvants non dégazés.

Molécule	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	ϕ_F	τ (ns)	k_r ^{c).} (10 ⁸ Hz)	k_{nr} ^{d).} (10 ⁸ Hz)	Δ_{ss} (cm ⁻¹)	Solvant
4.2	581	116000	593	-	-	-	-	-	Cyclohexane ¹⁵³
4.11	659	57600	730	0,05 ^{a)}	1,45	0,345	6,55	1476	DCM
	664	48700	721	0,13 ^{a)}	2,19	0,594	3,97	1191	Toluène
4.12	618	52600	667	0,28 ^{a)}	1,63	0,307	5,83	1189	DCM
	623	60200	663	0,41 ^{a)}	2,07	1,98	2,85	968	Toluène
4.15	612	33800	667	0,15 ^{a)}	2,91	0,515	2,92	1348	DCM
4.16	615	71500	673	0,17 ^{a)}	2,70	0,630	3,08	1401	DCM
	622	78400	665	0,44 ^{a)}	3,02	1,46	1,85	1040	Toluène
4.20	580	61000	623	0,09 ^{b)}	1,76	0,511	5,17	1190	DCM
	589	52000	628	0,25 ^{b)}	2,45	1,06	3,02	1054	Toluène
4.22	648	49000	720	0,04 ^{a)}	1,15	0,348	8,35	1543	DCM
	654	55000	707	0,12 ^{a)}	2,14	0,561	4,11	1146	Toluène
4.25	640	64000	690	0,42 ^{a)}	1,56	2,69	3,72	1132	DCM
	647	95000	688	0,49 ^{a)}	1,85	2,65	2,76	921	Toluène
4.27	644	50000	722	0,04 ^{a)}	1,19	0,336	8,07	1677	DCM
	654	57400	712	0,13 ^{a)}	2,24	0,580	3,88	1246	Toluène

Les évolutions des propriétés optiques de ces précurseurs sont très similaires à celle présentée précédemment. Quelques tendances globales supplémentaires se dessinent à la vue de ce tableau.

Il apparaît dans un premier temps que les constantes de désexcitation non radiatives diminuent systématiquement en passant du dichlorométhane au toluène. Ce phénomène a déjà été relevé sur différents fluorophores, et peut être directement relié à la viscosité du solvant utilisé.¹⁰⁹ Ainsi, d'après Law *et al.*, une augmentation de la viscosité du solvant va faire chuter le k_{nr} par diminution des rotations libres des substituants du fluorophore.

Toujours en passant du dichlorométhane au toluène, le rendement quantique de fluorescence augmente dans tous les exemples présentés. Ceci peut être dû à la présence d'un état à transfert de charge non émissif, lequel est défavorisé dans des solvants de constante diélectrique plus faible, ce qui est le cas du toluène (2,38) par rapport au dichlorométhane (9,10).

II. 2. 2. Propriétés spectroscopiques en solution des différents BOBIM synthétisés.

Les propriétés spectroscopiques des différents BOBIM synthétisés sont regroupées dans le Tableau IV-8.

Table IV-7. Données spectroscopiques relatives aux BOBIM synthétisés. Les mesures ont été effectuées à 25°C. a). Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant le BODIPY TetraOMe comme référence ($\phi_F=0,49$ dans le DCM à 25°C, $\lambda_{ex}=650\text{nm}$).⁷⁹ b). La constante de désexcitation radiative k_r a été calculée suivant la formule $\phi_F = \frac{k_r}{k_r+k_{nr}} = \tau k_r$. c). La constante de désexcitation non radiative a été calculée suivant la formule $k_{nr} = \frac{1-\phi_F}{\tau}$. d). FWHM : full width at half maximum of absorption ; largeur à mi hauteur du maximum d'absorption. e). Solvants non dégazés.

Molécule	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	$\phi_F^{a)}$	τ (ns)	$k_r^{b)}$ (10 ⁸ Hz)	$k_{nr}^{c)}$ (10 ⁸ Hz)	Δ_{SS} (cm ⁻¹)	FWHM ^{d)} (cm ⁻¹)	Solvant
4.13	756	105600	-	-	-	-	-	-	948	DCM
	758	121700	-	-	-	-	-	-	754	Toluène
4.14	669	114400	-	-	-	-	-	-	1576	DCM
	674	141000	-	-	-	-	-	-	1426	Toluène
4.17	713	128000	740	0,20 ^{a)}	4,93	0,406	1,62	512	727	DCM
	<i>Molécule insoluble dans le toluène</i>									Toluène
4.18	720	154700	742	0,25 ^{a)}	4,90	0,531	1,51	412	754	DCM
	724	205000	739	0,37 ^{a)}	6,61	0,545	0,968	280	592	Toluène
4.23	736	160500	755	0,26 ^{a)}	7,73	0,323	0,970	342	682	DCM
	740	197700	753	0,37 ^{a)}	7,18	0,515	0,877	233	567	Toluène
4.24	742	92600	770	0,05 ^{a)}	7,02	0,0712	1,35	490	914	DCM
	744	101100	765	0,10 ^{a)}	6,86	0,146	1,31	369	815	Toluène
4.26	714	193000	729	0,02 ^{a)}	7,51	0,0133	1,32	288	729	DCM
	719	228900	730	0,08 ^{a)}	7,91	0,101	1,16	210	484	Toluène
4.28	660	78600	-	-	-	-	-	-	2743	DCM
	665	75800	-	-	-	-	-	-	2945	Toluène

Quelques valeurs méritent ici d'être soulignées. C'est le cas par exemple des rendements quantiques de fluorescence exceptionnellement élevés pour cette plage de longueurs d'onde des BOBIM **4.18** et **4.23**. Ces valeurs, cumulées au temps de vie longs (de l'ordre de 7 ns) et à de faibles constantes de désexcitation non radiative, suggèrent une structure moléculaire très rigide.

Bien que le nombre d'exemples synthétisés soit relativement faible, quelques tendances générales peuvent déjà être soulignées. Ainsi, il est intéressant de représenter les profils d'absorption et d'émission de ces composés en fonction de leur substitution en positions 3 et 5.

II. 2. 2. 1. Propriétés spectroscopiques des BOBIM substitués par les motifs *p*-anisole en positions 3 et 5.

Les spectres d'absorption et d'émission des BOBIM sus-nommés sont présentés en Figure IV-47.

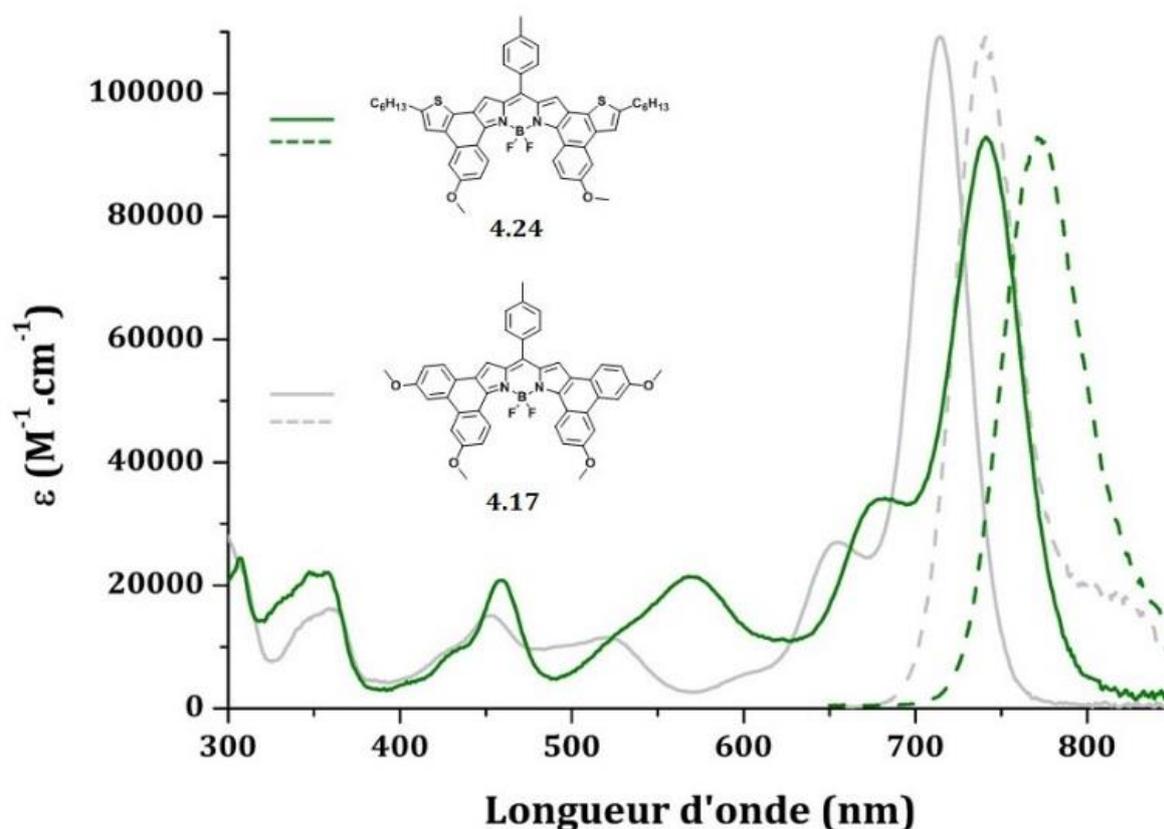


Figure IV-47. Spectres d'absorption et d'émission des BOBIM **4.17** et **4.24** (DCM, 25°C).

Les BOBIM **4.17** et **4.24** substitués par des motifs anisole en positions 3 et 5 sont tous deux émissifs à température ambiante. Leur profil d'émission, image miroir de leur profil d'absorption,

suggère un état émisif de type singulet. Par ailleurs, ils possèdent tous deux des déplacements de Stokes similaire (727 et 914 cm^{-1} , respectivement). Le BOBIM **4.17** possède un rendement quantique de fluorescence de 20% à 740nm dans le dichlorométhane à 25°C. Le BOBIM **4.24** quant à lui présente un rendement quantique de fluorescence plus faible : 5% à 770nm dans le dichlorométhane à 25°C. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour rationaliser cette chute de rendement quantique de fluorescence. D'une part, le BOBIM **4.17** absorbe majoritairement des photons de plus faibles énergies que son analogue **4.24**. Des voies de désexcitation non radiatives négligeables vers les plus hautes énergies peuvent devenir ici prépondérantes (rotation libre du motif tolyle en position pseudo-méso, par exemple). Cependant, cette chute du rendement quantique provient probablement de la fusion du motif thiophène au cœur du BOBIM. Cette observation a déjà été relevée lors de la caractérisation de BODIPY présentant un motif thiophène α -fusionné.¹⁶⁰ Les auteurs avancent ici, données expérimentales et simulations numériques à l'appui, que la fusion de ce thiophène entraîne un croisement intersystème efficace, faisant d'autant baisser le rendement quantique de fluorescence enregistré.

Les spectres d'absorption de ces deux BOBIM **4.17** et **4.24** sont tous deux bien structurés. Ils présentent une bande d'absorption majoritaire $S_0 \rightarrow S_1$ intense et relativement fine (FHMW=727 et 914 cm^{-1} , respectivement). L'épaule caractéristique de la famille des BODIPY est retrouvé ici. La transition $S_0 \rightarrow S_2$ est aussi bien visible aux alentours de 450nm. Elle est toutefois mieux structurée pour le BOBIM **4.24**, faisant même apparaître les états vibroniques du deuxième état excité sous forme d'un épaulement à la transition électronique majoritaire. Enfin, une dernière bande d'absorption, large et relativement peu intense, se situe entre 500 et 600nm. Elle est par ailleurs plus intense dans le cas du BOBIM **4.24**, présentant un motif thiophène- α en positions 2 et 6, plus donneur que le motif anisole. Cette bande d'absorption pourrait donc correspondre à une bande de transfert de charge, entre les motifs aromatiques en positions 2 et 6 et le cœur du BOBIM. Peu de différences sont observées sur cette bande en particulier lorsque nous passons du toluène au dichlorométhane. La totale insolubilité de ces molécules dans les solvants de très fortes constantes diélectriques (DMSO, acétone) nous a empêché de réaliser une série de mesures pour mettre en avant le solvatochromisme de cette bande d'absorption, et ainsi en démontrer sa nature.

II. 2. 2. 2. Propriétés spectroscopiques des BOBIM substitués par les motifs hexylthiophène- α en positions 3 et 5.

Les spectres d'absorption et, le cas échéant, d'émission desdits composés sont présentés en Figure IV-48.

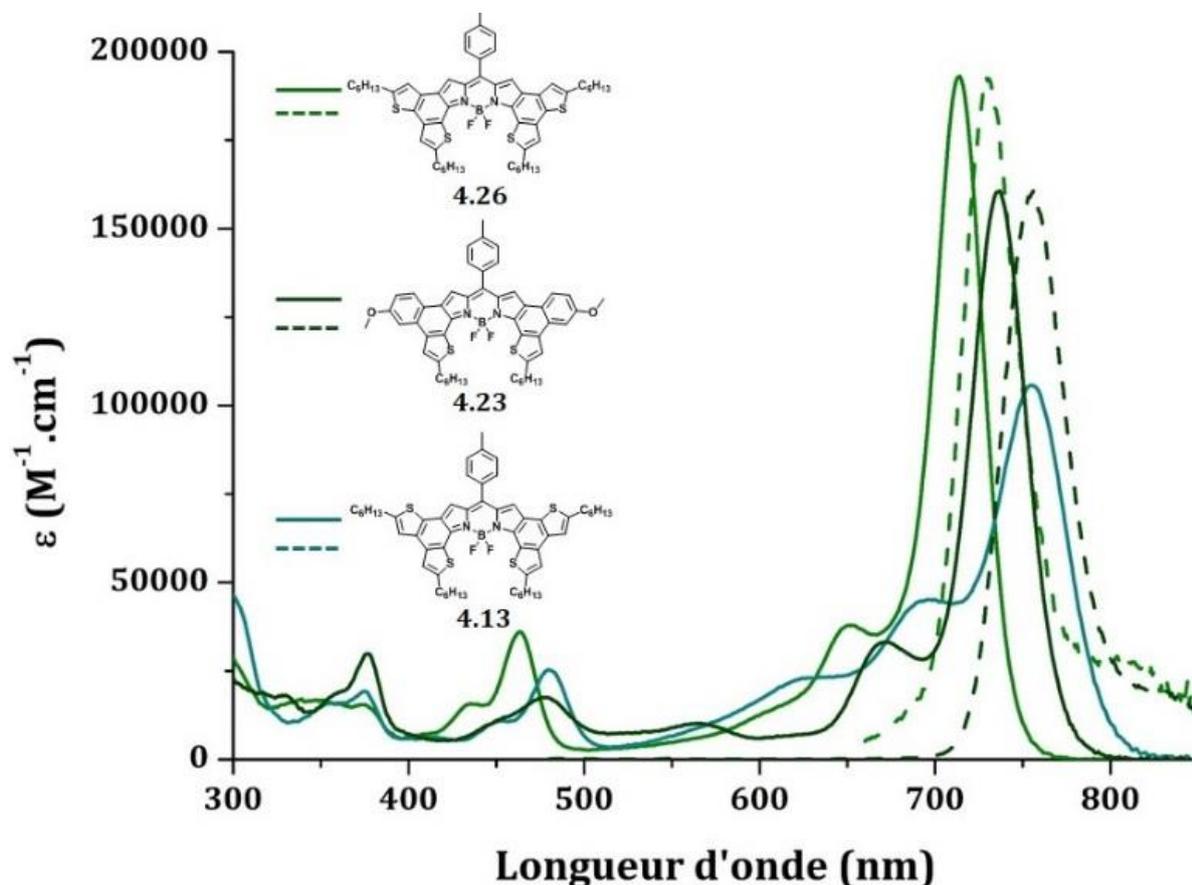


Figure IV-48. Spectres d'absorption et d'émission des BOBIM 4.13, 4.23 et 4.26 (DCM, 25°C).

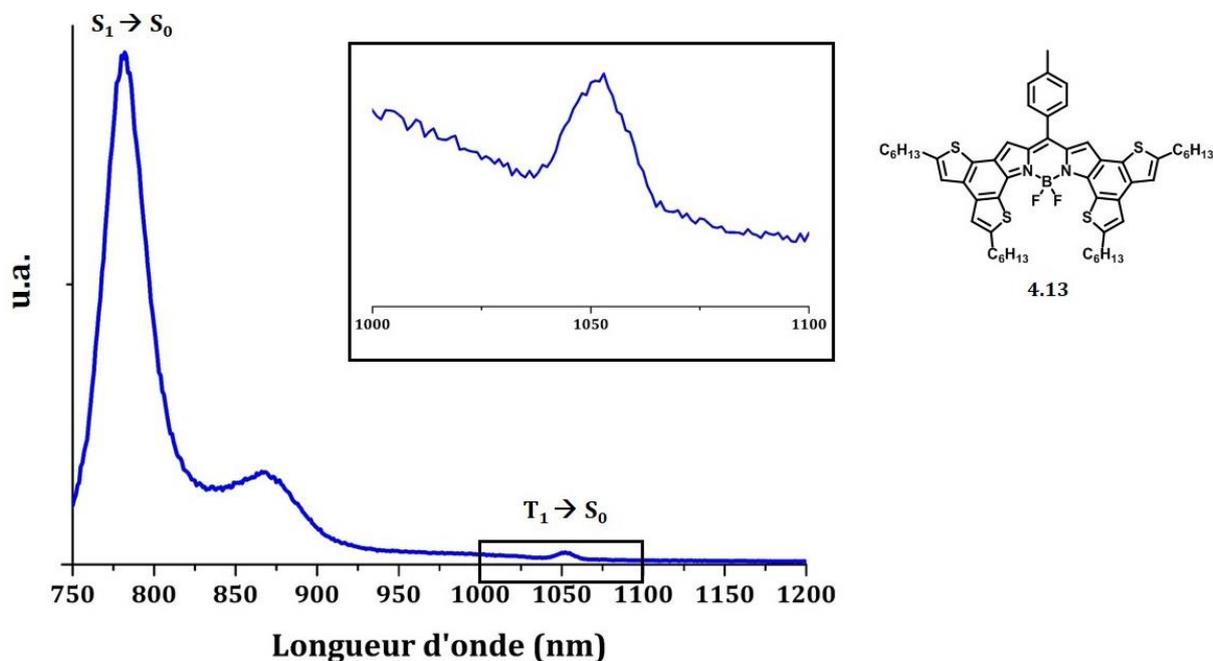
Nous pouvons dans un premier temps noter que, pour une même substitution en positions 3 et 5, un déplacement bathochrome est observé suivant l'ordre hexylthiophène- β , anisole, puis hexylthiophène- α (Figure IV-48). Cette classification correspond à un ordre croissant de la densité électronique apportée par chacun de ces motifs au coeur BOBIM.

En considérant maintenant les spectres d'absorption et d'émission des composés **4.13**, **4.23** et **4.26**, il est possible de tirer un certain nombre des mêmes conclusions que précédemment. Ainsi, la transition $S_0 \rightarrow S_1$ est toujours bien structurée, présentant là encore un épaulement caractéristique. Il est aisé de remarquer la transition $S_0 \rightarrow S_2$, située entre 400 et 500nm pour les BOBIM **4.13** et **4.26**, et vers les plus hautes énergies, aux alentours de 380nm, pour le BOBIM **4.23**. Nous retrouvons une bande d'absorption large entre 600 et 650nm dans le cas du BOBIM **4.13**, et entre 450 et 500nm dans le cas du BOBIM **4.23**. Celles-ci pourraient correspondre, comme

nous l'avons supposé précédemment, à une bande de transfert de charge. Toutefois, ici encore, l'insolubilité totale de tous ces composés fusionnés dans les solvants très polaires nous a empêché de réaliser une étude complète de solvatochromisme.

Il est intéressant de souligner que les déplacements de Stokes, pour les composés émissifs à température ambiante **4.23** et **4.26**, sont systématiquement plus faibles que pour la famille de BOBIM précédemment décrite (342 et 288 cm^{-1} , respectivement, comparé à 727 et 914 cm^{-1} pour les composés **4.17** et **4.24**, respectivement). Il est possible que la tension de cycle supplémentaire en passant d'un motif *p*-anisoile à un motif thiophène entraîne une rigidification plus importante du motif, et fasse baisser d'autant le déplacement de Stokes. Les propriétés de fluorescence du composé **4.23** méritent d'être soulignées : à 753nm, il présente tout de même un rendement quantique de fluorescence de 37% dans le toluène. Conjugué à son coefficient d'extinction molaire élevé de 198000 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, ceci en fait un chromophore d'une brillance notable dans le proche infra-rouge.

D'après Ji *et al.*, la fusion d'un hétérocycle thiophène conduit à une chute du rendement quantique de fluorescence par le peuplement de l'état triplet du BODIPY fusionné.¹⁶⁰ Afin de corroborer, ou non, cette hypothèse par nous avons mesuré l'émission du BOBIM **4.13** à basse température (77K) dans le 2-méthyle-THF dégazé (Figure IV-49). Il est ainsi possible de limiter les voies de désexcitation non radiatives, et de mettre en évidence des processus radiatifs beaucoup plus faibles en énergie.



Il apparaît clairement que le composé **4.13** est émissif à basse température. Deux phénomènes radiatifs sont ici simultanément présents. Une émission intense, image miroir de l'absorption du BOBIM **4.13**, est observée entre 750 et 900 nm ($\lambda_{\max}=780$ nm). Le faible déplacement de Stokes suggère un état émissif de type singulet. Une autre émission, plus basse en énergie et beaucoup moins intense, est mesurée à 1055 nm. Le spectre d'excitation a été effectué à cette longueur d'onde ; l'allure du spectre obtenu correspond au profil d'absorption du BOBIM **4.13**, ne laissant ainsi plus de place au doute quant à la nature de l'émission à 1055nm. L'état triplet du BOBIM **4.13** est donc partiellement peuplé, et la transition $T_1 \rightarrow S_0$ émet à 1055 nm. Le temps de vie de cet état triplet est de 11,6 μ s, valeur dans l'ordre de grandeur classique des émissions d'un triplet de BODIPY. Ces observations expérimentales vont donc dans le sens de l'hypothèse émise par Ji *et al.*

160

II. 2. 2. 3. Propriétés spectroscopiques des BOBIM substitués par les motifs hexylthiophène- β en positions 3 et 5.

Les deux BOBIM **4.14** et **4.28** présentent des groupements hexylthiophène- β en positions 3 et 5, et certaines de leurs caractéristiques spectroscopiques leur sont communes. Les transitions $S_0 \rightarrow S_1$ sont plus larges, moins bien structurées que les BOBIM précédemment décrits (Figure IV-50). Les bandes vibroniques et les transitions $S_0 \rightarrow S_2$ sont toutefois distinguables à 600 et 450nm, respectivement. Par ailleurs, aucun de ces deux composés ne sont émissifs à température ambiante. La bande d'absorption majoritaire du composé **4.28** présente par ailleurs un épaulement vers les hautes longueurs d'ondes, comportement inhabituel pour ce type de composés. Cet épaulement pourrait correspondre à une bande de transfert de charge, similaire à celle observée pour le BOBIM **4.13**, mais déplacée entre 700 et 800 nm.

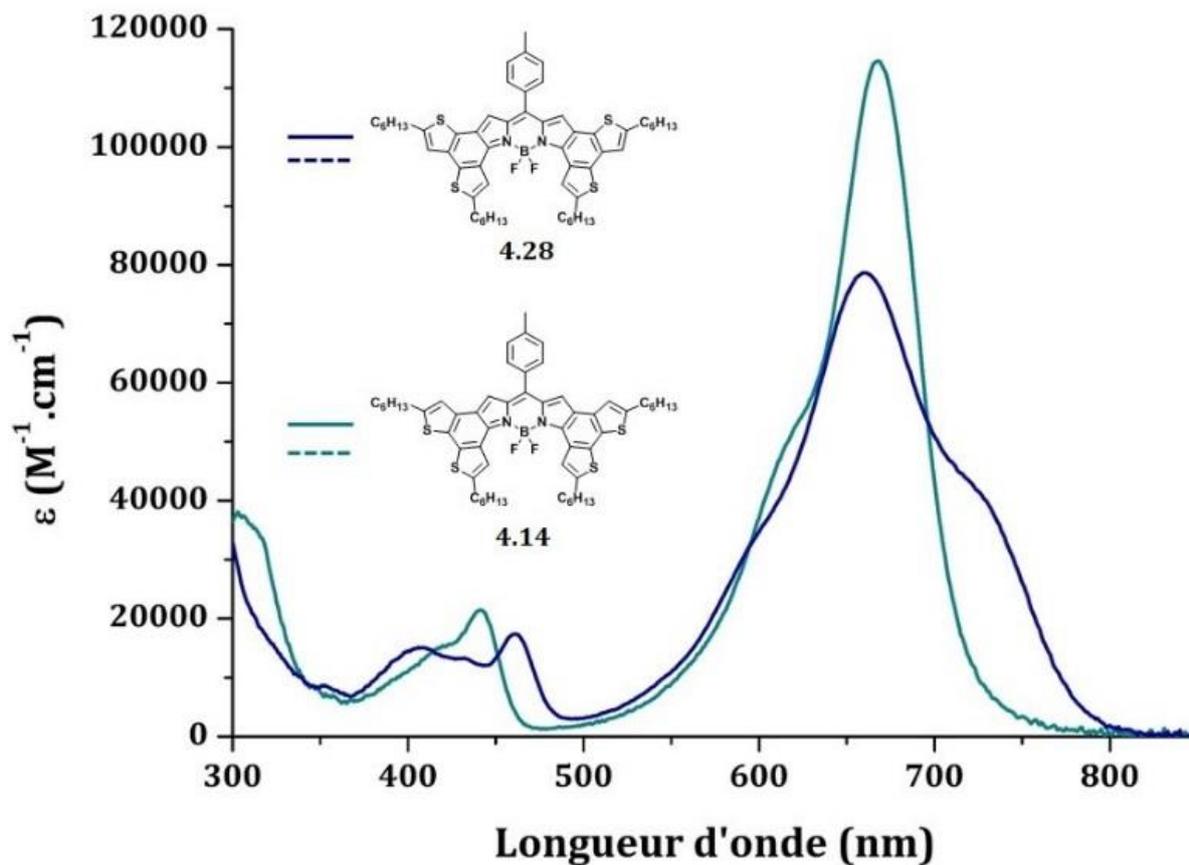


Figure IV-50. Spectres d'absorption des composés 4.14 et 4.28 (DCM, 25°C).

Compte tenu des résultats du Dr. Heyer au sein du laboratoire, qui avait mesuré l'émission de l'état triplet de BODIPY α -fusionné très similaire au BOBIM 4.14, nous avons effectué les mêmes mesures que celles effectuées pour le BOBIM 4.13 (Figure IV-51 et IV-52).⁸⁹

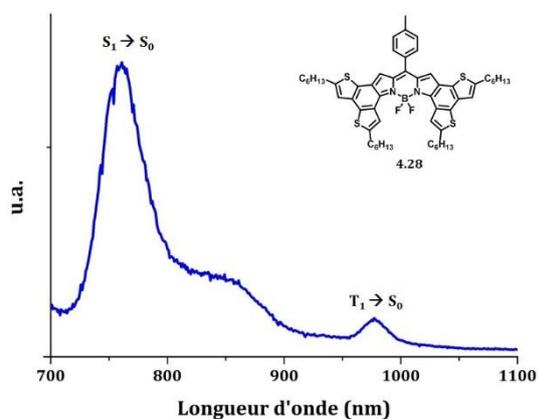


Figure IV-51. Spectre d'émission du BOBIM 4.28 (2-MeTHF dégazé, 77K).

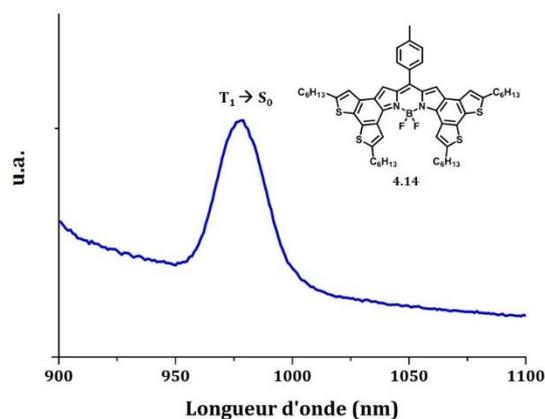


Figure IV-52. Spectre d'émission du BOBIM 4.14 (2-MeTHF dégazé, 77K).

Le profil d'émission du BOBIM **4.28** est similaire à celui du BOBIM **4.13**, et présente à la fois une émission caractérisée par un faible déplacement de Stokes, ainsi qu'une émission beaucoup moins intense à 980 nm (Figure IV-51). De la même façon que précédemment, ce BOBIM **4.28** est donc à la fois fluorescent à basse température ($\lambda_{em}^{S^1-S^0}=780\text{nm}$, 2-MeTHF, 77K), et phosphorescent dans ces mêmes conditions ($\lambda_{em}^{T^1-S^0}=980\text{nm}$, 2-MeTHF, 77K). Le temps de vie de ce triplet a été évalué à 13,1 μs .

De manière intéressante, seule une émission à 980nm est mesurée pour le BOBIM **4.14** dans le 2-MeTHF dégazé à 77K. Le spectre d'excitation réalisé à cette longueur d'onde correspond à l'allure de son spectre d'absorption, et cette émission n'est plus mesurée suite à la réoxygénation de la solution. Cette émission correspond donc à l'émission de l'état triplet du BOBIM **4.14** (Figure IV-52). Le temps de vie de cet état triplet a été évalué à 17,1 μs .

II. 2. 3. Propriétés d'absorption à l'état solide

Dans la perspective d'utiliser ces différents BOBIM comme matériaux accepteurs d'électrons en OPV, leurs absorptions à l'état solide ont été mesurées. Sont présentées en Figures IV-53 et IV-54 les spectres d'absorption de quelques BOBIM choisis, en solution et l'état solide.

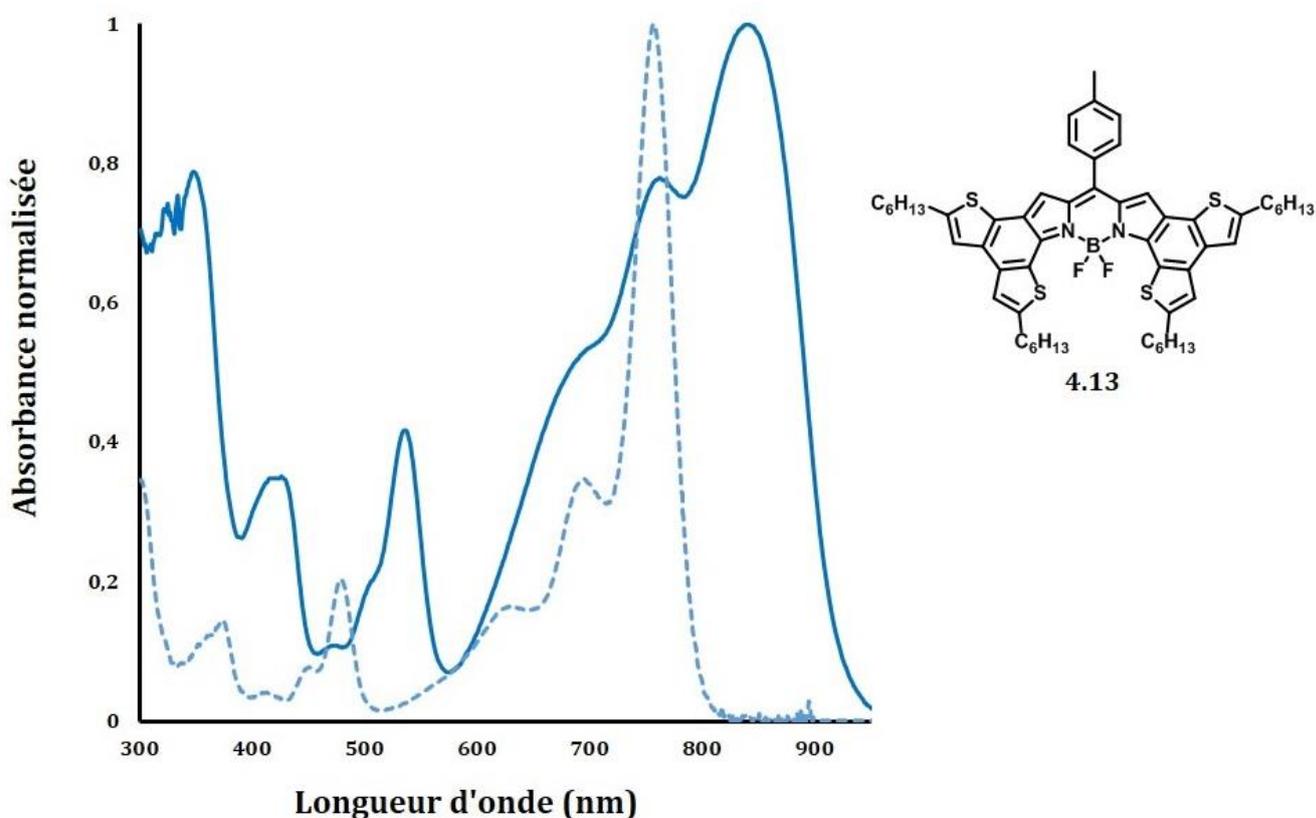


Figure IV-53. Spectres d'absorption du BOBIM **4.13** en solution (trait pointillé) et à l'état solide (trait plein).

De cette figure peuvent être extraites les données spectroscopiques à l'état solide suivantes.

Table IV-8. Données spectroscopiques à l'état solide du BOBIM 4.13.

Molécule	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	Gap optique (eV)
4.13	839	2830	1,34

À l'état solide, un fort déplacement bathochrome est observé pour le BOBIM **4.13** ($\Delta(\lambda_{abs})=84\text{nm}$). Ce phénomène résulte de fortes interactions intermoléculaires à l'état solide, très probablement par interactions π - π . Bien que les bandes d'absorption soient plus larges qu'en solution, il est toutefois possible de parfaitement distinguer les différentes transitions du BOBIM **4.13** : nous retrouvons en effet la transition $S_0 \rightarrow S_1$ plus intense, l'épaulement dû aux états vibroniques du premier état excité, ainsi que la transition $S_0 \rightarrow S_2$, tout aussi bien structurée. L'hypothétique bande à transfert de charge se retrouve ici encore, entre 600 et 700nm. L'absorption panchromatique intense de ce colorant pourtant unique est tout à fait notable, d'autant plus qu'elle a lieu jusqu'à 900nm. Cette bande d'absorption intense entre 800 et 900 nm à l'état solide pourrait correspondre à l'absorption d'agrégats de BOBIM **4.13**.

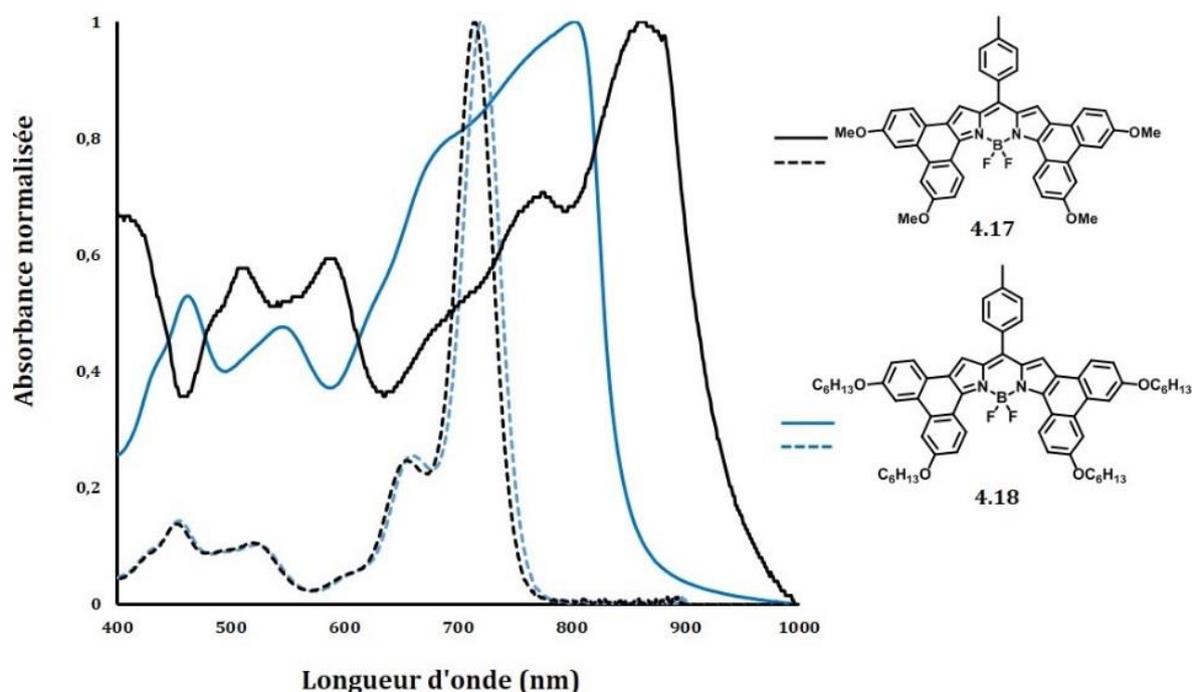


Figure IV-54. Spectres d'absorption des BOBIM 4.17 et 4.18, en solution (trait pointillé) et à l'état solide (trait plein).

Un certain nombre des observations précédentes peuvent être tirées à la vue de cette Figure IV-54. Le profil d'absorption en solution se retrouve en effet à l'état solide. Comme nous nous y attendions, la longueur de la chaîne étherée n'implique que peu de différence d'absorption en solution. Toutefois, il en est loin d'être de même à l'état solide. Ainsi, des déplacements bathochromes des absorptions de $\Delta(\lambda_{abs})=152\text{nm}$ pour le BOBIM **4.17** et $\Delta(\lambda_{abs})=83\text{nm}$ pour le BOBIM **4.18** sont mesurés. En augmentant la taille de la chaîne alkyle portée par chacun des motifs *p*-anisoles, les interactions intermoléculaires par interaction π s'en trouvent atténuées ; par conséquent, les espèces se formant à l'état solide diffèrent et tendent à se rapprocher de l'absorption des molécules isolées en solution (Tableau IV-10).

Table IV-9. Données spectroscopiques à l'état solide des BOBIM 4.17 et 4.18.

Molécule	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm^{-1})	Gap optique (eV)
4.17	868	3415	1,31
4.18	809	4032	1,46

Il est donc *a priori* possible de moduler les propriétés d'absorption à l'état solide de ces BOBIM par une modification de la longueur des chaînes alkyles solubilisantes.

II. 3. Caractérisation électrochimique.

Les propriétés électrochimiques des différents BOBIM synthétisés ont été évaluées par voltampérométrie cyclique et sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Table IV-10. Données électrochimiques des BOBIM synthétisés récoltées à partir des voltampérogrammes mesurés dans le dichlorométhane à 25°C, calibrés avec le couple Fc^+/Fc (+0,38V vs. ESC). a). Les niveaux énergétiques des orbitales frontières ont été déterminés grâce aux équations 1.10 et 1.11.

Molécule	$E_{1/2}^{Ox}$ (V) (ΔE (mV))	$E_{1/2}^{Red}$ (V) (ΔE (mV))	E_{onset}^{Ox} (V)	E_{onset}^{Red} (V)	$E_{HOMO}^{a)}$ (eV)	$E_{LUMO}^{a)}$ (eV)	Gap électrochimique (eV)
4.13	0,97 (115)	-0,58 (100)	0,86	-0,52	-5,64	-4,26	1,38
4.14	1,09 (76)	-0,61 (111)	0,94	-0,54	-5,72	-4,24	1,48
4.17	0,89 (14)	-0,72 (103)	0,82	-0,63	-5,60	-4,15	1,45
4.23	0,88 (84)	-0,65 (69)	0,77	-0,59	-5,56	-4,19	1,37
4.24	0,95 (99)	-0,62 (64)	0,85	-0,57	-5,63	-4,20	1,43
4.26	0,98 (128)	-0,62 (117)	0,86	-0,55	-5,64	-4,23	1,41
4.28	1,12 (100)	-0,58 (183)	1,0	-0,50	-5,78	-4,28	1,50

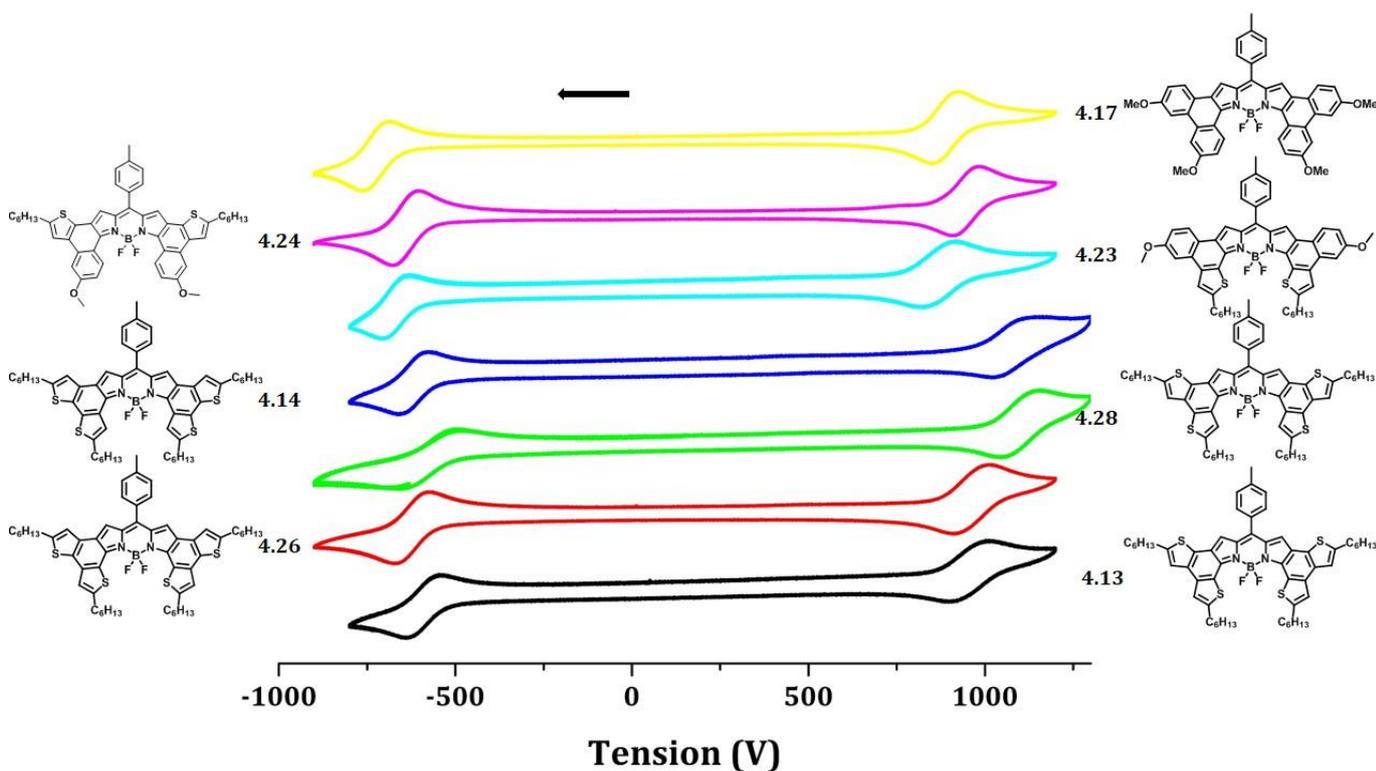


Figure IV-55. Voltampérogrammes des BOBIM synthétisés (électrolyte NBu_4PF_6 0,1M, DCM anhydre, 25°C, vitesse de balayage : $100mV \cdot s^{-1}$, le sens de balayage est indiqué par une flèche).

Il apparaît dans une première lecture de cette figure que tous les processus électrochimiques mis en jeu sont ici entièrement réversibles et peuvent de fait être utilisés pour estimer la position énergétique des orbitales frontières HOMO et LUMO.

Si le premier potentiel de réduction des différents BOBIM présentés reste globalement inchangé en fonction de leur substitution, ce n'est pas le cas du premier potentiel d'oxydation. Ainsi, l'augmentation de la densité électronique, par exemple en passant du BOBIM **4.14** au BOBIM **4.13**, ne changera que très peu la valeur du potentiel de réduction, mais facilitera de près de 100 mV l'oxydation de ce composé. Ce phénomène est dû à la stabilisation du radical cation par des motifs électrodonneurs. Cette très faible variation du premier potentiel de réduction peut venir du fait que les LUMO de cette famille de molécules sont principalement localisées sur le cœur BODIPY plus électro-attracteur, les rendant ainsi peu sensible aux motifs qui lui sont fusionnés.

Les valeurs estimées des niveaux d'énergies des orbitales frontières permettent alors de comparer les différents BOBIM synthétisés avec les PC₆₁BM et PC₇₁BM, matériaux accepteurs d'électrons couramment utilisés en OPV (Figure IV-56).

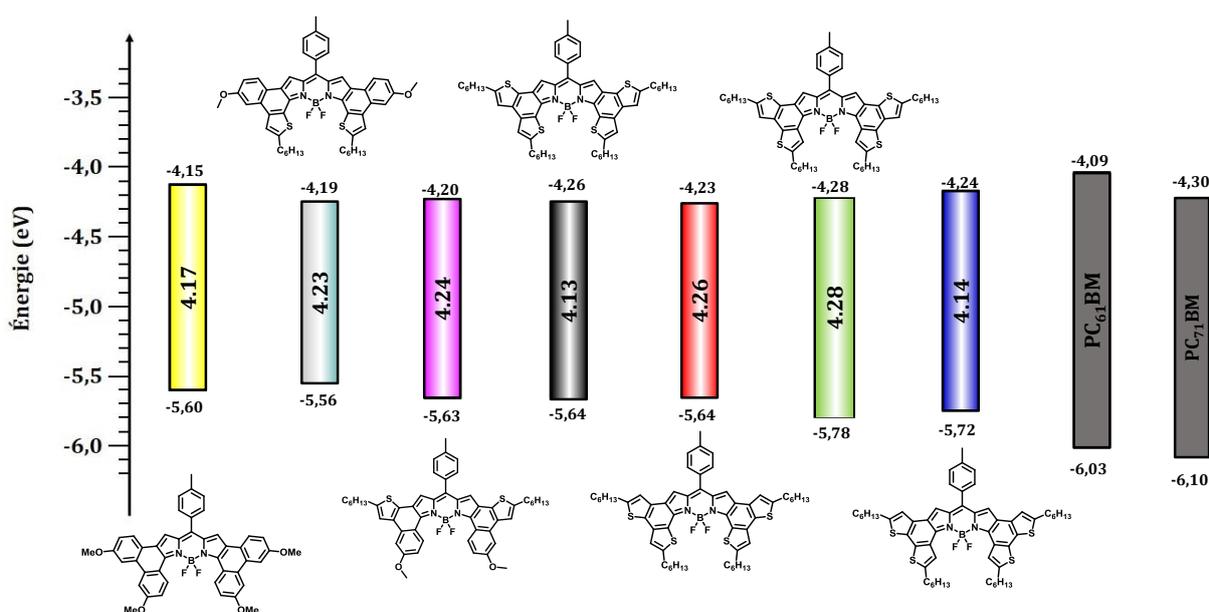


Figure IV-56. Répartitions des niveaux énergétiques HOMO/LUMO des BOBIM synthétisés, comparés à deux matériaux accepteurs d'électrons couramment utilisés.

Il apparaît très clairement maintenant que la fusion d'un motif (hétéro)aromatique sur le BODIPY suivant les positions 2, 3, 5 et 6 engendre des molécules d'une très forte affinité électronique. Cette propriété permet d'envisager l'utilisation de ce type de molécules comme matériaux de type *n* au sein d'une cellule solaire organique.

II. 4. Modélisation par TD-DFT.

Afin de mieux comprendre les comportements spectroscopiques et électrochimiques de ces BOBIM, une étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité a été réalisée en collaboration avec l'équipe du Pr. Denis Jacquemin, à l'université de Nantes. Afin de simplifier les calculs, les chaînes alkyles linéaires C_6H_{13} ont été substituées par des groupements méthyles uniquement.

Quelques illustrations choisies sont présentées en Figure IV-57.

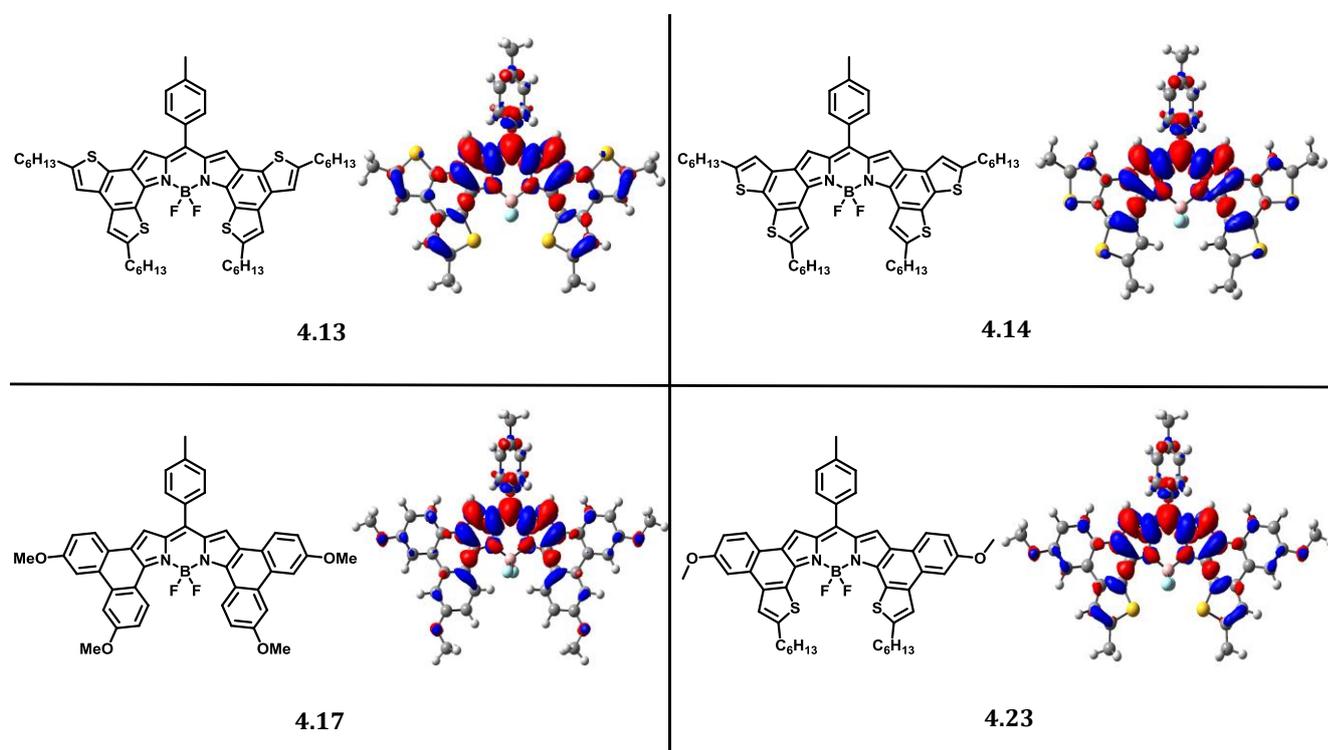


Figure IV-57. Illustration des changements de densités électroniques après absorption d'un photon calculées par TD-DFT (en bleu : baisse de densité électronique, en rouge : augmentation de densité électronique).

À la vue de cette figure, quelques conclusions peuvent être formulées. Les LUMO de ces composés sont ainsi principalement situées sur le cœur du BODIPY. Ceci pourrait expliquer la quasi invariance de la valeur énergétique de la LUMO estimée par voltampérométrie cyclique.

Les substituants fusionnés autour de ce squelette enrichissent plus ou moins le cœur BOBIM en électrons. Il est intéressant de remarquer que nous retrouvons ici la classification des ces motifs en fonction de la densité électronique qu'ils apportent au BOBIM : thiophène- β < p-anisole < thiophène- α . Ces derniers participent par ailleurs beaucoup plus à la délocalisation de l'état fondamental que le motif thiophène- β .

Les longueurs d'onde d'absorption et d'émission maximales ont été estimées par cette même méthode, et sont regroupées dans le tableau IV-11.

Table IV-11. Longueurs d'onde d'absorption calculées, comparées à celles mesurées (Toluène, 25°C).

Molécule	λ_{abs} modélisée (nm)	λ_{abs} mesurée (nm)	$\Delta(\lambda_{abs})$ (cm⁻¹)
4.13	775	758	289
4.14	692	674	386
4.17	761	724	671
4.23	774	740	594
4.24	773	744	504
4.26	743	719	449
4.28	722	665	1187

Si le calcul permet une estimation assez fiable de la longueur d'onde d'absorption pour une majorité de ces BOBIM. Par ailleurs, nous retrouvons quasi systématiquement les tendances générales mesurées expérimentalement. L'écart énergétique provient des estimations faites par le logiciel de calcul, cumulées à la complexité des systèmes étudiés.

II. 5. Caractérisations électriques et photovoltaïques.

II. 5. 1. Sélection du candidat par mesure des mobilités de charges.

Compte tenu des bonnes propriétés de transport de charges, notamment, qu'a déjà apporté le motif thiophène dans des matériaux semi-conducteurs organiques,¹⁴¹ la suite de notre étude s'est effectuée sur les quatre isomères des BOBIM tétra-thiophènes, à savoir les composés **4.13**, **1.14**, **4.26** et **4.28**.

L'étude présentée ci-après avait pour but de sélectionner, parmi les quatre isomères des BOBIM tétra-thiophènes, un candidat dont les propriétés de transport de charges étaient *a priori* les meilleures.

Cette étude a été réalisée en utilisant les quatre BOBIM comme couche semi conductrice dans des transistors organiques à effet de champs (OFET). Bien que cette analyse ne donne pas d'informations quant à un éventuel transport hors du plan des charges, elle donne tout de même une idée de la faculté qu'a le matériau à les conduire. La simplicité de cette analyse, conjuguée au fait qu'elle ne requiert pas beaucoup de matériau, a terminé de nous convaincre. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau IV-13.

Table IV-12. Mobilités de charges des BOBIM 4.13, 4.14, 4.26 et 4.28 (OFET, matériau pur).

Molécule	Traitement thermique	$\mu(e^-)$	$\mu(h^+)$
		($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
4.13	-	$3,4 \cdot 10^{-4}$	-
	80°C, 15min	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
	130°C, 15min	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
4.14	-	-	$1,1 \cdot 10^{-7}$
	180°C, 15min	-	-
4.26	-	$2,4 \cdot 10^{-4}$	-
	80°C, 15min	$5,0 \cdot 10^{-4}$	-
4.28	-	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
	80°C, 15min	-	-

De manière intéressante, ces quatre isomères présentent des caractéristiques électriques très différentes. Ainsi, si les composés **4.13** et **4.28** présentent un comportement ambipolaire, le composé **4.14** ne conduit que très faiblement les trous, tandis que le BOBIM **4.26** présente une mobilité d'électrons relativement bonne. Il est intéressant de mettre en relation l'empilement au sein du cristal des BOBIM **4.26** et **4.28** et leur faculté à transporter les charges. Ainsi, comme nous l'avons vu lors de la description de ces empilements cristallins, le BOBIM **4.28** présente des interactions π - π visiblement plus faibles que celles présentes au sein du cristal de BOBIM **4.26**. Le fait que le BOBIM **4.28** présente des mobilités de charges plus faibles que son isomère de position **4.28** laisse à penser que cette même différence d'interactions π a lieu au sein de la couche active du transistor. Une étude plus poussée doit être effectuée afin de comprendre un peu mieux les relations structures-transport de charges dans ces isomères.

Cependant, à l'issue de cette série d'analyses, un des BOBIM tétra-thiophènes sort clairement du lot. Le BOBIM **4.13** présente non seulement un caractère ambipolaire, mais aussi des mobilités de charges satisfaisantes. C'est donc sur ce BOBIM que s'est portée notre étude photovoltaïque.

II. 5. 2. Caractérisation photovoltaïque.

Un grand nombre de matériaux de type *p* sont connus à ce jour. Il était toutefois nécessaire que celui-ci présente des caractéristiques physiques compatibles à celles du BOBIM **4.13** pour une utilisation en cellule à hétérojonction volumique. Notre choix s'est très vite tourné vers le plus connu d'entre eux, le Poly-3-HexylThiophène (P3HT). La répartition énergétique de ses orbitales frontières est en effet compatible à celle du BOBIM **4.13** : les écarts énergétiques entre leurs deux LUMO et les deux HOMO sont supérieurs à 0,3 eV, tandis que la différence d'énergie entre la LUMO du BOBIM **4.13** et la HOMO du P3HT laisse présager une V_{oc} modérée mais acceptable pour un premier essai, de l'ordre de 600mV (ΔE (LUMO A-HOMO B)-200 mV). Par ailleurs, l'absorption du BOBIM **4.13** est parfaitement complémentaire à celle du P3HT, permettant une absorption panchromatique de 300 à 900 nm (Figure IV-58). Nous espérons ainsi obtenir une intensité à court-circuit importante.

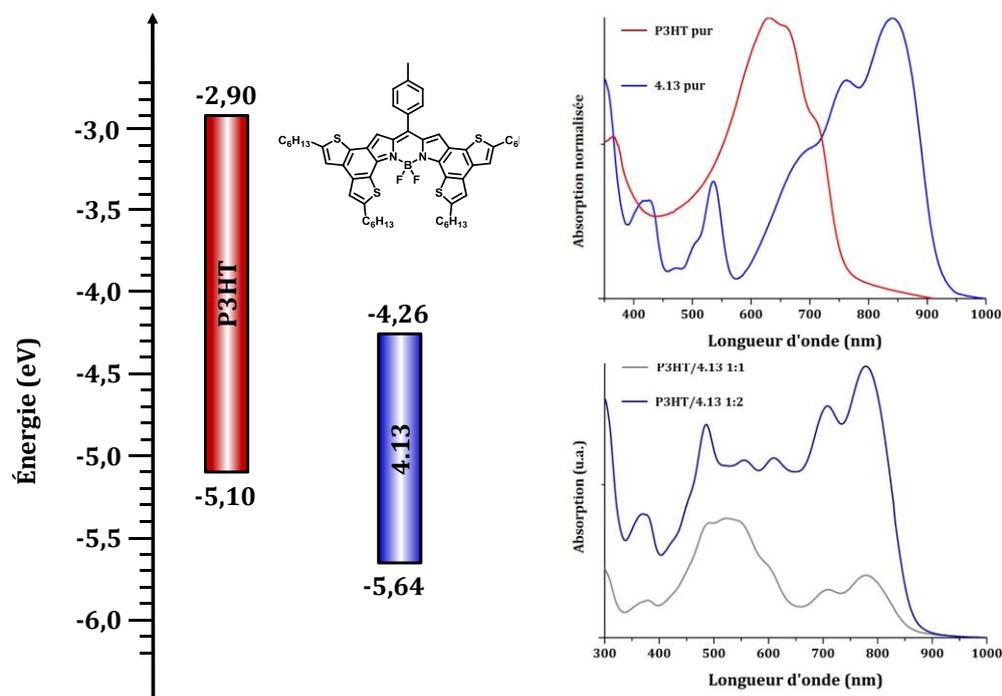


Figure IV-58. À gauche : répartition des niveaux énergétiques du P3HT par rapport au BOBIM 4.13. À droite : Absorption à l'état solide du P3HT et du BOBIM 4.13 purs (haut), et en mélange (bas). Le ratio indiqué est massique.

Nous avons donc réalisé des dispositifs à base de P3HT comme matériau donneur d'électrons, et de BOBIM 4.13 comme matériau accepteur d'électrons.

Lors de cette première série de mesures, nous souhaitons avoir une idée de l'évolution des différents paramètres de la cellule photovoltaïque en fonction du ratio P3HT/4.13 et du solvant utilisé pour le dépôt de la couche active, les autres variables restant inchangées par ailleurs.

Table IV-13. Données photovoltaïques extraites des mesures effectuées sur des dispositifs à base de P3HT/4.13, sous illumination AM1.5 ($100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Ratio P3HT/4.13	Concentration		Solvant	Cathode	V_{oc} (V)	J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	RCE (%)
	en P3HT ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)							
1/1	10		CHCl_3	Al	0,640	0,39	29	0,07
1/1,5	10		CHCl_3	Al	0,339	0,69	30	0,07
1/1	10		oDCB	Al	0,362	0,91	33	0,11

Bien loin des performances enregistrées actuellement dans le domaine, cette série de mesures nous a tout de même apportée quelques informations (Tableau IV-14). D'une part, l'allure en S des

courbes I(V) obtenues laissent à penser un mauvais choix d'architecture de cellule. D'autre part, il semble que l'orthodichlorobenzène (oDCB) soit un meilleur solvant de dépôt que le chloroforme. Ceci peut être dû à une meilleure solubilité du P3HT dans ce solvant.

Nous avons par conséquent changé l'architecture de la cellule solaire, en conservant cette fois le meilleur solvant de dépôt, l'oDCB. Quelques résultats obtenus suite à cette seconde série de mesure sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Table IV-14. Données photovoltaïques extraites des mesures effectuées sur des dispositifs à base de P3HT/4.13, sous illumination AM1.5 G ($100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Ratio P3HT/4.13	Concentration		Cathode	V_{oc} (V)	J_{cc} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	FF (%)	RCE (%)
	en ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)	P3HT Solvant					
1/1	10	oDCB	MoO ₃ /Ag	0,613	1,18	21	0,16
1/1	10	oDCB+0,2% DIO	MoO ₃ /Ag	0,509	0,88	23	0,10
1/2	10	oDCB	MoO₃/Ag	0,634	1,75	35	0,38
1/3	10	oDCB	MoO ₃ /Ag	0,476	0,83	22	0,09

Ici encore, les résultats photovoltaïques ne sont pas à la hauteur de ce que nous laissait espérer les analyses préliminaires (Figure IV-58). Aucune des modifications apportées au système (ajout de DIO, recuit thermique) n'a permis d'augmenter le rendement de conversion maximal atteint, et dont la courbe I(V) est présentée en Figure IV-59.

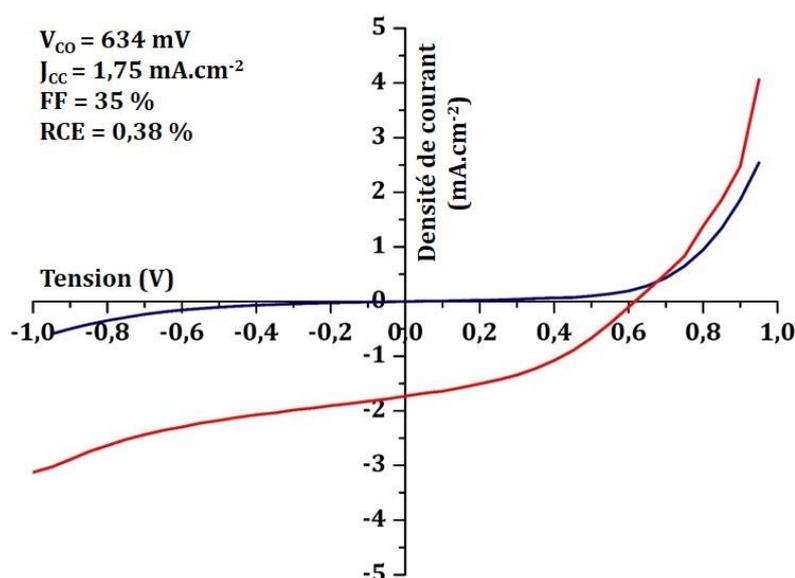


Figure IV-59. Courbes I(V) dans l'obscurité et sous illumination AM1.5G du dispositif basé sur le ratio P3HT/4.13 1/2 à $10\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans l'oDCB.

La principale cause de ce mauvais rendement est sans nul doute la densité de courant à court-circuit, et dans une moindre mesure, un facteur de forme faible. Ces deux caractéristiques ont déjà été observées lors de la mise au point des matériaux accepteurs d'électrons basés sur le motif PerylèneBisImide (PBI).¹⁶¹ La structure plane de cette molécule s'accompagne inévitablement d'une forte propension à former de larges agrégats par interactions π - π au sein de la couche active.

Les excitons photogénérés diffusent au sein de ces agrégats sans parvenir à atteindre une interface, et par conséquent se recombinent sans générer de charges libres. Ceci peut expliquer le mauvais facteur de forme, ainsi qu'une densité de courant à court-circuit faible.

Il est aisé de concevoir que la structure du BOBIM **4.13** peut engendrer de telles interactions. Afin de nous en assurer, quelques mesures de microscopie à force atomique ont été effectuées, dont un cliché est présenté ci-dessous.

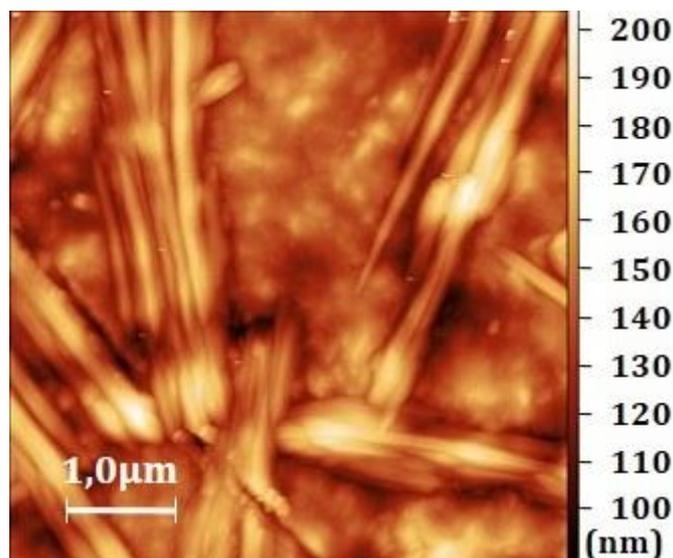


Figure IV-60. Cliché AFM d'une couche active P3HT/4.13 1/1, 10mg.mL⁻¹, oDCB.

Cette analyse apporte un élément de réponse quant à l'origine du faible rendement de conversion énergétique enregistré. Comme pour les matériaux à base de PBI, le BOBIM **4.13** forme de larges agrégats au sein de la couche active. Le fort taux de recombinaison des excitons qui en découle peut expliquer la photogénération de charges quasi nulle mesurée, et le très faible rendement de conversion correspondant.

Par ailleurs, des mesures de transport de charges en SCLC ont évalué sa mobilité d'électrons à $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, soit deux ordres de grandeur en deçà de celle mesurée en OFET. Cette grande différence de mobilité de charges pointe du doigt un problème d'anisotropie du transport de charges au sein de la couche active.

II. 5. Conclusion.

Une méthodologie de synthèse convergente, rapide et efficace de BODIPY α -fusionnés, les BOBIM, a été développée avec succès. Elle permet l'obtention, en quelques étapes de synthèse, de composés polyaromatiques complexes. Cette méthodologie pourrait sans nul doute être étendue à d'autres motifs (hétéro)aromatiques riches en électrons, tels que le furane, l'aniline, ou de manière un peu plus exotique, le sélénophène. La simplicité, conjuguée à la grande efficacité, de cette réaction de couplage oxydant appliquée aux BODIPY permet d'envisager la synthèse de nombreux chromophores originaux.

Les propriétés spectroscopiques tout à fait notables de cette famille de molécules semblent être directement corrélées à la substitution en positions 3 et 5 des BODIPY correspondant. La synthèse et la caractérisation d'un nombre plus important d'exemples est toutefois nécessaire pour soutenir, ou non, cette hypothèse. Ces propriétés spectaculaires permettront à cette famille de molécules de trouver application dans de multiples domaines, potentiellement bien loin du domaine de l'électronique organique. Certains de ces BOBIM présentent en effet des rendements quantiques de fluorescence très élevés dans l'infra-rouge, propriété très recherchée des biologistes pour des applications de marquage. Ces rendements quantiques, et notamment du BOBIM **4.23**, peuvent en prime être facilement améliorés en enlevant simplement le groupement tolyle en position pseudo-méso, ou en le figeant par l'introduction de substituants supplémentaires.

La régiosélectivité inhérente à la réactivité du motif thiophène dans des conditions de réaction de couplage oxydant a par ailleurs permis la synthèse de quatre isomères de BOBIM-tétrathiophène, lesquels présentent des propriétés spectroscopiques et électriques bien distinctes. Parmi ces quatre isomères, l'un d'entre eux s'est démarqué de par ses mobilités de charges élevées et son caractère ambipolaire. Toutefois, les trop fortes interactions π intermoléculaires de ce BOBIM sont vraisemblablement à l'origine d'une ségrégation de phase au sein de la couche active de la cellule photovoltaïque. En l'état, ce matériau ne convient donc pas à une application en cellule solaire à hétérojonction volumique.

Plusieurs solutions peuvent être envisagées pour palier à ce problème. En collaboration avec Heliatek, entreprise allemande spécialisée dans l'énergie photovoltaïque organique, un dépôt de couche active par sublimation est en cours de test. Une analyse thermogravimétrique préalable nous a assuré en effet qu'aucune dégradation avec perte de masse ne s'opérait en dessous de 320°C.

Pour pouvoir utiliser ce BOBIM comme matériau accepteur d'électrons en cellule à hétérojonction volumique, il sera nécessaire d'en casser sa trop forte cristallinité. Des travaux antérieurs

effectués au sein du laboratoire ont montré qu'une substitution de l'atome de bore par des chaînes alkyles ne change pas les propriétés redox du BODIPY.¹⁶² La synthèse d'un dérivé du BOBIM **4.13**, présentant *a priori* les mêmes propriétés tout en étant moins cristallin, est facilement réalisable.

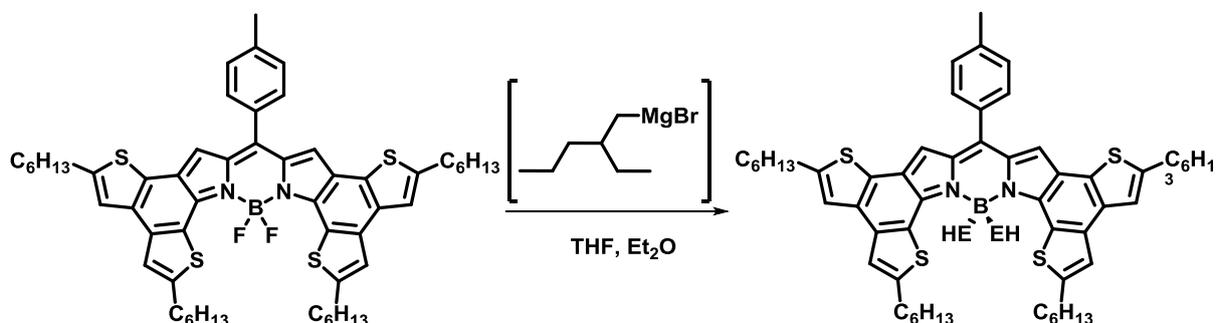


Figure IV-61. Voie de synthèse d'un dérivé de BOBIM **4.13** présentant *a priori* de plus faibles interactions π - π intermoléculaires.

Une autre solution, qui apparaît maintenant très fréquemment dans la littérature, consiste à conférer au matériau de type n une architecture tridimensionnelle.¹⁶¹ Bien que représentant un challenge synthétique plus important, c'est cette seconde possibilité que nous avons décidé d'explorer, et qui fera l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

III. Dimérisation du BOBIM 4.13 par la position pseudo-méso.

Comme explicité dans la conclusion précédente, l'objectif de cette seconde partie est la synthèse et la caractérisation spectroscopique, électrochimique et photovoltaïque d'un objet à base de BOBIM à caractère tridimensionnel. Nous avons proposé pour cela la synthèse d'un dimère de BOBIM 4.13, reliés entre eux via la position pseudo-méso. L'encombrement stérique qu'engendrera chaque sous-unité par rapport à l'autre impliquera un angle dièdre entre ces unités, engendrant par la même la structure tridimensionnelle souhaitée.

Le choix de la position pseudo-méso n'est pas anodin. Nous souhaitons certes engendrer un angle entre deux unités BOBIM 4.13, mais aussi et surtout conserver les propriétés optoélectroniques exceptionnelles de ce dernier. La gêne stérique entre le plan du BOBIM et le substituant en position pseudo-méso implique un angle responsable d'un faible recouvrement orbitalaire entre eux. Ainsi, nous espérons que la dimérisation du BOBIM 4.13 suivant la position pseudo-méso n'engendrerait que peu de modifications des propriétés optoélectroniques.

La dimérisation de BODIPY non substitué par la position méso n'étant pas connue à ce jour, nous avons envisagé, au cas où la mise au point de la méthodologie de synthèse ne donnait pas de résultats satisfaisants, d'introduire une unité thiophène entre ces deux BOBIM. L'objectif était de rapprocher dans l'espace les deux sous-unités, et d'augmenter d'autant l'angle formé entre elles. C'est une stratégie ayant déjà été adoptée, avec succès, avec des dérivés de PerylèneBisimide (PBI).^{163,164} La première molécule cible possède quant à elle une conformation tridimensionnelle pouvant s'approcher de la configuration en croix d'un dimère de PBI, présentant actuellement des RCE au-delà de 8%.¹²⁰

Ainsi, les structures des molécules cibles sont les suivantes.

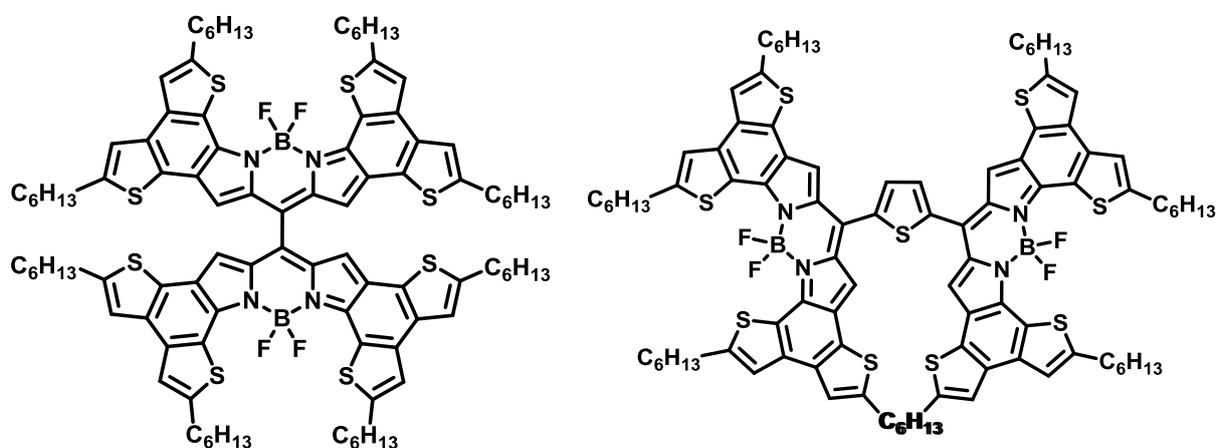


Figure IV-62. Structures des dimères de BOBIM 4.13 cibles.

III. 1. Synthèse d'un dimère de BOBIM.

III. 1. 1. Synthèse de dimère de BODIPY sans espaceur.

Dans la littérature, la synthèse d'un dimère de BODIPY *via* la position pseudo-méso repose sur la condensation d'un pyrrole sur un chlorure d'acyle comportant une autre fonction carbonyle masquée, laquelle est déprotégée en aldéhyde pour permettre une seconde condensation pyrrolique. Comme stipulé au début de la première partie de ce chapitre, un des principaux problèmes pour obtenir un BODIPY non substitué repose sur la difficulté d'éviter les sous-produits de polycondensation, ainsi que les nombreuses réactions parasites envisageables, telle que la N-acylation du pyrrole par un chlorure d'acyle, par exemple.

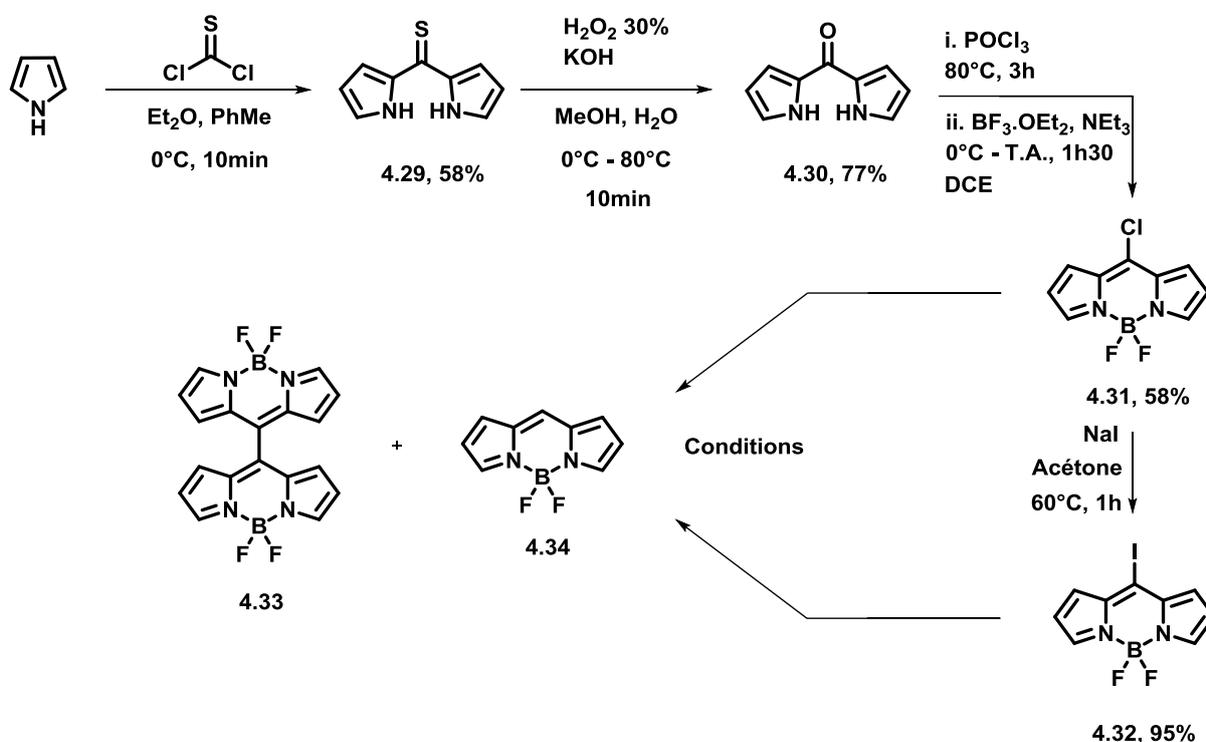


Figure IV-63. Schéma de synthèse du dimère de BOBIM 4.13 sans espaceur.

Pour pallier à ce problème, Smythe *et al.* propose une voie de synthèse débutant par une double addition-élimination pyrrolique sur le thiophosgène.¹⁶⁵ (Figure IV-63). L'intermédiaire créé à l'issue de la première séquence d'addition-élimination est désactivé par le fort effet électro-attracteur de la fonction chlorure de thioacyle et prévient de fait une addition d'un second équivalent de thiophosgène. La dipyrrométhanthione non substituée est ainsi obtenue avec un bon rendement de 58%. L'oxydation de cette thione en la cétone correspondante était elle aussi décrite.¹⁶⁶ La dipyrrométhanthione est alors oxydée en chlorure de dipyrrométhanium par POCl_3 ,

lequel est déprotoné puis complexé en milieu basique pour donner le BODIPY **4.31** avec un excellent rendement de 58%. Une simple transhalogénéation est alors effectuée en présence d'un excès d'iodure de sodium dans l'acétone à reflux. Le rendement quantitatif de cette étape peut s'expliquer par l'insolubilité du chlorure de sodium ainsi créé dans le solvant de réaction, déplaçant ainsi l'équilibre vers le produit transhalogéné. La synthèse de ces deux BODIPY **4.31** et **4.32** avait été reportée par Dehaen *et al.* en 2012.¹⁶⁷

Avec ces BODIPY halogénés en position pseudo-mésos, nous souhaitons réaliser une réaction d'homocouplage de type Yamamoto, et obtenir ainsi un dimère de BODIPY tous deux non substitués. Bien que ce couplage soit relativement répandu, il n'a fait l'objet d'aucun développement sur la famille des BODIPY.^{168,169} De nombreuses conditions réactionnelles ont été appliquées à ce couplage, et sont répertoriées dans le tableau ci-dessous.

Table IV-15. Conditions réactionnelles testées pour le couplage de Yamamoto sur les substrats 4.31 et 4.32. a). Les solvants utilisés ont été distillés.

Substrat	Source de nickel (0)	Nombre d'équivalents	Température (°C)	Solvant ^{a)}	Type de chauffage	η (4.33)	η (4.34)
4.32	Ni(COD) ₂	1,2	50	Toluène	Convection	5	15
	2,2'-bipyridine	1,2					
	COD	1,0					
4.32	Ni(COD) ₂	2,5	50	Toluène	Convection	27	52
	2,2'-bipyridine	2,5					
	COD	2,0					
4.32	Ni(COD) ₂	2,5	50	THF	Micro-ondes	0	68
	2,2'-bipyridine	2,5					
	COD	2,0					
4.32	Ni(COD)₂	2,5	T.A.	Toluène	Convection	30	70
	2,2'-bipyridine	2,5					
	COD	2,0					
4.31	Ni(COD) ₂	2,5	T.A.	Toluène	Convection	18	61
	2,2'-bipyridine	2,5					
	COD	2,0					
4.31	NiCl ₂ anhydre	0,10	T.A.	Toluène	Convection	18	61
	PPh ₃	0,80					
	Zn	3,0					
	2,2'-bipyridine	0,10					

Ces différentes conditions conduisent toutes à la formation, en proportions distinctes, des deux produits d'homocouplage **4.33** et de déshalogénéation **4.34**. Leur caractérisation RMN ^1H (Figure IV-64) ne fait pas de doute quant à leur nature. Le composé **4.34**, extrêmement fluorescent, présente en effet un singlet supplémentaire, signature du proton en position pseudo-méso.

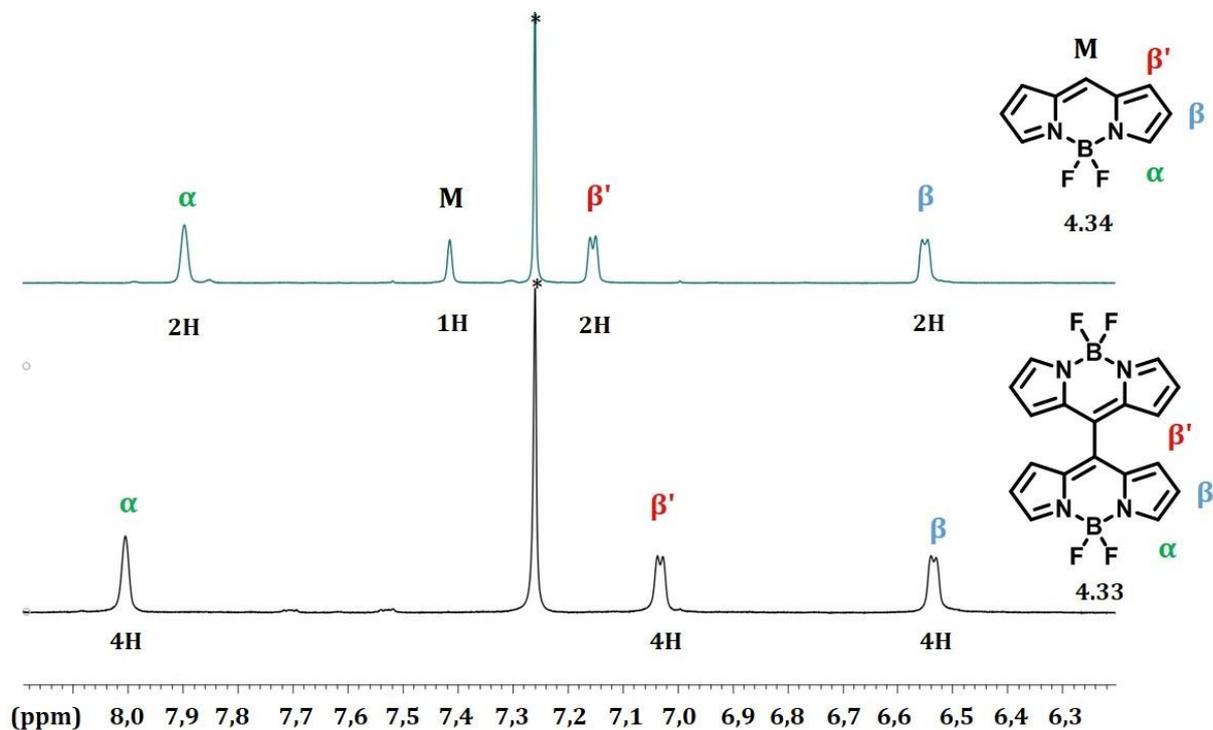


Figure IV-64. Superposition des spectres RMN ^1H des composés **4.33 et **4.34** (CDCl_3 , 400MHz, * = CHCl_3).**

Aucune des conditions réactionnelles appliquées à ce couplage de Yamamoto n'a donné des rendements en produit d'homocouplage corrects. Ceci constitue toutefois le premier exemple de dimérisation suivant la position pseudo-méso d'un BODIPY non substitué.

Cette étape de dimérisation intervenant très en amont dans la synthèse, le faible rendement d'obtention du dérivé **4.33**, nous a poussé à nous tourner vers l'autre possibilité synthétique évoquée, à savoir la synthèse d'un dimère de BOBIM liés par un espaceur pi-conjugué, le thiophène.

III. 1. 2. Synthèse d'un dimère de BODIPY avec espaceur thiophène.

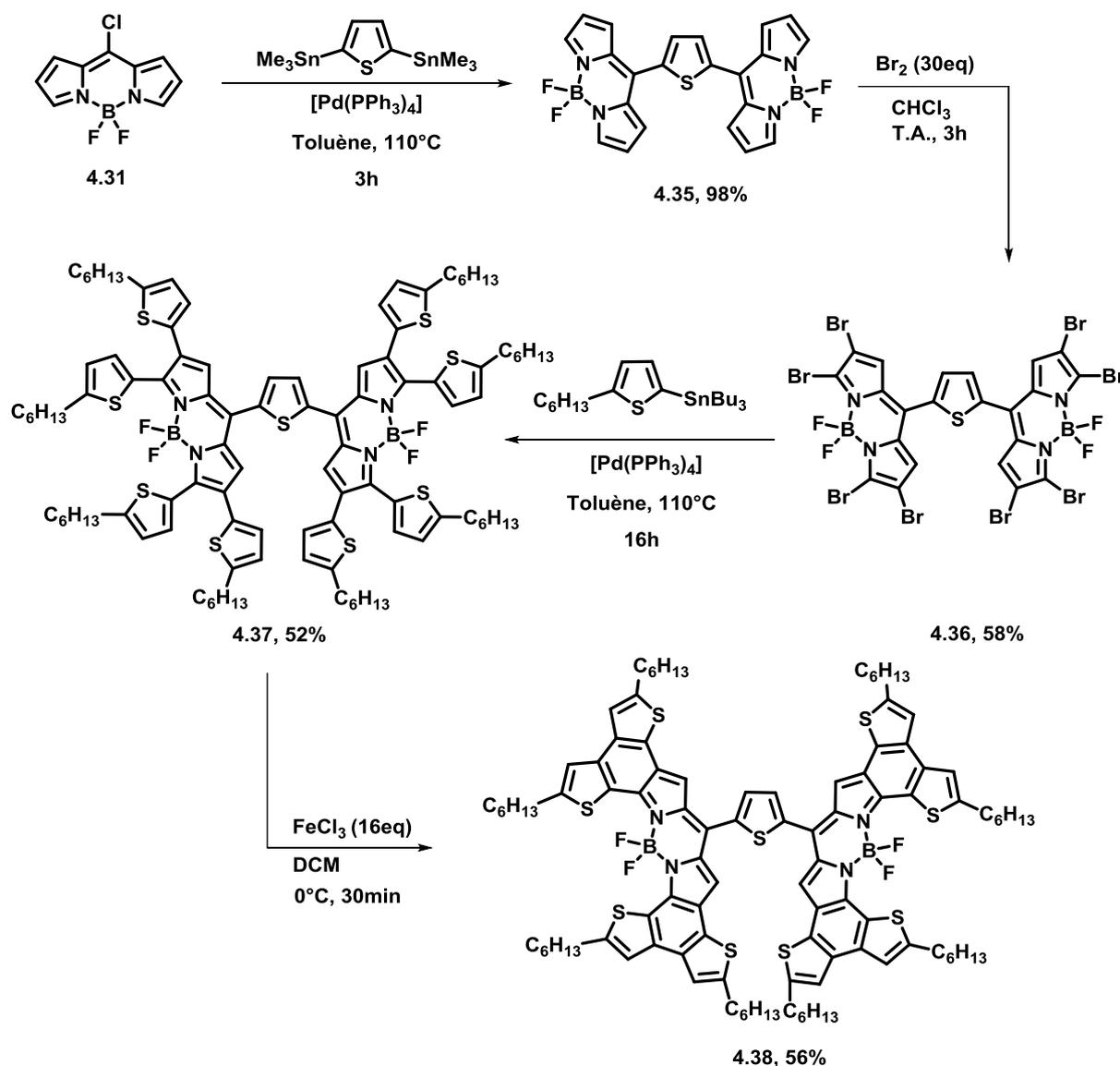


Figure IV-65. Schéma de synthèse du dimère de BOBIM 4.13 avec espaceur thiophène.

D'après Dehaen *et al.*, la position pseudo-méso halogénée présente une très bonne réactivité, et notamment dans les couplages pallado-catalysés de Stille. En effet, le BODIPY **4.31** réagit en quelques heures avec le 1,5-di(triméthylestannane)thiophène pour donner quantitativement le dimère **4.35** (Figure IV-65).

Les tentatives d'iodation de ce dimère **4.35** ayant toutes conduit à la dégradation quasi-instantanée du produit de départ, nous avons souhaité fonctionnaliser huit fois ce dimère en positions 2, 3, 5 et 6 de chacune des unités BODIPY par des atomes de brome. En présence d'un excès de dibrome à température ambiante dans le chloroforme, la solution de dimère **4.35** passe instantanément d'orange à violet intense. Après quelques heures de réaction, un produit précipite

dans le milieu. L'extrême insolubilité du produit formé n'a pas pu permettre sa caractérisation par RMN. Une analyse de masse haute résolution a donc été effectuée, et est présentée ci-dessous. Le pic majoritaire correspond au produit souhaité, sous forme d'adduit de potassium. Le profil isotopique complexe de la molécule obtenue, dû notamment à la présence de huit atomes de brome, se superpose parfaitement avec le profil calculé à l'aide du logiciel IsoPro (Figure IV-66).

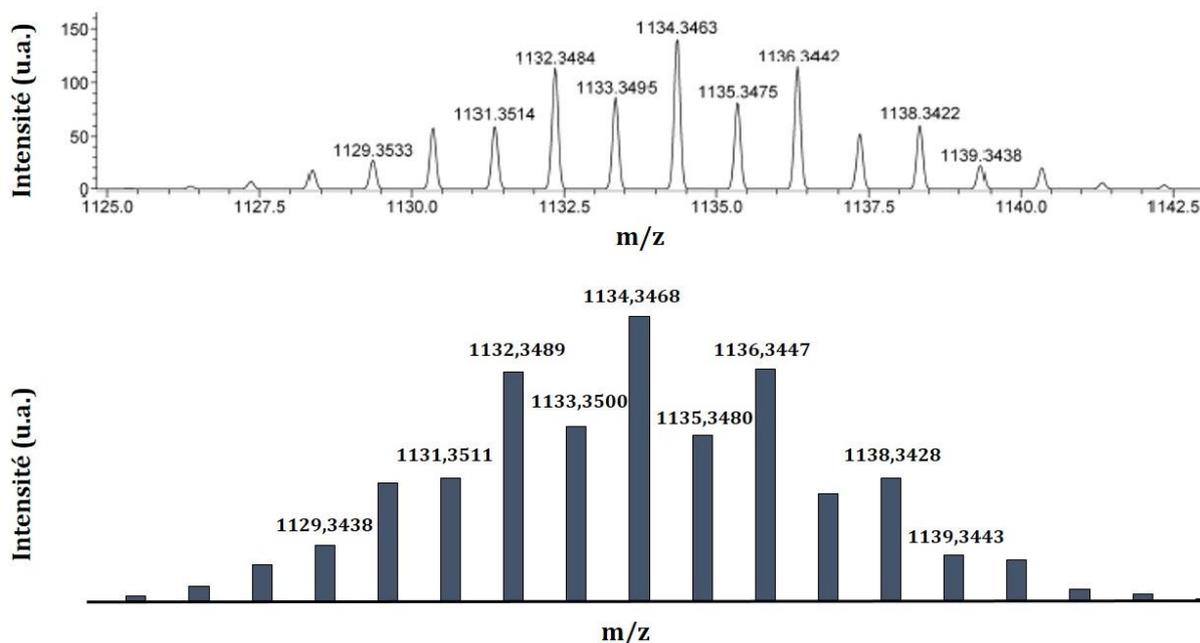


Figure IV-66. Superposition des spectres de masse haute résolution du composé 4.36 mesuré (haut) et théorique (bas) (HRMS ESI-TOF).

Pour confirmer la structure du composé **4.36**, il était nécessaire d'en augmenter la solubilité dans les solvants organiques communs. Ce dimère a donc été mis à réagir dans des conditions de couplage de Stille. Les excellentes réactivités du thiophène stannylé en position α et du BODIPY octabromé ont permis d'isoler le composé **4.37** avec un rendement après purifications de 52%, soit un rendement moyen par position de 92%. La solubilité de ce composé dans les solvants organiques étant très bonne, une caractérisation par RMN a été possible (Figure IV-67).

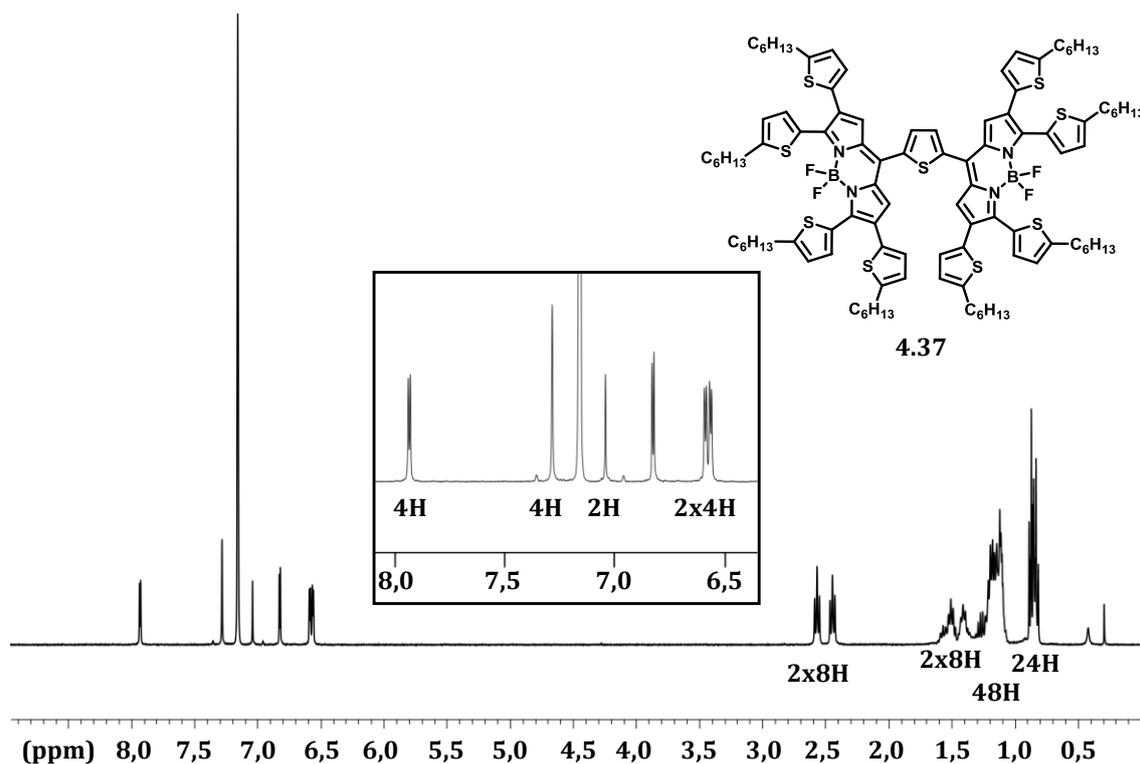


Figure IV-67. Spectre RMN ^1H du composé 4.37 (C_6D_6 , 400MHz, $^*\text{=C}_6\text{D}_5\text{H}$).

Il est tout d'abord clair que le produit obtenu présente la symétrie C_2 attendue. Par ailleurs, en prenant comme base d'intégration le singulet relatif aux deux protons du thiophène central, nous pouvons assurer que chacun des BODIPY constituant ce dimère a bien réagi quatre fois. Cette analyse permet donc de confirmer la structure du composé **4.37**, et par conséquent de celle du composé **4.36**.

La dernière étape de cette voie de synthèse consiste en quatre cyclisations oxydantes du précurseur **4.37**. Celui-ci, en présence d'un excès de chlorure de fer(III) anhydre, évolue rapidement pour donner le composé souhaité, ici encore avec un bon rendement de 56%. Les fortes interactions intermoléculaires en solution de ce composé ont rendu difficiles les analyses RMN ^1H , les spectres obtenus à température ambiante étant difficilement interprétables. Nous avons donc réalisé une expérience RMN ^1H à température variable, de 25°C à 100°C dans le tétrachloroéthane deutéré (Figure IV-68).

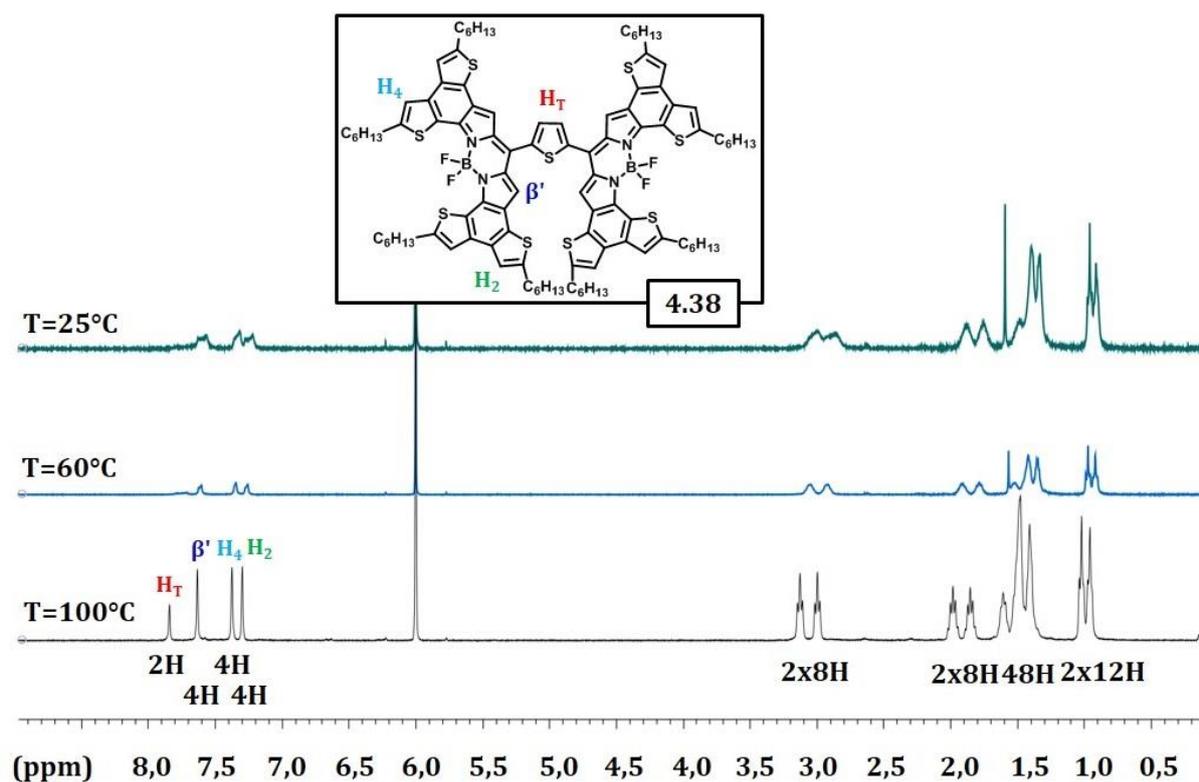


Figure IV-68. Spectres RMN ^1H du dimère cible 4.38, enregistrés à différentes températures ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 400MHz).

À haute température, le spectre RMN ^1H permet de confirmer la nature du produit obtenu. La symétrie C_2 du produit attendu est reflétée sur ce spectre, où les seuls quatre singulets qui apparaissent dans la partie aromatique intègrent bien pour les 14 protons attendus. La nature du produit obtenu est par ailleurs confirmée par une analyse de spectrométrie de masse haute résolution, présentant un pic moléculaire majoritaire à 1785,7001, pour une masse molaire théorique de 1785,6999 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III. 2. Propriétés spectroscopiques.

Les propriétés d'absorption, et d'émission s'il y a lieu, des intermédiaires BODIPY jusqu'au dimère de BOBIM sont regroupées dans le Tableau IV-17.

Table IV-16. Données spectroscopiques des composés 4.31, 4.35, 4.37 et 4.38. Les mesures ont été effectuées à 25°C. a). Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés en utilisant le crésyl violet ($\phi_F=0,51$ dans l'éthanol à 25°C, $\lambda_{ex}=578\text{nm}$) comme références.⁷⁰ c). La constante de désexcitation radiative k_r a été calculée suivant la formule $\phi_F = \frac{k_r}{k_r+k_{nr}} = \tau k_r$. d). La constante de désexcitation non radiative a été calculée suivant la formule $k_{nr} = \frac{1-\phi_F}{\tau}$.

Molécule	λ_{abs} (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{em} (nm)	$\phi_F^{a)}$	τ (ns)	$k_r^{c)}$ (10 ⁸ Hz)	$k_{nr}^{d)}$ (10 ⁸ Hz)	Δ_{SS} (cm ⁻¹)	Solvant
4.31	504	66000	512	0,86	8,81	0,976	0,159	310	DCM
	507	63000	518	0,65	8,36	0,778	0,419	419	Toluène
4.35	520 – 486	45200 – 28300	-	-	-	-	-	-	DCM
	522- 483	45500 – 27000	-	-	-	-	-	-	Toluène
	697	89500	-	-	-	-	-	-	DCM
4.37	706	82000	-	-	-	-	-	-	Toluène
	799	121000	-	-	-	-	-	-	DCM
4.38	801	172000	-	-	-	-	-	-	Toluène

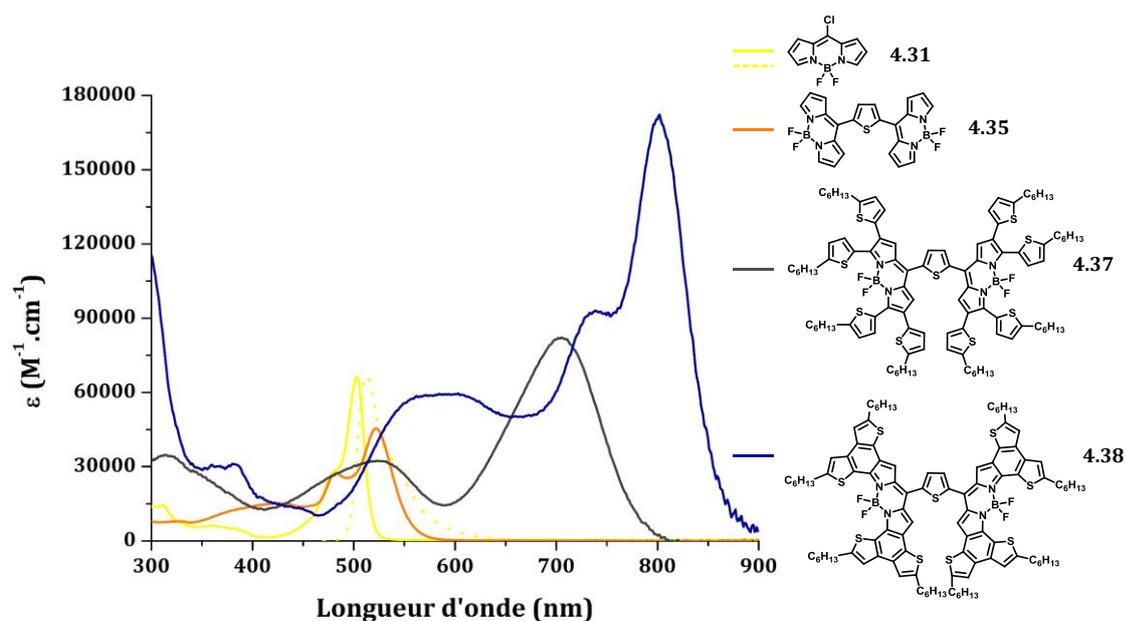


Figure IV-69. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (pointillés) des composés 4.31, 4.35, 4.37 et 4.38 (Toluène, 25°C).

Le composé **4.31** présente un profil d'absorption classique des BODIPY, avec une bande d'absorption fine et épaulée (Figure IV-69). Elle correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$, et son épaulement aux différents états vibroniques de ce premier état excité. C'est l'unique précurseur du composé **4.38** qui soit émissif. Le faible déplacement de Stokes, et le fait que cette émission soit l'image miroir de son profil d'absorption, permettent d'affirmer que cet état émissif est de type singulet. Son rendement quantique de fluorescence élevé de 65% dans le toluène, ainsi que le temps de vie long de cet état singulet (8,36 ns dans le toluène), rendent compte de la grande rigidité de la structure moléculaire.

La dimérisation de ce composé conduit à une absorption au profil moins commun, pour un BODIPY. La bande d'absorption principale, due à la transition $S_0 \rightarrow S_1$, est plus large que celle du monomère correspondant. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées : i) la bande d'absorption moins intense, vers les hautes énergies, correspond aux états vibroniques du premier état excité ; ii) la disposition relative des dipôles des deux BODIPY est à l'origine d'un couplage excitonique, responsable d'un dédoublement de la bande d'absorption du dimère.¹⁷⁰ iii) chacune de ces bandes correspond à une conformation du dimère, suite à une rupture de symétrie en son sein. Les deux maxima observés à 486 et 520 nm pourraient alors être attribués à chacune des conformations limites : une conformation où les densités électroniques des deux unités BODIPY sont délocalisées (caractère de dimère, responsable de la bande d'absorption à 520 nm), et une autre où celles-ci

n'interagissent pas (caractère de monomère). Un tel comportement a déjà été observé dans le cas de deux BODIPY reliés, en position pseudo-mésos, par un motif phényle.¹⁷¹

L'octasubstitution de ce dimère par des motifs hexylthiophène- α en positions 2, 3, 5 et 6 de chacun des BODIPY conduit à un fort déplacement bathochrome de son absorption. Deux transitions optiques larges sont observées : la première, plus intense avec un maximum à 697 nm, correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$. La seconde, entre 450 et 550 nm peut, elle, être attribuée à une bande de transfert de charge entre les motifs thiophène riches en électrons et le BODIPY, motif électro-attracteur.

Enfin, la cyclisation du composé **4.37** en bis-BOBIM **4.38** implique les mêmes effets spectroscopiques que ceux présentés dans la première partie de ce chapitre. De forts effets bathochrome et hyperchrome sont observés, conséquences de l'augmentation de la délocalisation électronique et d'une rigidification de la structure moléculaire, respectivement. La bande d'absorption principale, correspondant à la transition $S_0 \rightarrow S_1$, retrouve l'épaule caractéristique des BODIPY. Enfin, la bande d'absorption large située entre 500 et 650 nm, similaire à celle du BOBIM **4.13**, pourrait correspondre à une bande de transfert de charge, comme nous en avons fait l'hypothèse pour le BOBIM **4.13**.

L'absorption du composé **4.38** n'est pas influencée par la constante diélectrique du solvant dans lequel il est solubilisé (Figure IV-70 gauche) Toutefois, il forme très facilement des agrégats en solution. Ainsi, en fonction de sa solubilité dans le solvant considéré, nous observerons soit le profil d'absorption précédemment décrit, soit une absorption très large, de 500 à 950 nm avec un maximum à 600 nm. Il est par ailleurs possible de générer de manière réversible ces agrégats, en augmentant par exemple la teneur en DMSO d'une solution du composé **4.38** dans le dichlorométhane (Figure IV-70 droite).

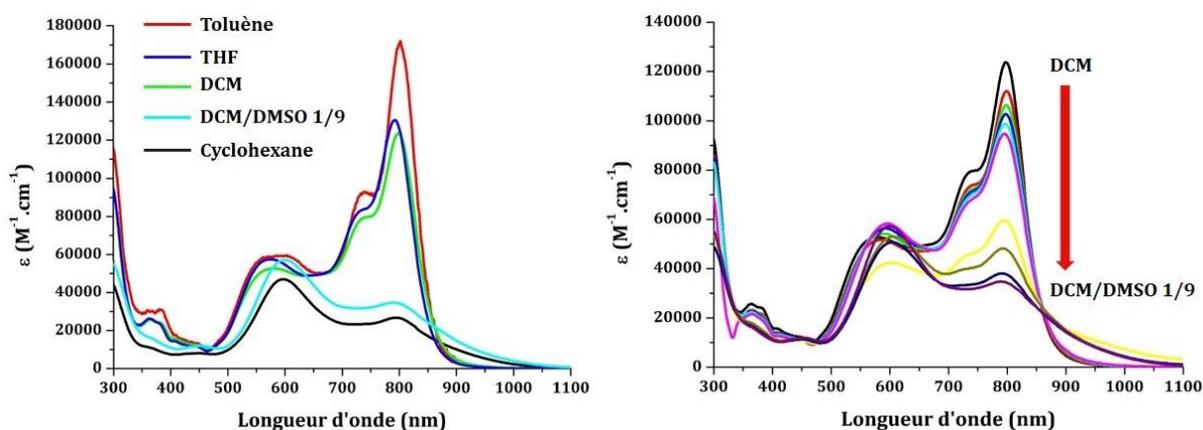


Figure IV-70. Spectres d'absorption du composé **4.38** en solution dans différents solvants.

À l'instar de son monomère BOBIM **4.13**, le composé bis-BOBIM **4.38** est émissif à basse température dans le 2-MeTHF dégazé (Figure IV-71, $\lambda_{em}=845$ nm). L'allure de son spectre d'émission laisse à penser qu'elle est due à la désexcitation radiative d'un état singulet. Aucune émission d'un potentiel état triplet n'a pu être mesurée sur ce composé.

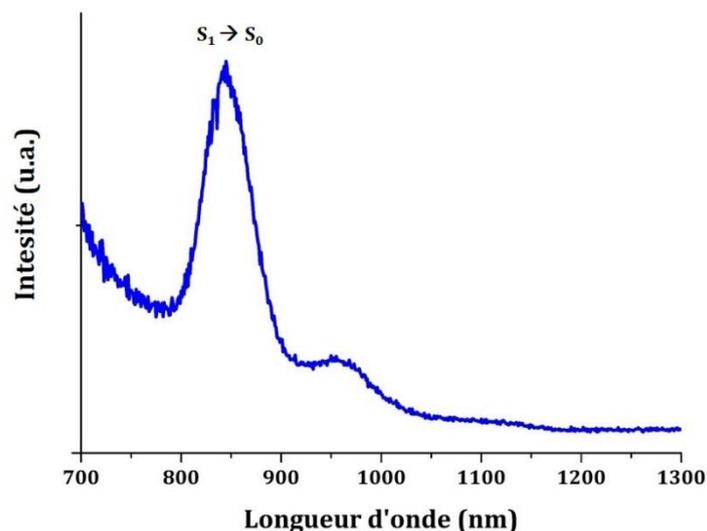


Figure IV-71. Spectre d'émission du composé **4.38** (Ex. à 690nm, 2-MeTHF dégazé, 77K).

À l'état solide, le composé **4.38** présente le même profil d'absorption que les agrégats qu'il génère en solution. Nous observons ainsi la disparition de la bande d'absorption caractéristique des BODIPY, au profit d'une bande large d'absorption majoritaire, décalée vers les plus hautes énergies, et d'un très large massif absorbant sans discontinuité de 700 à plus de 1200nm.

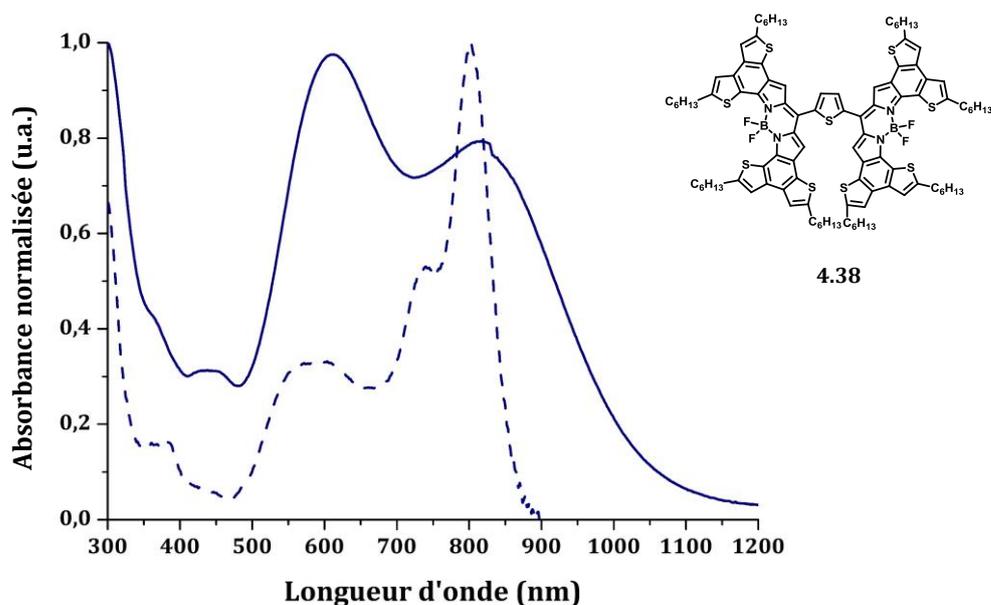


Figure IV-72. Spectres d'absorption en solution dans le toluène (trait pointillé), et à l'état solide (trait continu) du composé **4.38**.

Ce spectre d'absorption à l'état solide permet de dégager les données spectroscopiques suivantes (Tableau IV-18).

Table IV-17. Données spectroscopiques à l'état solide du composé 4.38.

Molécule	λ_{abs} (nm)	FWHM (cm ⁻¹)	Gap optique (eV)
4.38	615	8286	1,18

Nous pouvons souligner un déplacement hypsochrome très fort de la bande d'absorption majoritaire à l'état solide. Ceci pourrait être la signature de la présence d'agrégats H à l'état solide. La bande d'absorption large entre 700 et 1200 nm pourrait, elle, être attribuée à différents agrégats de bis-BOBIM **4.38**.

III. 3. Caractérisation électrochimique.

Le composé **4.38** a été caractérisé par voltampérométrie cyclique (Figure IV-73). Contrairement aux BOBIM de première génération, qui présentaient à la fois une vague d'oxydation et de réduction réversibles, ce dimère **4.38** présente une réduction réversible, et une oxydation irréversible. Sa réduction est par ailleurs facilitée de près de 260mV par rapport au BOBIM **4.13**. L'oxydation de ce dimère, irréversible, présente un signal complexe, pouvant potentiellement correspondre à deux phénomènes d'oxydation très proches. Il se peut que cette espèce, une fois oxydée deux fois, évolue rapidement en une autre. Ceci expliquerait l'irréversibilité du signal observé. Une étude électrochimique plus poussée sur ce composé permettrait de mieux comprendre les processus mis en jeu.

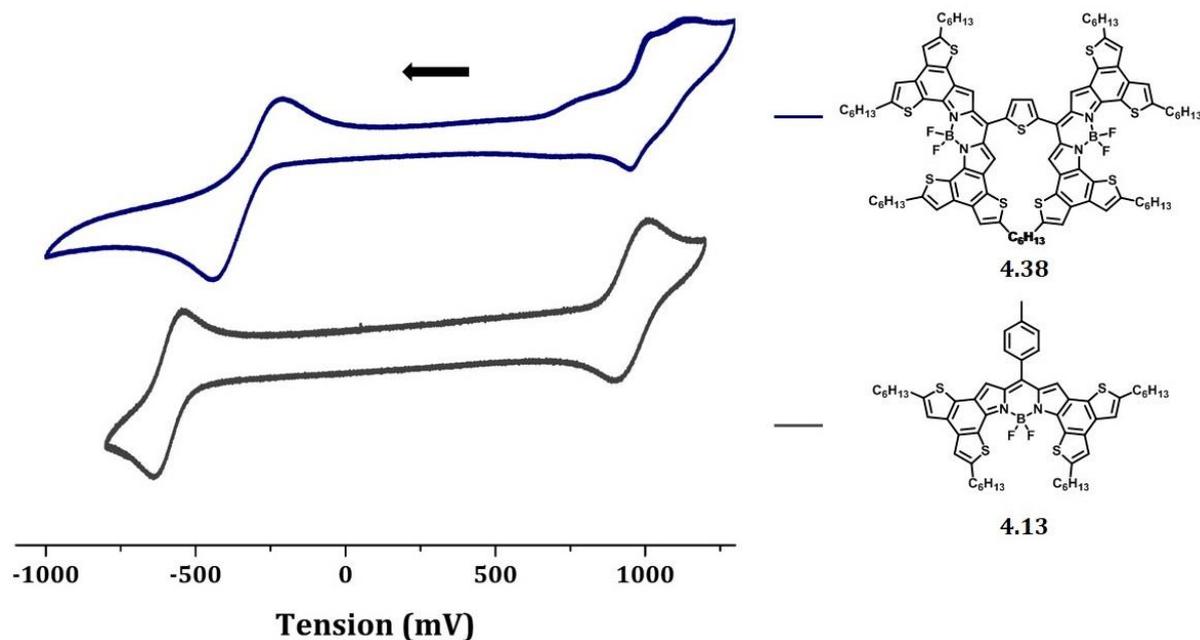


Figure IV-73. Voltampérogramme du composé **4.38** (électrolyte NBu_4PF_6 0,1M, DCM anhydre, 25°C, vitesse de balayage : $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le sens de balayage est indiqué par une flèche).

Table IV-18. Données électrochimiques des composés **4.13** et **4.38** récoltées à partir des voltampérogrammes mesurés dans le dichlorométhane à 25°C, calibrés avec le couple Fc^+/Fc (+0,38V vs. ESC). a). Les niveaux énergétiques des orbitales frontières ont été déterminés grâce aux équations 1.10 et 1.11.

Molécule	$E_{1/2}^{Ox}$ (V) (ΔE (mV))	$E_{1/2}^{Red}$ (V) (ΔE (mV))	E_{onset}^{Ox} (V)	E_{onset}^{Red} (V)	E_{HOMO}^a (eV)	E_{LUMO}^a (eV)	Gap électrochimique (eV)
4.13	0,97 (115)	-0,58 (100)	0,86	-0,52	-5,64	-4,26	1,38
4.38	-	-0,32 (237)	-	-0,26	-	-4,51	-

Loin de conserver ses propriétés de monomère, le dimère de BOBIM **4.38** voit son affinité électronique encore supérieure à celle, déjà élevée, de son monomère **4.13**. Le caractère irréversible de son oxydation ne permet pas d'évaluer la position de sa HOMO, mais nous pouvons toutefois estimer la position énergétique de sa LUMO à $-4,51\text{eV}$.

III. 4. Caractérisations électrique et photovoltaïque.

Une étude préalable de transport de charges a été effectuée. Le dimère **4.38** présente une mobilité d'électrons, en matériau pur, estimée en SCLC à $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Bien que ce résultat ne soit pas à la hauteur de nos attentes, nous avons tout de même réalisé des cellules photovoltaïques à base de ce matériau, en mélange avec le P3HT comme matériau donneur d'électrons.

Est présentée en Figure IV-74 la meilleure courbe $J(V)$ obtenue de cette caractérisation photovoltaïque. Toutes les conditions testées lors de cette caractérisation (modification du ratio P3HT/**4.38**, solvant de dépôt...) ont mené à des résultats ne montrant aucune tendance, laissant peu d'espoir quant à une amélioration potentielle des paramètres photovoltaïques.

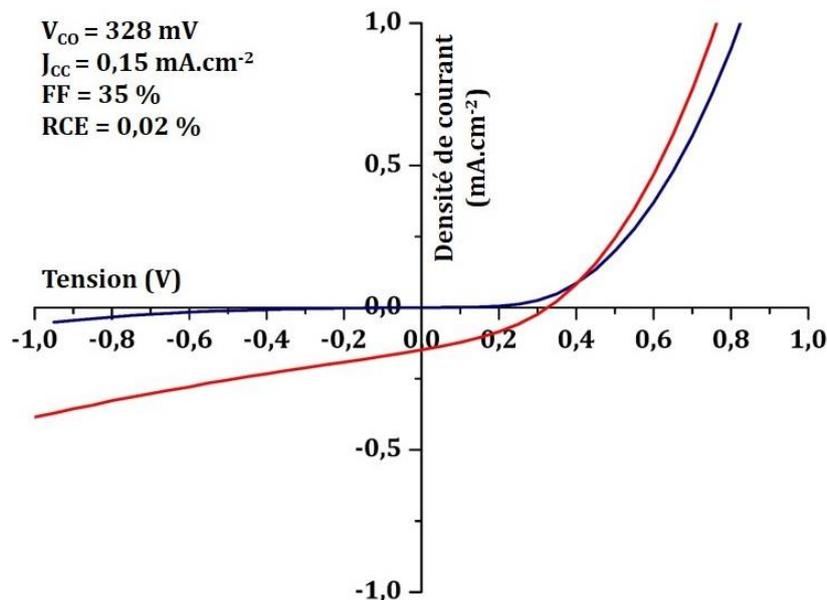


Figure IV-74. . Courbes $J(V)$ dans l'obscurité et sous illumination AM1.5 du dispositif basé sur le ratio P3HT/**4.38** 1/1 à 4mg.mL^{-1} dans le CHCl_3 .

Comme dans le cas du BOBIM **4.13**, quasiment aucun photocourant n'est généré. Ceci peut être relié, cette fois encore, à une morphologie de film loin d'être optimale. Par ailleurs, la LUMO du composé **4.38** étant encore plus basse que celle du BOBIM **4.13**, la V_{CO} mesurée est encore plus basse que dans le cas de son monomère **4.13**. Ces deux facteurs sont à l'origine du rendement de conversion énergétique quasi négligeable obtenu.

IV. Conclusion et perspectives.

Une méthode originale de dimérisation des BODIPY a été développée. Bien que peu efficace en l'état, différents paramètres du couplage de Yamamoto restent à être explorés (nature du catalyseur, substrat de départ bromé, par exemple). En contrepartie, ceci constitue une méthode de choix de synthèse du BODIPY entièrement non substitué, dont la première synthèse efficace n'est connue que depuis 2009, et qui s'avère en temps normal plus ardue.¹⁷²

L'excellente réactivité du BODIPY **4.31** dans des conditions de couplage de Stille a permis la dimérisation post-synthétique de BOBIPY *via* la position pseudo-mésomère. Ceci constitue le premier exemple d'une telle dimérisation. La facilité de la suite de la synthèse conduisant au dimère de BOBIM **4.38** prouve la robustesse de la méthodologie de synthèse développée dans la première partie de ce chapitre.

Les propriétés spectroscopiques du dimère **4.38** et de ses précurseurs ont été investiguées. Cette étude a pu mettre en valeur l'impact de la réaction de couplage oxydant sur les propriétés spectroscopiques du chromophore ainsi synthétisé. Il présente ainsi une absorption panchromatique très intense, à la fois en solution et à l'état solide.

Malheureusement, les propriétés électriques de ce matériau n'ont pas été à la hauteur de nos attentes, et n'ont pas reflété celles de son monomère. Ce matériau possède une affinité électronique trop élevée, vraisemblablement à l'origine d'une V_{CO} faible lors de son utilisation en tant que matériau accepteur d'électrons dans une cellule photovoltaïque organique. Sa capacité à transporter les charges a aussi pâti de cette dimérisation, ce qui contribue à expliquer les très faibles courants de court-circuit enregistrés. Ces deux derniers points, conjugués à un facteur de forme très moyen, expliquent les rendements de conversion énergétiques négligeables mesurés. Ceci constitue toutefois le premier exemple d'utilisation de ce type de matériaux dans une cellule solaire. Une étude plus avancée autour de la relation structure-propriétés de ces oligomères de BOBIM permettrait sans aucun doute une amélioration de ce rendement de conversion.

Plusieurs possibilités synthétiques sont envisageables pour permettre à de futurs oligomères de BOBIM **4.13** de conserver autant que possible les propriétés de leur monomère. La synthèse du premier dimère cible peut être une possibilité. Une autre option, que l'on retrouve dans la littérature récente,¹⁷³ consisterait à s'approcher au plus possible de la structure sphérique du fullerène, tout en conservant la structure du monomère BOBIM **4.13**. La synthèse de ces matériaux représente certes un challenge, mais les résultats préliminaires présentés dans ce chapitre laissent toutefois présager une synthèse efficace. Une étude systématique de transport de charge en fonction de l'espaceur permettra dans un premier temps de déterminer quelle structure

conduit à un transport de charges isotropique, de la même qualité que celle enregistrée pour le BOBIM 4.13 en matériau pur (Figure IV-75). Une étude photovoltaïque sur ce candidat permettra éventuellement de trouver un substitut aux dérivés de fullerène actuellement utilisés en tant que matériaux accepteurs d'électrons.

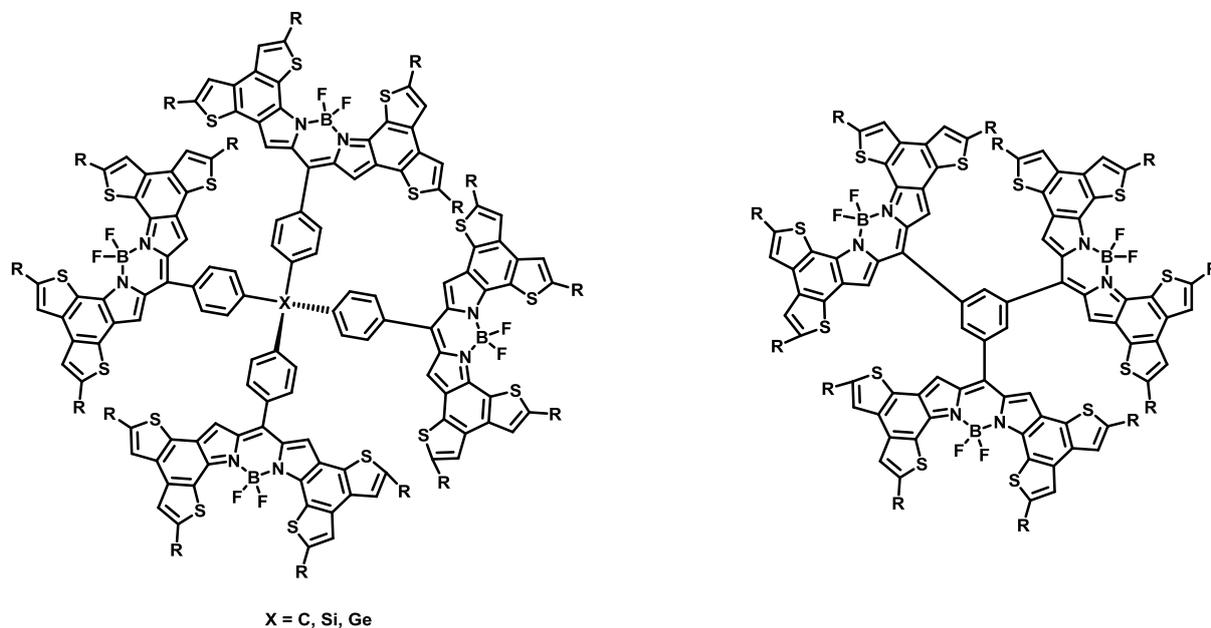


Figure IV-75. Structures moléculaires envisageables de matériaux de type *n* reposant sur la disposition tridimensionnelle de BOBIM 4.13.

Conclusion générale

Compte tenu de son abondance, de sa disponibilité en tout point du globe et des grandes quantités d'énergie mises en jeu, l'énergie solaire constitue une ressource de première importance parmi les différentes énergies renouvelables disponibles à l'heure actuelle. C'est très probablement ce qui a poussé un grand nombre de groupes de recherche à travers le monde au développement de technologies photovoltaïques existantes ou même de concevoir de nouvelles technologies photovoltaïques. C'est ainsi que des technologies de ce type, émergentes il y a seulement une vingtaine d'années, enregistrent actuellement des performances records. Concernant la technologie photovoltaïque organique, les meilleurs rendements de conversion énergétiques pour une cellule à simple jonction sont actuellement obtenus sur des dispositifs à hétérojonction volumique ; avec un record très récent à plus de 12%⁵² Ces dispositifs reposent sur un mélange physique et intime de deux types de matériaux semi-conducteurs, l'un donneur et l'autre accepteur d'électrons.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes attaché à développer des architectures moléculaires originales basées sur des complexes de bore(III) avec pour fil conducteur l'analyse de leurs performances au sein de dispositifs OPV et la compréhension des relations liant la structure aux propriétés optoélectroniques de ces matériaux. Malgré les différences structurales notables, nous avons été amenés à utiliser une démarche d'étude commune pour ces différentes familles de composés. Cette démarche repose sur le développement de méthodologies de fonctionnalisation de complexes de bore(III) innovantes et originales, la caractérisation par spectroscopies d'absorption et d'émission, par voltampérométrie cyclique et par mesure de transport de charges des propriétés optoélectroniques «standard», et enfin, quand lorsque cela nous semblait approprié, la caractérisation des propriétés photovoltaïques de ces matériaux.

Ainsi, nous avons présenté dans un premier temps la synthèse et l'étude de différents dérivés d'un chromophore organique récent et original, le motif BOPHY. En collaboration avec le Dr. Antoine Mirloup, nous nous sommes attachés à étudier les différentes possibilités de fonctionnalisation de ce motif, *via* des réactions d'halogénations régiosélectives suivies de couplages pallado-catalysés. Si ces derniers se sont montrés infructueux suivant les positions 3 et 8 de ce motif, le couplage de Sonogashira a permis la fonctionnalisation de ses positions 2 et 7. Nous avons ainsi démontré que la substitution de ce motif sur ces positions n'implique pas de changement radical de ses propriétés optoélectroniques. Nous avons par la suite exploré avec succès la fonctionnalisation des positions 3 et 8 du tétraméthyles-BOPHY par condensations de type Knoevenagel. Une telle substitution permet, elle, de moduler de façon spectaculaire les propriétés opto-électroniques de

ce motif. En choisissant avec soin l'aldéhyde mis en jeu, il est par ailleurs possible d'assurer la bonne solubilité des composés synthétisés. Nous avons ainsi été en mesure de synthétiser de nombreux nouveaux chromophores, présentant une bonne solubilité ainsi qu'une absorption large et très intense sur la fenêtre 600 – 800 nm. L'analyse comparative de leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, niveaux énergétiques de leurs orbitales frontières) a permis de mettre en évidence deux candidats compatibles avec une utilisation comme matériaux de type *p* dans une cellule solaire organique à hétérojonction volumique. Ainsi, en mélange avec le PC₇₁BM, le dérivé BOPHY **2.9b** a montré un rendement de conversion énergétique de 4,3%. Bien que ce rendement soit loin des standards actuels, il est à souligner que ceci constitue le premier exemple reporté d'utilisation d'un tel dérivé comme matériau de type *p* au sein d'une cellule solaire organique. Il reste par ailleurs différentes voies d'optimisation, par modification soit du dispositif, soit de la structure moléculaire du dérivé BOPHY. Il serait envisageable d'introduire sur le motif BOPHY des groupements électroattracteurs (atome de fluor¹⁷⁴, groupement thiazole¹⁷⁵...) dans l'optique d'essayer de faire baisser à la fois la HOMO et la LUMO du matériau et d'augmenter de fait la tension de circuit ouvert, et par là même le rendement de conversion énergétique.

Nous avons par la suite exploré la fonctionnalisation orthogonale du 1,3,5,7-tétraméthyles BODIPY, par halogénéation régiosélective et couplage croisé pallado-catalysé d'une part, et condensation de type Knoevenagel d'autre part. Nous avons ainsi développé une méthodologie de synthèse de dérivés 2,3,5,6-tétrastyryles BODIPY, composés dont la synthèse n'avait pas été reportée avant le début de ces travaux, et dont un seul exemple symétrique et dépourvus de substituants aromatiques a depuis été décrit. En collaboration avec les Dr. Ibrahim Bulut et Antoine Mirloup, nous avons appliqué la méthodologie mise au point à la synthèse de deux dérivés, analogues d'une structure faisant référence dans le domaine des BODIPY dans le photovoltaïque organique, la molécule TB2. Les travaux de thèse du Dr. Bulut ont en effet contribué à démontrer l'influence bénéfique de l'introduction de plateforme aromatique structurante et soluble, l'unité triazatruxène (TAT), sur les propriétés d'auto-organisation des matériaux moléculaires de type *p* au sein de la couche active d'une cellule solaire. La caractérisation photovoltaïque des composés **3.30** et **3.31** a permis de mettre en évidence l'importance du type de liaison espaçant le chromophore de ces unités aromatiques. Ainsi, l'espaceur acétylénique du composé **3.30** conduit à une amélioration notable du facteur de forme de référence du TB2, de 47 à 65%. Les paramètres électriques du dispositif restant globalement inchangés par ailleurs, cette modification structurelle a permis d'améliorer le rendement de conversion énergétique de référence des BODIPY de près de 25%, de 4,7% à 5,8%. L'espaceur vinylique du composé **3.31** conduit quant à lui à une baisse notable à la fois du courant à court-circuit et du facteur de forme, ces deux facteurs pouvant être reliés à la qualité de la couche active. Une modélisation DFT laisse à penser que contrairement à l'espaceur vinylique, l'espacement

qu'implique l'espaceur acétylénique est à l'origine d'une meilleure coplanéité des unités TAT avec le cœur TB2, engendrant visiblement une meilleure auto-organisation au sein de la couche active.

Tirant profit de cette étude de fonctionnalisation orthogonale de ce BODIPY, nous avons par la suite disposé les deux fonctionnalités réactives de ces deux familles de réaction - un ester boronique partenaire de couplage pallado-catalysé d'une part, un aldéhyde d'autre part - sur un même motif. L'application de la méthode mise au point a permis la synthèse *one pot* d'un BODIPY α -fusionné dont les propriétés optiques ont été évaluées. Nous nous sommes toutefois heurtés à un manque de polyvalence de la voie de synthèse envisagée.

Nous avons donc souhaité explorer, dans un dernier chapitre, l'application de la réaction de couplage déhydrogénatif à la synthèse de BODIPY α -fusionnés. L'intérêt que nous avons porté à ce type de BODIPY se justifie par la publication de deux structures de ce type, par le groupe de Shikunobu¹²⁶ et des travaux de thèse du Dr. Élodie Heyer au sein du laboratoire.⁸⁹ Outre une absorption extrêmement intense dans le rouge et proche infra-rouge, ces deux BODIPY présentent une très forte affinité électronique, faisant de ce type de structures des candidats potentiels pour une utilisation comme matériaux de type *n*. Nous avons réévalué la méthode de synthèse reportée par ces deux groupes, afin d'en augmenter considérablement la polyvalence. Nous avons ainsi pu démontrer la parfaite régiosélectivité de ce couplage déhydrogénatif sur les dérivés de BODIPY. Ceci nous a permis de synthétiser un grand nombre de BODIPY α -fusionnés, dont les propriétés physico-chimiques ont été caractérisées par spectroscopies d'absorption et d'émission, voltampérométrie cyclique et par mesure de transport de charges. Nous avons ainsi pu démontrer la grande sensibilité de la qualité du transport de charges avec la structure du BOBIM considéré. Un de ces BOBIM a particulièrement attiré notre attention, compte tenu de ses bonnes mobilités de charges, le caractère ambipolaire et équilibré de celles-ci, ainsi que son absorption panchromatique très intense. Ce composé a donc été caractérisé comme matériau de type *n* au sein d'une cellule solaire organique à hétérojonction, en mélange avec un polymère de grande bande interdite, le P3HT. Toutefois, les rendements de conversion énergétiques obtenus n'ont pas été à la hauteur de nos attentes. Quelques clichés AFM ont permis de mettre en évidence le caractère trop cristallin de ce BOBIM, à l'origine d'une ségrégation de phases au sein de la couche active. Nous avons donc souhaité modifier la structure moléculaire de ce BOBIM afin d'en réduire sa cristallinité, comme cela a été reporté avec des dérivés de perylènebisimide. Nous avons par conséquent déterminé différentes voies de dimérisation de ce BOBIM, *via* sa position pseudo-méso. La robustesse de la voie de synthèse développée lors de la première partie de ce chapitre a permis la synthèse d'un dimère de ce BOBIM. Il existe encore de nombreuses possibilités pouvant mener à une chute de la cristallinité de ce BOBIM. Il serait envisageable par exemple de réaliser des polymères de ce BOBIM, *via* sa position pseudo-méso.

Enfin, je tiens à souligner la rapidité extrême avec laquelle s'est développée cette technologie sur les quelques années écoulées. Si l'énergie photovoltaïque organique en était à ses premiers résultats significatifs lorsqu'ont débuté ces travaux, elle constitue maintenant une technologie sinon mature, tout du moins prête à s'échapper du stade de développement purement académique à un développement (semi)-industriel. Outre les rendements de conversion énergétique records enregistrés sur la période, les avancées les plus spectaculaires reposent sans doute sur la compréhension des relations structure-propriétés des matériaux semi-conducteurs, et la capacité de prédiction qu'elle offre aux chimistes et physiciens. Cette compréhension fondamentale des processus mis en jeu a permis le développement de structures originales, de myriades d'additifs, de traitements divers et variés qui ont permis de faire passer les rendements de conversion de 7 à plus de 12%, pour une cellule simple jonction à hétérojonction volumique. Si les familles de molécules sur lesquelles nous avons travaillé n'ont donné pour le moment que des performances en cellule solaire qui soient loin des standards des records actuels, leurs propriétés physico-chimiques spectaculaires et aisément modulables en font des matériaux de choix pour une telle application. De nombreux efforts restent toutefois à fournir afin de déterminer quels sont les verrous à l'origine des rendements modestes enregistrés pour ces familles de complexes de bore(III).

Nous l'avons souligné tout au long de ce manuscrit, ces travaux de recherche n'auraient pu avoir lieu sans une collaboration très étroite entre chimistes et physiciens. Chimiste organicien de formation, cette thématique extrêmement pluridisciplinaire m'a donc permis d'élargir considérablement mes connaissances, notamment des processus et concepts physiques qui régissent le fonctionnement, complexe, d'une cellule solaire organique à hétérojonction volumique.

Références bibliographiques

1. Becquerel, E. *Comptes Rendus Hebd. Séances Académie Sci.* **9**, 145 (1839).
2. Einstein, A. Zur Elektrodynamik bewegter Körper. *Ann. Phys.* **14**, 194–224 (1905).
3. Smith, W. Effect of light on Selenium during the passage of an electric current. **7**, 303 (1873).
4. Chapin, D. M., Fuller, C. S. & Pearson, G. L. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
5. Dimroth, F. *et al.* Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **22**, 277–282 (2014).
6. Fthenakis, V. & Alsema, E. Photovoltaics energy payback times, greenhouse gas emissions and external costs: 2004–early 2005 status. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **14**, 275–280 (2006).
7. Chiang, C. K. *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
8. Yuan, Y. *et al.* Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method. *Nat. Commun.* **5**, (2014).
9. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy.* (Springer, 2010).
10. Valeur, B. & Berberan-Santos, M. N. *Molecular fluorescence: principles and applications.* (Wiley-VCH ; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012).
11. Cassettari, D. Microsoft PowerPoint - NOTES-spin orbit interaction.ppt - Lectures 11-13 SPIN-ORBIT INTERACTION.pdf. Available at: <http://www.st-andrews.ac.uk/~dc43/PH4021/Lectures%2011-13%20SPIN-ORBIT%20INTERACTION.pdf>. (Accessed: 25th August 2016)
12. Armelao, L. *et al.* Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 487–505 (2010).
13. An, Z. *et al.* Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence. *Nat. Mater.* **14**, 685–690 (2015).

14. Cardona, C. M., Li, W., Kaifer, A. E., Stockdale, D. & Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Adv. Mater.* **23**, 2367–2371 (2011).
15. Lin, Y. *et al.* A Star-Shaped Perylene Diimide Electron Acceptor for High-Performance Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* **26**, 5137–5142 (2014).
16. Mott, N. F. & Gurney, R. W. *Electronic processes in ionic crystals*. (Dover, 1964).
17. Murgatroyd, P. N. Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. *J. Phys. Appl. Phys.* **3**, 151–156 (1970).
18. Wannier, G. H. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Phys. Rev.* **52**, 191–197 (1937).
19. Frenkel, J. Some Remarks on the Theory of the Photoelectric Effect. *Phys. Rev.* **38**, 309–320 (1931).
20. Ghosh, A. K. & Feng, T. Merocyanine organic solar cells. *J. Appl. Phys.* **49**, 5982 (1978).
21. Haugeneder, A. *et al.* Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures. *Phys. Rev. B* **59**, 15346–15351 (1999).
22. Theander, M. *et al.* Photoluminescence quenching at a p o l y t h i o p h e n e / C 6 0 heterojunction. *Phys. Rev. B* **61**, 12957–12963 (2000).
23. Chen, W. *et al.* Hierarchical Nanomorphologies Promote Exciton Dissociation in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells. *Nano Lett.* **11**, 3707–3713 (2011).
24. Kim, H. *et al.* Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *J. Appl. Phys.* **86**, 6451 (1999).
25. Du, J. *et al.* Highly transparent and conductive indium tin oxide thin films for solar cells grown by reactive thermal evaporation at low temperature. *Appl. Phys. A* **117**, 815–822 (2014).
26. Kyaw, A. K. K. *et al.* Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with Inverted Structure. *Adv. Mater.* **25**, 2397–2402 (2013).

27. Li, G., Chu, C.-W., Shrotriya, V., Huang, J. & Yang, Y. Efficient inverted polymer solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 253503 (2006).
28. He, Z. *et al.* Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat. Photonics* **6**, 593–597 (2012).
29. Glenis, S., Horowitz, G., Tourillon, G. & Garnier, F. Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells. *Thin Solid Films* **111**, 93–103 (1984).
30. Kearns, D. & Calvin, M. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems. *J. Chem. Phys.* **29**, 950 (1958).
31. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
32. Halls, J. J. M. *et al.* Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* **376**, 498–500 (1995).
33. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **270**, 1789–1791 (1995).
34. Schwartz, P.-O. *et al.* Perylenediimide-Based Donor–Acceptor Dyads and Triads: Impact of Molecular Architecture on Self-Assembling Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5981–5992 (2014).
35. Brabec, C. J., Dyakonov, V. & Scherf, U. *Organic photovoltaics: materials, device physics, and manufacturing technologies.* (Wiley-VCH, 2008).
36. Scharber, M. C. *et al.* Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **18**, 789–794 (2006).
37. Deibel, C., Strobel, T. & Dyakonov, V. Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells. *Adv. Mater.* **22**, 4097–4111 (2010).
38. Brinkmann, M. Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **49**, 1218–1233 (2011).

39. Dang, M. T., Hirsch, L. & Wantz, G. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **23**, 3597–3602 (2011).
40. Sirringhaus, H. *et al.* Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **401**, 685–688 (1999).
41. Wudl, F., Kobayashi, M. & Heeger, A. J. Poly(isothianaphthene). *J. Org. Chem.* **49**, 3382–3384 (1984).
42. Kularatne, R. S., Magurudeniya, H. D., Sista, P., Biewer, M. C. & Stefan, M. C. Donor-acceptor semiconducting polymers for organic solar cells. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **51**, 743–768 (2013).
43. Brédas, J. L. Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. *J. Chem. Phys.* **82**, 3808 (1985).
44. Peet, J., Heeger, A. J. & Bazan, G. C. ‘Plastic’ Solar Cells: Self-Assembly of Bulk Heterojunction Nanomaterials by Spontaneous Phase Separation. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1700–1708 (2009).
45. Liang, Y. Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties. (2009). Available at: <http://pubs.acs.org.scd-rproxy.u-strasbg.fr/doi/pdf/10.1021/ja901545q>. (Accessed: 31st August 2016)
46. Lu, L. & Yu, L. Understanding Low Bandgap Polymer PTB7 and Optimizing Polymer Solar Cells Based on It. *Adv. Mater.* **26**, 4413–4430 (2014).
47. Chen, J.-D. *et al.* Single-Junction Polymer Solar Cells Exceeding 10% Power Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **27**, 1035–1041 (2015).
48. Wan, Q. *et al.* 10.8% Efficiency Polymer Solar Cells Based on PTB7-Th and PC71BM via Binary Solvent Additives Treatment. *Adv. Funct. Mater.* n/a-n/a (2016). doi:10.1002/adfm.201602181
49. Kroto, H. W., Heath, J. R., O’Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
50. Lin, Y. *et al.* An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **27**, 1170–1174 (2015).

51. Lin, Y. *et al.* High-Performance Electron Acceptor with Thienyl Side Chains for Organic Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4955–4961 (2016).
52. Li, S. *et al.* Energy-Level Modulation of Small-Molecule Electron Acceptors to Achieve over 12% Efficiency in Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* (2016). doi:10.1002/adma.201602776
53. Gao, L. *et al.* High-Efficiency Nonfullerene Polymer Solar Cells with Medium Bandgap Polymer Donor and Narrow Bandgap Organic Semiconductor Acceptor. *Adv. Mater.* n/a-n/a (2016). doi:10.1002/adma.201601595
54. Kan, B. *et al.* Solution-Processed Organic Solar Cells Based on Dialkylthiol-Substituted Benzodithiophene Unit with Efficiency near 10%. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15529–15532 (2014).
55. Kan, B. *et al.* A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 3886–3893 (2015).
56. Li, K. *et al.* Development of Large Band-Gap Conjugated Copolymers for Efficient Regular Single and Tandem Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13549–13557 (2013).
57. Ulrich, G., Ziessel, R. & Harriman, A. The Chemistry of Fluorescent Bodipy Dyes: Versatility Unsurpassed. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 1184–1201 (2008).
58. Frath, D., Massue, J., Ulrich, G. & Ziessel, R. Luminescent Materials: Locking π -Conjugated and Heterocyclic Ligands with Boron(III). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 2290–2310 (2014).
59. Rousseau, T. *et al.* BODIPY derivatives as donor materials for bulk heterojunction solar cells. *Chem. Commun.* 1673 (2009). doi:10.1039/b822770e
60. Bura, T. *et al.* Absorption Tuning of Monosubstituted Triazatruxenes for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Org. Lett.* **13**, 6030–6033 (2011).
61. Bura, T. *et al.* High-Performance Solution-Processed Solar Cells and Ambipolar Behavior in Organic Field-Effect Transistors with Thienyl-BODIPY Scaffoldings. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 17404–17407 (2012).

62. Lin, H.-Y. *et al.* BODIPY dyes with β -conjugation and their applications for high-efficiency inverted small molecule solar cells. *Chem. Commun.* **48**, 8913 (2012).
63. Liao, J. *et al.* Novel D–A–D type dyes based on BODIPY platform for solution processed organic solar cells. *Dyes Pigments* **128**, 131–140 (2016).
64. Jadhav, T., Misra, R., Biswas, S. & Sharma, G. D. Bulk heterojunction organic solar cells based on carbazole–BODIPY conjugate small molecules as donors with high open circuit voltage. *Phys Chem Chem Phys* **17**, 26580–26588 (2015).
65. Tamgho, I.-S., Hasheminasab, A., Engle, J. T., Nemykin, V. N. & Ziegler, C. J. A New Highly Fluorescent and Symmetric Pyrrole–BF₂ Chromophore: BOPHY. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5623–5626 (2014).
66. Yang, L., Shan, X., Chen, Q., Wang, Z. & Ma, J. S. The First Silver(I) Side-On η^2 -Coordination Network Formed by Self-Assembly of Bis(pyrrol-2-ylmethylene)hydrazine. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1474–1477 (2004).
67. Zhang, G., Yang, L., Ma, J. & Yang, G. Synthesis and structural characterization of 1,2-bis((1H-pyrrol-2-yl)methylene)hydrazine and its Cu(II) complex. *J. Mol. Struct.* **1006**, 542–546 (2011).
68. Jiang, X.-D. *et al.* Synthesis of mono-(p-dimethylamino)styryl-containing BOPHY dye for a turn-on pH sensor. *RSC Adv* **5**, 16735–16739 (2015).
69. Bonardi, L., Ulrich, G. & Ziessel, R. Tailoring the Properties of Boron–Dipyrromethene Dyes with Acetylenic Functions at the 2,6,8 and 4-B Substitution Positions. *Org. Lett.* **10**, 2183–2186 (2008).
70. Olmsted, J. Calorimetric determinations of absolute fluorescence quantum yields. *J. Phys. Chem.* **83**, 2581–2584 (1979).
71. Jiao, L. *et al.* Regioselective Stepwise Bromination of Boron Dipyrromethene (BODIPY) Dyes. *J. Org. Chem.* **76**, 9988–9996 (2011).

72. Rohand, T., Qin, W., Boens, N. & Dehaen, W. Palladium-Catalyzed Coupling Reactions for the Functionalization of BODIPY Dyes with Fluorescence Spanning the Visible Spectrum. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4658–4663 (2006).
73. Rihn, S., Retailleau, P., Bugsaliewicz, N., Nicola, A. D. & Ziessel, R. Versatile synthetic methods for the engineering of thiophene-substituted Bodipy dyes. *Tetrahedron Lett.* **50**, 7008–7013 (2009).
74. Mirloup, A. *et al.* A deep-purple-grey thiophene–benzothiadiazole–thiophene BODIPY dye for solution-processed solar cells. *New J Chem* **38**, 3644–3653 (2014).
75. Rohand, T. *et al.* Photophysics of 3,5-diphenoxy substituted BODIPY dyes in solution. *Photochem. Photobiol. Sci.* **6**, 1061 (2007).
76. Fron, E. *et al.* Synthesis and photophysical characterization of chalcogen substituted BODIPY dyes. *New J. Chem.* **33**, 1490 (2009).
77. Ziessel, R. *et al.* Solid-State Gas Sensors Developed from Functional Difluoroboradiazaindacene Dyes. *Chem. - Eur. J.* **15**, 1359–1369 (2009).
78. Sun, Y. 4,4-Difluoro-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-3a-aza-4a-azonia-4-borata- s - indacene. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **68**, o1302–o1302 (2012).
79. Ulrich, G., Goeb, S., De Nicola, A., Retailleau, P. & Ziessel, R. Synthesis of Bisisoindolomethene Dyes Bearing Anisole or Ethylthiophene Residues for Red and Near-IR Fluorescence. *Synlett* **2007**, 1517–1520 (2007).
80. Cui, T.-F. *et al.* Synthesis dibromo substituted BOPHY dye for the singlet oxygen generation. *Chin. Chem. Lett.* **27**, 190–194 (2016).
81. Baruah, M. *et al.* Solvent and pH Dependent Fluorescent Properties of a Dimethylaminostyryl Borondipyrromethene Dye in Solution. *J. Phys. Chem. A* **110**, 5998–6009 (2006).
82. Zhou, L. *et al.* β -Furan-Fused bis(Difluoroboron)-1,2-bis((1H-pyrrol-2-yl)methylene)hydrazine Fluorescent Dyes in the Visible Deep-Red Region. *J. Org. Chem.* (2016). doi:10.1021/acs.joc.6b01018

83. Love, J. A. *et al.* Film Morphology of High Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5019–5026 (2013).
84. Mukherjee, S. *et al.* Importance of Domain Purity and Molecular Packing in Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells. *Adv. Mater.* **27**, 1105–1111 (2015).
85. Proctor, C. M., Kuik, M. & Nguyen, T.-Q. Charge carrier recombination in organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1941–1960 (2013).
86. Koster, L. J. A., Mihailetschi, V. D., Ramaker, R. & Blom, P. W. M. Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer:fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 123509 (2005).
87. Treibs, A. & Kreuzer, F.-H. Difluorboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **718**, 208–223 (1968).
88. Descalzo, A. B., Xu, H.-J., Shen, Z. & Rurack, K. Red/Near-infrared Boron-Dipyrromethene Dyes as Strongly Emitting Fluorophores. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1130**, 164–171 (2008).
89. Heyer, E., Retailleau, P. & Ziessel, R. α -Fused Dithienyl BODIPYs Synthesized by Oxidative Ring Closure. *Org. Lett.* **16**, 2330–2333 (2014).
90. Yogo, T., Urano, Y., Ishitsuka, Y., Maniwa, F. & Nagano, T. Highly Efficient and Photostable Photosensitizer Based on BODIPY Chromophore. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12162–12163 (2005).
91. Kollmannsberger, M., Gareis, T., Heintz, S., Daub, J. & Breu, J. Electrogenerated Chemiluminescence and Proton-Dependent Switching of Fluorescence: Functionalized Difluoroboradiaza-s-indacenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1333–1335 (1997).
92. Li, Z., Chen, Y., Lv, X. & Fu, W.-F. A tetraphenylethene-decorated BODIPY monomer/dimer with intense fluorescence in various matrices. *New J. Chem.* **37**, 3755 (2013).
93. Rurack, K., Kollmannsberger, M. & Daub, J. A highly efficient sensor molecule emitting in the near infrared (NIR): 3,5-distyryl-8-(p-dimethylaminophenyl)difluoroboradiaza-s-indacene. *New J. Chem.* **25**, 289–292 (2001).

94. Killoran, J., Allen, L., Gallagher, J. F., Gallagher, W. M. & O'Shea, D. F. Synthesis of BF₂ chelates of tetraarylazadipyromethenes and evidence for their photodynamic therapeutic behaviour. *Chem Commun* 1862–1863 (2002). doi:10.1039/B204317C
95. Chen, J., Burghart, A., Derecskei-Kovacs, A. & Burgess, K. 4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (BODIPY) Dyes Modified for Extended Conjugation and Restricted Bond Rotations. *J. Org. Chem.* **65**, 2900–2906 (2000).
96. Zhu, S. *et al.* Controlled Knoevenagel reactions of methyl groups of 1,3,5,7-tetramethyl BODIPY dyes for unique BODIPY dyes. *RSC Adv* **2**, 404–407 (2012).
97. Lincoln, R., Greene, L. E., Krumova, K., Ding, Z. & Cosa, G. Electronic Excited State Redox Properties for BODIPY Dyes Predicted from Hammett Constants: Estimating the Driving Force of Photoinduced Electron Transfer. *J. Phys. Chem. A* **118**, 10622–10630 (2014).
98. Bartelmess, J. *et al.* Light-Driven Hydrogen Evolution by BODIPY-Sensitized Cobaloxime Catalysts. *Inorg. Chem.* **53**, 4527–4534 (2014).
99. Durantini, A. M., Greene, L. E., Lincoln, R., Martínez, S. R. & Cosa, G. Reactive Oxygen Species Mediated Activation of a Dormant Singlet Oxygen Photosensitizer: From Autocatalytic Singlet Oxygen Amplification to Chemically Controlled Photodynamic Therapy. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 1215–1225 (2016).
100. Maeda, H., Nishimura, Y., Hiroto, S. & Shinokubo, H. Assembled structures of dipyrins and their oligomers bridged by dioxy-boron moieties. *Dalton Trans.* **42**, 15885 (2013).
101. Palao, E. *et al.* Exploring the Application of the Negishi Reaction of HaloBODIPYs: Generality, Regioselectivity, and Synthetic Utility in the Development of BODIPY Laser Dyes. *J. Org. Chem.* **81**, 3700–3710 (2016).
102. Liras, M., Iglesias, M. & Sánchez, F. Conjugated Microporous Polymers Incorporating BODIPY Moieties as Light-Emitting Materials and Recyclable Visible-Light Photocatalysts. *Macromolecules* **49**, 1666–1673 (2016).
103. Gai, L. *et al.* New 2,6-Distyryl-Substituted BODIPY Isomers: Synthesis, Photophysical Properties, and Theoretical Calculations. *Chem. - Eur. J.* **20**, 1091–1102 (2014).

104. Kolemen, S. *et al.* Optimization of distyryl-Bodipy chromophores for efficient panchromatic sensitization in dye sensitized solar cells. *Chem. Sci.* **2**, 949 (2011).
105. Zhao, J., Huang, L., Cui, X., Li, S. & Wu, H. Maximizing the thiol-activated photodynamic and fluorescence imaging functionalities of theranostic reagents by modularization of Bodipy-based dyad triplet photosensitizers. *J Mater Chem B* **3**, 9194–9211 (2015).
106. Hermanek, S. Boron-11 NMR spectra of boranes, main-group heteroboranes, and substituted derivatives. Factors influencing chemical shifts of skeletal atoms. *Chem. Rev.* **92**, 325–362 (1992).
107. Madhu, S., Kumar, S., Chatterjee, T. & Ravikanth, M. Synthesis, X-ray structure, spectral and electrochemical properties of a β -meso covalently linked BODIPY–Ru(II) dipyrin complex. *New J Chem* **38**, 5551–5558 (2014).
108. Zhang, J. *et al.* Influence of various electron-donating triarylamine groups in BODIPY sensitizers on the performance of dye-sensitized solar cells. *Dyes Pigments* **128**, 296–303 (2016).
109. Law, K. Y. Fluorescence probe for microenvironments: anomalous viscosity dependence of the fluorescence quantum yield of p-N,N-dialkylaminobenzylidenemalononitrile in 1-alkanols. *Chem. Phys. Lett.* **75**, 545–549 (1980).
110. Lee, O. P. *et al.* Efficient Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factors via Pyrene-Directed Molecular Self-Assembly. *Adv. Mater.* **23**, 5359–5363 (2011).
111. Bura, T. *et al.* Triazatruxene-Diketopyrrolopyrrole Dumbbell-Shaped Molecules as Photoactive Electron Donor for High-Efficiency Solution Processed Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **3**, 1118–1124 (2013).
112. Wang, F. *et al.* Synthesis and Characterization of Symmetric Cyclooctatetraindoles: Exploring the Potential as Electron-Rich Skeletons with Extended π -Systems. *Org. Lett.* **16**, 2942–2945 (2014).
113. Bergman, J. & Eklund, N. Synthesis of 2,2'-biindolyls by coupling reactions. *Tetrahedron* **36**, 1439–1443 (1980).

114. Ruiz, C., López Navarrete, J. T., Ruiz Delgado, M. C. & Gómez-Lor, B. Triindole-Bridge-Triindole Dimers as Models for Two Dimensional Microporous Polymers. *Org. Lett.* **17**, 2258–2261 (2015).
115. Brabec, C. J. *et al.* Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chem. Phys. Lett.* **340**, 232–236 (2001).
116. Mihailetschi, V. D. *et al.* Electron Transport in a Methanofullerene. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 43–46 (2003).
117. Ross, R. B. *et al.* Endohedral fullerenes for organic photovoltaic devices. *Nat. Mater.* **8**, 208–212 (2009).
118. He, Y., Chen, H.-Y., Hou, J. & Li, Y. Indene-C₆₀ Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1377–1382 (2010).
119. Wienk, M. M. *et al.* Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3371–3375 (2003).
120. Zhong, Y. *et al.* Efficient Organic Solar Cells with Helical Perylene Diimide Electron Acceptors. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 15215–15221 (2014).
121. Holliday, S. *et al.* High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor. *Nat. Commun.* **7**, 11585 (2016).
122. Yao, H. *et al.* Design and Synthesis of a Low Bandgap Small Molecule Acceptor for Efficient Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* (2016). doi:10.1002/adma.201602642
123. Descalzo, A. B. *et al.* Phenanthrene-Fused Boron-Dipyrromethenes as Bright Long-Wavelength Fluorophores. *Org. Lett.* **10**, 1581–1584 (2008).
124. Ulrich, G., Goeb, S., De Nicola, A., Retailleau, P. & Ziessel, R. Chemistry at Boron: Synthesis and Properties of Red to Near-IR Fluorescent Dyes Based on Boron-Substituted Diisindolomethene Frameworks. *J. Org. Chem.* **76**, 4489–4505 (2011).
125. Yamazawa, S., Nakashima, M., Suda, Y., Nishiyabu, R. & Kubo, Y. 2,3-Naphtho-Fused BODIPYs as Near-Infrared Absorbing Dyes. *J. Org. Chem.* **81**, 1310–1315 (2016).

126. Hayashi, Y. *et al.* Facile Synthesis of Biphenyl-Fused BODIPY and Its Property. *Org. Lett.* **14**, 866–869 (2012).
127. Sun, Z.-B., Guo, M. & Zhao, C.-H. Synthesis and Properties of Benzothieno[*b*]-Fused BODIPY Dyes. *J. Org. Chem.* **81**, 229–237 (2016).
128. Miyaura, N., Yamada, K. & Suzuki, A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett.* **20**, 3437–3440 (1979).
129. Stille, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles[New Synthetic Methods(58)]. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 508–524 (1986).
130. Heck, R. F. & Nolley, J. P. Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides. *J. Org. Chem.* **37**, 2320–2322 (1972).
131. Grzybowski, M., Skonieczny, K., Butenschön, H. & Gryko, D. T. Comparison of Oxidative Aromatic Coupling and the Scholl Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 9900–9930 (2013).
132. J. Löwe. Ellagic acid synthesis. *Z Chem* **4**, 603–604 (1868).
133. R. Scholl, J. M. *Ber Dtsch Chem Ges* **43**, 1734–1746 (1910).
134. Scholl, R. & Neumann, H. Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes unter Verknüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid. 4. Mitteilung: Über den Ringschluß bei zweifach benzoilylierten Naphthalinen. *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **55**, 118–126 (1922).
135. Waldvogel, S. R. & Trosien, S. Oxidative transformation of aryls using molybdenum pentachloride. *Chem. Commun.* **48**, 9109 (2012).
136. Wang, K., Lü, M., Yu, A., Zhu, X. & Wang, Q. Iron(III) Chloride Catalyzed Oxidative Coupling of Aromatic Nuclei. *J. Org. Chem.* **74**, 935–938 (2009).
137. Tohma, H., Morioka, H., Takizawa, S., Arisawa, M. & Kita, Y. Efficient oxidative biaryl coupling reaction of phenol ether derivatives using hypervalent iodine(III) reagents. *Tetrahedron* **57**, 345–352 (2001).

138. Wang, Z., Watson, M. D., Wu, J. & Müllen, K. Partially stripped insulated nanowires: a lightly substituted hexa-peri-hexabenzocoronene-based columnar liquid crystal. *Chem Commun* 336–337 (2004). doi:10.1039/B311651D
139. O. Persson, F. B. Structure of the Radicals formed in Thermal and Photochemical Reactions of 3-alkylthiophene under Acidic Conditions. *Acta Chem. Scand.* **52**, 1275–1284 (1998).
140. McCullough, R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.* **10**, 93–116 (1998).
141. Brusso, J. L. *et al.* Two-Dimensional Structural Motif in Thienoacene Semiconductors: Synthesis, Structure, and Properties of Tetrathienoanthracene Isomers. *Chem. Mater.* **20**, 2484–2494 (2008).
142. Rihn, S., Erdem, M., De Nicola, A., Retailleau, P. & Ziessel, R. Phenyl iodine(III) Bis(trifluoroacetate) (PIFA)-Promoted Synthesis of Bodipy Dimers Displaying Unusual Redox Properties. *Org. Lett.* **13**, 1916–1919 (2011).
143. Nepomnyashchii, A. B., Bröring, M., Ahrens, J. & Bard, A. J. Chemical and Electrochemical Dimerization of BODIPY Compounds: Electrogenerated Chemiluminescent Detection of Dimer Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19498–19504 (2011).
144. Zeng, L. *et al.* Anthracene-Fused BODIPYs as Near-Infrared Dyes with High Photostability. *Org. Lett.* **13**, 6026–6029 (2011).
145. Anthony, J. E., Brooks, J. S., Eaton, D. L. & Parkin, S. R. Functionalized Pentacene: Improved Electronic Properties from Control of Solid-State Order. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9482–9483 (2001).
146. Dao, Q.-D. *et al.* Efficiency enhancement in solution processed small-molecule based organic solar cells utilizing various phthalocyanine–tetrabenzoporphyrin hybrid macrocycles. *Org. Electron.* **23**, 44–52 (2015).
147. Perepichka, I. F. & Perepichka, D. F. *Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics.* (Wiley, 2009).

148. Lakshmi, V. & Ravikanth, M. Synthesis of Sterically Crowded Polyarylated Boron-Dipyrromethenes. *J. Org. Chem.* **76**, 8466–8471 (2011).
149. Lakshmi, V. & Ravikanth, M. Synthesis of Hexasubstituted Boron-Dipyrromethenes Having a Different Combination of Substituents: Hexasubstituted Boron-Dipyrromethenes. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5757–5766 (2014).
150. Lakshmi, V. & Ravikanth, M. Polyarylated boron-dipyrromethenes containing three different types of aryl groups. *RSC Adv* **4**, 44327–44336 (2014).
151. Zhijian, C. *et al.* 2,3,5,6-Tetrathiophene-substituted BODIPY dye with long wave-absorbing property and method for preparing the same.
152. Rohand, T., Dolusic, E., Ngo, T. H. & Dehaen, W. Efficient synthesis of aryldipyrromethenes in water and their application in the synthesis of corroles and dipyrromemethenes. *ARKIVOK* **(x)**, 307–324 (2007).
153. Ortiz, M. J. *et al.* Synthesis and functionalization of new polyhalogenated BODIPY dyes. Study of their photophysical properties and singlet oxygen generation. *Tetrahedron* **68**, 1153–1162 (2012).
154. Zhao, N., Xuan, S., Fronczek, F. R., Smith, K. M. & Vicente, M. G. H. Stepwise Polychlorination of 8-Chloro-BODIPY and Regioselective Functionalization of 2,3,5,6,8-Pentachloro-BODIPY. *J. Org. Chem.* **80**, 8377–8383 (2015).
155. Tylleman, B. *et al.* Synthesis of Isomerically Pure *anti* -Anthradithiophene Derivatives. *Org. Lett.* **13**, 5208–5211 (2011).
156. Farina, V., Krishnamurthy, V. & Scott, W. J. in *Organic Reactions* (ed. John Wiley & Sons, Inc.) 1–652 (John Wiley & Sons, Inc., 1997).
157. Tovar, J. D., Rose, A. & Swager, T. M. Functionalizable Polycyclic Aromatics through Oxidative Cyclization of Pendant Thiophenes. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7762–7769 (2002).
158. Gómez-Durán, C. F. A. *et al.* Near-IR BODIPY Dyes à la Carte-Programmed Orthogonal Functionalization of Rationally Designed Building Blocks. *Chem. - Eur. J.* **22**, 1048–1061 (2016).

159. Kowada, T., Yamaguchi, S., Fujinaga, H. & Ohe, K. Near-infrared BODIPY dyes modulated with spirofluorene moieties. *Tetrahedron* **67**, 3105–3110 (2011).
160. Ji, S. *et al.* Molecular Structure–Intersystem Crossing Relationship of Heavy-Atom-Free BODIPY Triplet Photosensitizers. *J. Org. Chem.* **80**, 5958–5963 (2015).
161. Fernandez-Lazaro, F., Zink-Lorre, N. & Sastre-Santos, A. Perylenediimides as Non-Fullerene Acceptors in Bulk-Heterojunction Solar Cells (BHJSCs). *J Mater Chem A* (2016). doi:10.1039/C6TA02045C
162. Ulrich, G., Goze, C., Goeb, S., Retailleau, P. & Ziessel, R. New fluorescent aryl- or ethynylaryl-boron-substituted indacenes as promising dyes. *New J. Chem.* **30**, 982 (2006).
163. Shi, Q. *et al.* KO^t Bu-Initiated Aryl C–H Iodination: A Powerful Tool for the Synthesis of High Electron Affinity Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3946–3949 (2016).
164. Lu, Z. *et al.* Perylene–Diimide Based Non-Fullerene Solar Cells with 4.34% Efficiency through Engineering Surface Donor/Acceptor Compositions. *Chem. Mater.* **26**, 2907–2914 (2014).
165. Clezy, P. & Smythe, G. The chemistry of pyrrolic compounds. VIII. Dipyrrolylthiones. *Aust. J. Chem.* **22**, 239 (1969).
166. Plater, M. J., Aiken, S. & Bourhill, G. A new synthetic route to donor–acceptor porphyrins. *Tetrahedron* **58**, 2405–2413 (2002).
167. Leen, V., Yuan, P., Wang, L., Boens, N. & Dehaen, W. Synthesis of *Meso*-Halogenated BODIPYs and Access to *Meso*-Substituted Analogues. *Org. Lett.* **14**, 6150–6153 (2012).
168. Yamamoto, T., Wakabayashi, S. & Osakada, K. Mechanism of C–C coupling reactions of aromatic halides, promoted by Ni(COD)₂ in the presence of 2,2'-bipyridine and PPh₃, to give biaryls. *J. Organomet. Chem.* **428**, 223–237 (1992).
169. Colon, I. & Kelsey, D. R. Coupling of aryl chlorides by nickel and reducing metals. *J. Org. Chem.* **51**, 2627–2637 (1986).
170. Kasha, M., Rawls, H. R. & Ashraf El-Bayoumi, M. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* **11**, (1965).

171. Whited, M. T. *et al.* Symmetry-breaking intramolecular charge transfer in the excited state of meso-linked BODIPY dyads. *Chem Commun* **48**, 284–286 (2012).
172. Arroyo, I. J., Hu, R., Merino, G., Tang, B. Z. & Peña-Cabrera, E. The Smallest and One of the Brightest. Efficient Preparation and Optical Description of the Parent Borondipyrromethene System. *J. Org. Chem.* **74**, 5719–5722 (2009).
173. Liu, Y. *et al.* Efficient non-fullerene polymer solar cells enabled by tetrahedron-shaped core based 3D-structure small-molecular electron acceptors. *J Mater Chem A* **3**, 13632–13636 (2015).
174. Zhang, S., Ye, L. & Hou, J. Breaking the 10% Efficiency Barrier in Organic Photovoltaics: Morphology and Device Optimization of Well-Known PBDTTT Polymers. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1502529 (2016).
175. Bulut, I. *et al.* Thiazole-based scaffolding for high performance solar cells. *J Mater Chem C* **4**, 4296–4303 (2016).
176. Housecroft, C. E., Owen, S. M., Raithby, P. R. & Shaykh, B. A. M. Preparation, molecular structure and solution properties of 1-[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]palladatetraborane. *Organometallics* **9**, 1617–1623 (1990).
177. Armarego, W. L. F. & Perrin, D. D. *Purification of laboratory chemicals*. (Butterworth-Heinemann, 2002).

Experimental part

Instrumentation

NMR spectroscopy

^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{11}B NMR and ^{19}F NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300 and 400 MHz spectrometers at room temperature if not specified. ^1H and ^{13}C chemical shifts are reported to the relative difference in ppm with respect to the residual deuterated solvent peak: **chloroform-d** ($\delta(^1\text{H})=7.26$ ppm, $\delta(^{13}\text{C})=77.16$ ppm), **MeOD-d₄** ($\delta(^1\text{H})=3.31$ ppm, $\delta(^{13}\text{C})=49.00$ ppm), **benzene-d₆** ($\delta(^1\text{H})=7.16$ ppm, $\delta(^{13}\text{C})=128.00$ ppm), **DMSO-d₆** ($\delta(^1\text{H})=2.50$ ppm, $\delta(^{13}\text{C})=39.70$ ppm), **acetone-d₆** ($\delta(^1\text{H})=2.05$ ppm, $\delta(^{13}\text{C})=29.8$ ppm).

Absorption and emission spectroscopies

UV-Visible absorption spectra were recorded with a Shimadzu UV-3600 dual-beam grating spectrophotometer using a 1.0 cm quartz cell.

The steady-state fluorescence emission and excitation spectra were recorded with a Horiba Jobin Yvon Fluoromax 4P spectrofluorimeter. All fluorescence spectra were corrected. The fluorescence quantum yield was determined using the following equation:

$$\Phi_F = \Phi_{R\acute{e}f} \frac{I}{I_{R\acute{e}f}} \frac{OD_{R\acute{e}f}}{OD} \frac{\eta^2}{\eta_{R\acute{e}f}^2} \quad (\text{Equation Exp-1})$$

In the previous equation, Φ_F denotes the fluorescence quantum yield of the analyzed compound, I denotes the integral of the corrected fluorescence spectra, OD the optical density at the excitation wavelength and η the refractive index of the measurement solvent. Depending on the emission wavelength of the compound, different references are used: Rhodamine 6G ($\Phi_{R\acute{e}f}=0.88$ in EtOH, $\lambda_{ex}=488$ nm)⁷⁰, cresyl violet ($\Phi_{R\acute{e}f}=0.50$ in EtOH, $\lambda_{ex}=546$ nm)⁷⁰ or a published BODIPY dye ($\Phi_{R\acute{e}f}=0.49$ in DCM, $\lambda_{ex}=650$ nm)⁷⁹.

Low temperature measurements emission were recorded on a FL920 Edinburgh instrument equipped with Hamamastu R928 photomultiplier. The studied compounds were solubilized in 2-methyl-THF in closed vials equipped with a septum, and the solution was degassed for at least 30 min with Argon.

Fluorescence lifetimes were measured on the same instrument as above, equipped this time with a R928 photomultiplier and a PicoQuant PDL 800-D pulsed diode connected to a G^wInstect GFG-8015G delay generator. Emission wavelengths were selected by a monochromator. Lifetimes were deconvoluted with FS-900 software using a light-scattering solution for instrument response.

Electrochemical measurements

Cyclic voltammetry was performed using a conventional three-electrode system equipped with a platinum and a silver wires as working and counter electrodes, respectively. Ferrocene/ferrocenium couple was used as internal standard and was calibrated against a saturated calomel electrode (+0.38V against SCE). The studied compound was solubilized in a 0.1M solution of freshly recrystallized tetrabutylammonium hexafluorophosphate in dry and degassed DCM.

DFT calculations

Density Functionnal Theroy calculations were performed using SPARTAN 10, using B3LYP at level 6-31G* as calculation method. All calculations were performed in vacuum and the potential alkyl chains were substituted by their shortest analogues.

Photovoltaic measurements

Solutions preparation:

The donor and acceptor materials were weight according to the studied ratio in a 2mL vial. A stirring bar was added and the vials were introduced in a glovebox under nitrogen atmosphere. Solvent was then added: the chloroform solutions were stirred at room temperature and the chlorobenzene solutions were stirred at 50°C, both of them for at least 24h.

Devices preparation:

ITO precoated glass substrates (20*20mm), with surface resistance below 20 Ω /sq, were cleaned by three consecutive washing cycle at 45°C in ultrasonic bath first in acetone, then *i*PrOH and finally with deionized water. The substrates were dried under a flow of nitrogen and were then subjected to ozonolyse for 30min.

For the standard architecture, the following procedure was followed: PEDOT/PSS aqueous solution was spin coated on the substrate (1500 rpm, ~ 40nm) and the electrode area was cleared with water. They were transferred into the glovebox and were then annealed for 30min at 140°C. Once they cooled down to room temperature, the solution of the donor and acceptor materials was spin coated on the substrates. The electrodes were cleared of materials with chlorobenzene. The cathode (~ 120nm) was finally evaporated by thermal evaporation under high vacuum, leading to four independent diodes. Before the evaporation of the cathode, a holes blocking layer can be introduced (Ca, LiF...).

For the inverted architecture, the previous procedure was slightly changed. After the same cleaning procedure, PEIE was first spin coated on the substrate and the electrode area was cleared with MeOH. They were transferred into the glovebox and were then annealed for 10min at 110°C. Once they cooled down to room temperature, the solution of the donor and acceptor materials was spin coated on the substrates. The electrodes were cleared of materials with chlorobenzene. The cathode (~ 120nm) was finally evaporated by thermal evaporation under high vacuum, leading to four independent diodes.

Photovoltaic measurements:

Variation of current density vs. applied voltage was measured under darkness and under 1.5G illumination ($100\text{mW}\cdot\text{mm}^{-2}$) using a solar simulator (Oriel 150W), in a nitrogen atmosphere glovebox.

General methods and reagents

Anhydrous solvents

Anhydrous solvents were obtained by distillation over drying agent: DCM was distilled over CaH_2 , DCE over P_2O_5 , THF and Et_2O over sodium and benzophenone, toluene over sodium and DMF over KOH under reduced pressure.

Reagents

The commonly used catalysts were synthesized according to the reported literature: $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ¹⁷⁶. Some of the reagents were purified before use according to the literature¹⁷⁷: Et_3N , $i\text{PrNH}$, N-bromosuccinimide. All the other reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification.

Materials

Chromatographic purifications were performed on standardized silica gel (0.063-0.200mm) or on aluminium oxide+6% H_2O in weight. Thin Layer Chromatography were performed on silica or alumina gel plate precoated with a fluorescent indicator. The mixture of solvents are always given in volume ratio.

Synthetic procedures

Chapter II – The BOPHY moiety: from the functionalization of a boron(III) ditopic complexe to its application as *p* type materials in BHJSC.

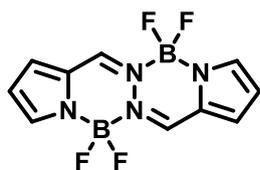
General procedure 2.1: Sonogashira cross-coupling reactions.

A solution of BOPHY and terminal alkyne in THF (5 ml) and TEA (2 ml) was degased with argon for 30 min. [Pd(dppf)Cl₂]-CH₂Cl₂ (3 mol%) and CuI (6 mol%) were then added and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight.

General procedure 3.2: Knoevenagel type condensations.

A solution of BOPHY, aldehyde (3 eq) and a catalytic amount of *p*-TsOH (a little crystal) in toluene (5 ml) and piperidine (1 ml) was refluxed at 140 °C and the solvents were evaporated until dryness. The residue was diluted with DCM and washed with water. The aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography, eventually followed by a recrystallization to afford the pure vinyl-BOPHY derivative.

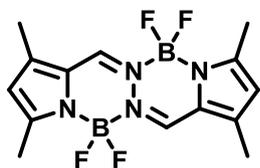
Compound 2.1



To a stirred solution of 2-pyrrolicarboxaldehyde (2.0g, 21.0mmol, 2.1eq) in EtOH were successively added hydrazine monohydrate (600mg, 12mmol, 1.0eq) and a catalytic amount (one drop) of acetic acid. The solution turned yellow and after few minutes a yellow product precipitated. The solid was filtered off, rinsed with cold EtOH and dried under vacuum to afford the pure ligand (2.38g, 12.81mmol, 61%). The following analysis was consistent with the reported values.⁶⁵ ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 11.56 (bs, 2H), 8.40 (bs, 2H), 6.99 (bs, 2H), 6.61 (bs, 2H), 6.21 (bs, 2H). The ligand (1.02g, 5.48mmol, 1.0eq) was placed in a dry Schlenk tube and solubilized in dry toluene. DIPEA (2.12g, 2.8mL, 16.4mmol, 3.0eq) and BF₃.OEt₂ (4.98g, 4.3mL, 35.1mmol, 6.4eq) were successively added and the reaction mixture was heated at 80°C for 3h. Water was added and the mixture was diluted with DCM. The aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. Column chromatography (PE/DCM 1:4) afforded Compound 2.1 (803mg, 2.84mmol, 52%) as a red solid.

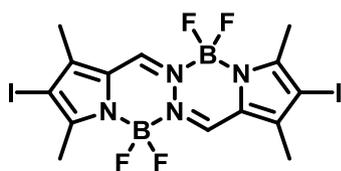
The following analysis was consistent with the reported values.⁶⁵ **¹H NMR** (400 MHz, acetone-d₆): δ = 8.26 (s, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.32 (bs, 2H), 6.64 (bs, 2H).

Compound 2.2



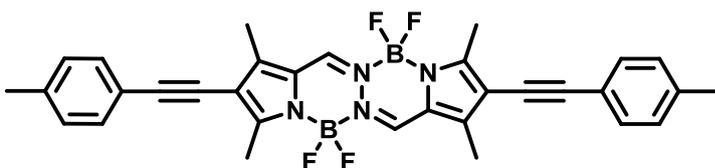
Compound 2.2 was synthesized in a similar way as described for **Compound 2.1**. Starting from 3,5-dimethylpyrrole-2-carboxaldehyde, the tetramethyl ligand was obtained as a yellow powder. Complexation was performed in the same conditions as described above (47%). The following analysis was consistent with the reported values.⁶⁵ **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.94 (s, 2H), 6.18 (s, 2H), 2.50 (s, 6H), 2.33 (s, 6H).

Compound 2.3



To a solution of **Compound 2.2** (234 mg, 0.648 mmol, 1.0eq) in CHCl₃ (10mL) was added a solution of ICl (315 mg, 1.945 mmol, 3.0eq) in MeOH (5mL). The reaction mixture was stirred at R.T. for 1h (after few minutes stirring, the expected compound 2.3 precipitated as a red solid). The mixture was diluted with DCM, washed with a saturated solution of Na₂S₂O₃ and water. The aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (PE/PhMe 1:1) to afford **Compound 2.3** (331 mg, 0.561 mmol, 87%) as an orange solid. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 (s, 2H), 2.56 (s, 6H), 2.31 (s, 6H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 152.3, 143.7, 135.2, 129.9, 123.5, 29.9, 15.3. **MS** (ESI-DCM + 1% TFA) m/z (%): 591.0 ([M+1]⁺, 100), 464.0 (30), 444.1 (20). **Elem. Anal.** Calcd for C₁₄H₁₄B₂I₂F₄N₄ (Mr = 589.72): C, 28.51; H, 2.39; N, 9.50; Found: C, 28.44; H, 2.11; N, 9.34.

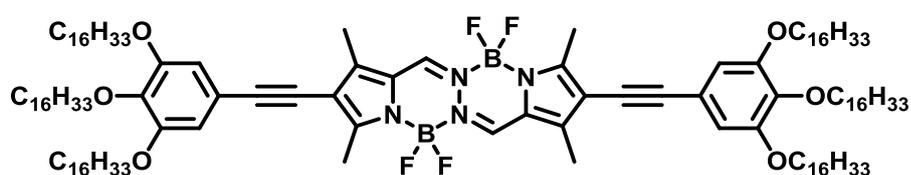
Compound 2.4



Compound 2.4 was prepared according to *general procedure 2.1* starting from compound 2.3 (50 mg, 0.0848 mmol, 1.0 eq) and *p*-tolylacetylene (49 mg, 0.424 mmol, 5.0 eq). The compound precipitated during the reaction. The mixture was centrifuged and the solid collected. It was washed several times with

dichloromethane. Recrystallization by slow diffusion of pentane in THF afforded **Compound 2.4** (46mg, 0.0812mmol, 96%) as an orange solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 363 K): δ = 8.04 (s, 2H), 7.48 (d, ^3J = 8.1 Hz, 4H), 7.22 (d, ^3J = 8.0 Hz, 4H), 2.69 (s, 6H), 2.49 (s, 6H), 2.43 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 343 K): δ = 152.8, 141.1, 137.7, 134.2, 130.5, 128.2, 121.6, 119.2, 113.7, 95.5, 78.9, 20.5, 12.2, 9.5. **MS** (ESI- DCM + 1% TFA), m/z (%): 567.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 547.1 (30), 528.1 (10). **Elem. Anal.** Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4$ (M_r = 566.22): C, 67.88; H, 4.98; N, 9.90; Found: C, 67.62; H, 4.69; N, 9.84.

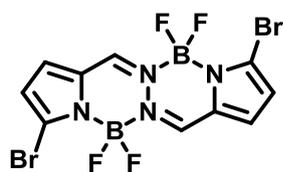
Compound 2.5



Compound **2.5** was prepared according to *general procedure 3.1* starting from

compound **1** (38 mg, 0.0656 mmol) and 5-ethynyl-1,2,3-tris(hexadecyloxy)benzene (162 mg, 0.197 mmol, 3.0 eq). The mixture was washed with water. The aqueous phase was extracted with dichloromethane. The combined organic phase was dried over MgSO_4 and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (PE/DCM 4:1 to pure DCM) to afford **Compound 2.5** (53.5 mg, 0.0270 mmol, 41%) as an orange solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 343 K): δ = 8.03 (s, 2H), 6.77 (s, 4H), 4.04 (t, ^3J = 6.4 Hz, 12H), 2.68 (s, 6H), 2.48 (s, 6H), 1.89-1.75 (m, 12H), 1.57-1.49 (m, 12H), 1.45-1.28 (m, 144H), 0.94 (t, ^3J = 6.8 Hz, 18H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 343 K): δ = 153.6, 153.0, 141.9, 140.0, 134.9, 129.5, 122.4, 117.2, 114.4, 110.9, 96.5, 79.0, 69.5, 31.7, 30.2, 29.5, 29.4, 29.4, 29.2, 29.1, 26.0, 22.4, 13.9, 13.0, 10.4. **MS** (ESI- DCM + 1% TFA), m/z (%): 1980.4 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 1960.3 (30). **Elem. Anal.** Calcd for $\text{C}_{126}\text{H}_{216}\text{B}_2\text{O}_6\text{F}_4\text{N}_4$ (M_r = 1980.75): C, 76.40; H, 10.99; N, 2.83; Found: C, 76.89; H, 11.17; N, 3.02.

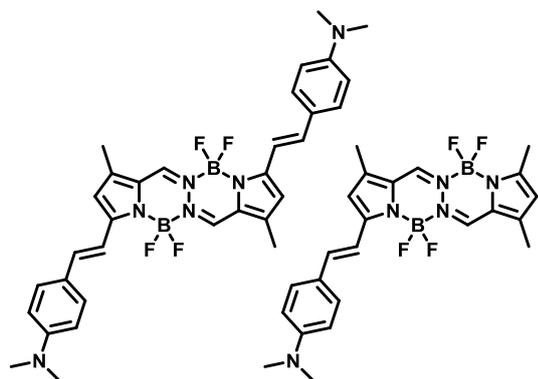
Compound 2.6



The starting ligand (108 mg, 0.580 mmol, 1.0eq) was placed in a dry Schlenk tube under argon and dry THF (5 ml) was added. Freshly recrystallized NBS (206 mg, 1.160 mmol, 2.0 eq) was added in one portion and the mixture turned to brown. The mixture was stirred at room temperature for 1 h under protection of light. Diisopropylethylamine (0.3 ml, 1.740 mmol, 3.0 eq) and $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (0.21 ml, 1.740 mmol, 3.0 eq) were then added. The mixture was stirred at 70 °C for 1 h. It was then diluted with water and DCM. The aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 and the solvents were evaporated under

reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (PE/THF 1:1) to afford **Compound 2.6** (180 mg, 0.409 mmol, 70%) as a brown solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 8.24 (s, 2H), 6.14 (d, 3J = 3.8 Hz, 2H), 6.03 (d, 3J = 3.8 Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 142.1, 132.8, 128.9, 128.5, 124.5. **MS** (ESI- DCM + 1% TFA), m/z (%): 441.0 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 361.0 ($[\text{M}+1-\text{Br}]$, 40), 359.1 ($[\text{M}-\text{Br}]$, 20). **Elem. Anal.** Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{B}_2\text{Br}_2\text{F}_4\text{N}_4$ (M_r = 439.61): C, 27.32; H, 1.12; N, 12.75; Found: C, 27.04; H, 1.12; N, 12.52.

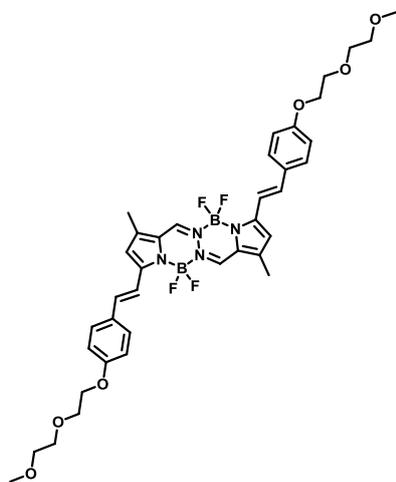
Compounds 2.7m and 2.7b



Compounds **3.5mono** and **3.5bis** were prepared according to *general procedure 2.2* starting from **Compound 2.2** (24.8 mg, 0.0687 mmol, 1.0eq) and 4-(dimethylamino) benzaldehyde (30.7 mg, 0.206 mmol, 3.0 eq). Column chromatography (PE/DCM 3:7 to DCM 100%) afforded compounds **2.7m** (7.0 mg, 0.0149 mmol, 22%) as red solid and **2.7b** (26.7 mg, 0.0444 mmol, 65 %) as a blue solid. **2.7m**: $^1\text{H NMR}$

(300 MHz, CDCl_3): δ = 7.96 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.47 (d, 3J = 8.7 Hz, 2H), 7.22 (d, 3J = 6.6 Hz, 2H), 6.72-6.68 (m, 3H), 6.17 (s, 1H), 3.03 (s, 6H), 2.50 (s, 3H), 2.34 (s, 6H). **2.7b**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 363 K): δ = 7.94 (s, 2H), 7.51 (d, 3J = 8.6 Hz, 2H), 7.30 (d, 3J = 16.0 Hz, 2H), 7.24 (d, 3J = 16.3 Hz, 2H), 6.79-6.69 (m, 6H), 3.07 (s, 12H), 2.42 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 343 K): δ = 151.1, 150.9, 140.1, 137.3, 131.7, 128.8, 124.6, 124.3, 114.5, 113.1, 112.1, 39.9, 10.9. **MS** (ESI- DCM + 1% TFA), m/z (%): 601.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 581.2 ($[\text{M}-\text{F}]$, 20). **Elem. Anal.** Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_6$ (M_r = 600.27): C 64.03; H, 5.71; N, 14.00; Found: C, 63.81 H, 5.54; N, 13.69.

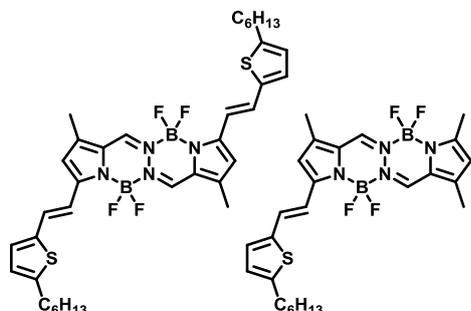
Compound 2.8



Compound 2.8 was prepared according to *general procedure 2.2* starting from compound **2.2** (53.2 mg, 0.147 mmol) and 4-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)benzaldehyde (99.1 mg, 0.442 mmol, 3 eq). Column chromatography (PE/EA 1:1 to 3:7) afforded **Compound 2.8** (62.0 mg, 0.0826 mmol, 56 %) as a purple solid. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.93 (s, 2H), 7.50 (d, 3J = 8.8 Hz, 4H), 7.29 (d overlapping with CHCl_3 singlet, 3J = 16.0 Hz, 2H), 7.22 (d, 3J = 16.2 Hz, 2H), 6.93 (d, 3J = 8.8 Hz, 4H), 6.73 (s, 2H), 4.17-4.20 (m, 4H), 3.86-3.90 (m, 4H), 3.72-3.75 (m, 4H), 3.57-3.60 (m, 4H), 3.40 (s, 6H), 2.37 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz,

CDCl₃): δ = 159.9, 150.4, 140.5, 136.4, 133.1, 129.3, 129.0, 124.8, 115.9, 115.2, 114.8, 72.1, 71.0, 69.8, 67.7, 59.2, 11.3. . **MS** (ESI- DCM + 1% TFA), m/z (%): 751.2 ([M+H]⁺, 100), 731.2 (30), 712.1 (15). **Elem. Anal.** Calcd for C₃₈H₄₄B₂O₆F₄N₄ (Mr =750.41): C, 60.82; H, 5.91; N, 7.47; Found: C, 60.58; H, 5.82; N, 7.27.

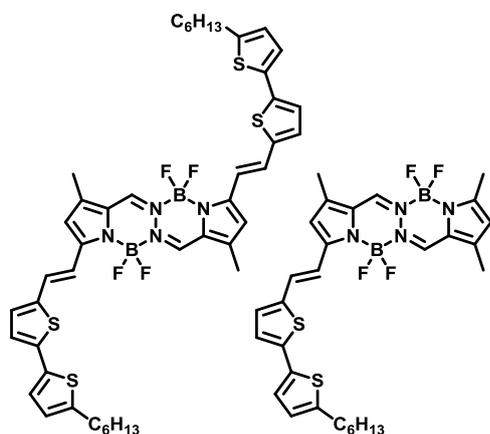
Compounds 2.9m and 2.9b



Compounds **2.9m** and **2.9b** were synthesized according to **general procedure 2.2** starting from **Compound 2.2** (37.2 mg, 0.103 mmol, 1.0eq) and 5-hexylthiophene-2-carbaldehyde (60.7 mg, 0.309 mmol, 3.0eq). Column chromatography (PE/DCM 7:3) afforded compounds **2.9m** (18.1 mg, 0.0351 mmol, 34%) as red solid and **2.9b** (recrystallization by pentane diffusion in THF solution)

(21.1 mg, 0.0304 mmol, 29 %) as a blue solid. **2.9m**: **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 7.26 (d, 1H, ³J = 16.1 Hz), 7.00 (d, 1H, ³J = 16.0 Hz), 6.93 (d, 1H, ³J = 3.1 Hz), 6.64 (d, 1H, ³J = 2.6 Hz), 6.67 (s, 1H), 6.18 (s, 1H), 2.81 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 2.50 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.73-1.63 (m, 2H), 1.42-1.28 (m, 6H), 0.93-0.86 (m, 3H). **¹³C NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 151.3, 149.1, 140.9, 139.7, 134.2, 133.6, 130.0, 129.0, 125.4, 123.7, 118.7, 116.0, 114.9, 31.7, 31.6, 30.8, 28.9, 22.7, 14.2, 11.3, 11.2. **2.9b**: **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 (s, 2H), 7.32 (d, 2H, ³J = 15.7 Hz), 7.08 (d, 2H, ³J = 15.7 Hz), 7.00 (d, 2H, ³J = 3.6 Hz), 6.71 (d, 2H, ³J = 3.6 Hz), 6.67 (s, 2H), 2.81 (t, 4H, ³J = 7.6 Hz), 2.35 (s, 6H), 1.69 (quint., 4H, ³J = 7.6 Hz), 1.29-1.41 (m, 12H), 0.90 (t, 6.7 Hz, 6H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 149.8, 149.1, 140.4, 139.7, 132.9, 129.9, 129.1, 125.4, 125.0, 115.9, 114.9, 31.7, 31.6, 30.7, 28.9, 22.7, 14.2, 11.3. **¹¹B NMR** (128 MHz, CDCl₃): 0.98. **¹⁹F NMR** (375 MHz, CDCl₃): -140.9 (d, J_{(B-F)}}=42.1 Hz). **MS** (ESI- DCM + 1% TFA), m/z (%): 695.2 ([M+H]⁺, 100), 675.2 (30), 656.1 (15). **Elem. Anal.** Calcd for (Mr = 694.51): C, 62.26; H, 6.39; N, 8.07; Found: C, 62.07; H, 6.29; N, 7.84.

Compounds 2.10m and 2.10b



Compounds **2.10m** and **2.10b** were prepared according to **general procedure 2.2** starting from compound **2.2** (106.5 mg, 0.315 mmol, 1.0eq) and 5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde (204 mg, 0.735 mmol, 2.5 eq). Column chromatography (PE/PhMe/DCM: 5:4:1) afforded compounds **2.10m** (56.5 mg, 0.0945 mmol, 30%) as red solid and **2.10b** (recrystallization by pentane diffusion in THF solution) (27.1 mg, 0.0316

mmol, 11 %) as a blue solid. **2.10m**: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.33 (d, 1H, 3J = 16.0 Hz), 7.12 (d, 1H, 3J = 16.0 Hz), 7.08-7.0 (m, 3H), 6.70 (d, 1H, 3J = 3.5 Hz), 6.69 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 2.80 (t, 2H, 3J = 7.7 Hz), 2.51 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 1.75-1.63 (m, 2H), 1.45-1.27 (m, 6H), 0.90 (t, 3H, 3J = 6.9 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 146.8, 140.2, 140.1, 134.7, 129.9, 129.3, 125.3, 124.4, 123.8, 118.7, 115.1, 112.2, 110.1, 31.7, 31.7, 30.4, 28.9, 22.7, 14.2, 11.4, 11.2. **3.8bis**: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.94 (s, 2H), 7.33 (d, 2H, 3J = 16.3 Hz), 7.12 (d, 2H, 3J = 16.3 Hz), 7.06 (d, 2H, 3J = 3.5 Hz), 7.04 (d, 2H, 3J = 3.4 Hz), 7.02 (d, 2H, 3J = 3.5 Hz), 6.70 (d, 2H, 3J = 3.4 Hz), 6.95 (s, 2H), 2.80 (t, 4H, 3J = 7.6 Hz), 2.36 (s, 6H), 1.69 (quint., 4H, 3J = 7.3 Hz), 1.30-1.41 (m, 12H), 0.90 (t, 6H, 3J = 6.9 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 149.5, 146.7, 140.5, 140.1, 140.0, 134.6, 132.9, 130.0, 129.3, 125.3, 125.2, 124.3, 123.7, 116.6, 115.1, 31.7, 31.6, 30.4, 28.9, 22.7, 14.2, 11.3. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): 0.90. $^{19}\text{F NMR}$ (375 MHz, CDCl_3): -140.7 (d, $J_{(\text{B-F})}$ = 42.8 Hz). **MS** (ESI-DCM + 1% TFA), m/z (%): 859.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 839.1 (30), 820.1 (20). **Elem. Anal.** Calcd for (M_r = 858.75): C, 61.54; H, 5.63; N, 6.52; Found: C, 61.31; H, 5.42; N, 6.37.

Chapter III – Orthogonal functionalization of the 1,3,5,7-tetramethylBODIPY.

General procedure 3.1: microwaves assisted Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions.

To a solution of the appropriate halogenated BODIPY (1.0 eq) and the vinylic borolane (2.5 eq) derivatives in a dioxane/H₂O mixture (4/1, 0.1 M) was added Cs₂CO₃ (3.0 eq). The mixture was degassed for 30 min with Ar before Pd(PPh₃)₄ (20 mol %) was added. The reaction mixture was heated at 85°C by a 400W microwaves irradiation for the indicated time. The mixture was diluted with DCM. The organic layer was washed several times with water, the aqueous layer was back extracted with DCM. The combined organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated to dryness under reduced pressure. Column chromatography, eventually followed by a recrystallization, afforded the pure product.

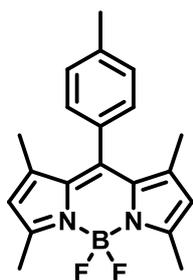
General procedure 3.2: Knoevenagel type condensations.

p-TsOH (cat.) was added to a solution of the appropriate BODIPY (1.0 eq) and aromatic aldehyde (3.0 eq) derivatives in a toluene/piperidine mixture (1/1, 0.1 M). The reaction mixture was heated to dryness (oil bath temperature: 140°C) under an air flux. This cycle is repeated until no more conversion is observed. The crude product was dissolved in DCM, washed several times with water. The organic layer was dried over MgSO₄ and evaporated to dryness under reduced pressure. Column chromatography, eventually followed by a recrystallization, afforded the pure product.

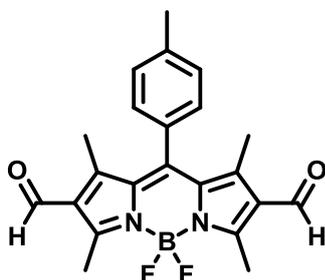
General procedure 3.3: hydroboration reactions.

To a solution of the appropriate alkyne in heptane (0.1 M) were added *p*-anisidic acid (5 mol%) and 4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (5.0 eq). The mixture was heated at 100°C for 16h. The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography to afford the vinylic borolane derivative.

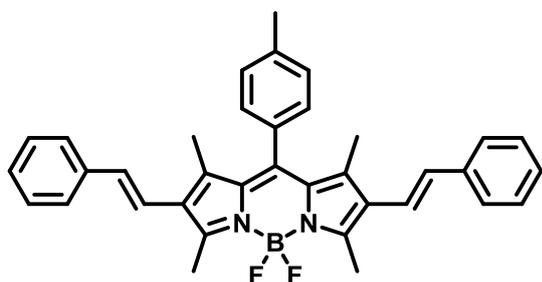
*Note: Except for **Compound 3.4**, all the synthesized vinylic borolane exhibit very poor stability, and were hence engaged in Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions directly after their purification. They were consequently characterized only by routine ¹H NMR in neutralized deuterated chloroform.*

Compound 3.1

To a suspension of *p*-tolylbenzoyl chloride (2.05 g, 1.75 mL, 13.2 mmol, 1.0 eq) in dry DCM (100 mL) was added 2,4-dimethylpyrrole (2.76g, 3.0 mL, 29.4 mmol, 2.2 eq). The mixture was stirred at R.T. protected from light under argon atmosphere for one week. TEA (8.01 g, 11.0 mL, 79.2 mmol, 6.0 eq) and $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (15.0 g, 13.3 mL, 106 mmol, 8.0 eq) were successively added and the mixture was stirred for 16h at R.T. The mixture was poured on a saturated NaHCO_3 solution and stirred for 2h. The aqueous layer was extracted twice with DCM. The combined organic layer was washed with water, brine, and was then dried over MgSO_4 . Column chromatography (First filtration: EP/DCM 3:2; second column EP/EA 95:5), followed by recrystallization from DCM/EtOH gave the pure expected product as green metallic crystals (1.38 g, 4.08 mmol, 15%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.28 (d, 2H, 3J =7.9Hz), 7.14 (d, 2H, 3J =7.9Hz), 2.55 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 1.40 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 155.4, 143.3, 142.3, 139.0, 132.1, 131.7, 130.0, 128.0, 121.2, 21.6, 14.7, 14.6.

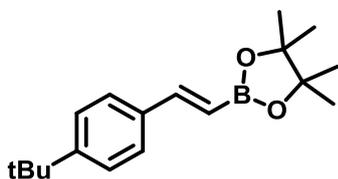
Compound 3.2

POCl_3 (26.3 g, 16.0 mL, 17.2 mmol, 117 eq) was added dropwise at 0 °C on a dry DMF/DCE solvent mixture (1/1, 30 mL) in a dry Schlenk tube. The solution was stirred at 0 °C for 5 min and then at R.T. for 30. A solution of **Compound 3.1** (498 mg, 1.47 mmol, 1.0 eq) in dry DCE (15 mL) was added and the mixture was heated at 50 °C for 2 h. After the mixture has cooled down to R.T., it was poured on a saturated solution of NaHCO_3 at 0 °C. It was then washed with water. The two phases were separated. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 and the solvents were evaporated. This procedure was repeated once again, except that the mixture was heated at 60 °C for 16 h. The crude product was purified by column chromatography (PE/EA 4:1) to afford compound **3.2** (456 mg, 1.16 mmol, 79%) as a deep red solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.04 (s, 2H), 7.38 (d, 3J = 7.9 Hz, 2H), 7.16 (d, 3J = 7.6 Hz, 2H), 2.86 (s, 6H), 2.48 (s, 3H), 1.73 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 185.8, 160.7, 148.6, 148.0, 140.5, 132.2, 130.7, 130.6, 128.2, 127.4, 21.7, 13.9, 12.3.

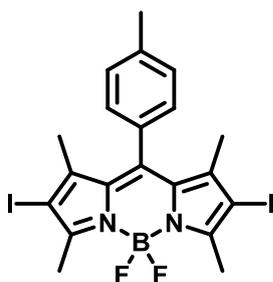
Compound 3.3

To a solution of benzyltriphenylphosphonium bromide (317 mg, 0.732 mmol, 2.5 eq) in dry THF (10 mL) in a dry Schlenk tube was added dropwise *n*BuLi (1.6 M, 0.44 mL, 0.703 mmol, 2.4 eq) at -78 °C. The solution was stirred at -78 °C for 10 min and then at R.T. for 1 h. A solution of **Compound 3.2**

(115 mg, 0.293 mmol, 1.0 eq) in dry THF (10 mL) was added at -78 °C. The solution was stirred at -78 °C for 10 min and then to R.T. overnight. OPPh_3 was removed by filtration on paper, rinsed with DCM, and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (PE/EA 3:2) followed by a recrystallization from DCM/MeOH to afford compound **Compound 3.3** (13.2 mg, 0.0243 mmol, 8%) as a purple solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.43 (d, 4H, 3J = 7.4 Hz), 7.37-7.30 (m, 6H), 7.25-7.18 (m, 4H), 6.88 (d, 2H, 3J = 16.7 Hz), 6.65 (d, 2H, 3J = 16.6 Hz), 2.73 (s, 6H), 2.47 (s, 3H), 1.50 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 141.6, 138.6, 138.4, 137.4, 131.8, 131.1, 129.6, 129.3, 128.5, 128.3, 127.8, 127.1, 125.7, 119.4, 29.3, 21.0, 12.6.

Compound 3.4

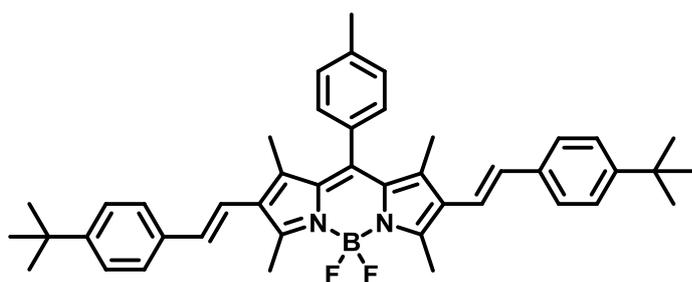
General procedure 3.3 was applied on *p*-tertbutylphenylacetylene (300 mg, 0.34 mL, 1.0 eq). Column chromatography (SiO_2 , PE/EA 95:5) to afford **Compound 3.4** as a white solid (486 mg, 1.70 mmol, 90%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.44 (d, 1H, 3J = 8.1 Hz), 7.40 (d, 1H, 3J = 18.2 Hz), 7.37 (d, 2H, 3J = 8.1 Hz), 6.14 (d, 1H, 3J = 18.2 Hz), 1.32 (s, 9H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.3, 149.3, 134.9, 127.0, 125.6, 83.4, 34.8, 31.4, 25.0. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ = 30.0. **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{BO}_2$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, 287.2180; found 287.2167.

Compound 3.5

To a solution of **Compound 3.1** (610 mg, 1.80 mmol, 1.0 eq) in a DMF/MeOH mixture (1/1, 60 mL) was added ICl (878 mg, 5.45 mmol, 3.0 eq) in solution in MeOH (5 mL). The solution turns from yellow to red instantly. It was stirred at R.T. for 30 min before saturated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ solution is added. The aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 and the solvents were

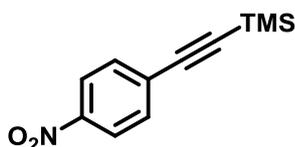
evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (PE/DCM 7:3) to afford **Compound 3.5** (1.00 g, 1.71 mmol, 95%) as a red solid. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.31 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz), 7.11 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz), 2.64 (s, 6H), 2.46 (s, 3H), 1.40 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 156.7, 145.5, 141.9, 139.6, 131.8, 131.7, 131.5, 130.2, 127.7, 21.6, 17.1, 16.1.

Compound 3.6



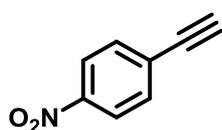
General procedure 3.1 was applied on **Compound 3.5** (72 mg, 0.140 mmol, 1.0eq) and **Compound 3.4**. The mixture was heated at 80°C for 2h. Column chromatography of the crude product (PE/Toluene: 2:3 to 7:3), followed by a recrystallization from DCM/EtOH afforded **Compound 3.6** (55.2 mg, 0.0954 mmol, 68%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.37 (s, 8H), 7.32 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz), 7.19 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz), 6.83 (d, 2H, 3J = 16.4 Hz), 6.62 (d, 2H, 3J = 16.4 Hz), 2.71 (s, 6H), 2.46 (s, 3H), 1.48 (s, 6H), 1.32 (s, 18H). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{49}\text{BF}_2\text{N}_2$ $[\text{M}]^+$, 654.3959; found 654.3919.

Compound 3.7



A solution of *p*-bromonitrobenzene (1.96g, 9.70 mmol, 1.0 eq) in a THF/TEA mixture (1/1, 40 mL) was degassed with Ar for 30 min. Ethynyltrimethylsilane (1.43g, 2.0 mL, 14.5 mmol, 1.5 eq), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (204 mg, 0.291 mmol, 3 mol%) and CuI (92 mg, 0.485 mmol, 5 mol%) were successively added and the reaction mixture as heated at 40°C for 16h. The mixture turned to black after few minutes stirring. The solvents were evaporated and the residue was purified by column chromatography (PE/DCM 1:1) to afford **Compound 3.7** (2.11g, 9.62 mmol, 99%) as an off-white solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.17 (d, 2H, 3J = 8.7 Hz), 7.60 (d, 2H, 3J = 8.7 Hz), 0.27 (s, 9H).

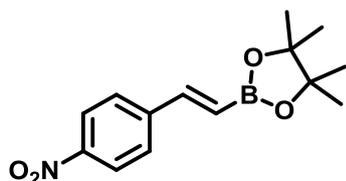
Compound 3.8



Compound 3.7 (2.11g, 9.62 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a THF/MeOH/ H_2O mixture (2/2/1, 50 mL) before NaOH (768mg, 19.2 mmol, 2.0 eq) was added. The mixture was stirred at R.T. for 30min. It was diluted with DCM. The

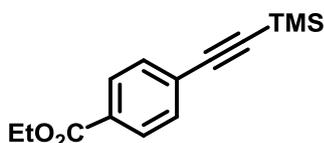
aqueous layer was extracted twice with DCM. The combined organic layer was washed with water, brine, and was then dried over MgSO_4 . Column chromatography (PE/DCM 7:3) afforded **Compound 3.8** (1.20g, 8.16 mmol, 84%) as a white solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.22 (d, 2H, 3J = 8.8 Hz), 7.67 (d, 2H, 3J = 8.8 Hz), 3.38 (s, 1H).

Compound 3.9



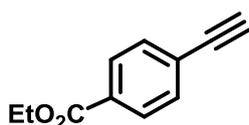
General procedure 3.3 was applied on **Compound 3.8** (479 mg, 3.26 mmol, 1.0 eq). Column chromatography (SiO_2 , PE/EA 9:1) to afford the **Compound 3.9** as a yellowish solid (160 mg, 0.582 mmol, 18%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.19 (d, 2H, 3J = 8.6 Hz), 7.59 (d, 2H, 3J = 8.6 Hz), 7.4 (d, 1H, 3J = 18.4 Hz), 6.32 (d, 1H, 3J = 18.4 Hz), 1.31 (s, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 147.9, 146.7, 143.7, 127.7, 124.1, 124.1, 83.9, 24.9. $^{11}\text{B NMR}$ (128MHz, CDCl_3): δ = 29.9.

Compound 3.10

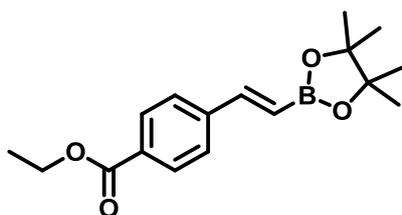


A solution of ethyl iodobenzoate (2.30 g, 8.322 mmol, 1.0 eq) in a THF/TEA mixture (20 mL) was degassed with argon for 30 min. Ethynyltrimethylsilane (1.2 mL, 8.69 mmol, 1.2 eq), CuI (138 mg, 0.724 mmol, 10 mol%) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (254 mg, 0.362 mmol, 5 mol%) were successively added. The mixture was heated at 50 °C for 16h. Solvents were evaporated and the crude product was purified by column chromatography (PE/EA 95:5) to afford **Compound 3.10** (2.03 g, 8.231 mmol, quantitative) as colorless oil. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.97 (d, 2H, 3J = 8.6 Hz), 7.51 (d, 2H, 3J = 8.6 Hz), 4.37 (q, 2H, 3J = 7.2 Hz), 1.39 (t, 3H, 3J = 7.2 Hz), 0.26 (s, 9H).

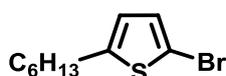
Compound 3.11



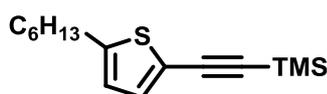
To a solution of Compound 3.10 (2.03 g, 8.23 mmol, 1.0 eq) in EtOH (30 mL) was added K_2CO_3 (1.25g, 9.06 mmol, 1.1 eq). The mixture was stirred at R.T. for 2h. The mixture was diluted with water and DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 and the solvents were evaporated under reduced pressure. Pure **Compound 3.11** was obtained (1.36 g, 7.80 mmol, 95 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.00 (d, 2H, 3J = 8.6 Hz), 7.54 (d, 2H, 3J = 8.5 Hz), 4.38 (q, 2H, 3J = 7.1 Hz), 3.22 (s, 1H), 1.39 (t, 3H, 3J = 7.2 Hz).

Compound 3.12

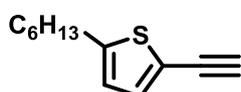
General procedure 3.3 was applied on **Compound 3.12** (111 mg, 0.637 mmol, 1.0eq). Column chromatography (SiO₂, PE/EA 9:1) to afford **Compound 3.12** as a colorless oil (67.4 mg, 0.223 mmol, 35%). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.0 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 7.52 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 7.41 (d, 1H, ³J = 18.4 Hz), 6.27 (d, 1H, ³J = 18.4 Hz), 4.36 (q, 2H, ³J = 7.1 Hz), 1.38 (t, 3H, ³J = 7.1 Hz), 1.31 (s, 12H).

Compound 3.13

To a solution of 2-*n*-hexylthiophene (4.73 g, 28.1 mmol, 1.0 eq) in CHCl₃ (150 mL) at 0 °C, protected from light was added in one portion NBS (5.25 g, 29.5 mmol, 1.05 eq). The reaction medium was allowed to warm up at R.T. and stirred at this temperature for 3 h. The reaction was quenched with water, extracted with EA, washed with water and dried. Filtration on silica using petroleum ether afforded **Compound 3.13** (6.76 g, 97%) as a slightly yellow oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.84 (d, 1H, ³J = 3.7 Hz), 6.53 (d, 1H, ³J = 3.6 Hz), 6.53 (d, 1H, ³J = 3.6 Hz), 2.74 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz), 1.63 (qt, 2H, ³J = 7.6 Hz), 1.26-1.40 (m, 6H), 0.90 (t, 3H, 6.8 Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 147.8, 129.5, 124.5, 108.7, 31.7, 31.6, 30.5, 38.8, 22.7, 14.2.

Compound 3.14

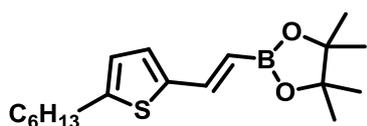
A solution of Compound 3.13 (1.18 g, 4.77 mmol, 1.0 eq) in a THF/TEA mixture (1/1, 20mL) was degased for 30 min with Ar. Ethynyltrimethylsilane (940mg, 1.3 mL, 9.55 mmol, 2.0 eq), CuI (45 mg, 0.238 mmol, 5 mol%) and Pd(PPh₃)₂Cl₂ (100 mg, 0.145 mmol, 3 mol%) were successively added. The mixture was heated at 50 °C for 16h. Solvents were evaporated and the crude product was purified by column chromatography (PE) to afford **Compound 3.14** (607 g, 2.29 mmol, 48%) as yellowish oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.04 (bs, 1H), 6.61 (bs, 1H), 2.76 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz), 1.64 (quint., 2H, ³J = 7.2 Hz), 1.25-1.37 (m, 6H), 0.88 (t, 3H, ³J = 6.5 Hz), 0.29 (s, 9H).

Compound 3.15

KOH (644 mg, 11.5 mmol, 5.0 eq) was added to a solution of Compound 3.14 (607 mg, 2.29 mmol, 1.0 eq) in MeOH (20 mL). The reaction mixture was

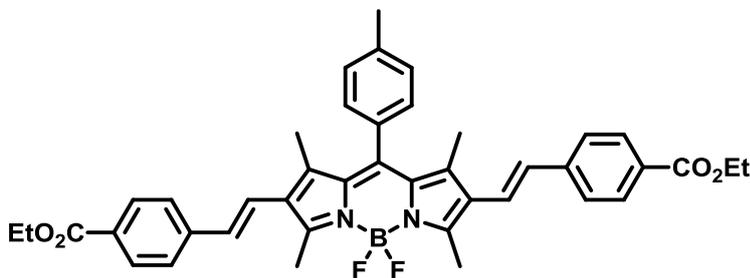
stirred at R.T. for 30 min. It was diluted with water and DCM. The aqueous phase was extracted with DCM. The organic phase was dried over MgSO_4 and the solvents were evaporated under reduced pressure. Pure **Compound 3.15** was obtained (220 mg, 1.14 mmol, 50%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.09 (d, 1H, 3J = 3.9 Hz), 6.63 (d, 1H, 3J =3.96 Hz), 3.28 (s, 1H), 2.77 (t, 2H, 3J = 7.4 Hz), 1.65 (quint., 2H, 3J = 7.4 Hz), 1.24-1.39 (m, 6H), 0.88 (t, 3H, 3J = 6.5 Hz).

Compound 3.16

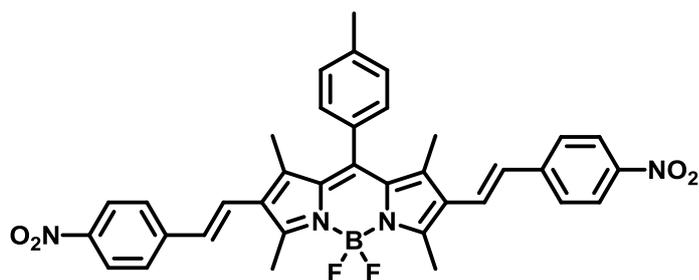


General procedure 3.3 was applied on **Compound 3.15** (220 mg, 1.14 mmol, 1.0 eq). Column chromatography (SiO_2 , PE/EA 97:3) afforded **Compound 3.16** as a yellowish oil (142 mg, 0.443 mmol, 39%). *Note: this compound is highly unstable, both on silica and alumina. A very short height column is required to obtain the product.* $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.40 (d, 1H, 3J = 18.1 Hz), 6.88 (d, 1H, 3J = 3.5 Hz), 6.64 (d, 1H, 3J = 3.5 Hz), 2.76 (t, 2H, 3J =7.6 Hz), 1.65 (quint., 2H, 3J = 7.4 Hz), 1.29 (s, 12H), 1.27-1.36 (m, 6H), 0.88 (t, 3H, 3J = 6.9 Hz).

Compound 3.17

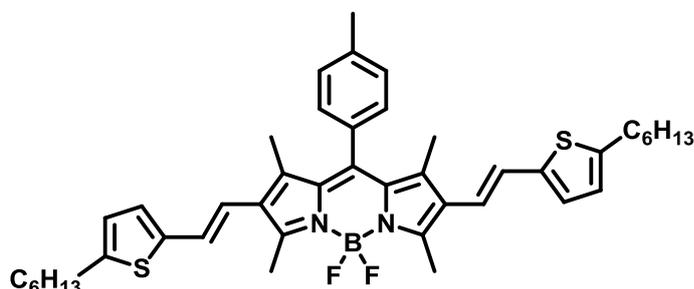


General procedure 3.1 was applied on **Compound 3.5** (52.6 mg, 0.0892 mmol, 1.0eq) and **Compound 3.12**. The mixture was heated at 80°C for 1h30. Column chromatography of the crude product (PE/DCM/EA: 7:2:1), followed by a recrystallization by slow diffusion of pentane in THF afforded **Compound 3.17** (33 mg, 0.0490 mmol, 55%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ =8.0 (d, 4H, 3J =8.4Hz), 7.47 (d, 4H, 3J =8.3Hz), 7.34 (d, 2H, 3J =7.8Hz), 7.19 (d, 2H, 3J =7.9Hz), 6.99 (d, 2H, 3J =16.5Hz), 6.68 (d, 2H, 3J =16.5Hz), 4.37 (q, 2H, 3J =7.2Hz), 2.75 (s, 6H), 2.47 (s, 3H), 1.51 (s, 6H), 1.39 (t, 3H, 3J =7.2Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz CDCl_3): δ =166.5, 155.5, 142.4, 142.3, 141.3, 139.5, 139.4, 132.2, 131.9, 130.2, 130.01, 129.2, 128.6, 128.2, 126.0, 122.3, 61.1, 21.6, 14.5, 14.2, 13.3. **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$, 686.3129; found 686.3092.

Compound 3.18

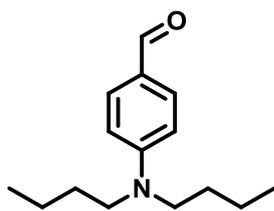
General procedure 3.1 was applied on **Compound 3.5** (137 mg, 0.232 mmol, 1.0eq) and **Compound 3.9**. The mixture was heated at 80°C for 3h. The crude product was filtered through celite, rinsed with DCM.

Recrystallization from DCM/EtOH and then from hot toluene afforded **Compound 3.18** (88 mg, 0.127 mmol, 60%) as a green solid (dark violet in solution). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.57 (d, 4H, ³J=8.9Hz), 6.94 (d, 4H, ³J=8.7Hz), 6.77 (d, 2H, ³J=7.5Hz), 6.65 (d, 2H, ³J=8.0Hz), 6.46 (d, 2H, ³J=16.5Hz), 6.15 (d, 2H, ³J=16.5Hz), 2.16 (s, 6H), 1.90 (s, 3H), 0.98 (s, 6H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.0, 150.1, 147.5, 146.2, 143.3, 142.9, 135.2, 135.0, 133.2, 132.9, 131.9, 131.3, 129.7, 127.7, 127.3, 32.8, 24.6, 16.3. **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₃₆H₃₁BF₂N₄O₄ [M]⁺, 632.2407; found 632.2431.

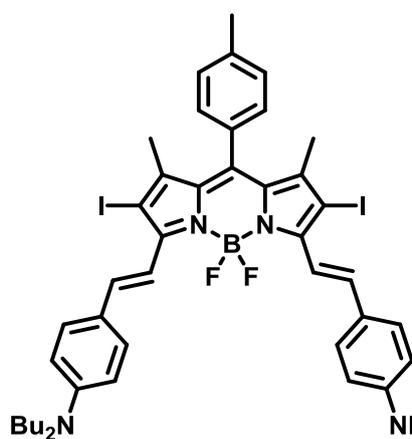
Compound 3.19

General procedure 3.1 was applied on **Compound 3.5** (52.6 mg, 0.0892 mmol, 1.0eq) and **Compound 3.16**. The mixture was heated at 80°C for 3h. Column chromatography of the crude product (PE/DCM 3:2), followed by

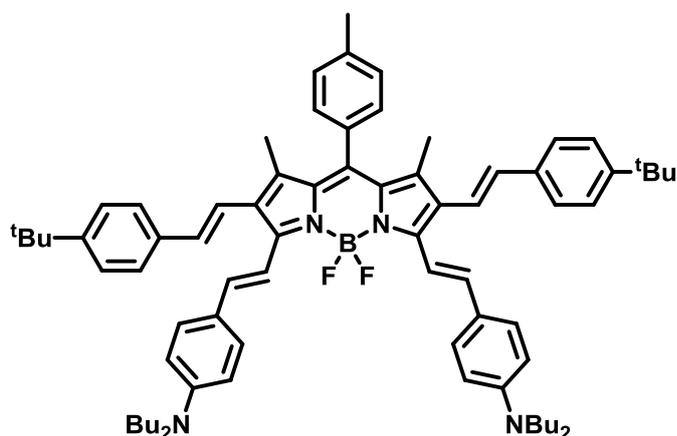
recrystallization by diffusion of EtOH in a 1/1 THF/DCM mixture afforded **Compound 3.19** (19 mg, 0.0263 mmol, 28%) as a blue solid. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.31 (d, 2H, ³J=7.7Hz), 7.18 (d, 2H, ³J=7.8Hz), 6.76 (d, 2H, ³J=3.6Hz), 6.69 (d, 2H, ³J=16.2Hz), 6.63 (d, 2H, ³J=3.5Hz), 6.57 (d, 2H, ³J=16.2Hz), 2.77 (t, 4H, ³J=7.5Hz), 2.69 (s, 6H), 2.46 (s, 3H), 1.66 (q, 4H, ³J=8.1Hz), 1.46 (s, 6H), 1.26-1.41 (m, 12H), 0.89 (t, 6H, ³J=6.5Hz). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 155.0, 145.3, 141.7, 141.1, 139.2, 138.4, 132.3, 131.7, 130.0, 128.7, 128.3, 125.7, 124.9, 124.7, 118.2, 31.71, 31.70, 30.5, 28.9, 22.7, 21.6, 14.2, 14.1, 13.2. **¹¹B NMR** (128 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, J_{B-F} = 33.1 Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₄₄H₅₃BF₂N₂S₂ [M]⁺, 722.3913; found 722.3675.

Compound 3.20

Freshly distilled aniline (2.04 g, 2.0 mL, 21.9 mmol, 1.0 eq), dry DMF (50 mL), K₂CO₃ (9.08g, 65.7 mmol, 3.0 eq) and *n*-1-iodobutane (16.1 g, 10 mL, 65.7 mmol, 4.0 eq) were successively added in a dry Schlenk tube. The reaction mixture was heated at 120°C for 16h. The reaction mixture was cooled down to R.T. and diluted with water and EA. The organic layer was washed several times with water, dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. In another dry Schlenk tube was added dropwise at 0°C POCl₃ (1.5 eq) in dry DMF (30 mL). The mixture was stirred at 0°C for 15 min and then at R.T. for 30 min. A solution of the intermediate in dry DMF (20 mL) was then added at 0°C and the reaction mixture was heated at 90°C for 3h. The reaction mixture was poured on a saturated NaHCO₃ solution. It was stirred at R.T. for 30 min. The aqueous layer was extracted with EA; the combined organic layer was dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. Column chromatography (PE/EA 4:1) afforded **Compound 3.20** (4.98g, 21.4 mmol, 98%) as a yellowish oil. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.69 (s, 1H), 7.70 (d, 2H, ³J= 9.0 Hz), 6.64 (d, 2H, ³J= 9.0 Hz), 3.35 (t, 4H, ³J=7.6 Hz), 1.54-1.66 (m, 4H), 1.31-1.44 (m, 4H), 0.97 (t, 6H, ³J=7.3 Hz).

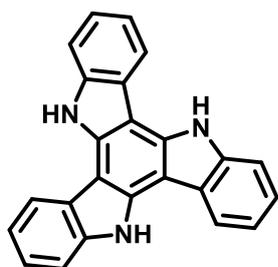
Compound 3.21

General procedure 3.2 was applied on **Compound 3.5** (100 + 108 mg, 0.352 mmol, 1.0 eq). Column chromatography (EP/DCM 3:2) followed by recrystallization from DCM/EtOH afforded **Compound 3.21** (187 mg, 0.183 mmol, 52%) as a black powder. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 8.64 (d, 2H, ³J= 16.5 Hz), 8.43 (d, 2H, ³J= 16.5 Hz), 7.66 (d, 4H, ³J=8.8 Hz), 6.84 (d, 2H, ³J= 8.0 Hz), 6.63 (d, 2H, ³J= 8.0 Hz), 6.37 (d, 4H, ³J= 8.8 Hz), 2.97 (dd, 8H, ³J₁= 8.2 Hz, ³J₂= 6.4 Hz), 2.03 (s, 3H), 1.46 (s, 6H), 1.34-1.43 (m, 8H), 1.11-1.21 (m, 8H), 0.88 (t, 6H, ³J= 7.3 Hz), 0.41 (s, 6H). ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (t, J_{B-F} = 34.5 Hz). HRMS (ESI-TOF): calcd for C₅₀H₆₁BF₂I₂N₄ [M+H]⁺, 1021.3128; found 1021.3018. *Note: the lack of solubility of Compound 3.21 did not allow ¹³C NMR analysis, even at 373K.*

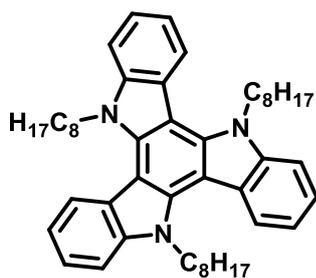
Compound 3.22

General procedure 3.1 was applied on **Compound 3.21** (112 mg, 0.110 mmol, 1.0 eq) and **Compound 3.4**. Column chromatography (PE/DCM 3:2) followed by recrystallization by diffusion of pentane in THF afforded Compound 3.22 (104 mg, 0.0961 mmol, 87%) as a black powder. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 8.67 (d, 2H, 3J = 16.0 Hz), 7.72 (d, 2H,

3J =16.4 Hz), 7.53 (d, 4H, 3J = 8.9 Hz), 7.41 (d, 4H, 3J =8.2 Hz), 7.28 (d, 4H, 3J = 16.4 Hz), 7.26 (d, 2H, 3J = 8.3 Hz), 6.98 (s, 4H), 6.66 (d, 2H, 3J = 16.0 Hz), 6.27 (d, 4H, 3J = 9.1 Hz), 3.57 (t, 4H, 3J = 6.4 Hz), 2.95 (t, 4H, 3J = 7.3 Hz), 2.13 (s, 3H), 1.66 (s, 6H), 1.33-1.44 (m, 12H), 1.23 (s, 18H), 0.87 (t, 3J =7.3 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ = 152.6, 150.4, 148.9, 140.1, 138.4, 137.7, 137.6, 135.6, 134.3, 132.9, 130.2, 129.8, 127.9.7, 129.4, 128.6, 126.3, 126.0, 125.4, 67.8, 50.9, 34.5, 31.4, 29.8, 25.8, 22.7, 20.5, 14.1, 13.5. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, C_6D_6): δ = 1.24 (t, $J_{\text{B-F}}$ = 34.5 Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, C_6D_6): δ = -138.6 (q, $J_{\text{B-F}}$ =34.3 Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{74}\text{H}_{91}\text{BF}_2\text{N}_4$ $[\text{M}]^+$, 1084.7311; found 1084.7263.

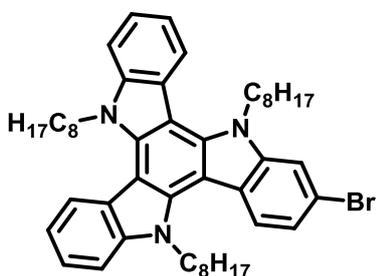
Compound 3.23

Oxindole (6.83 g, 51.3 mmol, 1.0 eq) was dissolved in POCl_3 (25 mL). The mixture was heated to reflux (110°C) for 3h. After cooling down to R.T., it was carefully poured on a 5M NaOH solution. The precipitate was filtered and washed with water. The residue was purified by column chromatography (PE/EA 85:15) to afford **Compound 3.23** (1.47g, 4.285 mmol, 25%) as off white crystals. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 11.86 (s, 3H), 8.67 (d, 3H, 3J =7.7 Hz), 7.72 (d, 3H, 3J = 7.7 Hz), 7.38 (td, 3H, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.2 Hz), 7.33 (td, 3H, 3J = 7.4 Hz, 4J = 1.2 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, acetone- d_6): δ = 141.0, 136.5, 124.8, 124.5, 121.5, 121.3, 112.9, 103.

Compound 3.24

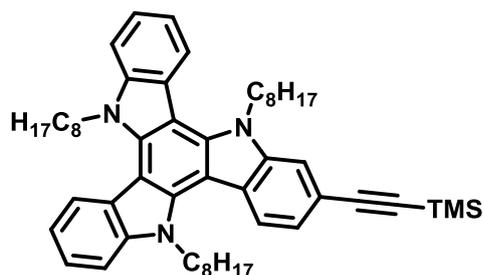
To a suspension of **Compound 3.23** (798mg, 2.31mmol, 1.0eq) in dry DMF (70mL) was added at 0°C NaH (60% in mineral oil, 554mg, 13.9mmol, 6.0eq). The mixture was stirred at this temperature for 30 min. Octyl bromide (3.57g, 3.2mL, 18.5mmol, 8.0eq), the mixture was heated at 80°C for 17h. The solution was cooled down to R.T., and water was carefully added. The mixture was diluted with DCM. The

organic phase was washed with water. The combined organic phase was dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (PE/DCM 9:1) to afford **Compound 3.24** (1.50g, 2.20mmol, 95%) as a colorless oil. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.65 (d, 3H, ³J=7.9 Hz), 7.66 (d, 3H, ³J=8.6 Hz), 7.46 (t, 3H, ³J=8.0 Hz), 7.34 (t, 3H, ³J=8.0 Hz), 4.93 (m, 6H), 2.00 (m, 6H), 1.12 (m, 33H), 0.84 (m, 9H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.2, 139.0, 123.7, 122.8, 121.6, 119.8, 110.7, 103.3, 47.2, 31.8, 29.9, 29.3, 29.2, 26.8, 22.7, 14.2.

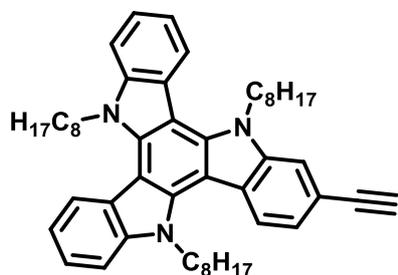
Compound 3.25

To a stirred solution of **Compound 3.24** (1.0g, 1.47mmol, 1.0eq) in CHCl₃ (80mL) was slowly added at 0°C recrystallized NBS (261mg, 1.47mmol, 1.0eq) in DMF (20mL). The solution was stirred protected from light overnight. Water was added and the organic phases was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated

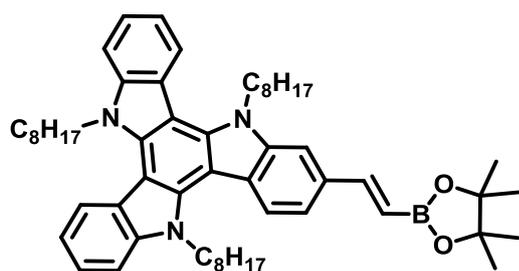
under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (PE/PhMe 97:3 to 95:5) to afford **Compound 3.25** (705mg, 0.926mmol, 63%) as a white solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (t, 2H, ³J= 8.7 Hz), 7.75 (d, 1H, ³J= 1.6 Hz), 7.64 (dd, 2H, ³J= 8.0, Hz, ⁴J= 2.4 Hz), 7.43 (m, 3H), 7.34 (t, 2H, ³J= 7.5 Hz), 4.94 (m, 6H), 2.0 (m, 6H), 1.30 (m, 30H), 0.82 (t, 9H, ³J= 6.8 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 142.0, 141.0, 139.0, 138.9, 138.5, 123.4, 123.3, 122.9, 122.5, 122.5, 122.4, 121.7, 121.5, 119.8, 116.1, 113.3, 110.6, 103.5, 102.7, 47.0, 46.9, 31.8, 29.9, 29.8, 29.2, 26.8, 26.7, 26.6, 22.7, 14.2.

Compound 3.26

A solution of Compound 3.25 (438mg, 0.576mmol, 1.0eq), KI (95.6mg, 0.576mmol, 1.0eq) in a THF/TEA mixture (2:1, 15mL) was degassed with Ar for 30min. Trimethylsilylacetylene (339mg, 3.46mmol, 6.0eq), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (40mg, 0.0576mmol, 10mol%) and CuI (11mg, 0.0576mmol, 10mol%) were successively added and the mixture was heated at 90°C for 20h. The solution was filtered through a pad of Célite and solvents were evaporated. The crude product was purified by column chromatography (PE/PhMe 9:1) to afford **Compound 3.26** (436mg, 0.560mmol, 97%) as a white solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.79 (dd, 2H, ³J= 8.1 Hz, ⁴J= 3.3 Hz), 8.17 (d, 1H, ³J= 8.4 Hz), 7.73 (d, 1H, ⁴J= 1.1 Hz), 7.64 (dd, 2H, ³J= 8.2 Hz, ⁴J= 2.3 Hz), 7.46 (m, 3H), 7.34 (t, 2H, ³J= 7.8 Hz), 4.87 (m, 6H), 1.97 (m, 6H), 1.18 (m, 30 H), 0.84 (m, 9H), 0.35 (s, 9H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.1, 140.6, 139.8, 139.4, 138.8, 123.9, 123.8, 123.5, 123.0, 121.7, 121.6, 121.2, 119.9, 116.7, 114.0, 110.7, 106.9, 103.3, 93.2, 47.1, 31.8, 29.9, 29.3, 29.2, 26.8, 26.7, 22.7, 14.2, 0.35.

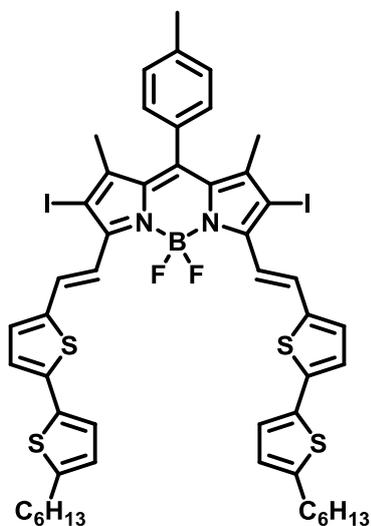
Compound 3.27

K₂CO₃ (774mg, 5.60mmol, 10eq) was added to a solution of **Compound 2.28** (436mg, 0.560mmol, 1.0eq) in a mixture of THF/MeOH/H₂O (4:1:1, 30mL) and the solution was stirred at 60°C for 2h. The mixture was diluted with DCM and the organic layer was washed with water. The combined organic phase was dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (PE/PhMe 9:1) to afford Compound 3.27 (350mg, 0.496mmol, 89%) as a colorless oil. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.28 (d, 1H, ³J= 8.1 Hz), 8.27 (d, 1H, ³J= 8.0 Hz), 8.19 (d, 1H, ³J= 8.4 Hz), 7.76 (d, 1H, ⁴J= 1.0 Hz), 7.64 (d, 2H, J = 8.2 Hz), 7.46 (t, 3H), 7.34 (t, 2H, J = 7.8 Hz), 4.84-4.95 (m, 6H), 3.19 (s, 1H), 1.90-2.04 (m, 6H), 1.10-1.33 (m, 30 H), 0.82 (t, 9H, ³J= 6.4 Hz). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.1, 140.6, 139.8, 139.4, 138.8, 123.9, 123.8, 123.5, 123.0, 121.7, 121.6, 121.2, 121.0, 115.7, 114.3, 110.8, 103.2, 93.1, 47.2, 31.8, 29.9, 29.3, 29.2, 26.8, 22.7, 14.2.

Compound 3.28

General procedure 3.3 was applied on Compound 3.27 (159mg, 0.225mmol, 1.0eq). The mixture was heated at 110°C 16h. Filtration on silica (PE/EA 95:5) afforded **Compound 3.28** (103mg, 0.123, 55%) as a colorless oil. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.29 (d, 2H, 3J = 8.0 Hz), 8.22 (d, 1H, 3J = 8.4 Hz), 7.77 (s, 1H),

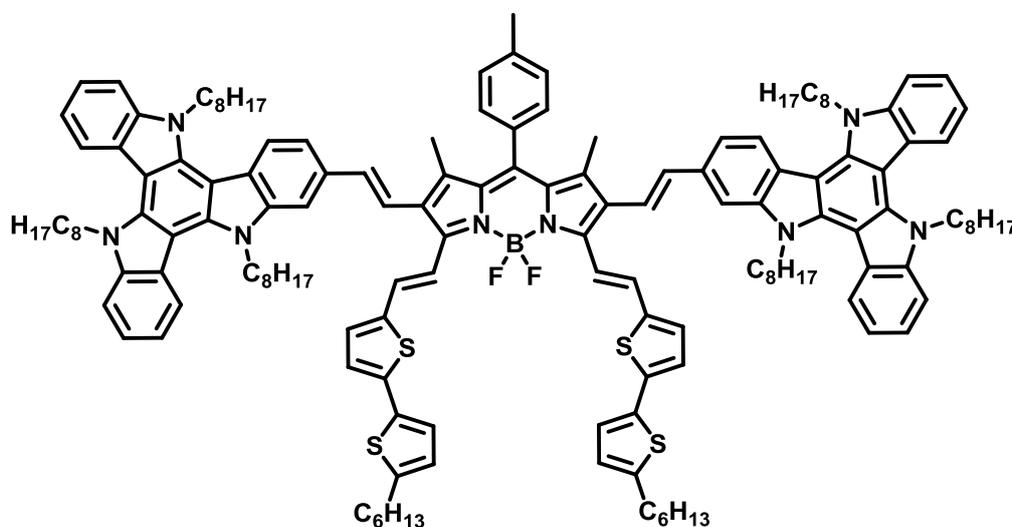
7.70 (d, 2H, 3J = 18.4 Hz), 7.64 (d, 2H, 3J = 8.3 Hz), 7.54 (dd, 1H, 3J = 8.5 Hz, 3J = 1.7 Hz), 7.45 (t, 2H, 3J = 7.1 Hz), 7.38 (ddt, 2H, 3J_1 = 8.0 Hz, 3J_2 = 7.2 Hz, 4J = 1.7 Hz), 6.35 (d, 2H, 3J = 18.4 Hz), 4.76-4.84 (m, 6H), 1.84-1.94 (m, 6H), 1.37 (s, 12H), 1.05-1.23 (m, 30H), 0.76 (t, 9H, 3J = 6.4 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 150.7, 141.3, 141.1, 141.0, 139.8, 139.2, 138.8, 132.3, 124.3, 123.5, 123.5, 122.7, 121.6, 121.5, 119.8, 119.8, 119.0, 110.6, 109.6, 103.4, 103.3, 103.2, 83.4, 47.1, 47.1, 47.1, 31.8, 30.1, 29.9, 29.9, 29.8, 29.3, 29.3, 29.3, 29.2, 26.8, 26.8, 25.0, 22.7, 14.2, 1.18.

Compound 3.29

General procedure 3.2 was applied on Compound 3.29 (537mg, 0.911mmol, 1.0eq) with 5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde (634 mg, 2.276 mmol, 2.5 eq) in presence of a catalytic amount of *p*-TsOH. The mixture was heated to dryness four times. Once the mixture was cooled down to room temperature, the residue was dissolved in DCM and washed with water. The organic phase was washed with water and the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO_4 and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by recrystallization from DCM/EtOH three times and the obtained

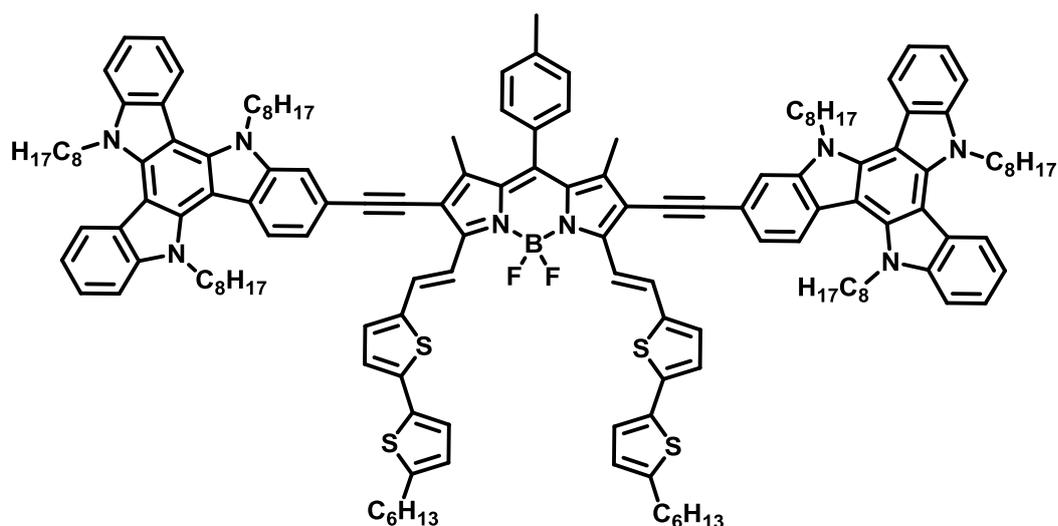
product was washed with pentane to afford **Compound 3.29** (770 mg, 0.6932 mmol, 76%) as a green solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 333 K): δ = 8.52 (d, 3J = 16.2 Hz, 2H), 8.01 (d, 3J = 16.2 Hz, 2H), 6.95-6.88 (m, 6H), 6.85 (dd, 3J = 3.8 Hz, 4J = 1.1 Hz), 6.73-6.67 (m, 2H), 6.51-6.48 (m, 2H), 2.60 (t, 3J = 7.5 Hz, 4H), 2.07 (s, 3H), 1.62-1.52 (m, 4H), 1.40 (s, 6H), 1.31-1.19 (m, 12H), 0.88 (t, 3J = 7.0 Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 333 K): δ = 150.6, 146.4, 145.5, 141.8, 140.8, 139.4, 138.5, 135.5, 134.3, 133.0, 132.8, 130.6, 130.0, 128.9, 128.7, 125.5, 124.9, 124.5, 118.6, 31.9, 31.8, 30.5, 29.1, 22.9, 21.2, 17.7, 14.2. ESI-MS, m/z (%): 1110.1 ([M], 100). **Anal. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2\text{S}_4$** (Mr = 1110.83): C, 33.97; H, 2.96; N, 2.22; Found: C, 33.84; H, 2.72; N, 1.96.

Compound 3.30



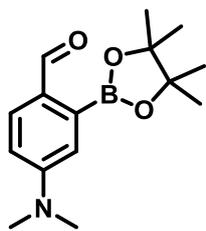
A solution of compounds **3.29** (41.8 mg, 0.0376 mmol), **3.28** (78.4 mg, 0.0940 mmol, 2.5 eq) and Cs₂CO₃ (36.7 mg, 0.113 mmol, 3.0 eq)

in a mixture of dioxane/ water 15 mL/ 5 mL was degassed with argon for 30 min. [Pd(PPh₃)₄] (8.7 mg, 0.00752 mmol 0.2 eq) was then added and the mixture was heated at 85 °C under microwaves irradiation (400 W) for 45 min. The reaction mixture was diluted with DCM. The organic layer was washed with water, the aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic phase was dried over MgSO₄ and was then filtered twice through a pad of Célite. The crude was then recrystallized from THF/pentane twice and then the obtained solid was washed with ethanol and acetone to afford **Compound 3.30** (40.0 mg, 0.0176 mmol, 47%) as a dark green solid. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 8.36-8.48 (m, 6H), 8.31 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz), 7.91 (d, 2H, ³J = 16.1 Hz), 7.77 (s, 2H), 7.70 (d, 2H, ³J = 8.8 Hz), 7.34-7.53 (m, 14H), 7.23 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz), 7.12-7.16 (d, 2H), 7.03 (d, 2H, ³J = 16.0 Hz), 6.86 (d, 2H, ³J = 3.7 Hz), 6.82 (d, 2H, ³J = 3.7 Hz), 6.81 (d, 2H, ³J = 3.8 Hz), 6.46 (d, 2H, ³J = 3.8 Hz), 4.76-4.89 (m, 4H), 4.62-4.76 (m, 8H), 2.56 (t, 4H, ³J = 7.6 Hz), 2.20 (s, 3H), 1.80-1.92 (m, 12H), 1.78 (s, 6H), 1.49-1.58 (m, 4H), 0.77-1.30 (m, 102H). ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 151.3, 145.9, 142.3, 141.9, 141.7, 141.7, 140.1, 139.9, 139.5, 139.2, 138.7, 138.5, 135.5, 135.4, 134.9, 133.8, 133.1, 131.8, 131.2, 130.0, 129.9, 129.5, 125.4, 124.7, 124.2, 124.1, 124.1, 123.2, 122.5, 122.3, 122.2, 120.5, 120.2, 120.1, 118.7, 111.2, 111.0, 109.2, 104.2, 104.1, 104.1, 47.1, 47.0, 32.1, 31.9, 30.5, 30.1, 30.0, 29.9, 29.5, 29.5, 29.4, 29.1, 26.9, 26.9, 23.0, 21.6, 14.3, 14.0.

Compound 3.31

A solution of **Compound 3.29** (1.0 eq) and **Compound 3.27** (3.0 eq) in a mixture of dry toluene and dry diisopropylamine (2:1, 0.04M) was degassed with Ar for 30min. Pd(dppf)₂Cl₂·CH₂Cl₂ (30 mol%) and CuI (10 mol%) were added and the mixture was heated at 90°C for 24h. The solution was filtered through a pad of Celite and solvents were evaporated. The crude was dissolved in DCM and washed with water. The combined organic phase was dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (PE/DCM 7:3) to afford **Compound 3.31** (50%) as a green solid.

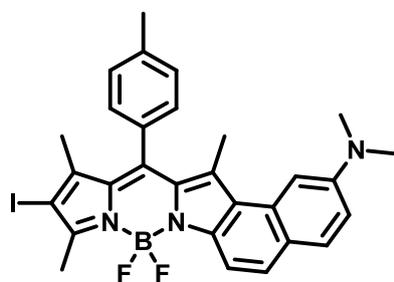
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 9.10 (d, 2H, ³J = 16.2 Hz), 8.47 (d, 2H, ³J = 7.6 Hz), 8.42 (d, 2H, ³J = 16.2 Hz), 8.19 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 8.10 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 7.63 (s, 2H), 7.49-7.54 (m, 8H), 7.47 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 7.36 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz), 7.17-7.24 (m, 8H), 7.10 (d, 2H, ³J = 3.7 Hz), 6.99 (d, 2H, ³J = 3.6 Hz), 6.94 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz), 6.63 (d, 2H, ³J = 3.6 Hz), 4.64-4.73 (m, 8H), 4.56-4.63 (m, 4H), 2.68 (t, 4H, ³J = 7.8 Hz), 2.16 (s, 3H), 1.88-1.98 (m, 4H), 1.81 (s, 6H), 1.70-1.77 (m, 4H), 1.61-1.69 (m, 4H), 0.79-1.37 (m, 102H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 151.1, 146.4, 143.9, 141.9, 141.0, 140.8, 140.4, 140.1, 139.6, 139.1, 139.0, 138.6, 138.5, 135.1, 134.0, 132.5, 131.2, 129.8, 128.8, 125.3, 124.3, 124.0, 123.4, 123.3, 122.7, 122.5, 121.7, 121.5, 121.0, 119.7, 119.6, 118.1, 116.9, 114.5, 112.3, 110.5, 110.3, 103.4, 103.2, 103.1, 100.2, 83.7, 46.95, 31.9, 31.8, 31.8, 31.8, 30.5, 30.1, 29.9, 29.8, 29.4, 29.3, 29.4, 29.0, 26.8, 26.7, 22.8, 22.8, 22.7, 21.6, 14.3, 14.2, 14.2, 13.5. **MS (Maldi-TOF)**: calcd for C₁₅₀H₁₇₅BF₂N₈S₄ [M+H]⁺ 2266.29; found 2266.37.

Compound 3.32

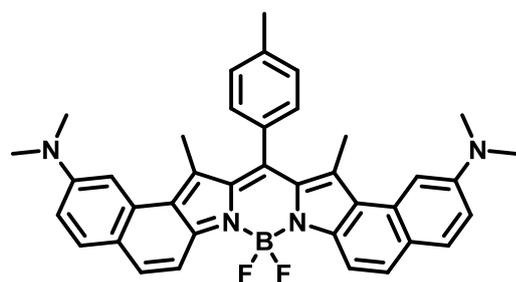
In a dry Schlenk tube were introduced freshly distilled trimethylenediamine (979mg, 1.25mL, 9.59mmol, 1.1eq) and dry THF (20 mL). *n*BuLi (1.6M in hexanes, 5.7mL, 9.1mmol, 1.05eq) was added dropwise at -20°C. The mixture was stirred 20min at -20°C. A solution of dimethylaminobenzaldehyde (1.30g, 8.71mmol, 1.0eq) in dry THF (10mL) was added and the reaction mixture was stirred 20min at -20°C. *n*BuLi (1.6M in hexanes, 16.3mL, 26.1mmol, 3.0eq) was added and the solution was stirred at -7°C for 24h. At -78°C, isopropoxydioxaborolane (5.2g, 5.7mL, 27.9mmol, 3.2eq) was added dropwise and the mixture was allowed to warm up at R.T. for 2h. Water was added and the mixture was diluted with Et₂O. The aqueous layer was extracted with Et₂O. The combined organic layer was dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE/EA 7:3) to afford **Compound 3.32** (1.49g, 5.41mmol, 62%) as an orange solid. **¹H NMR** (400 MHz, MeOD): δ = 9.58 (s, 1H), 7.69 (d, 1H, ³J= 8.7 Hz), 6.77 (dd, 1H, ³J=8.7 Hz, ⁴J= 2.6 Hz), 6.70 (d, 1H, ³J= 2.6 Hz), 4.84 (s, 6H), 3.10 (s, 12H). **¹³C NMR** (100 MHz, MeOD): δ = 192.9, 155.8, 136.3, 128.8, 114.7, 111.6, 40.2. **¹¹B NMR** (128 MHz, MeOD): δ = 30.2. **HRMS (ESI-TOF)**: calcd for [M+H]⁺ 276.1693; found.

Compound 3.33 and 3.34

General procedure 3.1 was applied on **compounds 3.5** (102mg, 0.172mmol, 1.0eq) and **3.32** (121mg, 0.441mmol, 2.5eq). The mixture was irradiated with 400W microwaves at 85°C for 2h30. The reaction mixture was diluted with water and DCM. The organic layer was washed with water, dried over MgSO₄ and the solvents were evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (SiO₂, PE/DCM/EA 7:2:1 to 5:3:2) to afford **Compound 3.33** (18mg, 0.0310mmol, 18%) as a blue solid and **Compound 3.34** (49mg, 0.0838mmol, 48%) as a black solid.



¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 8.19 (d, 1H, ³J= 8.9 Hz), 7.43 (d, 1H, ³J= 8.9 Hz), 7.42 (d, 1H, ³J= 8.9 Hz), 7.29 (d, 1H, ⁴J= 2.5 Hz), 6.91 (d, 2H, ³J= 7.9 Hz), 6.70 (d, 2H, ³J= 7.9 Hz), 6.64 (dd, 1H, ³J= 8.7 Hz, ⁴J= 2.5 Hz), 2.87 (s, 3H), 2.53 (s, 6H), 2.08 (s, 3H), 1.85 (s, 3H), 1.41 (s, 3H). **¹³C NMR** (100 MHz, C₂D₂Cl₄, 369K): δ = 166.3, 131.7, 131.4, 131.3, 131.1, 130.7, 130.4, 130.1, 129.6, 129.1, 129.0, 127.8, 127.6, 127.5, 127.3, 28.6, 21.5, 21.4, 20.3, -0.12. **¹¹B NMR** (128 MHz, C₆D₆): δ = 1.74 (t, J_{B-F} = 31.8 Hz). **¹⁹F NMR** (376 MHz, C₆D₆): δ = -144.2 (q, J_{F-B} = 31.8 Hz). **HRMS (ESI-TOF)**: calcd for [M+H]⁺ 594.1389; found 594.1451.



¹H NMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 369K): δ = 7.66-7.75 (m, 4H), 7.59-7.65 (m, 4H), 6.96-7.01 (m, 2H), 3.13 (s, 12H), 2.61 (s, 3H), 2.17 (s, 6H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 149.9, 149.6, 139.5, 138.3, 136.3, 134.8, 132.8, 131.4, 131.1, 129.9, 129.0, 127.0, 122.7, 112.6, 112.00, 111.98, 107.5, 40.6, 21.2, 14.4. **¹¹B NMR** (128 MHz, CDCl₃): δ = 1.55 (t, J_{B-F} = 31.5Hz). **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -145.0 (bs). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₃₈H₃₅BF₂N₄ [M+H]⁺, 594.1389; found 594.1451.

Chapter IV – Synthesis and characterization of α -fused BODIPY as *n* type materials.

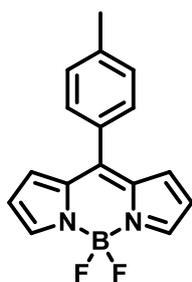
General procedure 4.1: Stille cross-coupling reactions.

In a dried Schlenk tube were added the appropriate halogenated (1.0eq) and stannane derivatives (2.0 eq per reactive position). Distilled toluene was added and the mixture was degased for 30min with Ar. Pd(PPh₃)₄ (5% per reactive position) was added and the mixture heated at 110°C for the indicated time.

General procedure 4.2: oxidative ring closure reactions.

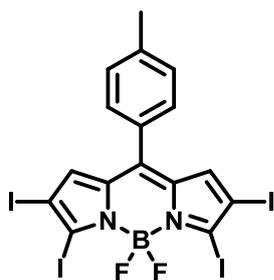
To a stirred solution of tetrasubstituted BODIPY derivative in dry DCM (BODIPY concentration ~ 1 mmol.L⁻¹) was added at 0°C anhydrous FeCl₃ (2.5 eq per covalent bond formation). The mixture was stirred for the indicated temperature at the indicated time. The reaction was quenched by addition of water. The aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layer was washed with water, brine, and was then dried over MgSO₄. Column chromatography on silica followed by a recrystallization using the appropriate solvents combination afforded the analytically pure product.

Compound 4.1

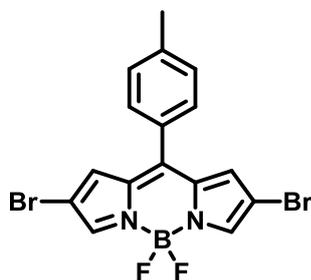


To a degased 0.018M HCl solution (1.5mL of 37% HCl in 100 mL H₂O) was added p-toluyaldehyde (2.0mL, 16.9mmol, 1.0eq). Pyrrole (3.5mL, 50.7mmol, 3.0eq) was slowly added and the mixture was stirred, protected from light, for 16h. The solid was collected by filtration, washed with water and petroleum ether and finally dissolved in DCM. The organic layer was washed with water and brine. The obtained crude product was dissolved in anhydrous DCM. DDQ (4.03g,

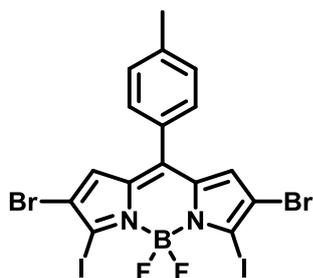
17.7mmol, 1.05eq) was added in one portion in the reaction mixture. After stirring 1h at room temperature, NEt₃ (101mmol, 6.0eq) and BF₃.OEt₂ (135mmol, 8.40eq) were added. The reaction mixture was stirred at R.T. for 16h. The mixture was diluted with DCM and poured on a saturated NaHCO₃ solution. The aqueous layer was extracted twice with DCM. The combined organic layer was washed with water, brine, and was then dried over MgSO₄. Column chromatography (PE/DCM 1:1), followed by recrystallization from DCM/EtOH gave the expected product as blue crystals (1.12g, 3.97mmol, 23%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.28 (d, 2H, ³J=7.9Hz), 7.14 (d, 2H, ³J=7.9Hz), 2.55 (s, 6H), 2.43 (s, 3H), 1.40 (s, 6H). ¹³C NMR (100 MHz CDCl₃): δ = 155.4, 143.3, 142.3, 139.0, 132.1, 131.7, 130.0, 128.0, 121.2, 21.6, 14.7, 14.6.

Compound 4.2

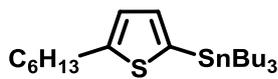
To a suspension of **Compound 4.1** (617mg, 2.19mmol, 1.0eq) in EtOH (270mL) were added I₂ (2.50g, 9.84mmol, 4.5eq) and a solution of HIO₃ (1.73g, 9.84mmol, 4.5eq) in H₂O (3.0mL). The mixture turned instantly to deep red. The mixture was heated to reflux for 4h. After cooling at room temperature, the reaction mixture was poured on a saturated Na₂S₂O₃ solution. The aqueous layer was extracted twice with DCM. The combined organic layer was washed with water, brine, and was then dried over MgSO₄. Column chromatography (PE/DCM 7:3) followed by recrystallization from DCM/EtOH gave the pure expected product as red crystals (1.72g, Quant.). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.38 (d, 2H, ³J=8.3Hz), 7.34 (d, 2H, ³J=8.3Hz), 6.98 (s, 2H), 2.47 (s, 3H). **¹¹B NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 0.17 (t, J_{B-F}=28.8Hz). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 142.2, 140.5, 139.3, 137.5, 130.4, 129.6, 129.1, 115.9, 90.9, 21.6. **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -146.6 (d, J_{B-F}=28.0Hz).

Compound 4.3

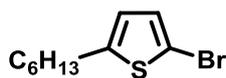
To a solution of **Compound 4.1** (198 mg, 0.700mmol, 1.0eq) in DCM/DMF (1:1 mixture, 32 mL) was added in one portion NBS (299mg, 1.68mmol, 2.4eq). The mixture was stirred at R.T. protected from light for 3h30. The reaction was quenched with a saturated Na₂S₂O₃ solution and diluted with DCM. The aqueous layer was extracted twice with DCM. The combined organic layer was washed with water, brine, and was then dried over MgSO₄. Column chromatography (PE/PhMe 7:3 to 1:1) followed by recrystallization from DCM/EtOH gave the pure expected product as green metallic solid (280mg, 0.636mmol, 91%). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 (s, 2H), 7.44 (d, 2H, ³J=8.0 Hz), 7.36 (d, 2H, ³J=8.0 Hz), 2.48 (s, 3H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 147.6, 144.0, 142.6, 134.3, 131.8, 130.7, 130.3, 129.7, 107.2, 21.7.

Compound 4.4

To a solution of **Compound 4.3** (281 mg, 0.64 mmol, 1.0 eq) in EtOH (50 mL) were added I₂ (405 mg, 1.6 mmol, 2.5 eq) and HIO₃ (281 mg; 1.6 mmol, 2.5 eq). The resulting mixture was stirred for 3h30 min at 80°C. At R.T., a saturated solution of Na₂S₂O₃ was added and the reaction mixture was diluted with DCM. The organic layer was washed with water, dried over MgSO₄ and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by column chromatography (PE/DCM 4:1 to 7:3) to afford the pure expected product as a purple solid (328 mg, 74%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.38 (d, 2H, ³J=8.3 Hz), 7.34 (d, 2H, ³J=8.3 Hz), 6.86 (s, 2 H), 2.47 (s, 3 H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 142.4, 141.7, 137.9, 130.9, 130.5, 129.7, 129.2, 119.1, 110.1, 21.7. ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃): δ = 0.26 (t, J_{B-F}=29.0 Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -146.40 (q, J_{F-B}=28.9 Hz). HRMS (ESI-TOF): calcd C₁₆H₉BBr₂F₂I₂N₂ [M+K]⁺: 730.6898; found : 730.6868.

Compound 4.5

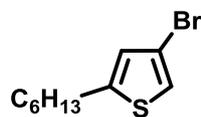
To a solution of 2-hexylthiophene (5.61g, 6.0mL, 33.3mmol, 1.0eq) in dry THF (120mL) was added at -78°C nBuLi (1.6M in hexanes, 22mL, 35.0mmol, 1.05eq). The mixture was stirred at -78°C for 1h before tributylstanyl chloride was added (11.4g, 9.5mL, 35.0mmol, 1.05eq). The mixture was allowed to warm up at R.T. for 1h. Water was added and the mixture was diluted with EA. The organic layer was washed with water, dried over MgSO₄ and the solvent was removed under vacuum to afford **Compound 4.5** (15.2g, Quant.) as a colorless oil which was used without any further purification. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.98 (d, 2H, ³J=3.1 Hz), 6.90 (d, 2H, ³J= 3.1 Hz), 2.85 (t, 2H, ³J= 7.7 Hz), 1.55 (q, ³J= 7.7 Hz), 1.30 – 1.37 (m, 12H), 0.89 (t, 9H).

Compound 4.6

To a solution of 2-*n*-hexylthiophene (4.73 g, 28.1 mmol, 1.0 eq) in CHCl₃ (150 mL) at 0 °C, protected from light was added in one portion NBS (5.25 g, 29.5 mmol, 1.05 eq). The reaction medium was allowed to warm up at R.T. and stirred at this temperature for 3 h. The reaction was quenched with water, extracted with EA, washed with water and dried. Filtration on silica using petroleum ether afforded a slightly yellowish oil (6.76 g, 97%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.84 (d, 1H, ³J= 3.7 Hz), 6.53 (d, 1H, ³J= 3.6 Hz), 6.53 (d, 1H, ³J= 3.6

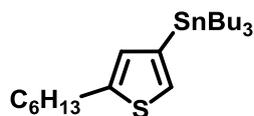
Hz), 2.74 (t, 2H, $^3J=7.6$ Hz), 1.63 (qt, 2H, $^3J=7.6$ Hz), 1.26-1.40 (m, 6H), 0.90 (t, 3H, 6.8 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.8, 129.5, 124.5, 108.7, 31.7, 31.6, 30.5, 38.8, 22.7, 14.2$.

Compound 4.7



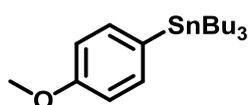
To a stirred solution of DIPA (4.14 g, 5.75 mL, 40.9 mmol, 1.5 eq) in dry THF (200mL) was added dropwise at 0°C $n\text{-BuLi}$ (1.6M in hexanes, 20.5 mL, 32.8 mmol, 1.2 eq). The mixture was stirred at 0°C for 1h before a solution of Compound 4.6 (6.74 g, 27.3 mmol) in dry THF (50 mL) was added. The reaction mixture was stirred at R.T. overnight (16h). Water was added and the mixture was diluted with DCM. The organic layer was washed with water, dried over MgSO_4 and the solvent was removed under vacuum to afford the pure expected **Compound 4.7** (6.60 g, 98%) as a colorless oil. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.0$ (d, 1H, $^4J= 1.4$ Hz), 6.7 (dt, 1H, $^4J_1= 1.4$ Hz, $^4J_2= 1.0$ Hz), 2.77 (td, 2H, $^3J= 7.4$ Hz, $^4J= 1.0$ Hz), 1.64 (q, 2H, $^3J= 7.4$ Hz), 1.25 – 1.39 (m, 6H), 0.89 (t, 3H, $^3J= 6.9$ Hz).

Compound 4.8



To a stirred solution of **Compound 4.7** (1.04 g, 4.21 mmol, 1.0eq) in dry Et_2O (10 mL) was added dropwise at -78°C $t\text{BuLi}$ (1.7M in pentanes, 2.7 mL, 4.63 mmol, 1.1 eq). The mixture was stirred at -78°C for 10 min before tributylstannyl chloride (1.51 g, 1.26 mL, 4.63 mmol, 1.1 eq) was added in one portion. The mixture was allowed to warm up at R.T. and stirred at this temperature for 20h. Water was added and the mixture was diluted with Et_2O . The organic layer was washed with water, dried over MgSO_4 and the solvent was removed under vacuum to afford **Compound 4.8** (1.54 g, 3.37 mmol, 73 %) as a colorless oil which was used without any further purification. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.08$ (d, 1H, $^4J= 1.0$ Hz), 6.76 (d, 1H, $^4J= 1.1$ Hz), 2.85 (td, 2H, $^3J= 7.5$ Hz, $^4J= 1.0$ Hz), 1.58 -1.73 (m, 6H), 1.25-1.41 (m, 12H), 0.92 (t, 9H, $^3J= 7.5$ Hz).

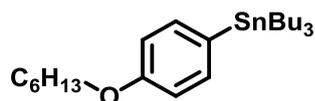
Compound 4.9



To a solution of *p*-bromoanisole (7.47g, 5.0mL, 40.0 mmol, 1.0eq) in dry THF (150mL) was added at -78°C $n\text{BuLi}$ (1.6M in hexanes, 26.3mL, 42.0 mmol, 1.05eq). The mixture was stirred at -78°C (a white precipitate appeared after few minutes stirring) for 1h30 before tributylstannyl chloride was added (13.7 g, 11.4 mL, 42.0mmol, 1.05eq). The mixture was allowed to warm up at R.T. for 1h. Water was added and the mixture was diluted with EA. The organic layer was washed with water, dried over MgSO_4 and the

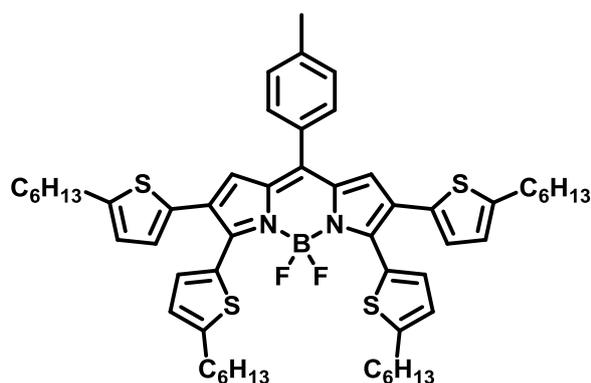
solvent was removed under vacuum to afford **Compound 4.9** (15.7g, Quant.) as a colorless oil which was used without any further purification. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.37 (d, 2H, 3J = 8.5 Hz), 6.91 (d, 2H, 3J = 8.5 Hz), 3.80 (s, 3H), 1.48-1.54 (m, 6H), 1.26-1.40 (m, 12H), 0.88 (t, 9H, 3J = 7.2 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 137.7, 114.1, 55.1, 29.3, 27.5, 13.8, 9.8.

Compound 4.10

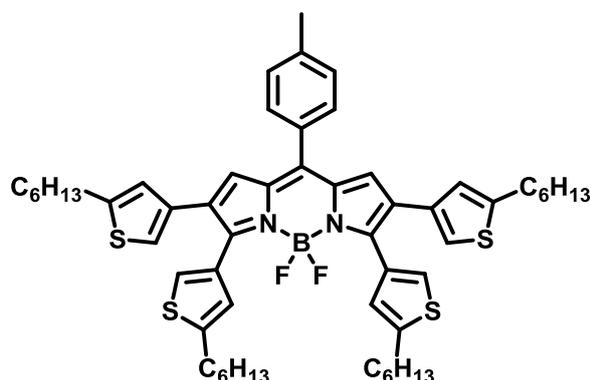


To a solution of *p*-bromoheptyloxybenzene (4.91 g, 19.1 mmol, 1.0 eq) in dry THF (40 mL) was added at -78°C *n*BuLi (1.6 M in hexanes, 13.1 mL, 21.0 mmol, 1.1 eq). The mixture was stirred at -78°C for 1h before tributylstannyl chloride was added (6.84 g, 5.7 mL, 21.0 mmol, 1.1 eq). The mixture was allowed to warm up at R.T. for 1h. Water was added and the mixture was diluted with Et_2O . The organic layer was washed with water, dried over MgSO_4 and the solvent was removed under vacuum to afford **Compound 4.10** (9.59 g, Quant.) as a colorless oil which was used without any further purification. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.35 (d, 2H, 3J = 8.5 Hz), 6.89 (d, 2H, 3J = 8.4 Hz), 3.95 (t, 2H, 3J = 6.6 Hz), 1.77 (q, 2H, 3J = 7.2 Hz), 1.49-1.57 (m, 6H), 1.26-1.38 (m, 12H), 1.02 (t, 3H, 3J = 7.9 Hz), 0.88 (t, 9H, 3J = 7.3 Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 137.6, 114.6, 67.8, 31.8, 29.4, 29.3, 27.5, 25.9, 22.8, 14.2, 13.6, 9.7.

Compound 4.11

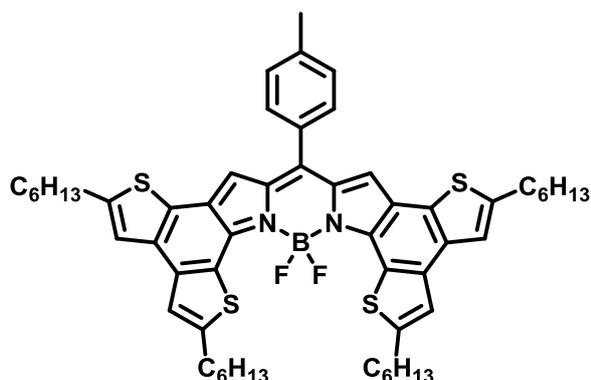


Compound 4.11 was synthesized according to **General Procedure 1**. The reaction mixture was heated at 110°C for 16h. Starting from **Compound 4.1** (193mg, 0.246mmol, 1.0eq), column chromatography (PE/toluene 75:25) afforded the pure product as a green solid (189mg, 0.200mmol, 81%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.89 (d, 2H, 3J = 3.6Hz), 7.12 (d, 2H, 3J = 8.0Hz), 6.96 (s, 2H), 6.84 (d, 2H, 3J = 7.8Hz), 6.73 (d, 2H, 3J = 3.5Hz), 6.58 (d, 2H, 3J = 3.7Hz), 6.52 (d, 2H, 3J = 3.6Hz), 6.15 (s, 2H), 2.54 (t, 4H, 3J = 7.8Hz), 2.45 (t, 4H, 3J = 7.8Hz), 2.08 (s, 3H), 1.45-1.53 (m, 4H), 1.37-1.44 (m, 4H), 1.08-1.23 (m, 24H), 0.87 (t, 6H, 3J = 7.2Hz), 0.84 (t, 6H, 3J = 7.2Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 150.8, 149.0, 146.3, 142.2, 140.7, 135.0, 133.1, 132.5, 131.6, 130.7, 129.3, 129.2, 128.8, 126.1, 124.6, 124.3, 31.7, 31.7, 31.5, 30.3, 30.2, 28.90, 28.87, 22.73, 22.71, 14.22, 14.21. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ = 2.82 (t, $J_{\text{B-F}}$ = 34.9Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -134.3 (d, $J_{\text{B-F}}$ = 30.9Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{69}\text{BF}_2\text{N}_2\text{S}_4$ $[\text{M}]^+$, 946.4405; found 946.4443.

Compound 4.12

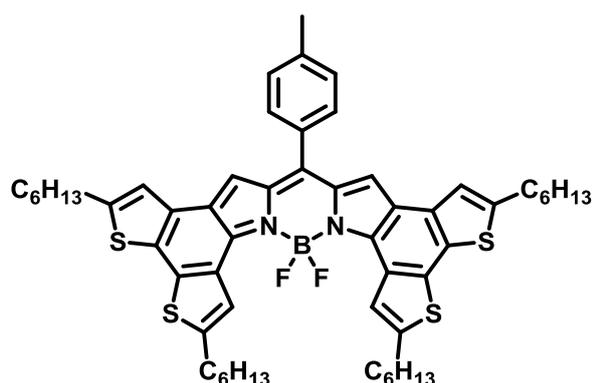
Compound 4.12 was synthesized according to *General Procedure 1* in presence of lithium chloride (2.0 eq). The reaction mixture was heated at 110°C for 16h. Starting from **Compound 4.1** (74.2 mg, 0.0944 mmol, 1.0eq), column chromatography (PE/DCM 4:1) afforded the pure product as a blue solid (61 mg, 0.0644 mmol, 68%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.55$ (s, 2H), 7.52 (d, 2H, ³J=8.1Hz), 7.35 (d, 2H, ³J=8.1Hz), 6.88 (s, 2H), 6.82 (s, 2H), 6.66 (s, 2H), 6.49 (s, 2H), 2.76 (t, 4H, ³J=7.9Hz), 2.69 (t, 4H, ³J=7.2Hz), 2.50 (s, 3H), 1.57-1.66 (m, 8H), 1.26-1.41 (m, 24H), 0.93 (t, 6H, ³J=7.7Hz), 0.88 (t, 6H, ³J=7.7Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 151.3$, 145.5, 144.8, 142.4, 140.5, 134.6, 134.2, 131.8, 131.3, 130.7, 130.1, 130.0, 129.2, 127.2, 126.7, 124.8, 119.4, 31.7, 31.6, 30.1, 30.0, 29.2, 28.9, 28.8, 26.8, 22.7, 22.7, 14.3, 14.2. ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.0$ (t, J_{B-F} = 31.1Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -135.0$ (q, J_{F-B}=30.7Hz). HRMS (ESI-TOF): calcd for C₅₆H₆₉BF₂N₂S₄ [M + K]⁺, 985.4042; found 985.4047.

Compound 4.13

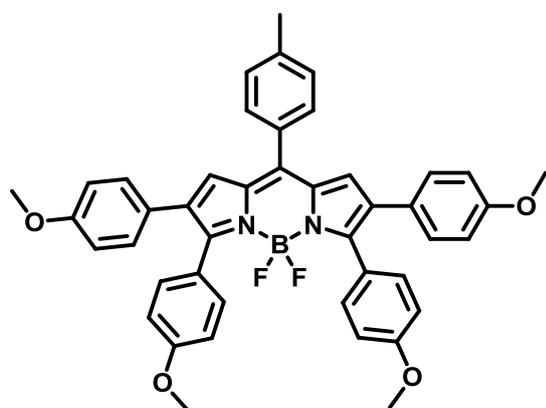
Compound 4.13 was synthesized according to *General Procedure 2* starting from **Compound 4.11** (202 mg, 0.213 mmol, 1.0 eq). The reaction mixture was stirred 1h at 0°C. Column chromatography (EP/DCM 7:3) followed by recrystallization from DCM/acetone afforded the pure **Compound 4.13** (126mg, 0.134 mmol, 63%) as a dark green solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.52$ (d, 2H, ³J=7.8Hz), 7.34 (d, 2H, ³J=7.8Hz), 7.27 (s, 2H), 7.18 (s, 2H), 7.10 (s, 2H), 3.03 (t, ³J=7.5Hz), 2.91 (t, ³J=7.5Hz), 2.54 (s, 3H), 1.85-1.93 (m, 4H), 1.71-1.79 (m, 4H), 1.28-1.44 (m, 24H), 0.94 (t, 6H, ³J=7.1Hz), 0.90 (t, 6H, ³J=7.1Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 154.5$, 145.51, 145.49, 143.4, 140.6, 140.3, 138.9, 132.2, 132.1, 131.6, 129.22, 129.21, 126.6, 122.2, 120.8, 120.5, 120.1, 31.8, 31.7, 31.6, 31.4, 31.1, 30.7, 29.2, 28.9, 22.8, 22.7, 14.3, 14.2. ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.86$ (t, J_{B-F} = 32.6Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): $\delta = -141.3$ (q, J_{F-B}=32.8Hz). HRMS (ESI-TOF): calcd for C₅₆H₆₅BF₂N₂S₄ [M]⁺, 942.4092; found 942.4120.

Compound 4.14

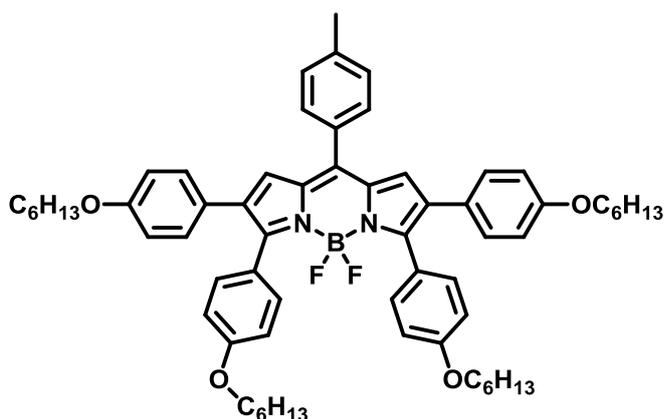
Compound 4.14 was synthesized according to **General Procedure 2** starting from **Compound 4.12** (50.0 mg, 0.0528 mmol, 1.0 eq). The reaction mixture was stirred 2h at 0°C. Column chromatography (EP/DCM 4:1) followed by recrystallization from DCM/acetone afforded the pure **Compound 4.14** (33.1mg, 0.0351 mmol, 66%) as a dark blue solid. **¹H NMR** (400

MHz, CDCl₃): δ = 8.28 (s, 2H), 7.62 (d, 2H, ³J=8.0Hz), 7.42 (d, 2H, ³J=8.0Hz), 7.28 (s, 2H), 7.17 (s, 2H), 3.03 (t, 4H, ³J=7.5Hz), 2.89 (t, 4H, ³J=7.5Hz), 2.56 (s, 3H), 1.85-1.93 (m, 4H), 1.71-1.78 (m, 4H), 1.35-1.44 (m, 12H), 1.27-1.35 (m, 12H), 0.86-0.94 (m, 12H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 146.5, 146.1, 145.9, 143.2, 140.7, 139.2, 138.3, 132.3, 131.6, 130.8, 129.2, 128.7, 125.9, 125.2, 123.6, 122.6, 120.3, 31.9, 31.7, 31.4, 31.2, 31.0, 30.8, 29.1, 28.9, 22.8, 22.7, 14.3, 14.2. **¹¹B NMR** (128 MHz, CDCl₃): δ = 2.12 (t, J_{B-F} = 33.0Hz). **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -141.6 (q, J_{F-B}=32.9Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₅₆H₆₅BF₂N₂S₄ [M]⁺; 942.4092; found 942.4158.

Compound 4.15

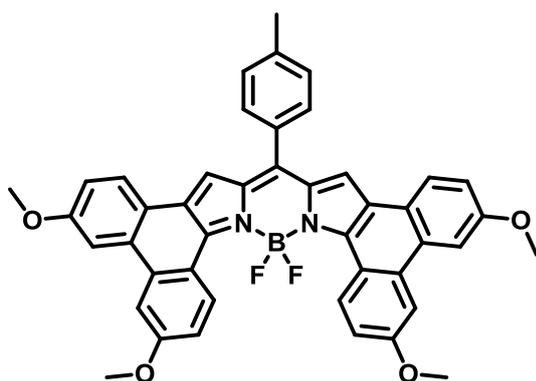
Compound 4.15 was synthesized according to **General Procedure 1**, without solvent and with a slight more excess of **Compound 4.9** (15 eq) in presence of lithium chloride (2.0 eq). The reaction mixture was heated at 130°C for 3h. Starting from **Compound 4.1** (400 mg, 0.509 mmol, 1.0eq), column chromatography (PE/DCM 2:3 to 1:4) followed by trituration in ACN afforded the pure

product as a blue solid (233 mg, 0.331mmol, 65%). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.56 (d, 2H, ³J=7.8Hz), 7.43 (d, 4H, ³J=8.6Hz), 7.35 (d, 2H, ³J=7.8Hz), 6.95 (d, 4H, ³J=8.6Hz), 6.84 (d, 4H, ³J=8.5Hz), 6.92 (s, 2H), 6.71 (d, 4H, ³J=8.5Hz), 3.81 (s, 6H), 3.75 (s, 6H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 160.2, 158.7, 155.8, 155.7, 143.7, 142.5, 140.6, 134.7, 134.1, 132.2, 132.0, 130.9, 129.7, 129.2, 127.9, 127.8, 126.9, 126.1, 124.5, 113.7, 113.5, 55.4, 55.3, 21.6. **¹¹B NMR** (128 MHz, CDCl₃): δ = 1.06 (t, J_{B-F} = 31.4Hz). **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -132.9 (q, J_{F-B}=31.4Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₄₄H₃₇BF₂N₂O₄ [M]⁺; 706.2814; found.

Compound 4.16

Compound 4.16 was synthesized according to *General Procedure 1*, without solvent and with a slight more excess of **Compound 4.10** (15 eq) in presence of lithium chloride (2.0 eq). The reaction mixture was heated at 130°C for 3h. Starting from **Compound 4.1** (251 mg, 0.319 mmol, 1.0eq), column chromatography (PE/DCM 3:2 to 1:1)

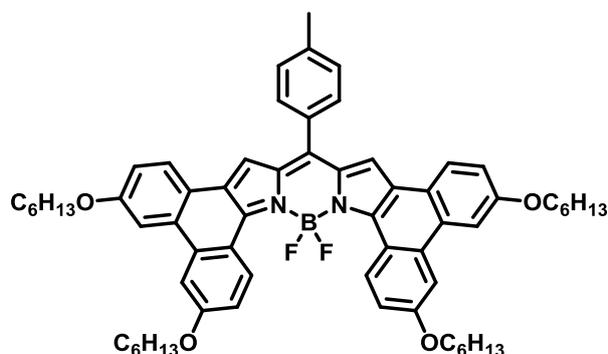
followed by trituration in ACN afforded the pure product as a blue glue (217 mg, 0.220 mmol, 69%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.55 (d, 2H, $^3J=7.9\text{Hz}$), 7.41 (d, 4H, $^3J=8.6\text{Hz}$), 7.34 (d, 2H, $^3J=7.8\text{Hz}$), 6.93 (d, 4H, $^3J=8.6\text{Hz}$), 6.91 (s, 2H), 6.81 (d, 4H, $^3J=8.6\text{Hz}$), 6.69 (d, 4H, $^3J=8.6\text{Hz}$), 3.95 (t, 4H, $^3J=6.7\text{Hz}$), 3.88 (t, 4H, $^3J=6.7\text{Hz}$), 2.49 (s, 3H), 1.70-1.81 (m, 8H), 1.39-1.48 (m, 8H), 1.32-1.37 (m, 16H), 0.86-0.93 (m, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 159.8, 158.2, 155.9, 140.6, 138.3, 134.2, 134.1, 132.1, 132.0, 130.9, 129.6, 129.2, 127.8, 126.7, 124.3, 114.3, 114.0, 68.1, 68.0, 31.8, 31.7, 29.42, 29.38, 25.91, 25.86, 22.8, 22.7, 21.6, 14.19, 14.17. $^{11}\text{B NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = (t, $J_{\text{B-F}}$ = Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = (q, $J_{\text{F-B}}$ = Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{77}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$; 986.5944; found.

Compound 4.17

Compound 4.17 was synthesized according to *General Procedure 2* starting from **Compound 4.15** (110 mg, 0.156 mmol, 1.0 eq). The reaction mixture was stirred 4h at R.T. Column chromatography (DCM) followed by recrystallization from DCM/EtOH afforded the pure **Compound 4.17** (68 mg, 0.0967 mmol, 62%) as a black solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 9.6 (d, 2H, $^3J=9.5\text{Hz}$), 7.89-7.91 (m, 4H), 7.79 (s, 2H), 7.62 (d, 2H, $^3J=7.6\text{Hz}$), 7.39-7.43 (m, 4H), 7.35 (s, 2H), 7.11 (d, 2H, $^3J=9.5\text{Hz}$), 4.07 (s, 6H), 3.97 (s, 6H), 2.56 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 160.6, 158.6, 154.4, 150.6, 149.0, 145.9, 140.1, 138.4, 135.8, 131.2, 129.6, 129.0, 125.5, 121.6, 121.0, 118.3, 116.1, 114.9, 108.2, 106.8, 55.6, 55.5. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ = 2.86 (t, $J_{\text{B-F}}$ = 35.2Hz).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -139.24$ (q, $J_{\text{F-B}}=35.4\text{Hz}$). HRMS (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$, 702.2501; found 702.2512.

Compound 4.18

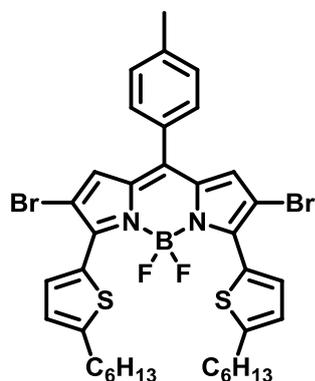


Compound 4.18 was synthesized according to *General Procedure 2* starting from **Compound 4.16** (140 mg, 0.142 mmol, 1.0 eq).

The reaction mixture was stirred 3h at R.T. Column chromatography (PE/DCM 3:2) followed by trituration in acetone afforded the pure **Compound 4.18** (76.7 mg, 0.0781 mmol,

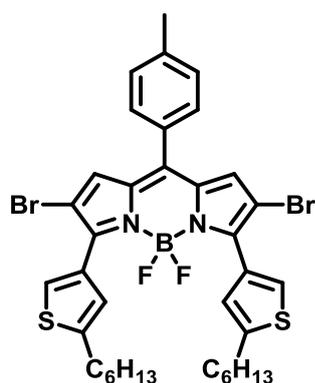
55%) as a black solid. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.59$ (d, 2H, $^3J=9.3\text{Hz}$), 7.91 (s, 2H), 7.89 (d, 2H, $^3J=6.6\text{Hz}$), 7.80 (d, 2H, $^3J=2.6\text{Hz}$), 7.62 (d, 2H, $^3J=7.8\text{Hz}$), 7.43 (d, 2H, $^3J=7.8\text{Hz}$), 7.38 (dd, 2H, $^3J=9.3\text{Hz}$, $^4J=2.6\text{Hz}$), 7.34 (s, 2H), 7.09 (dd, $^3J=8.9\text{Hz}$, $^4J=2.6\text{Hz}$), 4.24 (t, 4H, $^3J=6.6\text{Hz}$), 4.13 (t, 4H, $^3J=6.6\text{Hz}$), 2.56 (s, 3H), 1.90-1.97 (m, 4H), 1.83-1.90 (m, 4H), 1.49-1.62 (m, 12H), 1.35-1.45 (m, 12H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.6, 158.6, 154.4, 150.6, 149.0, 145.9, 140.1, 138.4, 135.8, 131.2, 129.6, 129.0, 125.5, 121.6, 121.0, 118.3, 116.1, 114.9, 108.2, 106.8, 68.6, 31.9$ (b), 29.62, 29.56, 26.03 (b), 22.89, 22.87, 14.31, 14.29. ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.87$ (t, $J_{\text{B-F}}=34.9\text{Hz}$). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -139.3$ (q, $J_{\text{F-B}}=34.7\text{Hz}$). HRMS (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{64}\text{H}_{73}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$, 982.5636; found 982.5659

Compound 4.19

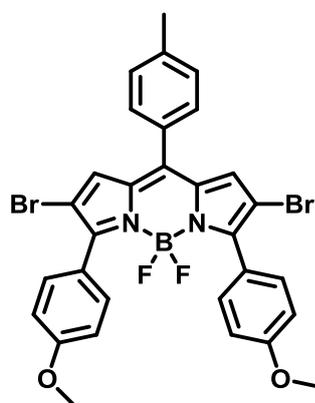


Compound 4.19 was synthesized according to *General Procedure 1* in presence of 2.5 eq **Compound 4.5**. The reaction mixture was heated at 110°C for 16h. Starting from **Compound 4.4** (210 mg, 0.304 mmol, 1.0 eq), column chromatography (PE/PhMe/DCM 8:1:1) afforded the pure product as a blue solid (233 mg, 0.303 mmol, 89%).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.76$ (d, 2H, $^3J=3.6\text{Hz}$), 7.42 (d, 2H, $^3J=7.7\text{Hz}$), 7.34 (d, 2H, $^3J=7.7\text{Hz}$), 6.96 (s, 2H), 6.87 (d, 2H, $^3J=3.6\text{Hz}$), 2.87 (t, 4H, $^3J=7.8\text{Hz}$), 2.48 (s, 3H), 1.70-1.80 (m, 4H), 1.37-1.46 (m, 4H); 1.30-1.37 (m, 8H), 0.91 (t, 6H, $^3J=7.1\text{Hz}$). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.9, 148.7, 141.1, 134.6, 133.6$ (t, $J=5.9$ Hz), 131.8, 130.7, 130.5, 129.3, 127.4, 124.9, 109.4, 31.5, 31.3, 30.3, 29.0, 22.6, 21.5, 14.1. ^{11}B NMR (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.96$ (t, $J_{\text{B-F}} = 31.2\text{Hz}$). ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -134.4$ (q, $J_{\text{F-B}} = 31.1\text{Hz}$). HRMS (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$, 772.0962; found 772.0958.

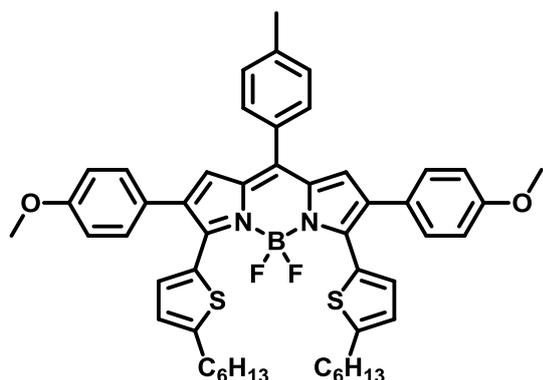
Compound 4.19b

Compound 4.19b was synthesized according to *General Procedure 1* in presence of 2.3 eq **Compound 4.8**. The reaction mixture was heated at 110°C for 16h. Starting from **Compound 4.4** (219 mg, 0.320 mmol, 1.0 eq), column chromatography (PE/Toluene 9:1) afforded the pure product as a purple solid (146mg, 0.189 mmol, 60%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.80 (s, 2 H), 7.44 (d, $^3J=7.9$ Hz, 2 H), 7.35 (d, $^3J=7.7$ Hz, 2 H), 7.26 (s, 2 H), 6.97 (s, 2 H), 2.84 (t, $^3J=7.6$ Hz, 4 H), 2.49 (s, 3 H), 1.71 (quint., $^3J=7.4$ Hz, 4 H), 1.37 - 1.46 (m, 4 H), 1.28 - 1.36 (m, 8 H), 0.82 - 0.97 (m, 6 H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 150.86, 144.88, 142.59, 141.17, 134.12, 131.71, 130.71, 130.46, 129.37, 129.29, 128.03 (t, $J=5.4$ Hz), 126.14, 108.96, 31.54, 31.39, 29.92, 28.73, 22.57, 21.46, 14.08. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ = 0.76 (t, $J_{\text{B-F}}=30.3$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -134.47 (q, $J_{\text{F-B}}=30.4$ Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$, 772.0965; found 772.1019.

Compound 4.20

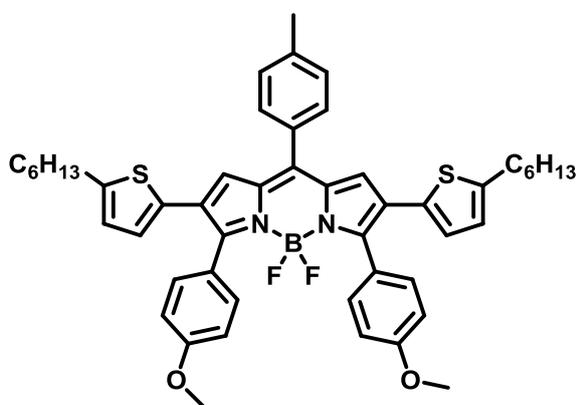
Compound 4.20 was synthesized according to *General Procedure 1* in presence of 2.5eq **Compound 4.9**. The reaction mixture was heated at 110°C for 16h. Starting from **Compound 4.4** (317 mg, 0.460 mmol, 1.0 eq), column chromatography (PE/DCM 1:1) afforded the pure product as a blue solid (225 mg, 0.345 mmol, 75%).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.61 (d, $^3J=8.4$ Hz, 4H), 7.47 (d, $^3J=7.9$ Hz, 2H), 7.37 (d, $^3J=7.9$ Hz, 2H), 7.00 (s, 2H), 6.95 (d, $^3J=8.6$ Hz, 4H), 3.84 (s, 6H), 2.50 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ = 160.7, 155.75, 141.3, 134.1, 134.1, 131.9, 131.6, 130.7, 130.5, 129.3, 122.3, 113.4, 90.2, 55.2, 21.5. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ = 0.67 (t, $J_{\text{B-F}}=29.9$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -133.43 (q, $J_{\text{F-B}}=29.9$ Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{BBr}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$, 652.0169; found 652.0133.

Compound 4.21

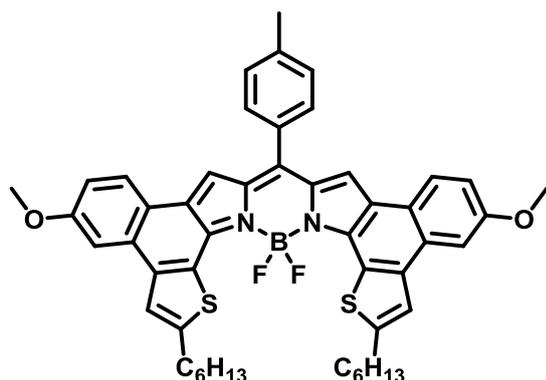
Compound 4.21 was synthesized according to *General Procedure 1*. The reaction mixture was heated at 110°C for 16h. Starting from **Compound 4.19** (87 mg, 0.113 mmol, 1.0 eq), column chromatography (PE/PhMe 1:1) followed by trituration in EtOH afforded the pure product as a green solid (51 mg, 0.617 mmol, 55%). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 (d, 2H, ³J=8.0Hz), 7.45 (d,

2H, ³J=3.8Hz), 7.31 (d, 2H, ³J=8.0Hz), 7.09 (d, 4H, ³J=8.6Hz), 6.83 (s, 2H), 6.79 (d, 4H, 8.6Hz), 6.74 (d, 2H, ³J=3.8Hz), 3.79 (s, 6H), 2.76 (t, 4H, ³J=7.6Hz), 2.47 (s, 3H), 1.59-1.67 (m, 4H), 1.27-1.38 (m, 12H), 0.89 (t, 6H, ³J=6.9Hz). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 159.1, 150.7, 148.7, 141.2, 140.4, 135.2, 135.1, 135.0, 132.5 (t, J_{C-F}=4.9Hz), 131.9, 130.8, 130.3, 129.7, 129.2, 128.4, 127.0, 124.7, 113.7, 55.3, 31.7, 31.4, 30.3, 28.9, 22.7, 21.6, 14.1. **¹¹B NMR** (128 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (t, J_{B-F} = 31.4Hz). **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -134.8 (q, J_{F-B}=31.5Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₅₀H₅₃BF₂N₂O₂S₂ [M]⁺, 826,3610; found 826,3650.

Compound 4.22

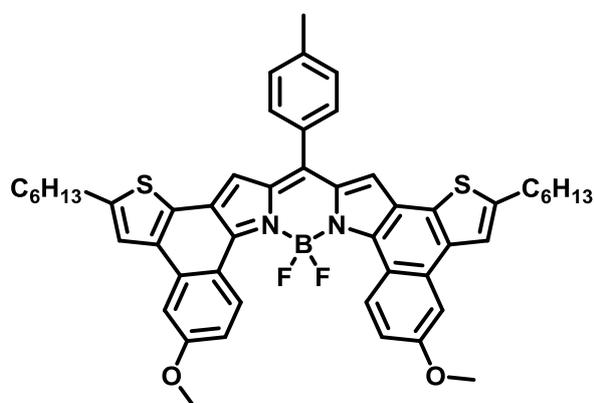
Compound 4.22 was synthesized according to *General Procedure 1*. The reaction mixture was heated at 110°C for 16h. Starting from **Compound 4.20** (112 mg, 0.172 mmol, 1.0 eq), column chromatography (PE/DCM 3:2) and recrystallization from THF/Pentane afforded the pure product as a green solid (122 mg, 0.147 mmol, 86%). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.55

(d, ³J=7.9 Hz, 2H), 7.46 (d, ³J=8.6 Hz, 4H), 7.38 (d, ³J=7.7 Hz, 2H), 6.91 (d, ³J=2.6 Hz, 4H), 6.89 (s, 2 H), 6.48 (d, ³J=3.3 Hz, 2 H), 6.34 (d, ³J=3.5 Hz, 2 H), 3.84 (s, 6H), 2.67 (t, ³J=7.6 Hz, 4H), 2.51 (s, 3H), 1.52 - 1.62 (m, 6H), 1.18 - 1.36 (m, 28H), 0.82 - 0.94 (m, 20H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ = 160.3, 155.5, 145.3, 143.0, 140.6, 134.4, 133.5, 131.8, 131.5, 130.6, 129.1, 128.2, 126.1, 124.7, 124.2, 123.9, 113.4, 55.1, 31.5, 31.5, 30.0, 28.7, 22.5, 21.5, 18.4. **¹¹B NMR** (128 MHz, CDCl₃): δ = 0.81 (t, J_{B-F}=30.7 Hz). **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -134.30 (q, J_{F-B}=30.5 Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₅₀H₅₃BF₂N₂O₂S₂ [M]⁺, 826,3613; found 826,3565.

Compound 4.23

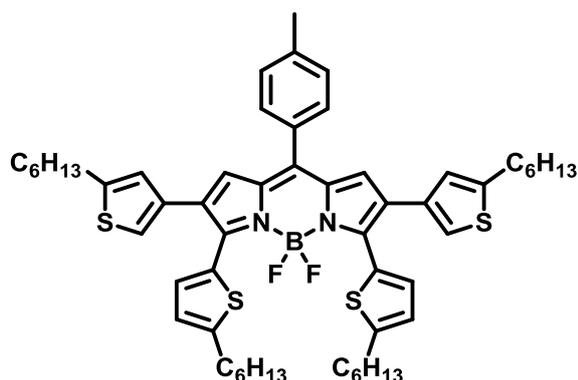
Compound 4.23 was synthesized according to *General Procedure 2* with a slight more excess of FeCl_3 (10 eq) starting from **Compound 4.21** (44 mg, 0.0532 mmol). The reaction mixture was stirred 1h30 at 0°C . Column chromatography (DCM) followed by recrystallization from DCM/EtOH afforded the pure **Compound 4.23** (25 mg, 0.0304 mmol, 57%) as a black solid. $^1\text{H NMR}$

(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.84$ (d, 2H, $^3J=8.8\text{Hz}$), 7.67 (d, 2H, $^3J=7.9\text{Hz}$), 7.47 (s, 2H), 7.41 (d, 2H, $^3J=8.2\text{Hz}$), 7.38 (d, 2H, $^4J=2.5\text{Hz}$), 7.30 (s, 2H), 7.02 (dd, 2H, $^3J=8.8\text{Hz}$, $^4J=2.5\text{Hz}$), 3.94 (s, 6H), 3.05 (t, $^3J=7.7\text{Hz}$), 2.54 (s, 3H), 1.91 (m, 4H), 1.47-1.55 (m, 4H), 1.36-1.46 (m, 8H), 0.96 (t, 6H, $^3J=7.1\text{Hz}$). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.3, 153.2, 144.8, 142.1, 141.9, 140.2, 138.6, 132.5, 131.5, 129.1, 129.0, 128.4, 125.6, 124.6, 121.0, 120.7, 120.4, 115.8, 106.8, 55.5, 31.8, 31.6, 31.1, 29.2, 29.8, 21.7, 14.3$. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.83$ (t, $J_{\text{B-F}}=32.7\text{Hz}$). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -140.7$ (q, $J_{\text{F-B}}=32.3\text{Hz}$). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$, 822.3300; found 822.3376.

Compound 4.24

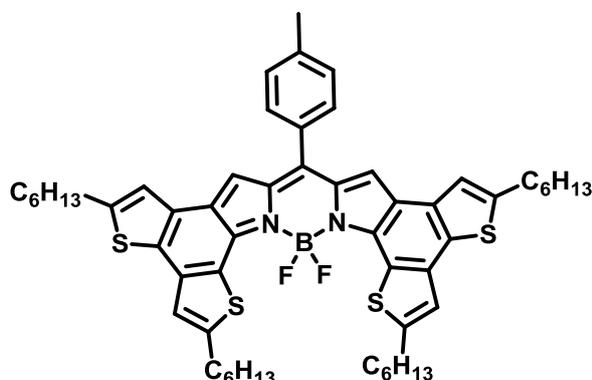
Compound 4.24 was synthesized according to *General Procedure 2* with a slight more excess of FeCl_3 (10 eq) starting from **Compound 4.22** (92 mg, 0.111 mmol). The reaction mixture was stirred 1h at 0°C . Column chromatography (EP/DCM 1:1) followed by recrystallization by diffusion of EtOH in DCM afforded the pure **Compound 4.24** (42.1mg, 0.0511 mmol, 46%)

as a black solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.56$ (d, 2H, $^3J=9.4\text{Hz}$), 7.59 (d, 2H, $^3J=7.9\text{Hz}$), 7.52 (d, 2H, $^3J=2.8\text{Hz}$), 7.42 (d, 2H, $^3J=7.9\text{Hz}$), 7.34 (s, 2H), 7.31 (dd, 2H, $^3J=9.6\text{Hz}$, $^4J=2.8\text{Hz}$), 7.08 (s, 2H), 4.04 (s, 6H), 2.93 (t, $^3J=7.3\text{Hz}$), 2.56 (s, 3H), 1.72-1.80 (m, 4H), 1.38-1.46 (m, 4H), 1.31-1.36 (m, 8H), 0.88-0.92 (m, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.7, 149.4, 145.2, 143.5, 140.5, 138.6, 134.6, 133.5, 132.3, 131.5, 131.4, 130.2, 129.0, 126.7, 120.4, 119.9, 116.7, 114.5, 107.8, 55.5, 31.6, 31.5, 30.7, 28.8, 22.6, 21.5, 14.1$. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.82$ (t, $J_{\text{B-F}} = 34.8\text{Hz}$). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -140.03$ (q, $J_{\text{F-B}}=35.1\text{Hz}$). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$, 822.3300; found 822.3361.

Compound 4.25

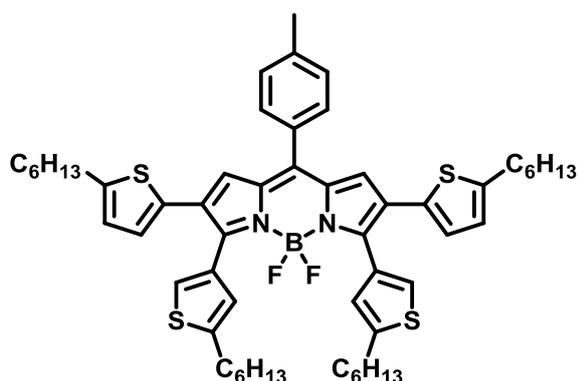
Compound 4.25 was synthesized according to **General Procedure 1**. The reaction mixture was heated at 110°C for 16h. Starting from **Compound 4.19** (97 mg, 0.130 mmol, 1.0 eq), column chromatography (PE/PhMe 4:1 to 7:3) afforded the pure product as a green solid (100 mg, 0.109 mmol, 84%). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51 (d, ³J=7.9 Hz, 2H), 7.41 (d, ³J=3.5

Hz, 2H), 7.34 (d, ³J=7.9 Hz, 2H), 6.86 (s, 2H), 6.77 (d, ³J=3.7 Hz, 2H), 6.75 (d, ³J=1.1 Hz, 2H), 6.52 (s, 2H), 2.81 (t, ³J=7.6 Hz, 4H), 2.71 (t, ³J=7.6 Hz, 4H), 2.49 (s, 3H), 1.51 - 1.73 (m, 8H), 1.22 - 1.43 (m, 24H), 0.83 - 0.97 (m, 12H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 150.5, 148.8, 145.3, 141.6, 140.35, 134.9, 133.9, 132.1 (t, J_{C-F}=4.0 Hz), 131.6, 130.8, 130.7, 130.6, 129.3, 129.1, 127.5, 125.1, 124.5, 120.1, 31.5, 31.3, 30.2, 29.9, 28.8, 28.7, 22.6, 22.5, 21.4, 14.1, 14.05. **¹¹B NMR** (128 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 (t, J_{B-F}=31.2 Hz). **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -135.28 (q, J_{F-B}=31.4 Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₅₆H₆₉BF₂N₂S₄ [M+K]⁺: 985.4046, found 985.4077.

Compound 4.26

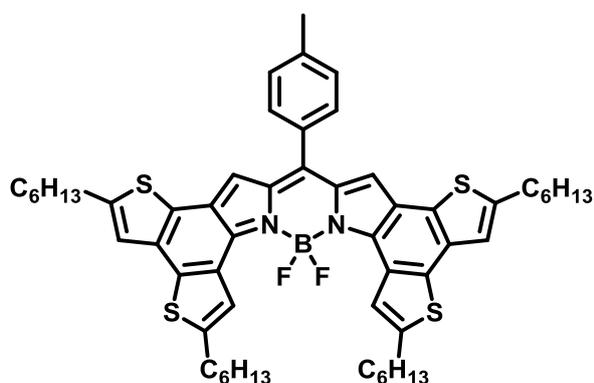
Compound 4.26 was synthesized according to **General Procedure 2** starting from **Compound 4.25** (98 mg, 0.100 mmol). The reaction mixture was stirred 30min at 0°C. Column chromatography (EP/DCM 9:1 to 4:1) followed by recrystallization from DCM/acetone afforded the pure **Compound 4.26** (95mg,

0.970 mmol, 97%) as a black solid. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.60 (d, ³J=7.9 Hz, 2H), 7.41 (d, ³J=7.9 Hz, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.17 (s, 2H), 7.14 (s, 2H), 3.03 (t, ³J=7.7 Hz, 4H), 2.90 (t, ³J=7.5 Hz, 4H), 2.54 (s, 3H), 1.89 (quint., ³J=7.6 Hz, 4H), 1.75 (quint., ³J=7.4 Hz, 4H), 1.45 - 1.52 (m, 4H), 1.36 - 1.44 (m, 12H), 1.26 - 1.35 (m, 8H), 0.93 (t, ³J=7.1 Hz, 6H), 0.89 (t, ³J= 6.9 Hz, 6H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 154.85, 146.48, 145.47, 143.44, 140.33, 138.98, 138.59, 132.19, 131.37, 131.19, 129.66, 129.02, 127.26, 121.89, 121.09, 120.18, 119.67, 31.58, 31.36, 31.13, 30.92, 30.59, 29.05, 28.74, 22.61, 22.54, 21.50, 14.11, 14.07. **¹¹B NMR** (128 MHz, CDCl₃): δ = 1.91 (t, J_{B-F}=33.7 Hz). **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -140.91 (q, J_{F-B}=33.4 Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₅₆H₆₅BF₂N₂S₄ [M]⁺: 942.4096; found 942.4127.

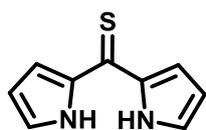
Compound 4.27

Compound 4.27 was synthesized according to **General Procedure 1**. The reaction mixture was heated at 110°C for 16h. Starting from **Compound 4.19b** (146 mg, 0.190 mmol, 1.0 eq), column chromatography (PE/DCM 9:1 to 4:1) afforded the pure product as a blue solid (142 mg, 0.150 mmol, 79%). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.59 (s, 2H), 7.54 (d, $^3J=7.9$ Hz, 2H),

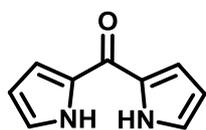
7.38 (d, $^3J=7.9$ Hz, 2H), 6.91 (s, 2H), 6.90 (s, 2H), 6.57 (d, $^3J=3.3$ Hz, 2H), 6.51 (d, $^3J=3.5$ Hz, 2H), 2.81 (t, $^3J=7.5$ Hz, 4H), 2.74 (t, $^3J=7.6$ Hz, 4H), 2.52 (s, 3H), 1.58 - 1.73 (m, 8H), 1.25 - 1.45 (m, 24H), 0.85 - 0.99 (m, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 150.9, 145.5, 144.6, 142.5, 140.5, 134.5, 133.3, 131.5, 130.6, 130.5, 129.1, 128.2, 126.7 (t, $J_{\text{C-F}}=4.5$ Hz), 126.6, 126.5, 125.1, 124.2, 31.6, 31.5, 31.4, 30.0, 29.8, 28.7, 28.6, 22.54, 22.53, 21.4, 14.1, 14.0. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ = 0.93 (t, $J_{\text{B-F}}=30.3$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -135.24 (q, $J_{\text{F-B}}=30.4$ Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd $\text{C}_{56}\text{H}_{69}\text{BF}_2\text{N}_2\text{S}_4$, $[\text{M}]^+$: 946.4409 ; found: 946.4411.

Compound 4.28

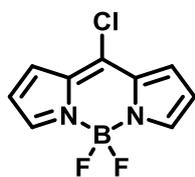
Compound 4.28 was synthesized according to **General Procedure 2** starting from **Compound 4.27** (100 mg, 0.11 mmol). The reaction mixture was stirred 1h at 0°C. Column chromatography (EP/DCM 9:1 to 4:1) followed by recrystallization from DCM/acetone afforded the pure **Compound 4.28** (95mg, 0.104 mmol, 95%) as a green solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.29 (s, 2H), 7.62 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.44 (d, $J=7.9$ Hz, 2H), 7.18 (s, 2H), 7.09 (s, 2H), 3.04 (t, $^3J=7.5$ Hz, 4H), 2.91 (t, $^3J=7.5$ Hz, 4H), 2.56 (s, 3H), 1.90 (quin, $^3J=7.5$ Hz, 4H), 1.75 (quin, $^3J=7.5$ Hz, 4H), 1.48-1.56 (m, 4H), 1.27-1.46 (m, 20H), 0.93(t, $^3J=7.0$ Hz, 6H), 0.90 (t, $^3J=6.8$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 146.3, 145.8, 143.3, 140.8, 140.1, 138.2, 132.1, 131.5, 130.8, 129.1, 127.89, 126.9, 125.5, 123.5, 121.2, 119.4, 31.7, 31.6, 31.4, 31.1, 30.8, 30.6, 28.9, 28.74, 22.7, 22.6, 21.5, 14.10, 14.08. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ = 2.07 (t, $J_{\text{B-F}}=33.1$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -141.83 (q, $J_{\text{F-B}}=32.8$ Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{56}\text{H}_{65}\text{BF}_2\text{N}_2\text{S}_4$ $[\text{M}]^+$, 942.4096; found 942.4133.

Compound 4.29

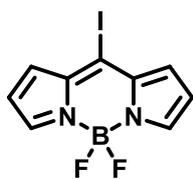
To a stirred solution of thiophosgene (2.10g, 18.3mmol, 1.0eq) in dry toluene (50mL) is added via cannula and at 0°C a solution pyrrole (2.45g, 36.5mmol, 2.0eq.) in dry diethyl ether (25mL). The mixture was stirred at 0°C for 10 minutes before 100mL of MeOH/H₂O 4:1 is added. The mixture was stirred at room temperature for 45min. The reaction mixture is evaporated to dryness under vacuum. Column chromatography on alumina (PhMe/CHCl₃ 9:1) afforded 1.86g (10.6mmol, 58%) of the pure expected product as an orange solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.77 (b, 2H), 7.21 (s, 2H), 7.05 (s, 2H), 4.40-6.42 (m, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 193.4, 138.5, 127.8, 114.9, 112.6.

Compound 4.30

To a stirred solution of dipyrromethanethione (900mg, 5.11mmol) in MeOH/H₂O (28.5/1.5mL) were successively added, at 0°C, KOH (1.13g) and H₂O₂ (30% in water, 3.8mL). After the addition is over, the mixture is heated at reflux (80°C) for 10 minutes. The solution turned from deep red to light yellow. After cooling down at room temperature, water (20mL) was added. The solid was collected by filtration and washed with water to afford 545mg (3.40mmol, 66%) of the pure dipyrromethanone. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.66 (b, 2H), 7.15-7.17 (m, 2H), 7.08-7.09 (m, 2H), 6.35-6.37 (m, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.8, 130.6, 124.0, 116.0, 111.2.

Compound 4.31

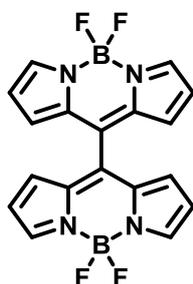
To a solution of dipyrromethanone (217mg, 1.35mmol), in dry DCE (7.0mL) was added POCl₃ (415mg, 0.25mL, 2.0eq). The reaction mixture was heated to reflux for 3h. After cooling down to 0°C, TEA (1.37g, 1.9mL, 10eq) and BF₃·OEt₂ (2.11g, 1.9mL, 11eq) were successively added. The mixture was stirred 1h30 at R.T. before being poured on water and diluted with Et₂O. The organic layer was washed with water. The aqueous layer was extracted with Et₂O, dried over MgSO₄, and evaporated to dryness. Column chromatography on silica gel (DCM/EP 6:4) afforded 173mg (0.764mmol, 56%) of the expected product as a red solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.89 (bs, 2H), 7.41 (d, 2H, ³J=4.3Hz), 6.58 (d, 2H, ³J=4.3Hz). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.2, 141.3, 134.1, 129.4, 119.2. ¹¹B NMR (128 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 (t, J_{B-F} = 28.7Hz). ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃): δ = -145.6 (q, J_{F-B} = 28.7Hz).

Compound 4.32

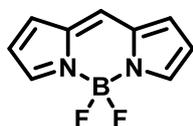
To a solution of Compound 4.31 (133 mg, 0.590 mmol, 1.0 eq) in acetone (5.0 mL) was added NaI (354 mg, 2.36 mmol, 4.0 eq). The mixture was heated to reflux for 30min. After cooling down to R.T., water was added and the mixture was diluted with DCM. The organic layer was washed with water. The aqueous layer was extracted with DCM, dried over MgSO_4 , and evaporated to dryness. Column chromatography on silica gel (DCM/EP 1:1) afforded 173mg (178mg, 0.560 mmol, 95%) of the expected product as a red solid. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (bs, 2H), 7.31 (d, 2H, $^3J=4.3$ Hz), 6.53 (d, 2H, $^3J=4.4$ Hz). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 145.5, 139.6, 135.4, 119.2, 111.9. $^{11}\text{B NMR}$ (128 MHz, CDCl_3): δ = 0.05 (t, $J_{\text{B-F}} = 28.6$ Hz). $^{19}\text{F NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ = -145.4 (q, $J_{\text{F-B}} = 28.6$ Hz).

Compound 4.33 and Compound 4.34

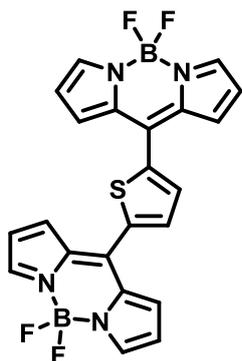
In a dry Schlenk tube was added dry toluene (4.0mL). The solvent was degassed for 30min with Ar. $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (105 mg, 0.381 mmol, 2.5 eq), 2,2'-bipyridine (60mg, 0.381 mmol, 2.5 eq) and COD (33 mg, 37 μL , 0.304 mg, 2.0 eq) were added. After the addition of the former the catalyst solubilized and the solution turned quickly to deep violet. The mixture was stirred at R.T. and protected from light for 30min. A solution of **Compound 4.32** (48.4 mg, 0.152 mmol, 1.0 eq) in dry toluene (6.0 mL) was added and the reaction mixture was stirred at R.T. for 20h before being poured on a 1M HCl solution. DCM was added. The organic layer was washed with water. The aqueous layer was extracted with DCM, dried over MgSO_4 , and evaporated to dryness. Column chromatography on silica gel (DCM/EP 2:3 to 3:7) afforded **Compound 4.33** (17.7mg, 0.0463 mmol, 30%) as a red solid and **Compound 4.34** (20.3mg, 0.106mmol, 70%) as an orange solid.



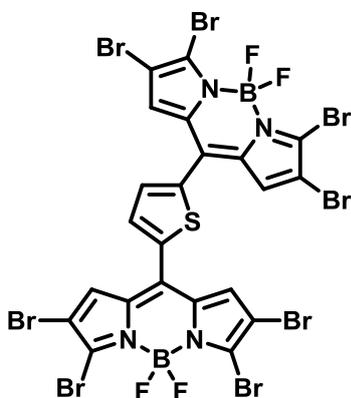
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.00 (bs, 4H), 7.03 (d, 4H, $^3J=4.1$ Hz), 6.53 (d, 4H, $^3J=4.2$ Hz).



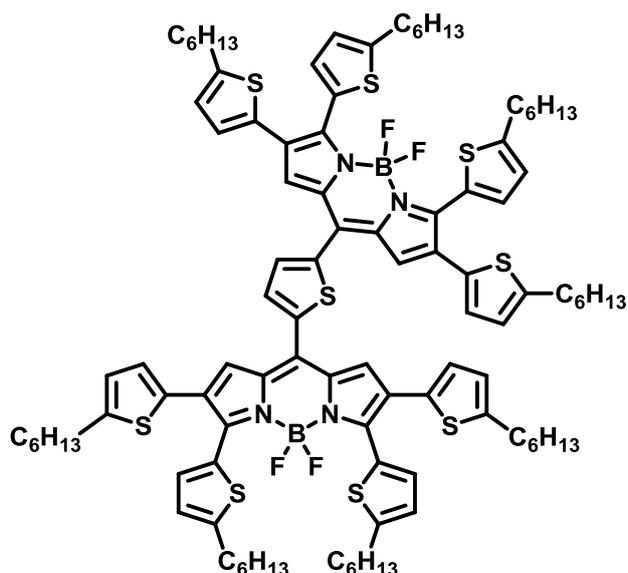
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.90 (bs, 2H), 7.42 (s, 1H), 7.15 (d, 2H, $^3J=4.1$ Hz), 6.55 (d, 2H, $^3J=4.0$ Hz).

Compound 4.35

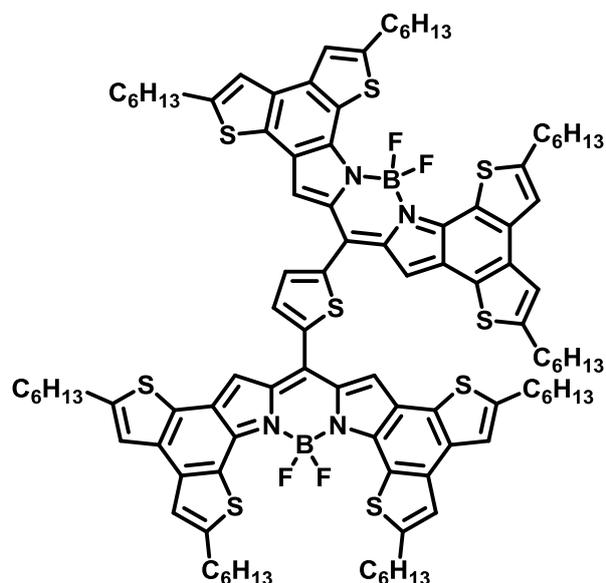
A solution of **Compound 4.31** (158mg, 0.698mmol, 2.2eq) and 2,5-(trimethylstannane)thiophene (130mg, 0.317mmol, 1.0eq) in dry toluene (5.0 mL) was degassed with Ar for 30min. Pd(PPh₃)₄ was added (18.4mg, 0.0159mmol, 5.0mol%) and the reaction mixture was heated at 110°C for 3h. The reaction mixture was diluted with DCM, washed with water. The aqueous layer was extracted with DCM, dried over MgSO₄, and evaporated to dryness. Column chromatography (PE/DCM 4:6) followed by recrystallization^{x2} under reduced pressure from DCM/EtOH afforded 138mg (0.297mmol, 93%) of the pure expected product as a red solid. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.00 (s, 4H), 7.68 (s, 2H), 7.32 (d, 4H, ³J=4.1Hz), 6.64 (d, 4H, ³J=4.1Hz). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 145.3, 139.5, 137.4, 134.3, 133.0, 131.6, 119.3. **¹¹B NMR** (128 MHz, CDCl₃): δ = 0.20 (t, J_{B-F} = 28.6Hz). **¹⁹F NMR** (376 MHz, CDCl₃): δ = -145.1 (q, J_{F-B}=28.4Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₂₂H₁₄B₂F₄N₄S [M+K]⁺, 503.0701; found 503.0734.

Compound 4.36

To a stirred solution of **Compound 4.35** (145mg, 0.312mmol, 1.0eq) in CHCl₃ (30mL) was added at R.T. Br₂ (0.48mL, 1.50g, 9.37mmol, 30 eq). The mixture was stirred 3h at R.T. 15mL of EtOH were added, and the mixture was stirred 15min at R.T. The solution was filtered and the collected solid was washed with 20mL of a 7:3 solution of CHCl₃/EtOH. 200mg (0.182mmol, 58%) of a red solid were recovered. The extreme insolubility of the product in common organic solvents only allowed HRMS analysis. **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₂₂H₆B₂Br₈F₄N₄S [M+K]⁺, 1134.3463; found 1134.3463.

Compound 4.37

General Procedure 4.1 was applied on **Compound 4.36** (124.1mg, 0.113mmol) and **Compound 4.5** (1.81 mmol, 16 eq). Column chromatography (PE/DCM 8/2) followed by trituration in EtOH afforded 104mg of the pure expected product (0.0579mmol, 51%). **¹H NMR** (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.93 (d, 4H, ³J=3.7Hz), 7.28 (s, 4H), 7.04 (s, 2H), 6.83 (d, 4H, ³J=3.5Hz), 6.59 (d, 4H, ³J=3.7Hz), 6.56 (d, 4H, ³J=3.5Hz), 2.57 (t, 8H, ³J=7.6Hz), 2.45 (t, 8H, ³J=7.6Hz), 1.41 (t, 8H, ³J=7.5Hz), 1.09-1.21 (m, 48H), 0.87 (t, 12H, ³J=7.2Hz), 0.83 (t, 12H, ³J=7.3Hz). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃): δ = 151.5, 149.8, 146.8, 139.3, 134.5, 132.9, 132.9, 132.7, 132.3, 128.6, 127.2, 127.2, 126.5, 124.8, 124.4, 34.3, 31.7, 31.7, 31.5, 30.4, 30.3, 28.9, 22.7, 22.7, 22.5, 14.2, 14.2. **¹¹B NMR** (128 MHz, C₆D₆): δ = 1.74 (t, J_{B-F} = 30.7Hz). **¹⁹F NMR** (376 MHz, C₆D₆): δ = -134.1 (q, J_{F-B}=30.7Hz). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for C₁₀₂H₁₂₆B₂F₄N₄S₉ [M]⁺, 1793.7627; found 1793.7695.

Compound 4.38

To a stirred solution of **Compound 8** (73.7mg, 0.0411mmol, 1.0eq) in dry DCM (100mL) was added at 0°C anhydrous FeCl₃ (106mg, 0.657mmol, 16eq). The mixture turned quickly from black to blue. The reaction mixture was stirred at 0°C for 25min. Water was added. The organic layer was washed twice with water. The aqueous layer was extracted with DCM, dried over MgSO₄, and evaporated to dryness. Column chromatography (Cyclohexane/DCM 3:2) followed by recrystallization from DCM/EtOH afforded the pure expected product (41.1mg, 0.0230mmol, 56%) as a blue powder. **¹H NMR** (400 MHz, C₂D₂Cl₄, 369K): δ = 7.84 (s, 2H), 7.63 (s, 4H), 7.38 (s, 4H), 7.30 (s, 4H), 3.13 (t, 8H, ³J=7.5Hz), 3.00 (t, 8H, ³J=7.4Hz), 1.98 (t, 8H, ³J=7.6Hz), 1.85 (t, 8H, ³J=7.4Hz), 1.56-1.65 (m, 8H), 1.47-1.55 (m, 24H), 1.38-1.44 (m, 16H), 1.02

Experimental part

(t, 12H, $^3J=7.2\text{Hz}$), 0.96 (t, 12H, $^3J=7.2\text{Hz}$). **^{13}C NMR** (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.4, 145.3, 144.8, 139.9, 139.3, 137.1, 131.8, 131.4, 128.2, 126.0, 121.2, 119.8, 119.7, 119.3, 119.1, 30.7, 30.6, 30.4, 30.2, 30.0, 29.7, 28.1, 27.9, 21.7, 21.6$. **^{11}B NMR** (128 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ (t, $J_{\text{B-F}} = 32.5\text{Hz}$). **^{19}F NMR** (376 MHz, CDCl_3): $\delta = -141.0$ (bs). **HRMS** (ESI-TOF): calcd for $\text{C}_{102}\text{H}_{118}\text{B}_2\text{F}_4\text{N}_4\text{S}_9$ $[\text{M}]^+$, 1785.7001; found 1785.6989.

Fonctionnalisation de complexes de bore(III), synthèse et propriétés

Application au photovoltaïque organique

Ces travaux de thèse ont visé à étudier la fonctionnalisation de complexes mono et ditopique de bore(III), BODIPY et BOPHY, en vue d'une application en cellule solaire organique. Les caractérisations préliminaires des nouveaux matériaux synthésés ont permis d'identifier les matériaux aux propriétés physico-chimiques les plus adaptées à une telle application. Ainsi, il a été possible d'utiliser pour la première fois un dérivé de BOPHY comme matériau de type *p* prometteur au sein d'une cellule solaire organique, et un rendement de conversion énergétique de 4,2% a été atteint. La fonctionnalisation orthogonale du 1,3,5,7-tétraméthyles BODIPY a permis de faire passer le rendement de conversion de référence de BODIPY comme matériaux de type *p* de 4,7 à 5,8%. Enfin, une méthodologie synthétique originale et polyvalente d'obtention de BODIPY α -fusionnés, les BOBIM, a été développée. Présentant à la fois une absorption intense dans le visible et une très forte affinité électronique, ils ont été caractérisés comme matériaux de type *n*.

Mots clefs : BODIPY, BOPHY, BOBIM, cellule photovoltaïque organique à hétérojonction volumique, cyclisation oxydante.

A study of the functionalization of boron(III) complexes, BODIPY and BOPHY, was carried out in order to characterize new *n* and *p*-type materials for bulk heterojunction organic solar cells. The properties of this materials were investigated through spectroscopic, electrochemical and charges transport analysis, and the most promising candidates were characterized in photovoltaic devices. For the first time a BOPHY derivative was used as *p*-type materials in such organic solar cell, providing a promising PCE of 4.2%. A study of the orthogonal functionalization of the 1,3,5,7-tetramethyls BODIPY allowed the synthesis and characterization of a new BODIPY based *p*-type material which exhibits the highest PCE of 5.8% for such material to date. The last chapter of this thesis develops an original and versatile synthetic method to obtain α -fused BODIPY. This family of molecules exhibit both intense absorption in the near-IR and low lying LUMO, and has been hence characterized as *n*-type materials.

Keywords: BODIPY, BOPHY, BOBIM, bulk heterojunction organic solar cells, oxidative ring closure.