N° d'ordre : 4301

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Julien KELBER

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie-physique

Cristaux liquides colonnaires donneurs et accepteurs pour cellules solaires organiques

Directeur de recherche : Harald Bock

Soutenue le : 23 septembre 2011
Devant la commission d'examen formée de :

Mme Kathleen CHANE-CHING	Directrice de Recherche, LCC/CNRS	Rapportrice
M. Stéphane MERY	Chargé de Recherche, IPCMS/CNRS	Rapporteur
M. Roger HIORNS	Chargé de Recherche, IPREM/CNRS	Examinateur
M. Thierry TOUPANCE	Professeur, Université Bordeaux 1	Examinateur
M. Philippe RICHETTI	Directeur de Recherche, CRPP/CNRS	Président, Examinateur
M. Harald BOCK	Directeur de Recherche, CRPP/CNRS	Directeur de thèse

Thèse préparée au :
Centre de Recherche Paul Pascal UPR 8641 / CNRS - Université Bordeaux 1
115 avenue Albert Schweitzer, 33600 PESSAC – France
http://www.crpp-bordeaux.cnrs.fr/

Cristaux liquides colonnaires donneurs et accepteurs pour cellules solaires organiques

Les dérivés arène-carboxyliques sont des matériaux intéressants dans le but d'obtenir une cellule solaire organique efficace à base de cristaux liquides : Ils présentent à la fois des propriétés électroniques modulables en fonction de la structure chimique, une tendance aux larges plages de températures de présence d'une mésophase colonnaire et souvent un alignement homéotrope au contact de surfaces polaires telles que l'ITO ou le verre. Nous montrons avec cette thèse que des couples donneur-accepteur colonnaires à température ambiante peuvent être obtenus, avec des propriétés suffisamment complémentaires pour prévoir des dissociations d'excitons en charges séparées à leur jonction dans des cellules solaires.

Mots clés : Cristaux Liquides ; Electronique Organique ; Hydrocarbones Aromatiques ; Pérylène ; Ingénierie Moléculaire ; Auto-Organisation.

Donor and acceptor columnar liquid crystals for organic solar cells.

Carboxylic derivatives of polycyclic aromatics are interesting materials in order to obtain efficient organic solar cells based on liquid crystals: They have adjustable electronic properties depending on the chemical structure, a tendency to form a columnar mesophase over wide ranges of temperatures and often a homeotropic alignment in contact with polar surfaces such as ITO or glass. We show with this thesis that donor-acceptor pairs of room-temperature columnar liquid crystals with adjusted properties can be obtained in view of efficient exciton dissociation into separate charges at their junction in solar cells.

Keywords : Liquid Crystal ; Organic Electronics ; Poly-aromatic Hydrocarbons ; Perylene ; Molecular Engineering ; Self-Organization

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Centre de Recherche Paul Pascal (UPR 8641) de l'Université Bordeaux 1. Je remercie Philippe Richetti de m'avoir accueilli durant ces trois années au sein de l'équipe $(AO)^2$. Je remercie également l'Université Bordeaux 1 qui a permis l'expérience très enrichissante d'un monitorat au cours de cette thèse.

Je remercie également les rapporteurs Mme K. Moineau-Chane-Ching et Mr S. Méry d'avoir bien voulu juger cette thèse. De même, je remercie MM T. Toupance et R. Hiorns pour avoir formé le jury de la soutenance.

Je tiens à remercier tout particulièrement H. Bock pour avoir encadré cette thèse durant ces trois années particulièrement riche en échange aussi bien sur un plan scientifique que humain. Beaucoup de thésards se plaignent d'un défaut d'encadrement et de suivi, je pense qu'il est important de souligner quand çà n'est pas le cas. J'ai énormément appris en trois ans au contact de sa science, de son caractère et de son enthousiasme quotidien. Je souhaite vraiment à tous les thésards d'avoir un encadrement aussi bon que celui que j'ai pu avoir.

Le CRPP n'est pas seulement un laboratoire où il y a énormément de facilité pour faire de la recherche de pointe, c'est aussi un endroit où j'ai été très à l'aise durant ces trois années grâce à un environnement scientifique de qualité, des services très disponibles et surtout une bonne ambiance.

J'aimerai remercier M.-F. Achard pour les conseils avisés sur les techniques de DSC, de RX sur poudre et de microscopie. De même, j'aimerais remercier F. Durola, dont l'arrivée, en tant que chargé de recherche en janvier 2010, à permis la création d'un groupe de chimistes à l'origine de nombreuses idées développées dans cette thèse. Enfin un grand merci aussi à W. Néri pour les nombreuses interventions pour réparer la RMN et ce parfois même en vacances et/ou en maladie. Merci aussi à M. Rajaoarivelo et S. Gineste pour leur bonnes humeurs constantes et les commandes de produits chimiques.

Un grand merci également à tous les services du CRPP en général, et notamment A. Bentaleb pour les heures passées soit sur l'évaporateur rotatif, sur ma voiture, sur les tables de belotes ou encore sur un terrain de sport !

J'aimerai remercier également tous les membres du CRPP en général et en particulier :

P. Sarkar A. Pradhan et R. Thiebaut pour avoir animé la vie de notre équipe et les soirées de noël du labo !

E. Pouget et O. Thiebaut pour m'avoir supporté dans le bureau pendant 3 ans et pour les nombreuses discussions scientifiques (et surtout) non-scientifiques !

D. Petitcanard et M. Nollet, mes collègues de l'est, pour les nombreuses pauses-café, les roustes au badminton et au squash, les happy-hour chez Auguste et leurs comptes Facebook fréquemment déverrouillés.

Les groupes de 13h15 et de 11h45 avec qui j'ai partagé le repas et autre soirées inoubliables : V. Flexer, M. Suraniti, A. Zoupi, L. Vauriot, A. Rougealevre, G. Ceglia, M. Pellissier, I.R. Jeon, M. Ferrié, D. Michoco, S. Ledauphin, A. Veltri, H. Fay et F. Couinche.

Les footeux du CAES vice-champions de bordeaux inter-labo ! : S. Kàka, B. Miheritie, J. Vieaud, T. Forestier, M. Texier et P. Hortolland ainsi que tous ceux présents les mardis mercredi et vendredi sur les terrains.

Les anciens partis trop vite ! : S. Delair, Doudou et didoy, S. Chevalier et J. Deschezelles.

Les squatsheurs : E. Tremey, L. Malassis et O. Merchiers.

Les ambianceurs du labo : N. Messner, S. Sansaloni, R. Rana, T. Blade, C. Mercader, F. Grillard, S. Little, L. Maillaud, A. Aradian.

A coté de ça j'aimerais également remercier tous ceux que j'ai pu rencontrer à Bordeaux et qui m'ont permis de passer trois années de folie : P.N. Stebbe, N. Vaillant, O. Hort, N. Chauvet, R. Aligon, J. et A. Desfougères (merci pour la relecture !), S. Muhammad, M. Loisel, C. Legrand, M. Menanteau, J.P. Maalouf, S. Bernadet, E. Baco et J. Gonzalez. Votre soutien quotidien durant ces trois années est la première raison de ma réussite !

Merci aussi à mes potes de strass que je n'ai pas pu voir autant que je l'aurai voulu pendant ces trois ans mais qui ont su rester disponible dans les moments difficiles.

Enfin et surtout un grand merci à ma famille, mes parents, mes frères, mes cousin(e)s, mes tantes, mes oncles et mes grand-mères, qui ont fait le déplacement pour ma soutenance. Merci, vous êtes ce qui m'est le plus précieux !

INTRODUCTION : CRISTAUX LIQUIDES COLONNAIRES POUR CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES 6

1. LES CRISTAUX LIQUIDES 7

1.1. Historique et définitions 7

1.2. Types de cristaux liquides : lyotropes et thermotropes. 8

1.3. Les cristaux liquides thermotropes 9

1.3.1. La phase nématique 9

1.3.2. La phase smectique 10

1.3.3. La phase colonnaire 11

1.4. Orientations de la mésophase colonnaire 12

1.4.1. Les symétries de réseau 12

1.4.2. Les ancrages des CLC à l'interface avec un substrat 13

2. LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES 15

2.1. Les cellules photovoltaïques inorganiques 15

2.1.1. Fonctionnement 15

2.1.2. Performances actuelles 16

2.1.3. Limites 17

2.2. Les cellules photovoltaïques organiques 17

2.2.1. Historique 17

2.2.2. Principe de fonctionnement 18

2.2.3. Avantages par rapport à l'inorganique 19

2.2.4. Schéma d'une cellule solaire organique 20

2.2.5. Système référence actuel pour les cellules solaires organiques actuelles : l'hétérojonction en masse 20

2.2.6. Pourquoi les CLC sont-ils intéressants ? 22

3. OPTIMISATION DU RENDEMENT DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES A BASE DE CLC 25

3.1. Absorption de la lumière 25

3.2. Mobilité des excitons 27

3.3. Dissociation des excitons en charges 28

3.4. Migration des charges 29

3.5. Propriétés requises pour la réalisation d'une bicouche stable et électroniquement optimisée 30

I. CHAPITRE I :SYNTHESE DE CRISTAUX LIQUIDES COLONNAIRES DONNEURS ET ACCEPTEURS DERIVES DU PERYLENE 35

I.1. OBTENIR DES COMPOSES ELECTRONIQUEMENT COMPLEMENTAIRES A PARTIR D'UN MEME CŒUR AROMATIQUE 36

I.2. CRISTAUX LIQUIDES COLONNAIRES A TEMPERATURE AMBIANTE : LES PARAMETRES AJUSTABLES 39

I.2.1. Longueur des chaînes latérales 39

I.2.2. Nombre de chaînes latérales 40

I.2.3. Ramification des chaînes latérales 40

I.3. PERYLENE IMIDO-ESTERS : UNE NOUVELLE CLASSE DE MATERIAU DE TYPE ACCEPTEUR CRISTALLIN LIQUIDE A TEMPERATURE AMBIANTE 42
I.3.1. Difficulté pour obtenir des périlènes diimides cristallins liquides colonnaires à température ambiante *42*
I.3.2. L'approche imido-diester de périlène *43*
I.4. PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DES IMIDO-DIESTERS DE PERYLENE 48
II. CHAPITRE II : SYNTHESE DE CRISTAUX LIQUIDES COLONNAIRES DONNEURS ET ACCEPTEURS DERIVES DU BENZO[GHI]PERYLENE 55
II.1. APPROCHE DE SYNTHESE DES DERIVES DE BENZO[GHI]PERYLENE : LA REACTION DE DIELS-ALDER APPLIQUEE AUX PERYLENES 56
II.1.1. La réaction de Diels-Alder *56*
II.1.2. Application aux périlènes *57*
II.2. BENZO[GHI]PERYLENES POSSEDANT UN CARACTERE DONNEUR : BENZO[GHI]PERYLENE HEXAESTER (BP6C) 59
II.2.1. Synthèse *59*
II.2.2. Comportement mésogène *60*
II.3. CLC A CARACTERE DONNEUR : LES BENZO[GHI]PERYLENES TETRAESTER (BP4C) 62
II.3.1. Rétro-synthèse *62*
II.3.2. Synthèse *64*
II.3.3. Comportement mésogène *67*
II.4. BENZO[GHI]PERYLENES CLC A TEMPERATURE AMBIANTE POSSEDANT UN CARACTERE ACCEPTEUR : LES BENZO[GHI]PERYLENES DIIMIDE-DIESTER (BP2I2C) 68
II.4.1. Synthèse *68*
II.4.2. Comportement mésogène *69*
II.5. BENZO[GHI]PERYLENES CLC A TEMPERATURE AMBIANTE POSSEDANT UN CARACTERE ACCEPTEUR : LES BENZO[GHI]PERYLENES TRIIMIDES (BP3I) 71
II.5.1. Synthèse *71*
II.5.2. Comportement mésogène *72*
II.6. PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRONIQUES DES DERIVES DE BENZO[GHI]PERYLENE SYNTHETISES 74
II.6.1. Propriétés optiques *74*
II.6.2. Propriétés électroniques *75*
II.6.3. Mise en évidence d'une interaction entre donneurs et accepteurs *78*
III. CHAPITRE III : EXTENSION LONGITUDINALE DU CŒUR AROMATIQUE PERYLENE 83
III.1. STRATEGIE 84
III.1.1. Pourquoi allonger le cœur aromatique ? *84*
III.1.2. Etat de l'art sur les rylènes *85*
III.1.3. Objectifs et stratégies *88*
III.1.3.1. Objectif 88

III.1.3.2. Stratégie de cyclisation 88
III.1.3.3. Stratégie de synthèse des oligomères. 89
III.2. PREMIERE APPROCHE : CYCLISATION DES OLIGOMERES CYANURES 92
III.2.1. Choix du groupement cyano comme groupe terminal *92*
III.2.2. Synthèse de la brique terminale *92*
III.2.2.1. Rétro-synthèse 92
III.2.2.2. Synthèse 93
III.2.3. Synthèse de la partie centrale et réaction de Suzuki du précurseur du terrylène *96*
III.2.3.1. Rétro-synthèse 96
III.2.3.2. Synthèse de la partie centrale 97
III.2.3.3. Réaction de Suzuki 97
III.2.4. Cyclisations *98*
III.2.4.1. Cyclisation du 1,4-di(4'-cyanonapht-1'-yle)naphtalène 98
III.2.4.2. Cyclisation du 1,4-di(4',5'-dicyanonapht-1'-yle)naphtalène 99
III.2.4.3. Cyclisation du 1,6-di(4'-cyanonapht-1'-yle)-3,8-dicyanopyrène 100
III.2.5. Tentative d'obtention des dérivés du dibenzo[lm,yz]pyranthrène par réaction de Scholl *105*
III.2.5.1. Cyclisation du 1,6-di(napht-1'-yle)pyrène 105
III.2.5.2. Cyclisation du 1,6-dicyano-3,8-di(4'-cyanonapht-1'-yle)pyrène 107
III.3. DEUXIEME APPROCHE : CYCLISATION DES OLIGOMERES PORTANT DES GROUPEMENTS MALONYLES 109
III.3.1. Dérivés de malonyleés : Etat de l'art de l'oxydation en ester, de synthèse et propriétés de cyclisation *109*
III.3.1.1. Oxydation 109
III.3.1.2. Synthèse 110
III.3.1.3. Propriétés de cyclisation 111
III.3.2. Stratégie et synthèse *112*
III.3.2.1. Stratégie 112
III.3.2.2. Synthèse préliminaire : optimisation de la tranformation d'un diester en dérivé malonyle .113
III.3.2.3. Synthèse préliminaire : optimisation de la transformation du 2H-phénalène-1,3-dione en pérylène-tétraester 113
III.3.2.4. Synthèse du diester terminal 116
III.3.2.5. Couplage de Suzuki avec les briques de base 116
III.3.2.6. Malonyleation et cyclisation des oligomères 120
III.3.3. Propriétés mésomorphiques *122*
IV. CHAPITRE IV : EXTENSION LATERALE DU CŒUR AROMATIQUE PERYLENE 125
IV.1. EXTENSION LATERALE DES PERYLENES : ETAT DE L'ART 126
IV.2. STRATEGIE D'EXTENSION 127
IV.2.1. Insertion de substituants dans la baie du pérylène *127*
IV.2.2. Cyclo-déshydrogénation *128*
IV.3. SYNTHESE DES PHENANTHRO[4,3,2,1,GHI]PERYLENE-1,16:6,7:12,13-HEXACARBOXYLIQUES (PHEPE) TRIIMIDES (3I), DIIMIDO-DIESTER (2I2C) ET HEXAESTERS (6C) 129

IV.3.1. Bromation des Pe4C *130*
IV.3.2. Réactivité des bromo-pérylènes-3,4,9,10-tétracarboxyliques synthétisés vis-à-vis de la réaction de Suzuki *133*
IV.3.3. Photo-cyclisation des Naphtyles-pérylènes : Obtention des phénanthro[4,3,2,1,ghi]pérylènes-1,6,7,12,13,16-hexacarboxyliques (PhePe), triimides, diimido-diester et hexaesters *134*
IV.3.4. Synthèse des phénanthro[1,2,3,4,ghi]pérylène-1,16:6,7:12,13-hexacarboxytriimides (PhePe3I) *136*
IV.4. COMPORTEMENT MESOMORPHE **138**
IV.4.1. L'hexaester *138*
IV.4.2. Le diimide-diester *138*
IV.4.3. Le triimide *139*
IV.5. PROPRIETES OPTIQUES **140**
IV.6. PROPRIETES ELECTRONIQUES **141**
V. CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE **145**
V.1. SYNTHESE DES DERIVES CRISTALLINS LIQUIDES COLONNAIRES BASES SUR LE PERYLENE **147**
V.2. SYNTHESE DES DERIVES CRISTALLINS LIQUIDES COLONNAIRES DERIVES DU BENZO[GHI]PERYLENE **154**
V.2.1. Pérylène tétraéthylester *154*
V.2.2. Benzo[ghi]perylenes hexaesters *154*
V.2.3. Benzo[ghi]pérylènes tétraesters *158*
V.2.4. Benzo[ghi]pérylènes diimide-diesters *163*
V.2.4.1. Synthèse des amines **163**
V.2.4.2. Pérylènes diimide **165**
V.2.4.3. *Benzo[ghi]pérylènes diimide-diesters* **168**
V.2.5. Benzo[ghi]pérylènes triimides *172*
V.3. EXTENSION LONGITUDINALE DU CŒUR PERYLENE **175**
V.3.1. Briques centrales *175*
V.3.1.1. Naphtalènes **175**
V.3.1.2. Pyrènes **177**
V.3.2. Extrémités substituées *180*
V.3.2.1. Extrémités cyanurées **180**
V.3.2.2. Extrémités esters **182**
V.3.3. Oligomères *184*
V.3.3.1. Oligomères cyanurés **184**
V.3.3.2. Oligomères esters **187**
V.3.3.3. Oligomères anhydrides **193**
V.3.3.4. Oligomères malonyleés **195**
V.3.4. Produits cyclisés *197*
V.4. EXTENSION LATERALE DU CŒUR PERYLENE **201**
V.4.1. Bromation du pérylène *201*

V.4.2. Réactions de Suzuki.....204

V.4.3. Produits cyclisés.....206

CONCLUSION GENERALE.....211

Introduction : Cristaux liquides colonnaires pour cellules photovoltaïques organiques

Ce chapitre introduit les concepts à la base de ces travaux, à savoir tout d'abord les cristaux liquides en portant un accent sur les cristaux liquides colonnaires (CLC).

Ensuite sera présentée une partie sur l'effet photovoltaïque et plus particulièrement les cellules solaires organiques.

Enfin, nous terminerons cette introduction sur l'intérêt des cristaux liquides colonnaires dans le photovoltaïque organique en parlant notamment de la première bicouche orientée de manière homéotrope, qui a été réalisée dans notre équipe, et des propriétés visées pour les matériaux synthétisés au cours de cette thèse.

1. Les cristaux liquides

1.1. Historique et définitions

Les trois états les plus courants de la matière sont le solide (ou cristal), le liquide et le gaz. Dans le cas de ce dernier, toutes les molécules sont indépendantes les unes des autres dans le sens où la position et l'orientation d'une molécule ne sont pas liées avec la position ou l'orientation d'une autre.

Dans le cas de l'état liquide, les molécules sont globalement non-orientées et non-positionnées les unes par rapport aux autres. C'est pourquoi, on parle aussi pour l'état liquide d'une phase isotrope puisque toutes les directions de l'espace sont équivalentes. Toutefois, de faibles interactions existent entre une molécule et ses plus proches voisines, et celles-ci peuvent ainsi se toucher ce qui rend cet état de la matière moins compressible que l'état gazeux. Ces interactions faibles n'induisent pas d'ordre orientationnel ou positionnel à longue distance comme c'est le cas dans l'état cristallin, et permettent la fluidité dans le liquide.

Dans l'état cristallin, les molécules sont figées. La position et l'orientation d'une molécule permettent de prédire la position et l'orientation des autres molécules dans l'espace. De ce fait, le milieu n'est plus isotrope et une propriété directe qui en découle est la biréfringence (propriété physique d'un matériau due au fait que l'indice de réfraction d'un cristal n'est pas unique). On peut distinguer de cet état purement cristallin l'état cristal plastique dans lequel l'ordre positionnel des molécules est conservé, mais où l'ordre orientationnel est perdu.

L'état cristal liquide, découvert en 1888 par Friedrich Reinitzer et Otto Lehmann[1], présente des propriétés intermédiaires entre les états liquide et solide. On utilise donc les noms de mésophase (du grec méso=intermédiaire) et de cristal liquide, bien qu'il soit un état à part entière de la matière. On peut à la fois observer sur des composés dans l'état cristal liquide des propriétés de biréfringence caractéristique de l'état cristallin, et de fluidité caractéristique de l'état liquide. Ces phases sont généralement obtenues en faisant varier la température (on parle alors de cristal liquide thermotrope) et/ou la concentration à l'intérieur d'un solvant (on parlera alors d'un cristal liquide lyotrope) (*Introduction §1.2*).

Une mésophase est intrinsèquement due à l'anisotropie des mésogènes (molécules formant la mésophase). Ces mésogènes sont composés de deux parties antagonistes, l'une ayant

tendance à s'organiser grâce à des interactions intermoléculaires et l'autre tendance à bouger sous l'effet de la température de part sa flexibilité. La réponse du système à ce stress sera d'engendrer une phase cristal liquide pour laquelle on aura à la fois un ordre de type cristal dans certaines directions de l'espace engendré par les interactions intermoléculaires, et un désordre de type liquide dans les autres directions engendré par les parties flexibles.

Selon les propriétés antagonistes du mésogène utilisé (flexible/rigide, polaire/apolaire), on va ainsi pouvoir obtenir différentes mésophases qui vont permettre de stabiliser au mieux le stress crée par la présence de propriétés différentes au sein même d'une molécule.

1.2. Types de cristaux liquides : lyotropes et thermotropes.

Dans le cas d'un cristal liquide lyotrope, des agrégats de molécules peuvent s'auto-assembler en fonction de la concentration du mésogène dans un solvant, et de la température. Ainsi, selon le facteur de forme et la concentration en cristal liquide, on peut observer différentes phases telles que des micelles sphériques et cylindriques, des bicouches planes et flexibles ou encore des vésicules. On retrouve notamment ces systèmes auto-organisés dans les mésogènes liés au vivant (bicouche lipidique par exemple). Les mésogènes à la base de ces phases sont généralement composés d'une tête polaire (hydrophile) et d'une longue chaîne apolaire (hydrophobe ou lipophile), qui sont à l'origine de la formation de la mésophase.

Dans le cas d'un cristal liquide thermotrope, le type de cristal liquide qui va nous intéresser au cours de cette thèse, la présence de la phase mésogène n'est qu'uniquement fonction de la température. Certains de ces composés ne présentent qu'un état cristal liquide lors de la descente en température depuis l'état liquide et sont nommés monotropes. A l'inverse, ceux dont les phases sont présentes à la fois en montée et en descente en température, sont dits énantiotropes. Dans tous les cas, la température de transition qui caractérise la perte de l'état cristallin (pour obtenir soit un cristal liquide ou un liquide isotrope) est appelée point de fusion (T_f), alors que la température de transition cristal liquide-liquide est appelée point de clarification (T_c). Selon la structure moléculaire du mésogène (***Figure 1***) on va pouvoir obtenir différentes phases engendrées par la présence d'un cœur aromatique rigide et de chaînes latérales flexibles.

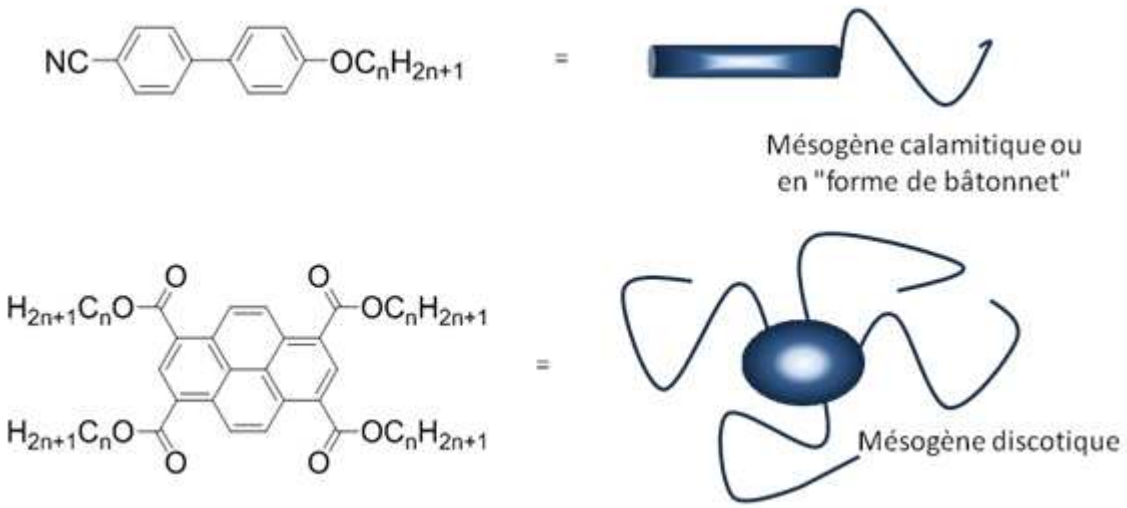


Figure 1 : Deux architectures moléculaires à l'origine de mésophases thermotropes.

1.3. Les cristaux liquides thermotropes

1.3.1. La phase nématique

La phase cristal liquide la moins ordonnée (et donc de symétrie la plus élevée) est la phase nématique. Dans cette phase mésogène, les molécules n'ont pas d'ordre positionnel. Cependant, les grands axes moléculaires de molécules calamitiques (voir plus rarement de molécules discotiques) sont tous orientés dans la même direction, selon un vecteur directeur moyen. Une configuration plus particulière est la phase nématique chirale (ou cholestérique) puisque dans cette organisation, les molécules suivent un vecteur directeur moyen qui tourne régulièrement de couche en couche, selon un pas d'hélice caractéristique qui représente la distance inter-couche nécessaire à une molécule pour faire un tour sur elle-même (*Figure 2*).

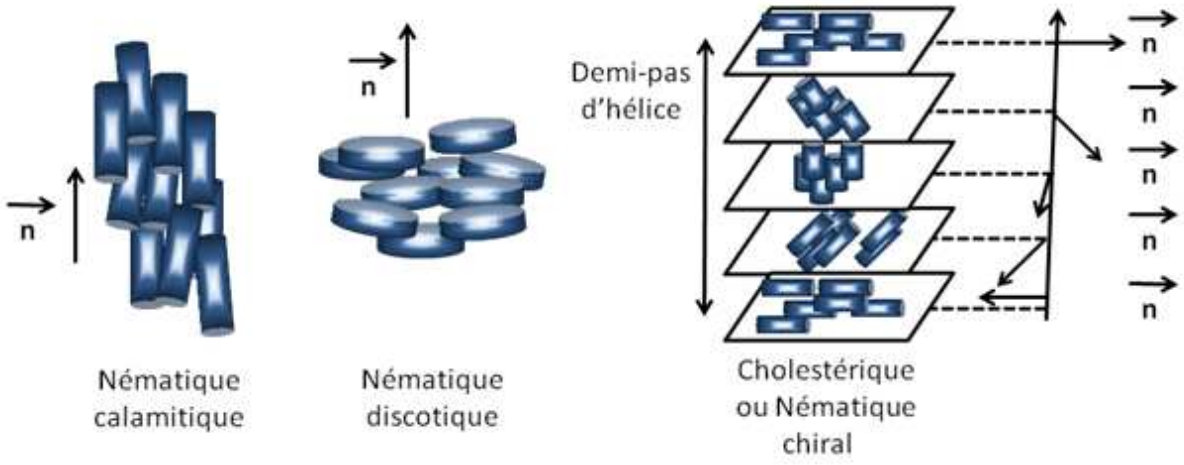


Figure 2 : Organisations nématiques.

Ce type de cristal liquide est utilisé, par exemple, dans les afficheurs TNLCD (Twisted Nematic Liquid Crystal Display). La structure moléculaire des composés utilisés dans ces afficheurs se doit d'être fortement anisotrope d'un point de vue spatial (fort rapport d'aspect) mais aussi électronique et magnétique (présence d'un moment dipolaire). Un exemple de ce type de molécule utilisé pour les afficheurs est le 7-OCB (*Figure 3*), une molécule comprenant une partie polaire (cyano-biphényle), un bon rapport d'aspect (structure unidimensionnelle de la partie aromatique) et tout de même une chaîne alkyle qui permet d'induire la flexibilité nécessaire à la présence d'une mésophase[2].

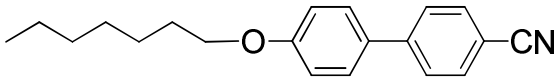


Figure 3 : Molécule 7-OCB, un mésogène qui montre une phase nématique.

1.3.2. La phase smectique

Contrairement à la phase nématique, la phase smectique possède également un ordre positionnel dans une des directions de l'espace. En effet, dans cette phase les molécules sont organisées en couches au sein desquelles les molécules sont toutes orientées selon un vecteur directeur n, qui peut être ou ne pas être perpendiculaire au plan des couches orientées selon un vecteur z (un vecteur directeur perpendiculaire au plan des couches donnera une phase smectique A). Dans ce cas, le désordre de type liquide est présent au

niveau du positionnement des molécules à l'intérieur de la couche smectique (*Figure 4*), tandis que l'ordre cristallin se manifeste dans la direction z par la périodicité de l'empilement des couches.

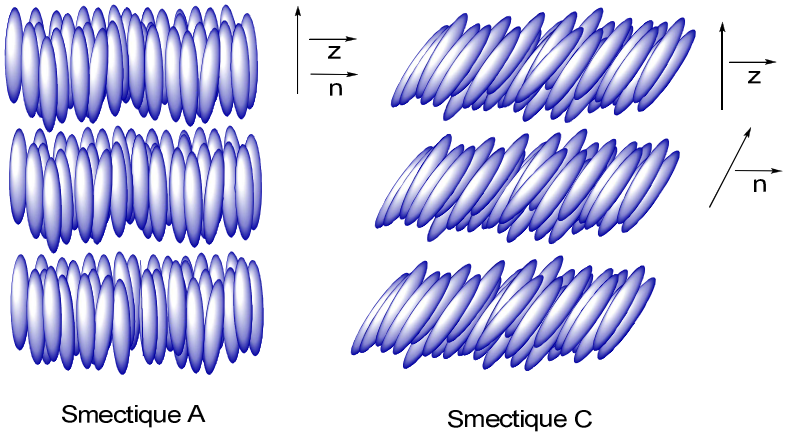


Figure 4 : Deux organisations smectiques parmi d'autres.

Pour obtenir ce type de mésophase, les molécules doivent généralement posséder, comme pour la phase nématique, un fort rapport d'aspect (structure bâtonnet) permettant l'ordre orientationnel, mais aussi une anisotropie électronique plus marquée permettant l'ordre positionnel. Par exemple, certains sels d'imidazolium tel que le 1-(4-Alkyloxybenzyle)-3-méthyle-1H-imidazol-3-ium (*Figure 5*) qui possède à la fois un moment dipolaire dû à l'interaction électrostatique entre le bromure et l'imidazolium, une partie aromatique assez rigide et une chaîne aliphatique longue et flexible, montrent des phases smectiques sur de larges plages de température[3].

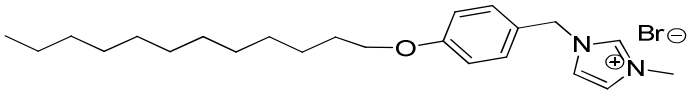


Figure 5 : 3-(4-dodécyloxybenzyle)-1-méthyle-1H-imidazolium, un mésogène qui montre une mésophase smectique A de part la flexibilité de la chaîne latérale d'un coté et de part le caractère ionique de l'autre.

1.3.3. La phase colonnaire

Si l'on empile des molécules en forme de disques, on peut engendrer une phase dite colonnaire. Dans ce cas, on obtient un réseau de colonnes bidimensionnel dans lequel les

axes des colonnes sont parallèles entre eux. Le désordre de type liquide se situe dans ce cas le long des colonnes (*Figure 6*).

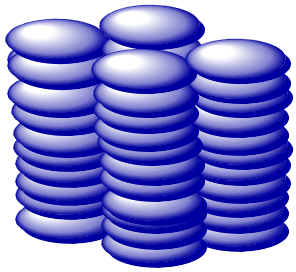


Figure 6 : Organisation colonnaire.

Ces phases sont généralement obtenues à partir d'un cœur aromatique rigide riche en électrons, sur lequel on a greffé de longues chaines aliphatiques flexibles. Partant de cette observation, notre équipe[4] a pu synthétiser de nombreux cristaux liquides présentant une mésophase colonnaire comme le Py4CEH (*Figure 7*) composé d'un cœur aromatique pyrène favorisant l'agrégation (interaction π-π entre les cycles benzéniques) et de longues chaînes ramifiées qui permettent d'induire le désordre de type liquide le long des colonnes.

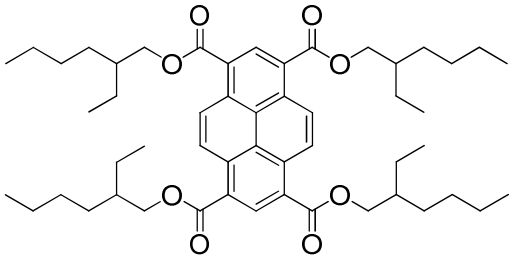


Figure 7 : 1,3,6,8-Tétra(2-éthylhex-1-oxycarbonyle)pyrène, un mésogène induisant une mésophase colonnaire.

1.4. Orientations de la mésophase colonnaire

1.4.1. Les symétries de réseau

Le désordre dans l'état CLC se trouvant uniquement le long des colonnes, on peut définir plusieurs symétries de phases colonnaires, à partir de la géométrie formée par le réseau bidimensionnel de colonnes. On peut notamment observer pour ces réseaux des géométries

hexagonales, mais aussi rectangulaires ou obliques dans lesquelles les plans des disques ne sont plus perpendiculaires avec l'axe de l'empilement colonnaire (*Figure 8*):

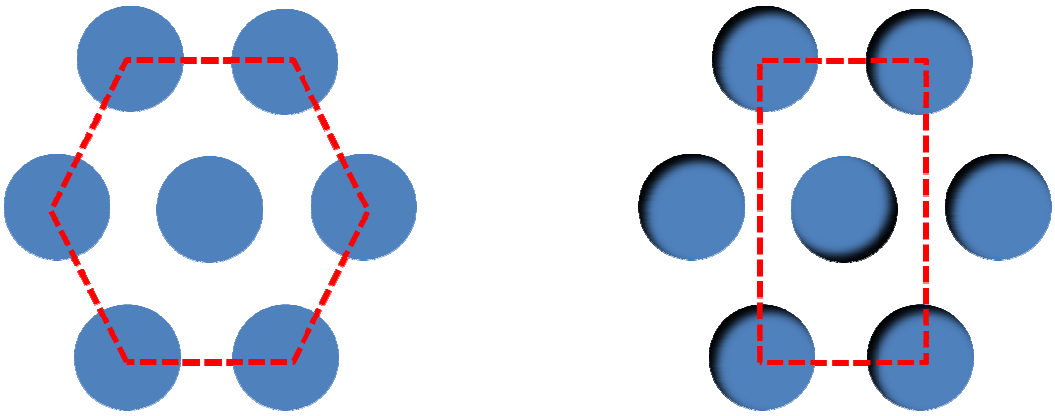


Figure 8 : Symétrie de réseau hexagonale (état CLC_h ; à gauche) et rectangulaire (état CLC_r ; au centre).

1.4.2. Les ancrages des CLC à l'interface avec un substrat

Dans un mono-domaine de CLC déposé sur un substrat, deux orientations de colonnes sont possibles (*Figure 9*) : soit l'axe des colonnes est orienté perpendiculairement au substrat (on parle d'alignement homéotrope), soit celui-ci est orienté parallèlement au substrat (on parlera alors d'alignement planaire).

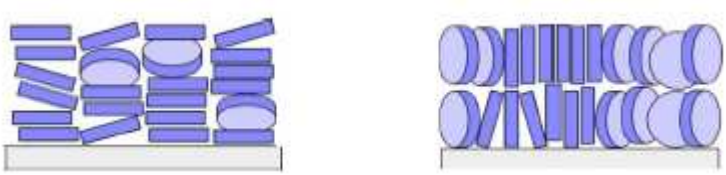


Figure 9 : Alignement homéotrope (gauche) et planaire (droite).

Comme dans les symétries rectangulaires et obliques les axes d'inclinaison des disques par rapport aux colonnes ne sont pas tous parallèles entre différentes colonnes, l'alignement favorisé pour ces colonnes sur un substrat est l'alignement planaire. On parle souvent d'alignement planaire dégénéré, car l'alignement des colonnes les unes sur les autres ne se fait généralement pas de manière colinéaire à grande échelle, toutefois des techniques de traitement de surface existent pour obtenir un alignement planaire uniaxe[5]. On peut également noter qu'un composé dans l'état CLC_h aligné de manière homéotrope à haute température présentant un état CLC_r à une température plus basse à déjà pu être maintenu

dans un alignement pseudo-homéotrope, où les colonnes persistent à rester alignées perpendiculairement au substrat, avec la formation de défauts dans les mono-domaines[6].

L'alignement recherché pour la fabrication de cellules solaires organiques basées sur des CLCol est un alignement homéotrope (***Introduction §2.2.6***), c'est pourquoi les CLC que nous voulons utiliser pour un tel dispositif devront préférentiellement posséder une symétrie de réseau hexagonale. Malgré tout, celui-ci n'est pas favorisé en film mince ouvert à l'air puisqu'il a pu être montré dans notre laboratoire que c'est l'interface air-CLC qui va gouverner l'ancrage du CLC, et que dans ce cas l'ancrage planaire est favorisé pour limiter le contact des noyaux aromatiques avec l'air[7]. Toutefois ces travaux ont également montré qu'il est possible de piéger cinétiquement l'alignement homéotrope, puisque cet alignement est favorisé lors de la nucléation du CLC à l'interface de sa propre phase isotrope et se forme donc en premier lors d'un recuit thermique. Des films d'une épaisseur de 50 nm sans démouillage ont ainsi pu être obtenus en film ouvert sur de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO)[8], qui est actuellement la référence dans le domaine des électrodes transparentes.

2. Les cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque (la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique) est un moyen propre et quasi illimité de produire de l'énergie. Le soleil offre 43 000 TW de puissance énergétique exploitable[9], ce qui représente plus de 10 000 fois la demande énergétique mondiale actuelle et la disparition de cette source n'est pas prévue avant 5 milliards d'années, autant dire un long moment à l'échelle humaine.

2.1. Les cellules photovoltaïques inorganiques

2.1.1. Fonctionnement

De manière générale, les cellules photovoltaïques inorganiques sont composées de deux matériaux semi-conducteurs électroniquement complémentaires (l'un présentant un excès d'électrons, dit donc de type n, et l'autre un déficit, dit donc de type p). La mise en contact de ces matériaux provoque à l'interface un transfert d'électrons de la couche n vers la couche p, impliquant qu'à l'interface, la couche n se retrouve chargée positivement et la couche p négativement. Cette interface, également nommée jonction pn ou « Région de Charge d'Espace » (RCE), crée de ce fait un champ électrique, qui va repousser les électrons dans le matériau de type n et les trous (charges positives résultant du manque d'un électron) dans le matériau de type n, ce qui force ainsi le courant électrique à ne circuler que dans un seul sens : on a formé une diode (*Figure 10*).

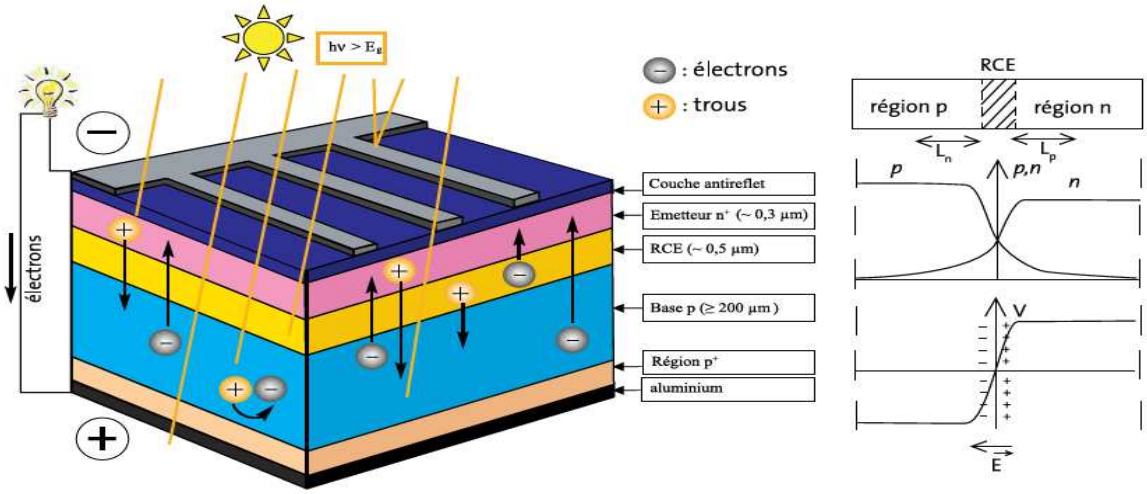


Figure 10 : Schéma d'une cellule solaire inorganique (à gauche). Variation des concentrations en porteurs de charges (p et n) et du potentiel électrostatique (V) à travers une jonction p-n non polarisée (à droite)[10].

En présence d'une illumination suffisamment énergétique (*Figure 11*), des électrons du semi-conducteur peuvent être promus de la bande électrique de valence vers la bande de conduction créant un exciton sans énergie de liaison. Sous l'effet du champ électrique interne, cet exciton peut facilement se dissocier en un électron et un trou qui peuvent respectivement, toujours grâce au champ électrique, migrer vers la cathode et vers l'anode. Si ces deux électrodes sont connectées par un conducteur électrique, les électrons vont ensuite rejoindre les charges positives créant ainsi un courant électrique à l'intérieur du circuit (*Figure 10*).

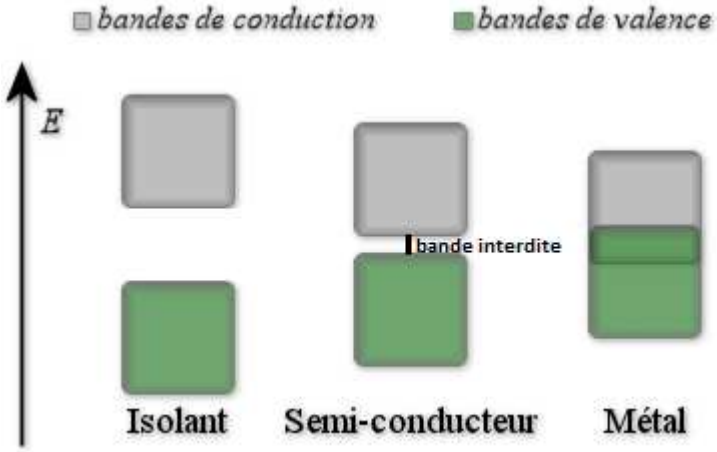


Figure 11 : Diagramme de bandes d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un métal. Pour être promu dans la bande de valence, un électron doit absorber au moins autant d'énergie lumineuse que l'énergie de la bande interdite.

2.1.2. Performances actuelles

La technologie la plus répandue pour la conversion photovoltaïque est fondée sur les cellules solaires en silicium. Ce matériau semi-conducteur à été choisi pour sa bonne conduction, sa large bande d'absorption dans le visible et l'infrarouge, et sa facilité à être dopé p ou n en incorporant respectivement du bore (déficitaire en électrons) ou du phosphore (excédentaire en électrons). De cette manière des rendements jusqu'à 24,7% ont pu être observés pour du silicium monocristallin, largement supérieurs aux rendements des cellules solaires organiques n'atteignent pas encore les 10% en laboratoire[11]. En combinant plusieurs semi-conducteurs dans une cellule dite multi-jonction, il est même possible d'atteindre des rendements records allant jusqu'à 35,8% comme annoncé par la société japonaise Sharp

(cellule à triple jonction : phosphure de gallium indium (InGaP) pour la couche supérieure, d'arséniure de gallium-indium (InGaAs) pour la couche médiane, et de germanium (Ge) pour la couche inférieure)[12].

2.1.3. Limites

Les propriétés de conduction étant largement reliées à l'absence de défaut dans la structure cristalline, le passage du silicium monocristallin difficile à produire, au silicium poly-cristallin voir amorphe (moins organisés et donc plus faciles à former et moins coûteux en énergie) fait baisser le rendement de la cellule photovoltaïque de 24,7% à respectivement 19,8% et 12,7%[13]. De plus, le silicium possède certes une large plage d'absorption correspondant à une majeure partie du spectre d'émission reçu sur Terre, mais les faibles valeurs des coefficients d'absorptions molaires nécessitent une épaisseur de matériau de l'ordre de la centaine de µm pour obtenir une absorption efficace[14]. Quand on sait également que le diagramme d'énergie en bande présenté ***Figure 11*** est fortement corrélé à l'absence d'impuretés dans le dispositif, et c'est pourquoi les systèmes à base de silicium requièrent une grande pureté (>99.999%)[15], il apparait évident que le retour sur investissement énergétique (3 à 7 ans selon l'ensoleillement) et économique (10 à 30 ans) est encore imparfait[13].

2.2. Les cellules photovoltaïques organiques

2.2.1. Historique

C'est en 1986 que Tang a introduit la première cellule solaire à hétérojonction donneur/accepteur organique, et à l'époque le système présenté montrait un rendement de 1%[16]. Depuis lors, les rendements des cellules solaires organiques n'ont cessé d'augmenter en adaptant à la fois les couples de matériau donneur/accepteur mais aussi en structurant ceux-ci à l'échelle nanométrique. C'est ainsi que la société Solarmer Energy Inc. peut aujourd'hui se targuer d'un rendement photovoltaïque de plus de 8% pour une cellule solaire organique[17]. Scharber et al. ont même montré récemment que l'accès à moyen terme à un rendement supérieur à la barre symbolique des 10% devrait être possible[18].

2.2.2. Principe de fonctionnement

Contrairement à ce qui se passe dans les cellules solaires à base de semi-conducteurs minéraux, comme le silicium, où l'absorption d'un photon insère directement un électron dans la bande de conduction du matériau, qui est ensuite libre de se déplacer jusqu'aux électrodes, l'absorption d'un photon dans un semi-conducteur organique crée une paire électron-trou (ou exciton) étroitement liée ($E_{liaison}$=0.3-0.4eV[19-20]), qu'il faut dissocier pour obtenir des charges positives et négatives qui doivent ensuite migrer jusqu'aux électrodes. C'est pourquoi la transformation de la lumière en électricité dans une cellule solaire organique basée sur une jonction donneur- accepteur se déroule en quatre étapes qu'il faudra tour-à-tour optimiser[21] :

- L'absorption de la lumière.
- La migration des excitons jusqu'à l'interface donneur-accepteur.
- La dissociation des excitons en charges.
- La migration des charges jusqu'à l'électrode.

Par conséquent le rendement d'une cellule solaire η_{EQE} (nombre d'électrons circulant dans le circuit extérieur par rapport au nombre de photons incidents au dispositif) est égal à :

$$\eta_{EQE} = \eta_A \eta_{ED} \eta_{CT} \eta_{CC}$$

Où :

η_A représente le nombre d'excitons formés par photons incidents.

η_{ED} représente le nombre d'excitons atteignant l'interface par exciton formé.

η_{CT} le nombre de paire électron-trou formée par excitons atteignant l'interface.

η_{CC} le nombre d'électrons parvenant à l'électrode par paire électron-trou formée à l'interface.

2.2.3. Avantages par rapport à l'inorganique

Bien que les rendements photovoltaïques des cellules solaires organiques soient plus bas (et il n'est pas prévu que cela change[22]) et leurs durées de vies plus courtes que leurs homologues inorganiques, ils présentent d'autres avantages :

Là où une épaisseur minimum de l'ordre de la centaine de microns est nécessaire dans une cellule solaire au silicium, les coefficients d'absorptions molaires plus élevés dans les matériaux organiques permettent d'absorber efficacement l'énergie lumineuse pour des épaisseurs de l'ordre de 100 à 300 molécules (environ 70 nm) soit 3 ordres de grandeur de moins que le silicium. De même, les impuretés à l'intérieur d'une cellule solaire à base de silicium ont une influence tridimensionnelle à cause du diagramme en bande à la base de la conduction dans le système, contrairement à celles à l'intérieur d'une cellule solaire organique qui n'ont qu'une influence unidimensionnelle. En effet, les transports de charge à l'intérieur des matériaux organiques s'effectuent de manière discrète de molécule en molécule, tant que celles-ci possèdent des niveaux d'énergie HOMO et LUMO très proche. La pureté minimum requise est donc de l'ordre de 1/300 soit >99,7% (à comparer à une pureté de 99,999% nécessaire pour les dispositifs au silicium).

Ces deux paramètres à prendre en compte impliquent que la quantité et la qualité des matériaux nécessaires pour former une cellule solaire organique est bien moindre, rendant la production moins coûteuse et moins polluante que leurs équivalents inorganiques.

De plus, il ne faut pas négliger que contrairement au silicium, il est en principe possible de fabriquer les dispositifs organiques à partir de dépôts en solutions, ce qui pourrait permettre la synthèse de cellules solaires par des techniques d'impression bon marché, peu énergétiques et à grande échelle. Enfin, la fabrication de dispositifs entièrement plastiques permet à terme la conception de cellules solaires flexibles, textiles et/ou jetables.

Grâce à ces arguments, on peut donc affirmer, que même si les cellules solaires organiques ne remplaceront jamais les panneaux de silicium sur nos toits à cause de leur faible rendement et leur plus faible durée de vie, ils ont indéniablement leur place dans des dispositifs flexibles, portables ou semi-transparents pour lesquels le silicium s'avère trop coûteux et inadapté.

2.2.4. Schéma d'une cellule solaire organique

De manière à obtenir une bonne conversion photovoltaïque, une cellule solaire organique doit comporter :

- Deux matériaux électroniquement complémentaires.
- Une électrode transparente pour laisser entrer la lumière (le plus souvent de l'oxyde d'indium et d'étain (ITO)).
- Une épaisseur de composé photo-actif qui présente un bon compromis entre une bonne absorption du spectre solaire et la faible longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques.

Un dépôt séquentiel sur de l'ITO de la première couche active, puis de la deuxième et enfin un dépôt par évaporation de l'électrode métallique (par exemple de l'argent ou de l'aluminium) pour fermer le système permet de schématiser une cellule solaire organique par la ***Figure 12***.

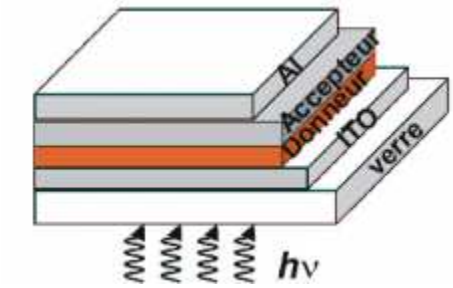


Figure 12 : Schéma d'une cellule solaire organique basé sur une bicouche donneur-accepteur. L'épaisseur totale de la cellule doit être un bon compromis entre l'absorption du spectre solaire et la longueur de diffusion des excitons.

2.2.5. Système référence actuel pour les cellules solaires organiques actuelles : l'hétérojonction en masse

L'ordre de grandeur général de longueur de diffusion des excitons dans un polymère semi-conducteur organique classique étant de quelques nm[23], seules les molécules du matériau situés à quelques nm de part et d'autre de l'interface donneur-accepteur sont susceptibles de créer du courant. Quand on compare cette longueur aux 50 à 100 nm nécessaires à une bonne absorption, on se rend compte du principal problème que rencontre l'électronique organique aujourd'hui : la longueur de diffusion des excitons dans un polymère semi-

conducteur organique n'est pas compatible avec l'épaisseur de dispositif nécessaire à une bonne absorption de l'énergie lumineuse du spectre solaire.

Le système majoritairement utilisé actuellement pour obtenir des cellules solaires organiques efficaces est fondé sur une hétérojonction en masse d'un polymère poly-conjugué donneur et de petites molécules acceptrices d'électrons. On trouve par exemple des composés polymère-donneur comme les dérivés de poly(silafluorene-diazole)[24], de poly(para-phénylène-vinylène) (PPV)[25], de polycarbazole[26], de polyfluorène[27], de polypyrrole[28] et surtout de polythiophène[29], et comme petites molécules accepteuses les dérivés du fullerène[24-29]. Dans ce système le problème de la longueur de diffusion des excitons est contourné par la formation d'un dispositif dit interpénétré : l'insertion aléatoire du fullerène dans la matrice polymère permet d'augmenter la surface de contact entre le donneur et l'accepteur et donc de permettre à un maximum d'excitons de se trouver proche d'une interface lors de leur création, et ainsi de pouvoir être converti en charges (***Figure 13***).

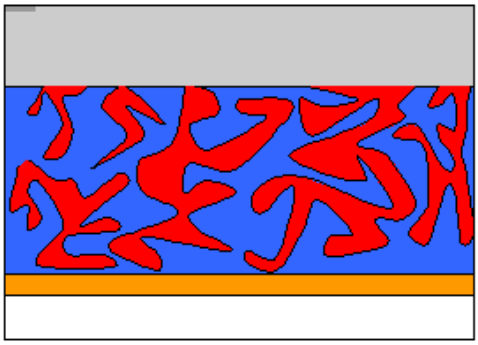


Figure 13 : Hétérojonction en masse. Ce principe permet d'augmenter la surface d'interface et donc de favoriser la dissociation des excitons. Ce système n'est pas thermodynamiquement stable.

Le système actuel qui concentre le plus d'interêt dans ce domaine est l'inclusion d'un dérivé du fullerène : le PCBM ([6,6]-phényle-C_{61}-butanoate de méthyle) dans un polymère conjugué régio-régulier : le P3HT (Poly-(3-hexylthiophène)). Un désavantage de cette technique est que le mélange aléatoire n'étant pas la forme thermodynamiquement stable (on va tendre à la formation de deux phases distinctes), ces dispositifs risquent de changer de morphologie et donc d'avoir une durée de vie assez limitée. De plus, leur formation ne peut être précisément contrôlée ce qui rend les dispositifs de même composition initiale susceptibles d'avoir des rendements de conversion différents. Le traitement thermique peut apparaître

comme une solution de réorganisation semi-contrôlée du système et peut significativement améliorer le rendement, mais ne permet pas d'arriver à un système thermodynamiquement stable[30].

2.2.6. Pourquoi les CLC sont-ils intéressants ?

Si l'on veut obtenir des cellules solaires organiques thermodynamiquement stables, contrairement à l'hétérojonction en masse décrite ci-dessus, il nous faut travailler avec une hétérojonction en bicouche de deux composés immiscibles. Cependant, il nous faut alors sensiblement augmenter la longueur de diffusion des excitons à l'intérieur du matériau puisque la proximité d'une interface pour un exciton formé, n'est plus assurée comme c'était le cas dans l'hétérojonction en masse.

On pourrait penser que l'état de la matière le plus propice à un dispositif à hétérojonction donneur/accepteur en bicouche efficace est l'état cristallin, dans lequel les molécules sont totalement ordonnées selon les trois directions de l'espace. En effet, dans les monocristaux de pentacène, la mobilité des porteurs de charge est d'environ $35 cm^2V^{-1}s^{-1}$ et les longueurs de diffusion des excitons, autour de 100 nm[31,32], sont satisfaisantes. Cependant l'alignement de molécules cristallines en film mince révèle de nombreux joins de grains, car la cristallisation est difficile à contrôler lors d'un recuit thermique à cause de phénomènes de surfusion et de nucléation spontanée conduisant à des systèmes polycristallins. Comme les valeurs des mobilités de charges dans le pentacène polycristallin sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur (10^{-7} à 10^{-5} $cm^2V^{-1}s^{-1}$) à celle du pentacène monocristallin, l'état polycristallin n'est pas approprié à la confection de cellule solaire organique.

Les cristaux liquides colonnaires possèdent la faculté de s'auto-organiser en phase cristalline liquide colonnaire et ce sur de grand mono-domaines quand on les fait croître lentement par recuit thermique (croissance par descente en température depuis la phase liquide) à une température proche de la température de clarification. Par un bon choix de chaînes latérales en fonction de la taille et de la composition du disque aromatique, cet état peut être l'état thermodynamiquement stable à température ambiante et conférer au système des propriétés de longévité accrues.

Dans cet état de la matière, les molécules forment un réseau bidimensionnel de colonnes au sein desquelles persiste un désordre de type liquide, avec des recouvrements π entre molécules d'une même colonne (***Introduction §1.3.3***). Ces interactions permettent à la fois une forte mobilité de charges le long de ces colonnes (qui peut dépasser 1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) [33,34,35] grâce à une bonne organisation intermoléculaire en colonnes (***Figure 14***), nécessaire pour éviter d'avoir trop de charges en mouvement à l'intérieur du dispositif, ce qui pourrait créer un contre-courant défavorisant la dissociation des excitons à l'interface. Cette organisation en colonnes est également à l'origine d'une bonne mobilité des excitons pouvant aller jusqu'à 70 nm[36,37] (environ 200 molécules), compatible avec une bonne absorption du spectre solaire. Ces valeurs de mobilités de charges et d'excitons sont intermédiaires entre le pentacène monocristallin et le pentacène polycristallin et peuvent être expliquées par une diminution du nombre de joins de grains par rapport au pentacène polycristallin, mais une baisse de l'ordre dans le système par rapport au pentacène monocristallin. Ceci explique d'ailleurs que les valeurs de mobilités des porteurs de charge et des excitons dans les CLC sont obtenues lorsque les distances inter-disques sont les plus faibles[34]. Une telle mobilité d'excitons et de charges permet d'envisager de fabriquer une cellule solaire efficace à partir d'une hétérojonction plane de deux couches minces de cristaux liquides colonnaires d'environ 50 nm d'épaisseur chacune, épaisseur compatible à la fois avec les longueurs de mobilité des excitons et les coefficients d'absorption des cristaux liquides colonnaires.

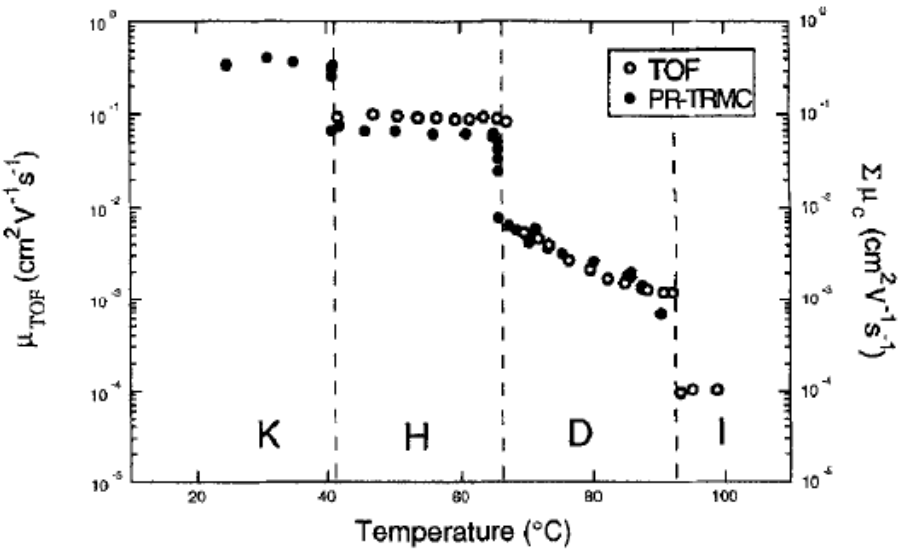


Figure 14 : Variation des mobilités de charges dans l'hexakis(hexylthio)triphénylène en fonction de la température et de l'état thermodynamique du matériau (K= cristal, H= cristal colonnaire plastique, D= CLC, I=Liquide)[34]. On remarque que la valeur des mobilités de charges augmente avec une meilleure structuration du système.

Toutefois le caractère anisotrope de l'état cristallin liquide colonnaire nécessite l'orientation adéquate de la mésophase par rapport à l'axe principal du dispositif : la mobilité des charges étant unidimensionnelle le long des colonnes, celles-ci doivent être orientées perpendiculairement aux électrodes (alignement dit homéotrope) de manière à conduire les charges formées jusqu'aux électrodes[33,34]. L'alignement homéotrope de l'état cristal liquide-colonnaire est le plus facilement obtenu lorsque la symétrie de réseau bidimensionnel est hexagonale. En effet, dans le cas d'une symétrie rectangulaire ou oblique, l'inclinaison des disques par rapport à l'axe des colonnes défavorise l'alignement homéotrope (appelé pseudo-homéotrope dans ce cas) au profit de l'alignement planaire, alors que pour une symétrie hexagonale, les disques sont orientés perpendiculairement à l'axe des colonnes, augmentant la stabilité de l'alignement homéotrope (***Introduction §1.4.2***). Il convient donc de favoriser des composés possédant une phase cristalline-liquide colonnaire hexagonale.

3. Optimisation du rendement des cellules solaires organiques à base de CLC

Comme les rendements des cellules solaires organiques dépendent du rendement de chacune des quatre étapes décrites précédemment (*Introduction §2.2.2*), une optimisation de la conversion photovoltaïque du système passe nécessairement par une ingénierie moléculaire adaptée à chacune de ces quatre étapes. Nous décrivons donc ci-dessous quels sont les paramètres nécessaires à une bonne cellule solaire organique, tout en présentant les avantages des CLC.

3.1. Absorption de la lumière

Pour former un exciton, le photon doit être absorbé par la double couche. Les photons présents à la surface terrestre possédant principalement une longueur d'onde comprise entre 400 et 1000 nm, une conversion photovoltaïque efficace se doit d'absorber fortement sur cette plage de longueurs d'ondes. Or bien que les composés poly-aromatiques absorbent fortement dans le domaine du visible (de l'ordre de 10^5 à 10^6 L.mol.cm^{-1} pour la série pérylène, terrylène, quaterrylène, pentarylène, hexarylène[38]), leur plage d'absorption maximum n'est étendue que sur environ 200 nm, alors que l'efficacité d'absorption η_A prend en compte l'ensemble des photons incidents quelque soit la longueur d'onde. Pour obtenir une cellule solaire efficace fondée sur de tels chromophores, une augmentation de la largeur de la bande d'absorption du dispositif est donc requise. Trois principales solutions sont envisageables :

La première solution consiste à travailler avec des mélanges de cristaux liquides colonnaires. Le donneur et l'accepteur peuvent par exemple posséder des longueurs d'onde d'absorption différentes pour absorber des photons différents et ainsi couvrir une plus large gamme de longueur d'onde, mais il faut toutefois également maximiser l'écart d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur puisque c'est de cette différence d'énergie que dépend l'énergie électrique crée par ce photon.

On pourrait penser qu'il est également possible de partir de couches donneur et accepteur comprenant déjà un mélange de chromophores, la difficulté étant dans ce cas de conserver les bonnes propriétés d'état, d'alignement, mais surtout de transport de charges puisque

celui-ci est effectué de manière discrète de molécule à molécule et que la probabilité du phénomène est proportionnelle à la proximité en énergie des niveaux HOMO et LUMO de ces molécules. Or cette proximité est illusoire à obtenir pour deux matériaux avec des bandes d'absorption différentes, ce qui nous empêche donc d'envisager cette solution.

Une deuxième solution serait de travailler avec des chromophores possédant plusieurs bandes d'absorption, et donc plusieurs plages d'absorption. En effet les poly-aromatiques peuvent avoir une transition électronique de l'état fondamental (HOMO) vers le premier état excité (LUMO), mais aussi des transitions électroniques plus énergétiques (longueur d'onde plus courte) depuis l'état fondamental vers le deuxième état excité (LUMO+1) ou d'autres états encore plus haut en énergie. Pour la plupart des poly-aromatiques dont la première transition électronique est situé entre 2 et 3eV (transition de longueur d'onde d'environ 400 à 600 nm), la deuxième transition est trop énergétique (absorption dans l'ultraviolet par exemple pour le terrylène[38]). Cependant E. Clar[39] a montré que dans les séries des acènes et des phènes les bandes d'absorption peuvent être rangées dans trois principales classes (les bandes α, β et p) et que leurs longueurs d'ondes pouvaient être ajustées en considérant la symétrie, la longueur et l'annulation des poly-aromatiques. Une extension de ces travaux à des molécules plus larges (plus favorables à la formation de colonnes) pourrait donc permettre d'obtenir des composés organiques multi-bandes dans le domaine du visible et de l'infrarouge proche absorbant ainsi une plus large portion du spectre solaire.

Enfin, une troisième voie consiste à se limiter à la plage de longueurs d'ondes du spectre solaire de 200 nm correspondant à l'absorption de plus haute énergie (400-600 nm). Certes dans ce cas là on se prive des photons de longueur d'onde comprise entre 600 et 1000 nm et on va avoir une faible valeur de η_A, mais les photons absorbés produiront un fort potentiel électrique étant donné que le gap HOMO donneur- LUMO accepteur est grand.

Les principaux chromophores connus présentant un état cristallin liquide colonnaire à température ambiante sont constitués d'un large cœur aromatique sur lequel est ensuite greffé des chaînes aliphatiques longues et/ou ramifiées. Si l'utilisation de molécules à cœur complètement benzénique (comme l'hexabenzocoronène de la ***Figure 15***) augmente la stabilité du système grâce à l'énergie liée à l'aromatisation et permet un bon alignement des

molécules en colonnes par un bon recouvrement intermoléculaire des orbitales π, elles ne sont toutefois pas les meilleures candidates pour une bonne absorption à de longues longueurs d'ondes. En effet, si chaque sextet aromatique confère un effet bathochrome par rapport à une molécule possédant un cycle aromatique de moins, cet effet est hypsochrome si le composé est comparé un isomère possédant moins de sextets aromatiques et plus de liaisons à caractère oléfinique. Ceci a pour effet que les composés comme l'hexabenzocoronène sont jaune pâle (λ_{max} de 444 nm) et n'absorbent qu'une faible part de la lumière du soleil. Il faut donc faire un compromis entre stabilité et recouvrement π intermoléculaire d'une part et absorption à des longueurs d'ondes plus longues en synthétisant de grands cœurs aromatiques comprenant quelques sextets aromatiques (stabilité) mais aussi quelques liaisons à caractère oléfinique. Dans cette optique, la série des rylènes[38] et de leurs dérivés[40,41] sont d'un grand intérêt.

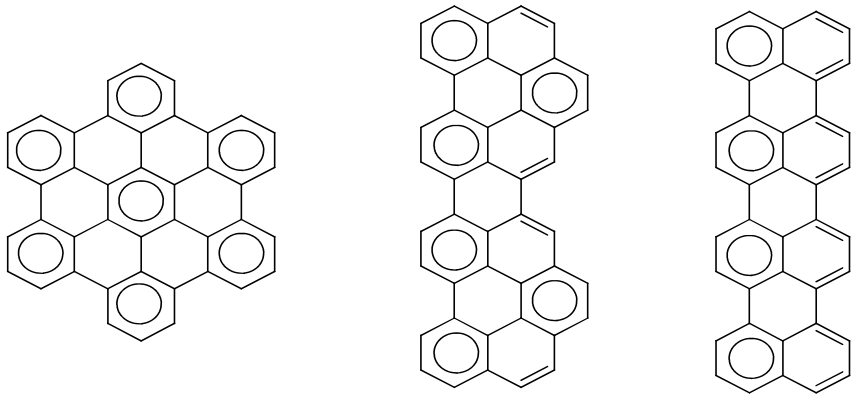


Figure 15 : Hexabenzocoronène (à gauche), 1.20,16.17-dibenzoquaterrylène (au centre) et quaterrylène (à droite). Les deux premiers ont 13 cycles aromatiques, mais l'hexabenzocoronène possède 7 sextets, tandis que le dibenzoquaterrylène possède 6 sextets et 4 liaisons oléfiniques. Il s'ensuit que l'hexabenzocoronène possède un λ_{max} plus faible de 133 nm (444 nm[42] vs 577 nm[43]). L'effet est encore d'avantage marqué pour le quaterrylène qui avec deux cycles aromatiques de moins possède un λ_{max} de 670 nm[44] encore beaucoup plus élevé grâce à 8 liaisons à caractère oléfiniques pour en plus des 4 sextets.

3.2. Diffusion des excitons

L'ordre induit par l'alignement en colonnes de l'état cristal liquide colonnaire permet d'accéder à des longueurs de diffusion des excitons satisfaisantes[45] (de l'ordre de 200 molécules=70 nm pour les dérivés de triphénylène CLC alignés[46]). Pour tirer profit de ces

propriétés, il nous faut donc obtenir des dérivés CLC stables aux températures prévues d'utilisation du dispositif, c'est-à-dire à température ambiante.

3.3. Dissociation des excitons en charges libres

A l'interface, l'exciton formé doit rencontrer des matériaux donneurs et accepteurs avec des niveaux d'énergie ajustés afin de se dissocier en charges (un électron chargé négativement et un trou chargé positivement) sous l'effet du champ électrique interne de la jonction entre le donneur et l'accepteur (jonction p-n). Un travail intéressant à été publié en 2009 par Veldman *et al.* à ce sujet[19] (***Figure 16***) :

Il en ressort que l'absorption de la lumière depuis l'état fondamental singulet S_0 (HOMO) promeut un électron dans le niveau d'énergie singulet S_1 (LUMO). Cet électron doit ensuite atteindre un niveau d'énergie transfert de charge (CT) par un processus de perte d'énergie par transfert d'électron photo-induit. Pour que ce transfert d'énergie se produise, on trouve empiriquement qu'il faut que le niveau d'énergie CT soit situé au minimum 0,1eV en-deçà du niveau d'énergie S_1. De plus, afin d'éviter la recombinaison de la charge intramoléculaire créée, on constate qu'il faut que le premier niveau d'énergie de l'état triplet ne soit pas plus de 0,1eV plus bas en énergie que le niveau CT. De cette manière, on obtient une paire électron-trou intimement lié sur le donneur ou l'accepteur. Pour que cet exciton CT se dissocie en deux charges libres à l'interface, il faut que cette séparation de charges mène à une situation énergétiquement plus basse d'environ 0,5eV par rapport au niveau CT. Il en suit qu'une création de charges efficace à l'interface donneur-accepteur nécessite une perte d'environ 0,6eV entre l'énergie de la bande interdite de celui des deux matériaux ayant la plus petite bande interdite et la tension à circuit ouvert V_{oc}. Autrement dit, la différence des énergies HOMO des deux matériaux et la différence des deux énergies LUMO des deux matériaux doivent tous les deux dépasser environ 0,6eV. Si, par exemple, on utilise un matériau accepteur qui absorbe dans l'état solide jusqu'à 620 nm, donc avec une bande interdite de 2,0eV, on maximise V_{oc} sans perte d'efficacité de séparation de charges à l'interface si on le combine avec un matériau donneur d'absorption similaire qui ne dépasse pas 620 nm et dont le LUMO a une énergie de 0,6eV plus haute que celui de l'accepteur ; V_{oc} est maximisée et atteint la valeur de $V_{oc}=E_{LUMO}(\text{accepteur})-E_{HOMO}(\text{donneur}) = 1,4\text{eV}$.

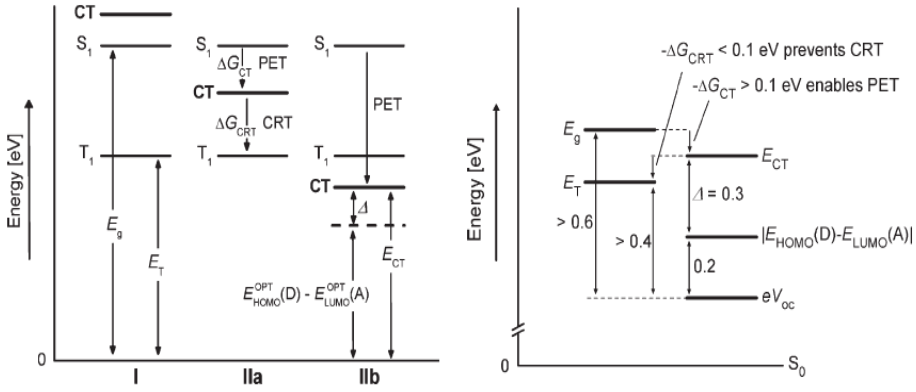


Figure 16 : (gauche) Diagramme énergétique décrivant les 3 arrangements possibles des niveaux énergétiques S_1, T_1 et CT, le premier conduisant à une absence de transfert électronique photo-induit. Si les deux autres montrent un transfert électronique, seulement le troisième ne permet pas de recombinaisons de charges vers l'état T_1. Le diagramme de Jablonski de droite en déduit l'agencement des niveaux énergétiques optimal pour une bonne dissociation de l'exciton en charges[19].

3.4. Migration des charges

Les cristaux liquides colonnaires ont de grandes mobilités de charges le long des colonnes grâce aux recouvrements des orbitales π entre les disques : des dérivés CLC de l'hexabenzocoronène montrent même des valeurs de mobilités de charges allant jusqu'à 0,5 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [47] grâce à l'augmentation de la taille du cœur aromatique (*Figure 17*)[48,49].

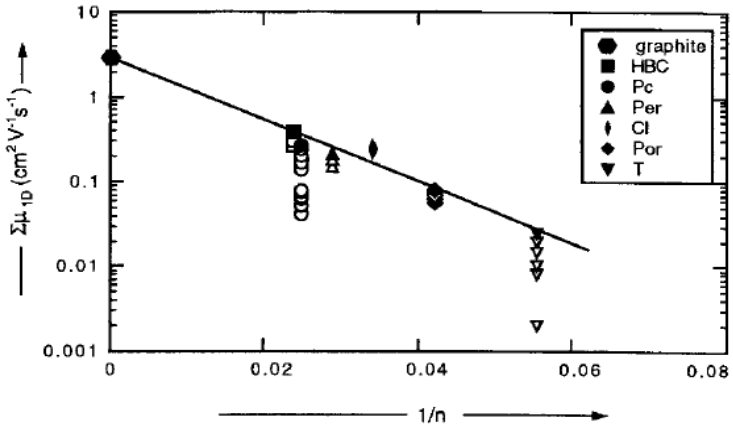


Figure 17 : Variation de la mobilité des charges intracolonnaire dans des dérivés CLC en fonction de l'inverse de la taille du cœur aromatique (HBC=hexabenzocoronène, Pc= Phtalocyanine, Per=azocarboxyldiimido-pérylène, CI=Coronène mono-imide, Por=Porphyrine, et T=Triphénylène.). On remarque une diminution logarithmique de la mobilité de charges en augmentant linéairement l'inverse de la taille du cœur aromatique[48].

Une ingénierie efficace en terme d'attraction intermoléculaire permet même d'obtenir des dérivés CLC du pérylène avec une mobilité d'électrons unidimensionnelle le long des colonnes avec une valeur de 1.3 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [50]. De manière générale les cristaux liquides

colonnaires montrent des propriétés de transports de charges comprises entre 10^{-3} et $1.3 cm^2.V^{-1}.cm^{-151}$. Néa nmoins, le caractère unidimensionnel de ce transport de charge nous force, à obtenir une orientation des colonnes perpendiculairement à l'électrode (alignement homéotrope) pour obtenir un transport des électrons et des trous efficace depuis l'interface jusqu'à l'électrode. Ceci oblige en pratique à synthétiser non seulement des composés présentant une symétrie de réseau hexagonale, mais qui possèdent aussi de bonnes propriétés d'alignement homéotrope en film mince.

3.5. Propriétés requises pour la réalisation d'une bicouche stable et électroniquement optimisée

Afin d'obtenir une bicouche thermodynamiquement stable, il nous faut obtenir un couple de composés donneur/accepteur immiscibles, ce qui n'est pas trivial étant donnée l'attraction électrostatique entre un composé de type donneur et un autre de type accepteur. Cela a toutefois pu être effectué en jouant sur la nature des chaînes latérales du cristal liquide colonnaire. G. De Luca et al. ont ainsi pu montrer une séparation de phase entre un alkyle-hexabenzocoronène et un pérylène possédant des chaînes latérales perfluorées[52]. De la même manière notre groupe a récemment pu mettre en évidence la réalisation d'une bicouche de CLC orientée homéotropiquement en insérant des chaînes latérales polaires oligo-éthylèneglycol sur un matériau et en gardant des chaînes alkyles sur le matériau complémentaire[53]. Ces travaux sont une preuve de faisabilité d'une hétérojonction en bicouche de cristaux liquides colonnaires orientés homéotropiquement par recuit séquentiel, toutefois les matériaux mis en présence ne sont pas électroniquement complémentaires.

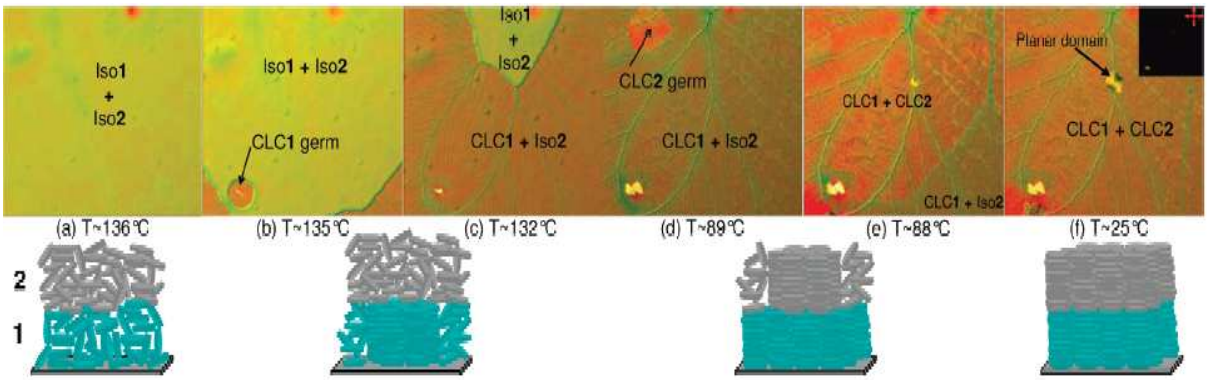


Figure 18 : Méthode du recuit simultané, observé par microscopie, établie par notre équipe, qui permet la réalisation d'une bicouche de cristaux liquides colonnaires orientée homéotropiquement[53].(a) Les deux couches de CLC non-miscibles sont déposées l'une après l'autre par spin-coating dans des solvants également immiscibles entre-eux, puis chauffées jusqu'à l'isotropisation complète. (b) + (c) en passant en dessous de la température de clarification du premier composé on observe la nucléation de la phase CLC de celui-ci orienté homéotropiquement, (d) + (e) + (f) en passant en dessous de la température de clarification du deuxième composé, on observe la nucléation homéotrope de la deuxième couche de CLC (comme le montre l'image noire en microscopie à polariseurs croisés).

Dans cette thèse nous cherchons donc à présent à synthétiser de nouveaux couples de chromophores CLC à température ambiante succeptibles de former une hétérojonction en bicouche efficace pour la conversion photovoltaïque (***Figure 19***).

Pour cela nous devons prendre en compte plusieurs points :

1. Les deux matériaux (donneur et accepteur) devront avoir des niveaux d'énergie HOMO et LUMO ajustés de manière à faciliter la dissociation des excitons en charges. Cela, tout en conservant un maximum de différence d'énergie entre les orbitales $HOMO_{accepteur}$ et $LUMO_{donneur}$, puisque celle-ci est l'énergie potentiellement récupérable pour chaque électron qui fait le tour du circuit électrique, et que la probabilité du phénomène de recombinaison des charges est inversement proportionnelle à cette différence d'énergie.
2. Les deux matériaux devront également absorber la plus large part possible du spectre solaire comprenant à la fois les photons les plus énergétiques (400 à 600 nm) mais aussi ceux situés dans le rouge et l'infrarouge puisque 50% de l'émission lumineuse du soleil se trouve dans cette zone, où peu de chromophores synthétisés actuellement absorbent.

3. Le donneur et l'accepteur devront montrer aux températures prévues d'utilisation (autour de l'ambiante typiquement entre 0 et 100°C) une phase CLC_h stable avec des températures de clarification accessibles permettant l'alignement par recuit thermique.
4. Le dépôt se faisant sur de l'ITO qui est une surface polaire, l'alignement en homéotrope de la première couche est facilité en présence d'un composé également polaire, il convient donc d'insérer dans l'idéal les chaînes polaires sur la première couche de cristal liquide. Vu la méthode d'alignement utilisée, il faut que ce dernier soit déposé en premier, et qu'il ait une température de clarification plus basse que celle du deuxième CLC de manière à éviter à la phase CLC formée de transiter à travers une phase encore isotrope dans l'étape entre la photo (c) et (d) de la ***Figure 18***.
5. Si l'on choisit de déposer par évaporation une électrode métallique en Ag ou en Al (les plus couramment utilisées) pour fermer la cellule solaire alignée à la base sur de l'ITO, le composé donneur devrait être en face de l'ITO. Cela nous permet également dans cette thèse de synthétiser des composés potentiellement complémentaires à celui-ci et de nouveaux cœurs aromatiques pouvant absorber une plus large part du spectre solaire. A l'inverse le composé accepteur à synthétiser doit être déposé en deuxième couche et donc posséder une température de clarification plus basse.

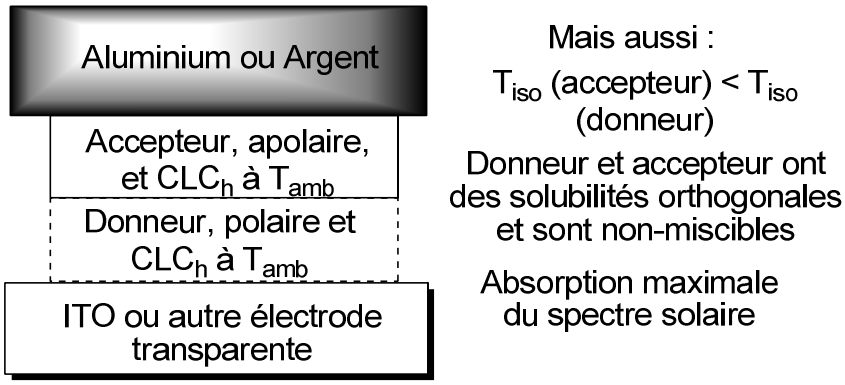


Figure 19 : Propriétés requises pour les matériaux donneurs et accepteurs dans l'optique obtenir une cellule solaire efficace basée sur une bicouche donneur/accepteur alignée par recuit thermique simultané[54].

[1] O. Lehmann, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, **1889**, 4, 462-472.
[2] G.W. Gray, K.J. Harrisson, J.A. Nash, E.P. Raynes, *Elec. Lett.*, **1973**, 9 (26), 616-617.
[3] W. Dobbs, J.-M. Suisse, L. Douce, R. Welter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4179-4182.
[4] T. Hassheider, S.A. Benning, H.S. Kitzeaw, M.-F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40 (11), 2060. ; S. Saidi-Besbes, E. Grelet, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45(11), 1783-1786. ; H. Bock, M. Rajaoarivelo, S. Clavaguera, E. Grelet, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 13, 2889-2893. ; N. Buffet, E. Grelet, H. Bock, *Chem. .Eur. J.*, **2006**, 16 (19), 5549-5553. ; S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13(12), 1746-1753.
[5] E. Charlet, E. Grelet, *Phys. Rev. E.*, **2008**, 78, 041707.
[6] O. Thiebaut, *Thèse de l'Université Bordeaux 1,* **soutenue le 3 février 2011**.
[7] E. Grelet, H. Bock, *Europhys. Lett.*, **2006**, 73, 712.
[8] E. Charlet, E. Grelet, P. Brettes, H. Bock, H. Saadaoui, L. Cisse, P. Destruel, N. Gherardi, I. Seguy, *App. Phys. Lett.*, **2008**, 92 (2), 024107.
[9] S.M. Benson, F.M. Orr Jr., *MRS Bull.*, **2008**, 33, 297-305.
[10] S. Martinuzzi, *Reflets de la physique*, **dec 2007**.
[11] G. Li, V. Shrotriya, J.S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 864–868. ; J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, S.R. Forrest, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 66–70. ; S.H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger, *Nat. Photonics*, **2009**, 3, 297-302.
[12] http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/60906.htm
[13] P. Destruel, I. Seguy, *Technique de l'ingénieur : Les cellules photovoltaïque*, **2004**, RE25.
[14] H.R. Philipp, E.A. Taft, *Phys. Rev.*, **1960**, 120 (1), 37-38.
[15] Akira USAMI, *J. Nuc. Sci. Tech.*, **1972**, 9, 528-533.
[16] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183.
[17] http://www.solarserver.com/solar-magazine/solar-news/current/kw30/organic-photovoltaics-solarmer-sets-new-world-record-for-cell-efficiency-at-813.html
[18] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006**, 18 (6), 789–794.
[19] D. Veldman, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 1939-1948.
[20] D.R.T. Zahn, T.U. Lampen, H. Mendèz, *App. Surf. Sci.*, **2003**, 212-213, 423-427.
[21] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 3693.
[22] P. Heremans, D. Cheyns, B.P. Rand, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1740–1747.
[23] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 93, 3693.
[24] E.Wang, L. Wang, L. Lan, C. Luo, W. Zhuang, J. Peng, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 92, 033307.
[25] M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, J. Knol, J.C. Hummelen, P.A. van Hal, R.A.J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 3317.
[26] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2295.
[27] L.H. Slooff, S.C. Veenstra, J.M. Kroon, D.J.D. Moet, J. Sweelssen, M.M. Koetse, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 90, 143506.
[28] M. M. Wienk, M. Turbiez, J. Gilot, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.*, **2008**, 20, 2556.
[29] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.*, **2005**, 4, 864 – 868.
[30] P. Heremans, D. Cheyns, B.P. Rand, *Acc. of Chem. Res.*, **2009**, 42 (11), 1740-1747.
[31] S. Yoo, W.J. Potscavage, B. Domercq, S.-H. Han, T.-D. Li, S.C. Jones, R. Szoszkiewicz, D. Levi, E. Riedo, S.R. Marder, B. Kippelen, *Sol.-Sta. Elec.*, **2007**, 51, 1367–1375.
[32] A. Rao, M.W.B. Wilson, J.M. Hodgkiss, S. Albert-Seifried, H. Bässler, R.H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132 (36), 12698–12703.
[33] D. Adam , P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbachi, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature*, **1994**, 371, 141-143.
[34] A.M. van de Craats, J.M. Warman, M.P. de Haas, D. Adam, J. Simmerer, D. Haarer, P. Schuhmacher, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, (10), 823–826.
[35] M.G. Debije, J. Piris, M.P. de Haas, J.M. Warman, Z. Tomovic, C.D. Simpson, M.D. Watson, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4641.
[36] D.Markovitsi, S. Marguet, J. Bondkowski, S. Kumar, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1299.
[37] L. Cisse, P. Destruel, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinat, H. Bock, E. Grelet, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 476(1), 89–91.
[38] N.G. Pschirer , C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1401-1404.

[39] E. Clar, *Ber. Deu. Chem. Ges.*, **1936**, 69 (3), 607–614.
[40] H. Langhals, S. Poxleitner, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 797–800.
[41] A. Wicklein, M.A. Muth, M. Thelakkat, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 8646-8652.
[42] A. Halleux, R.H. Martin, G.S.D. King, *Helvet. Chim. Acta*, **1958**, 41, 1177 ; E. Clar, R. Schoenthal, *Polycylic Hydrocarbons*, **1964**, 2, 284-285.
[43] A. Mc Callum, *Thèse de « University of Glasgow Scotland »*, **1963** ; E. Clar, R. Schoenthal, *Polycylic Hydrocarbons*, **1964**, 2, 284-285.
[44] E. Clar, W. Kelly, R.M. Laird, *Mh. Chem.*, **1956**, 80, 391 ; E. Clar, R. Schoenthal, *Polycylic Hydrocarbons*, **1964**, 2, 284-285.
[45] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbachi, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature*, **1994**, 371, 141-143.
[46] D. Markovitsi, S. Marguet, J. Bondkowski, S. Kumar, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 1299–1306.
[47] A. M. Van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter; J. D. Brand, M. A.Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 1469.
[48] A.M. Craats, J.M. Warman, *Adv. Mater.*, **2001**, 13(2), 130-133.
[49] V. Lemaur, D.A. Da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L.D.A Siebbeles, J.M. Warman, J.-L. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3271-3279.
[50] Z. An, J. Yu, S. C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, B. Kippelen and S. R. Marder, *Adv.Mater.*, **2005**, 17, 2580–2583.
[51] A. Wicklein, M.A. Muth, M. Thelakkat, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 8646-8652 ; L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science*, **2001**, 293, 1119-1122 ; H. Iino, J.I. Hanna, R.J. Bushby, B. Movaghar, B.J. Whitaker, M.J. Cook, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 87, 132102 ; J.M. Warman, M.P. de Haas, G. Dicker, F.C. Grozema, J. Piris, M.G. Debije, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4600–4609 ; W. Pisula, M. Zorn, J.Y. Chang, K. Müllen, R. Zentel, *Macromolecular Rapid Communications*, **2009**, 30 (14), 1179–1202.
[52] G. De Luca, A. Liscio, M. Melucci, T. Schnitzler, W. Pisula, C.G. Clark, L.M. Scolaro, V. Palermo, K. Müllen, P. Samori, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 71-82.
[53] O. Thiebaut, H. Bock, E. Grelet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(20), 6886-6887.
[54] J. Kelber, M.F. Achard, B. Garreau de Bonneval, H. Bock, *Chem. Eur. J.*, **2011**, Early view.

Chapitre I : Synthèse de cristaux liquides colonnaires donneurs et accepteurs dérivés du pérylène

Ce chapitre est consacré à la synthèse de nouveaux matériaux cristallins-liquides colonnaires à température ambiante basé sur un cœur aromatique pérylène possédant des propriétés électroniques complémentaires entre-eux.

Dans un premier temps, la stratégie utilisée pour obtenir des composés électroniquement complémentaires à partir d'un même cœur aromatique sera décrite.

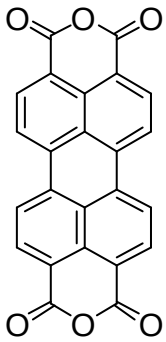
Puis la problématique pour obtenir une mésophase colonnaire à température ambiante sera explicitée, en mettant en avant l'utilisation par le passé dans notre groupe de chaînes latérales ramifiées pour obtenir des tétraesters de pérylène cristallins liquides colonnaires à température ambiante.

Ensuite ce chapitre traitera de la synthèse des composés complémentaires aux pérylènes tétraesters, qui ont été synthétisés durant cette thèse : les pérylène-imides et imido-diesters, en décrivant notamment dans le cas des imido-esters une synthèse pot-unique efficace, peu coûteuse et qui permet d'accéder à des composés accepteurs cristallins liquides colonnaires à température ambiante.

Enfin, les propriétés optiques et électrochimiques des donneurs et des accepteurs à base de pérylène seront discutées en vue de leur potentiel et de leurs limitations dans le domaine de l'électronique organique et plus précisément pour les cellules solaires organiques.

I.1. Obtenir des composés électroniquement complémentaires à partir d'un même cœur aromatique

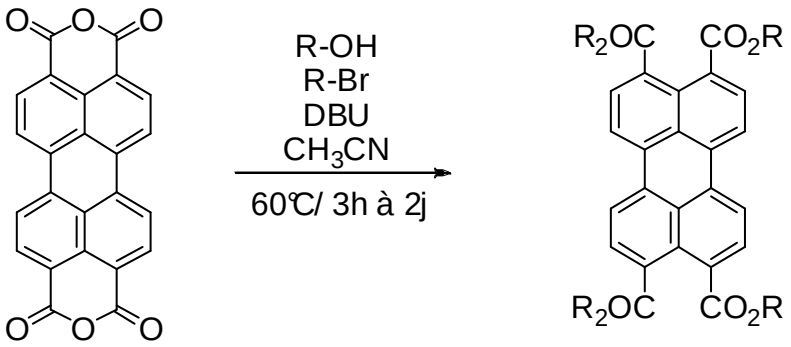
Le pérylène tétracarboxydianhydride (PTCDA ; **1**) est un pigment largement utilisé dans l'industrie des colorants, et de ce fait il est synthétisé chaque année en grandes quantités et il est facilement accessible (500 g=351€ chez TCI Europe par exemple). Il est composé de deux anhydrides naphtaliques reliés entre-eux par deux liaisons σ entre les positions 4-4' et 5-5', délocalisant ainsi les électrons π des naphtalènes et des carbonyles sur l'ensemble de la molécule.



1

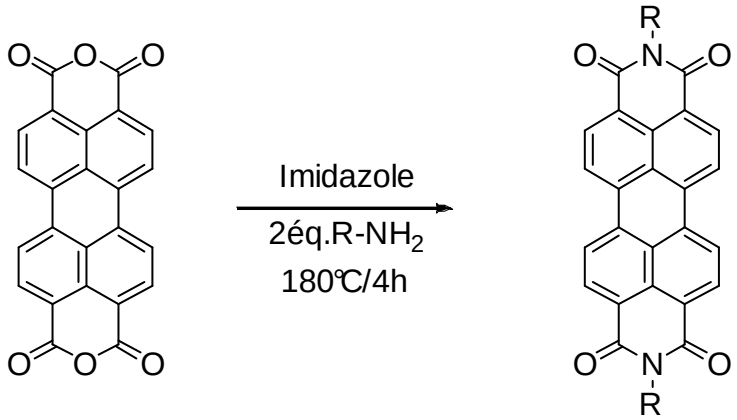
Grâce à cette délocalisation et à la planéité de la molécule, on observe une forte agrégation dans ces dérivés de pérylène par formation d'interactions π intermoléculaires. Ceci en fait un candidat de choix dans l'optique d'obtenir des mésophases à température ambiante. Ces attractions intermoléculaires sont renforcées par les interactions dipôles-dipôles crées par l'introduction des groupements carbonyles polaires.

Il est possible de jouer sur l'orientation des groupements carbonyles, afin d'appauvrir plus ou moins le cœur pérylène en densité électronique, puisque celle-ci est directement lié à la conjugaison des carbonyles avec le cœur aromatique, et donc à l'angle dièdre Φ en vert dans la ***Figure 22***. Or il est possible en une étape à partir du PTCDA de synthétiser soit des tétraesters (**2**) (***Figure 20***), soit des diimides (**3**) (***Figure 21***) de pérylène, qui sont respectivement non-plan (de part la gêne stérique entre les deux groupements esters voisins, l'angle dièdre $\Phi_1 \approx 35°$) et complètement plan ($\Phi_2 \approx 0°$, de part la formation d'un cycle à 6 atomes possédant 5 carbones hybridés sp^2).



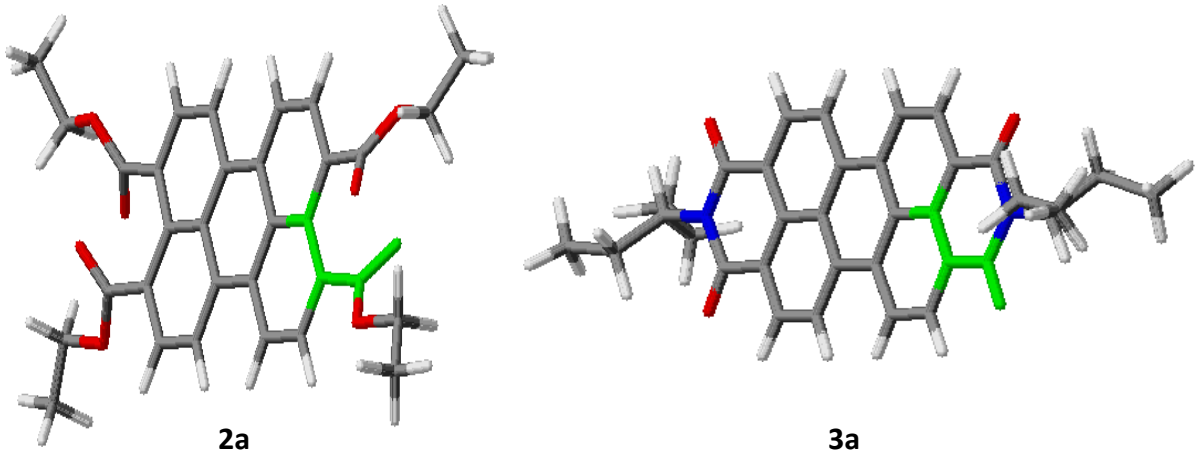
1 **2**

Figure 20 : Synthèse des dérivés tétraesters du PTCDA.



1 **3**

Figure 21 : Synthèse des dérivés diimides du PTCDA.



2a **3a**

Figure 22 : Structures tridimensionnelles de 2a (à gauche ; R=éthyle) et de 3a (à droite ; R=3-pentyle). C en noir, H en blanc, O en rouge et N en bleu. L'angle dièdre Φ qui régule la conjugaison des groupements C=O avec le cœur aromatique est représenté en vert.

En remplaçant des esters par des imides cycliques sur un même cœur aromatique, on peut donc obtenir un cœur davantage appauvri en électrons (davantage accepteur), et ce tout en partant du même anhydride (*Figure 23*).

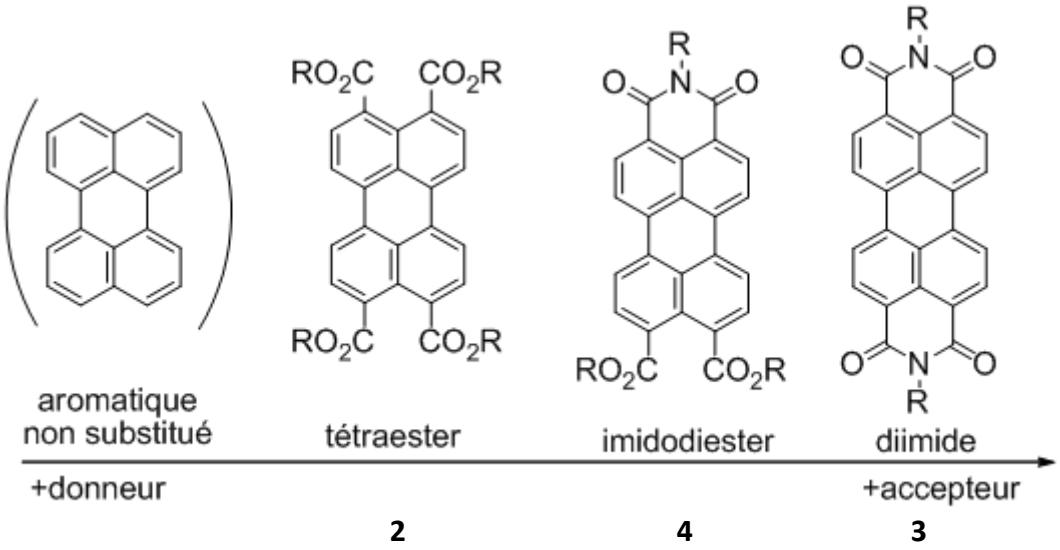


Figure 23 : Echelle donneur/accepteur des dérivés du PTCDA. L'aromatique sans groupement électro-attracteur (le pérylène) est noté entre parenthèses par comparaison.

I.2. Cristaux liquides colonnaires à température ambiante : les paramètres ajustables

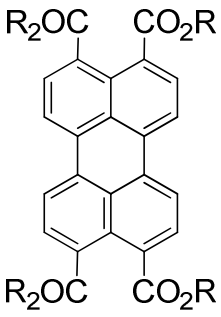
Comme indiqué dans l'introduction (***Introduction §1.1***), l'occurrence d'une mésophase est une réponse du système vis-à-vis de deux propriétés antagonistes au sein d'une même molécule. Ainsi pour générer une phase cristalline liquide colonnaire, une solution va être de combiner des larges disques aromatiques et de longues chaînes aliphatiques flexibles. Ces deux parties vont respectivement avoir tendance à s'agglomérer en colonne grâce aux interactions intermoléculaires π-π et générer de la flexibilité et donc du désordre au sein de ces mêmes colonnes.

I.2.1. Longueur des chaînes latérales

La flexibilité du système étant induite par les chaînes aliphatiques, il est possible d'abaisser la température de clarification (passage à l'état isotrope) en augmentant la longueur des chaînes. C'est pourquoi pour les dérivés tétraesters **2** obtenus à partir de l'anhydride **1** commercial, on observe une diminution des températures de transition Cr-Col et Col-I en augmentant la longueur des chaines latérales[55]. De plus, il est remarquable que la non-planéité des carbonyles permette de déstabiliser suffisamment l'ordre cristallin pour générer une mésophase colonnaire avec quatre chaînes latérales aussi courtes qu'éthyle (*Tableau 1*).

R	Températures de transition (°C)
méthyle	Cr-322-I
éthyle	Cr-244-Col-313-I
^{n}propyle	Cr-193-Col-287-I
^{n}butyle	Cr-161-Col-242-I
^{n}pentyle	Cr-114-Col-203-I
^{n}hexyle	Cr-72-Col-177-I
^{n}octyle	Cr-62-Col-132-I

Tableau 1 : Températures de transition des dérivés de PTCDA en fonction de la longueur des chaînes linéaires.



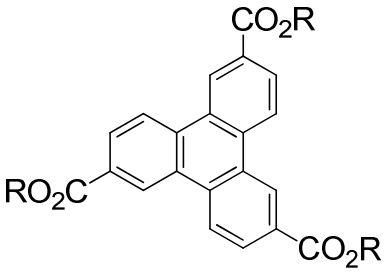
2

I.2.2. Nombre de chaînes latérales

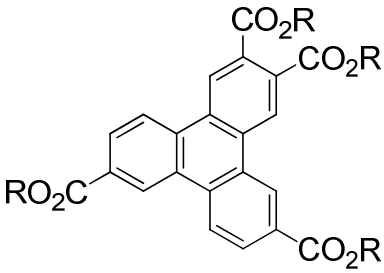
De la même manière qu'une augmentation de la longueur des chaînes latérales permet d'abaisser les températures de transition, il est également possible de jouer sur le nombre de chaînes latérales pour réguler la plage de température d'existence d'une mésophase colonnaire. Ainsi, on peut observer que l'addition d'un quatrième groupement ester portant une chaîne latérale supplémentaire sur le triphénylène **5** permet de stabiliser une phase cristalline liquide colonnaire pour sept différentes longueurs de chaînes linéaires (**6a** à **6f**), alors que les dérivés triester du triphénylènes montrent uniquement une mésophase colonnaire monotrope pour la seule chaîne R=éthyle (**5a**) (*Tableau 2*) :

N°	R	Températures de transition (°C) de **5**	Températures de transition (°C) de **6**
a	éthyle	Cr-161-[col$_h$-135-]I	Cr-70-col$_h$-218-I
b	^{n}propyle	Cr-137-[n-82-]I	Cr-59-col$_h$-186-I
c	^{n}butyle	Cr-86-[n-59-]I	Cr-49-col$_h$-147-I
d	^{n}pentyle	Cr-111-I	Cr-50-col$_h$-109-I
e	^{n}hexyle	Cr-101-I	Cr-58-col$_h$-91-I
f	^{n}heptyle	Cr-93-I	Cr-46-col$_h$-64-I
g	^{n}octyle	Cr-77-I	Cr-50-I

Tableau 2 : Températures de transition des dérivés tri et tétraesters de triphénylène[56].



5

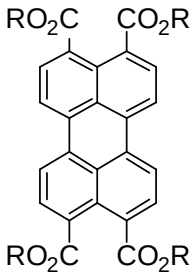


6

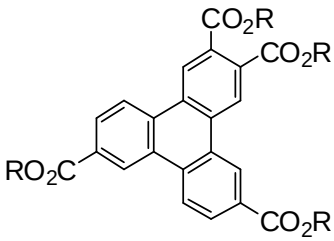
I.2.3. Ramification des chaînes latérales

La méthode utilisée dans les dispositifs d'affichage pour stabiliser une phase cristalline liquide sur une plage de température donnée est de procéder à des mélanges de matériaux, de manière à ajuster les températures de transition. Cependant, comme les propriétés de conduction des excitons et des charges au sein du matériau sont intimement liés à la concordance des niveaux HOMO et LUMO au sein de la mésophase, il s'en suit que les molécules mélangées doivent avoir les mêmes propriétés électroniques.

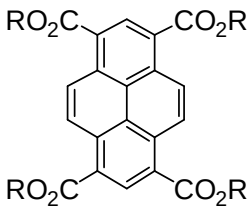
Les énergies HOMO et LUMO dans les chromophores organiques ne sont généralement influencées que par le cœur aromatique et les groupements conjugués à celui-ci. De ce fait, une stratégie utilisée depuis quelques années au sein de notre laboratoire [55,56,57], est l'utilisation de chaînes latérales ramifiées racémiques de manière à abaisser la cristallisation et augmenter la plage de température de la mésophase. Ainsi, nous pouvons observer pour les dérivés tétraesters du pérylène (**2**), du triphénylène (**6**), du pyrène (**7**) et du coronène (**8**), que la phase cristalline liquide colonnaire est plus étendue avec l'utilisation de chaînes latérales racémiques par rapport à des chaînes isomères linéaires. Nous observons même une suppression de la cristallisation (jusqu'à la limite de mesure de -50°C) dans les cas du triphénylène **6h** et du pérylène tétraester **2c**, alors que l'isomère non-ramifié du triphénylène **6g** ne présente même pas de phase cristalline liquide colonnaire avant l'obtention de la phase isotrope dès 50°C (*Tableau 3*).



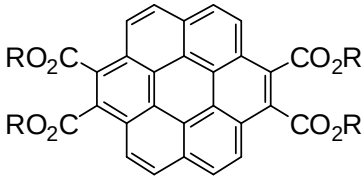
2



6



7



8

N°	Cœur aromatique	Type de R=C8H17	Températures de transition (en °C)	Référence
2b	Pérylène tétraester	^{n}octyle	Cr-62-Col-132-I	[55]
2c	Pérylène tétraester	rac-2-éthylhexyle	Col-260-I	[58]
6g	Triphénylène tétraester	^{n}octyle	Cr-50-I	[56]
6h	Triphénylène tétraester	rac-2-éthylhexyle	Col_{hex}-121-I	[56]
7a	Pyrène tétraester	^{n}octyle	Cr-88-I	[57]
7b	Pyrène tétraester	rac-2-éthylhexyle	Col-94-I	[57]
8a	Coronène tétraester	^{n}octyle	Cr-47-Col_{hex}-133-I	[57]
8b	Coronène tétraester	rac-2-éthylhexyle	Cr-12-Col_{hex}-153-I	[57]

Tableau 3 : Comparaison des températures de transition d'isomères de tétraesters d'aryles en fonction de la ramification des chaînes latérales.

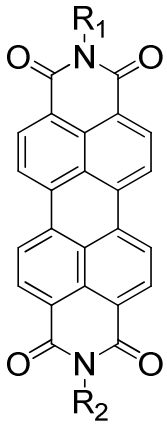
I.3. Pérylène imido-esters : une nouvelle classe de matériau de type accepteur cristallin liquide à température ambiante

I.3.1. Difficulté pour obtenir des pérylènes diimides cristallins liquides colonnaires à température ambiante

Etant donné l'impact d'une seule chaîne supplémentaire sur les propriétés mésomorphes du triphénylène, on peut donc supposer que passer d'un diester à un imide (et donc de deux chaînes latérales à une seule) change fortement les propriétés mésomorphiques du chromophore. Ainsi, si à partir du PTCDA (**1**) il est assez facile en une étape d'obtenir un tétraester cristal liquide colonnaire à température ambiante avec une température de clarification modérée[55], il est encore difficile de nos jours, malgré un grand intérêt de la communauté scientifique pour ces matériaux[59], d'obtenir des dérivés diimides de pérylène cristallin liquide colonnaire à cause de la forte agrégation des cœurs aromatiques entre eux[60]. Ainsi, il est nécessaire d'induire la mésophase en incluant dans les chaînes latérales des groupements eux-mêmes mésogène comme des benzènes multi-substitués[61-62]. En effet, l'introduction de chaînes latérales ramifiée présentée précédemment comme alternative (*Chapitre I §1.2.3*) n'est toujours pas suffisante pour induire une mésophase cristalline liquide colonnaire à température ambiante pour les dérivés diimides **3b, 3c, 3d** (*Tableau 4*). Il devient donc difficile d'obtenir en peu d'étape de synthèse un composé cristallin-liquide colonnaire à température ambiante.

N°	R_1	R_2	Températures de transition (en °C)
3b	1-heptyloctyle	1-heptyloctyle	Cr-133[111-Col_h]-I
3c	1-undecyldodecyle	1-undecyldodécyle	Cr_1-54-Cr_2-77-I
3d	1-heptyloctyle	1-nonyldécyle	Cr-99-I

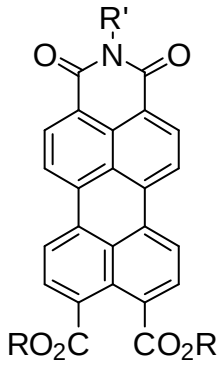
Tableau 4 : Températures de transition des dérivés pérylène-diimide à avec uniquement des chaînes alkyles décrit par Wicklein et al.[60].



3

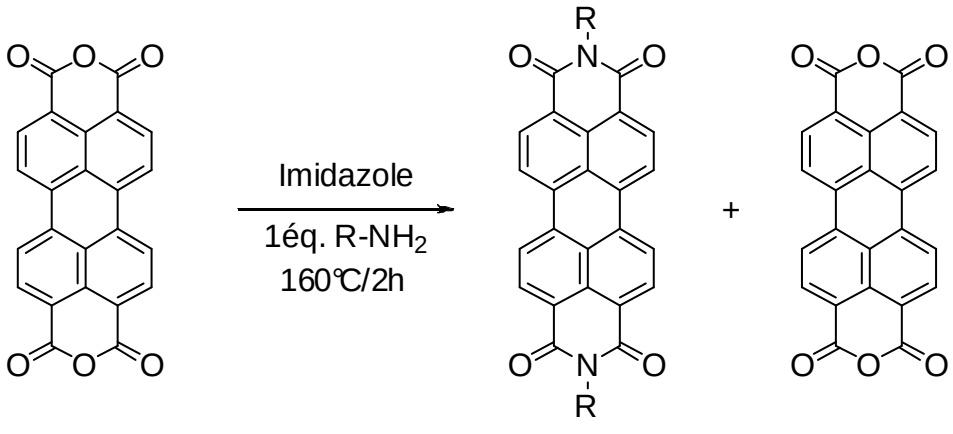
I.3.2. L'approche imido-diester de pérylène

Comme les imido-diesters (**4**) possèdent à la fois une chaîne latérale supplémentaire par rapport aux diimides et un groupement imide supplémentaire par rapport aux tétraesters, ces matériaux nous sont apparus comme un bon compromis entre caractère accepteur et comportement mésomorphe. Si le caractère accepteur des imido-esters a été démontré récemment par Yang et ses collaborateurs[63], la synthèse de ces composés est décrite avec de pauvres rendements (<20%) et aucun comportement mésomorphe n'a pour l'instant pu être mis en évidence.



4

En effet, si la synthèse d'un diimide (**3**) se fait de manière efficace à partir du PTCDA (**1**) en présence d'acétate de zinc dans l'imidazole fondu (*Figure 21*), la meilleure solubilité du mono-adduit formé intermédiairement par rapport au PTCDA rend la deuxième addition d'amine plus rapide que la première addition. C'est pourquoi, lors d'une réaction en quantité équimolaire PTCDA : amine (1:1) nous observons quasiment uniquement du PTCDA de départ et la formation d'un pérylène diimide (*Figure 24*).



1 **3** **1**

Figure 24 : Résultat d'une réaction entre le PTCDA et 1 équivalent d'amine.

De ce fait, toutes les synthèses de pérylènes asymétriques précédemment décrites dans la littérature possédant au moins un groupement imide ont été effectuées après une délicate mono-saponification du diimide[63,64] ou du tétraester[65]. Ces synthèses sont respectivement non-économes en amines (réactif le plus précieux) pour la formation de l'anhydride-imide, et relativement longues (quatre étapes pour le diester-anhydride), ce qui a empêché jusqu'à présent une étude exhaustive de ces matériaux prometteurs.

Nous avons pu remarquer, de part notre expérience dans la synthèse de tétraesters de pérylène, que le PTCDA est soluble dans les solvants polaires aprotiques comme le DMF en présence d'une base lipophile comme le DBU et d'un alcool polaire. En effet, il s'avère que si l'alcool est suffisamment court (typiquement méthanol, éthanol ou propanol) pour conserver le caractère polaire du milieu, le diacide-diester de pérylène formé se dissout totalement pour donner une solution limpide à température ambiante (***Figure 25***).

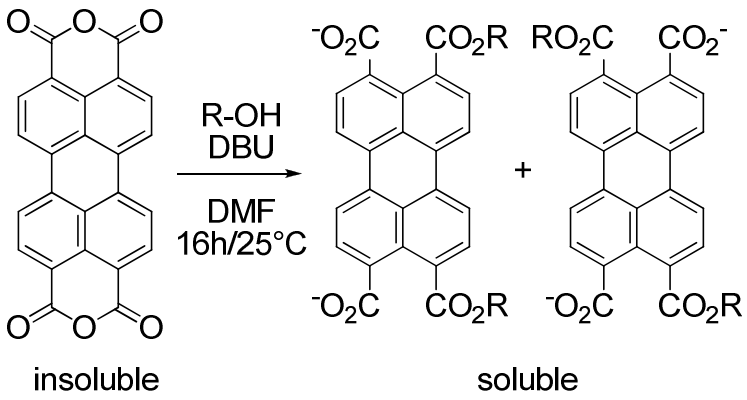


Figure 25 : Obtention d'un diester-diacide de pérylène soluble dans un solvant polaire.

Grâce à cette solution homogène, nous sommes à présent affranchis des problèmes de différence de solubilité entre non- et mono-réagi. Cela nous permet d'espérer obtenir une réaction nous donnant majoritairement en imido-ester-acide pour une quantité stœchiométrique d'amine par rapport au PTCDA de départ. La molécule ainsi formée devrait donner un imido-diester de pérylène par simple ajout d'un bromoalcane après une attente adéquate.

Nous obtenons effectivement l'imido-diester (**4**) attendu à partir de **1** par cette réaction pot-unique en trois étapes à température ambiante (***Figure 26***), et ceci avec un rendement de

58% par rapport à l'amine en prenant un excès de PTCDA, le 1-propanol pour alcool, le 7-aminotridécane pour amine et enfin le 1-bromopropane pour bromure d'alkyle.

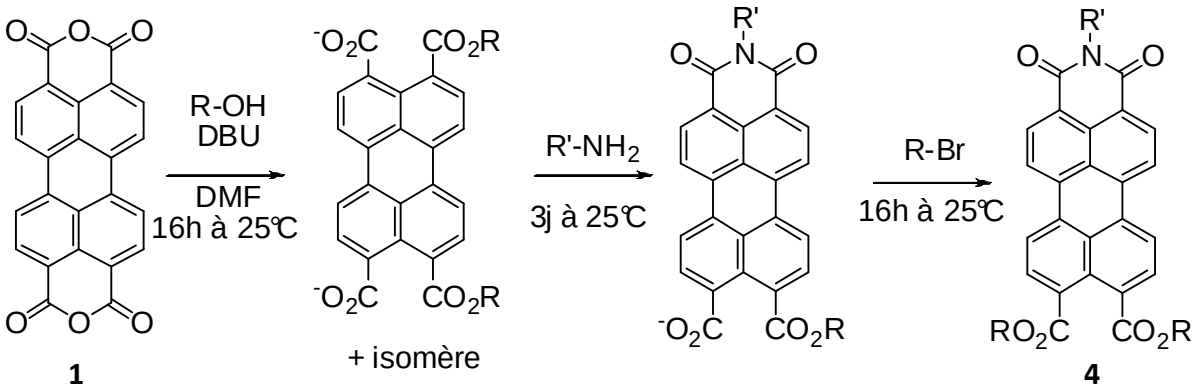


Figure 26 : Synthèse one-pot des imido-diesters de pérylène.

Il est important de noter que le passage par des esters courts permet une purification plus aisée de l'imido-diester : pour R=propyle et R'=1-hexylheptyl, on peut facilement séparer **4** des impuretés diimides et tétraester formées par colonne de chromatographie. En effet, la faible polarité du diimide, qui est le seul produit à migrer dans un mélange 2:1 CH_2Cl_2/pentane, et la forte polarité du tétraester, qui ne migre que lentement sur de la silice avec du CH_2Cl_2 pur comme éluant, nous permet de récupérer **4** pur (***Chapitre V, synthèse de 4***).

Comme la réaction est limitée à l'utilisation d'alcools courts, nous nous sommes intéressés à la possibilité de saponifier sélectivement les esters tout en laissant la fonction imide intacte. Nous pouvons ensuite introduire de plus longues chaînes et espérer une mésophase à température ambiante.

Xue *et al.* ont déjà pu montrer par le passé qu'une hydrolyse acide peut être quantitative et limitée à une mono-réaction pour les pérylènes tétraesters[65]. Par conséquent, comme les imides sont moins réactifs vis-à-vis de la saponification, nous pouvons penser qu'il est possible d'accéder à des dérivés **4** possédant des longueurs de chaînes compatibles avec la possible apparition d'une mésophase à température ambiante, en passant par une saponification sélective puis une ré-estérification en utilisant les bromures et alcools appropriées. L'hydrolyse sélective a été effectuée dans notre cas avec de l'acide sulfurique dans de l'acide acétique à reflux pour un rendement quantitatif, tandis que la ré-estérification est effectuée avec des rendements de 75 à 80% (***Figure 27***).

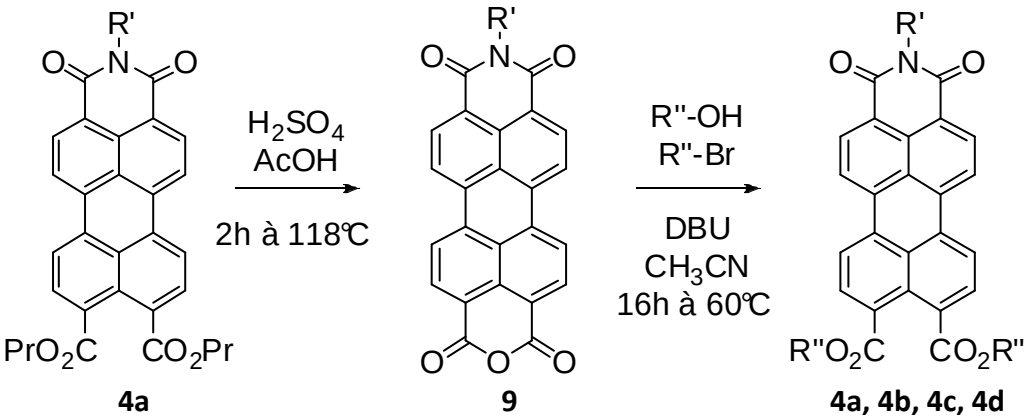


Figure 27 : Accès à des imido-diesters avec de longues chaînes esters par saponification sélective des esters en milieu acide.

De cette manière, il nous a été possible d'accéder à une famille de pérylène imido-diesters susceptibles de présenter une mésophase à température ambiante et d'observer leur état en fonction de la température et de la longueur des chaînes esters (*Tableau 5*).

	R'	R''	Températures de transition (°C)
4a	1-hexylheptane	1-propane	1ère montée : Cr-118-Col_h-199-I 2ème montée : Col_h-199-I
4b	1-hexylheptane	2-éthylhexane	Cr-69-Col_h-252-I
4c	1-hexylheptane	2-butyloctane	Cr-8-Col_h-192-I
4d	1-hexylheptane	2-hexyldécane	Col_h-131-I

Tableau 5 : Températures de transition des imido-diesters de pérylène, déterminés par microscopie entre polariseurs croisés (Figure 29) et calorimétrie différentielle à balayage (Figure 28).

Comme le montre la calorimétrie différentielle à balayage et l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre, les quatre matériaux synthétisés présentent tous une phase Col_h. Les composés **4c** et **4d** présentent tous les deux cette mésophase à température ambiante avec des températures de clarification facilement accessibles pour un recuit thermique (respectivement 192 et 131°C) (*Figure 28*).

L'analyse du composé **4d** par diffraction des rayons X sur poudre confirme l'organisation des molécules dans un réseau hexagonal de colonnes grâce à l'indexation des indice de Miller

(110) et (210) qui possèdent des rapports en √3 et √7 par rapport à l'indice (100), tandis que la bande large à 1,80 $Å^{-1}$ reflète le désordre de type liquide au sein de la colonne caractérisant ainsi l'état cristal liquide colonnaire hexagonal (*Figure 30*).

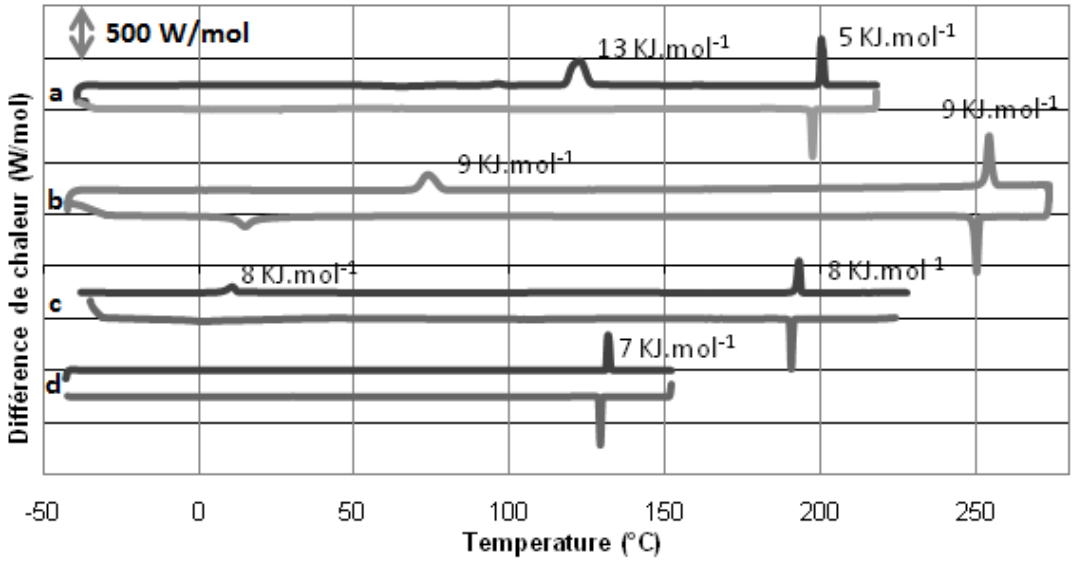


Figure 28 : Calorimétrie différentielle à balayage des imido-diesters de pérylène **4a** *(a ; à 5K.min^{-1}),* **4b** *(b ; à 5K.min^{-1}),* **4c** *(c ; à 3K.min^{-1}),* **4d** *(d ; à 3K.min^{-1}).*

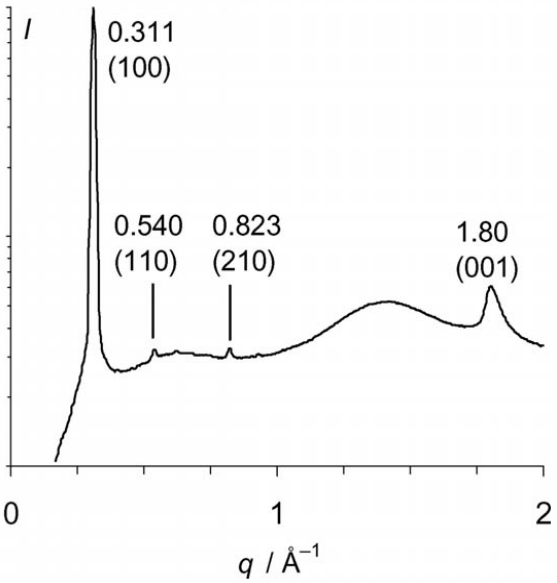


Figure 30 : Diffraction des rayons X sur poudre du composé **4d** *à température ambiante. L'intensité est donnée en échelle logarithmique (coll. E. Grelet).*

Figure 29 : Croissance d'un domaine colonnaire hexagonal homéotrope de 4c par refroidissement depuis sa phase isotrope, observé entre lame et lamelle à l'aide d'un microscope optique en transmission entre deux polariseurs légèrement décroisés. Taille de l'image : 240x300µm.



I.4. Propriétés optiques et électrochimiques des imido-diesters de pérylène

Les premières études électrochimiques sur les imido-diesters de pérylène ont étés reportées par Yang et *al.* en 2008[63]. Ils ont pu montrer que ces matériaux présentent en voltampérométrie cyclique à balayage deux vagues de réductions réversibles à des potentiels de -0.70V et -0.95V par rapport à l'électrode au calomel saturé. Ces valeurs varient peu avec le changement de chaînes latérales hydrocarbonées (±0.03V).

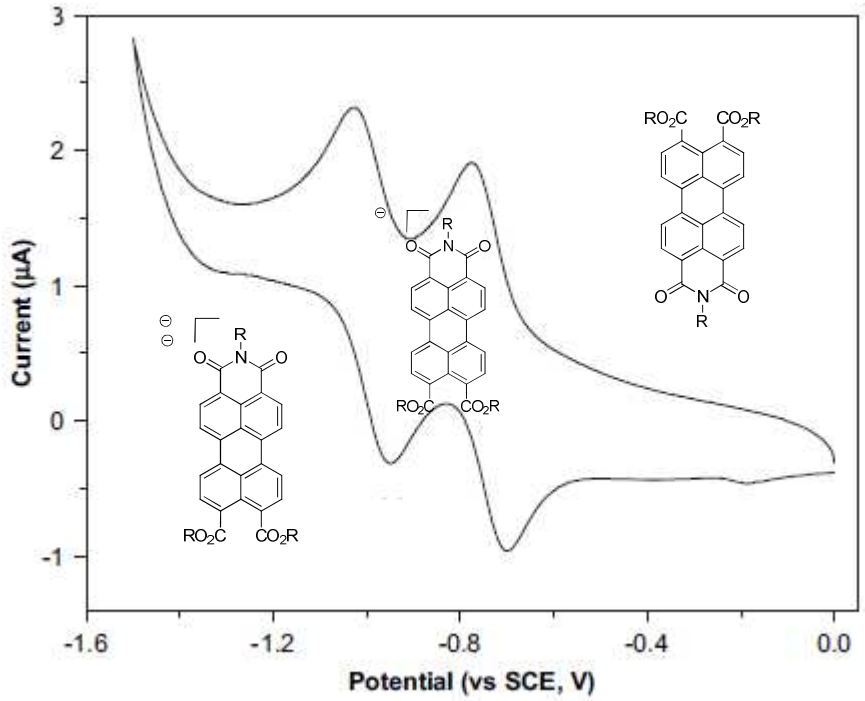


Figure 31 : Voltampérométrie cyclique d'un composé imido-diester présentés par Yang et collaborateurs dans une solution de 0.1M de Bu_4NClO_4 dans le dichlorométhane. Vitesse de balayage=50mV.s^{-1} [63].

Etant donné le potentiel de l'électrode au calomel saturé de -4,74V par rapport au niveau du vide, les énergies du niveau orbitalaire LUMO ont pu être estimées par l'*Équation 1*[66].

$$\mathbf{E_{LUMO} = E^{0}_{ECS} - E_{1ère\ réduction}}$$

Équation 1

Les valeurs obtenues de cette manière confirment le caractère accepteur intermédiaire des imido-diesters comparés aux diimides et aux tétraesters (*Tableau 6*).

	Pérylène diimide **3**	Pérylène imido-diester **4**	Pérylène tétraester **2**
E_{LUMO}	-4,19eV	-4,00eV	-3,60eV

Tableau 6 : Energie du niveau LUMO pour des dérivés diimide (N,N'-diphényle-pérylène diimide[67]), imido-diester (N-dodécyle pérylèneimide didodecylester[63]) et tétraester (pérylène tétraoctylester[68]).

Les propriétés optiques de nos dérivés imido-diesters ont étés déterminés par spectroscopie UV-visible d'absorption et de fluorescence. Comme cela a déjà pu être décrit dans la littérature pour les diimides et les tétraesters[69], les spectres d'absorption et de fluorescence ne dépendent pas de la taille des différentes chaînes, et se trouvent être identiques à celui du méthylester[70]. Les longueurs d'ondes d'absorption maximum sont intermédiaires entre celle d'un tétraester (472 et 444 nm)[71] et d'un diimide (523 et 487 nm)[72] confirmant à nouveau le caractère électro-attracteur d'un imide par rapport à un diester (effet hypsochromique en passant d'un diimide à un imido-diester). Le spectre de fluorescence présente un déplacement de Stokes de 18 nm comparable à celui d'un tétraester et d'un diimide, et les rendements quantiques de fluorescence sont proches de l'unité (**4a**: ϕ=93%, **4b**: ϕ=98%, **4c**: ϕ=90%, **4d**: ϕ=93%) comme l'on pouvait si attendre avec les dérivés du pérylène[71,72].

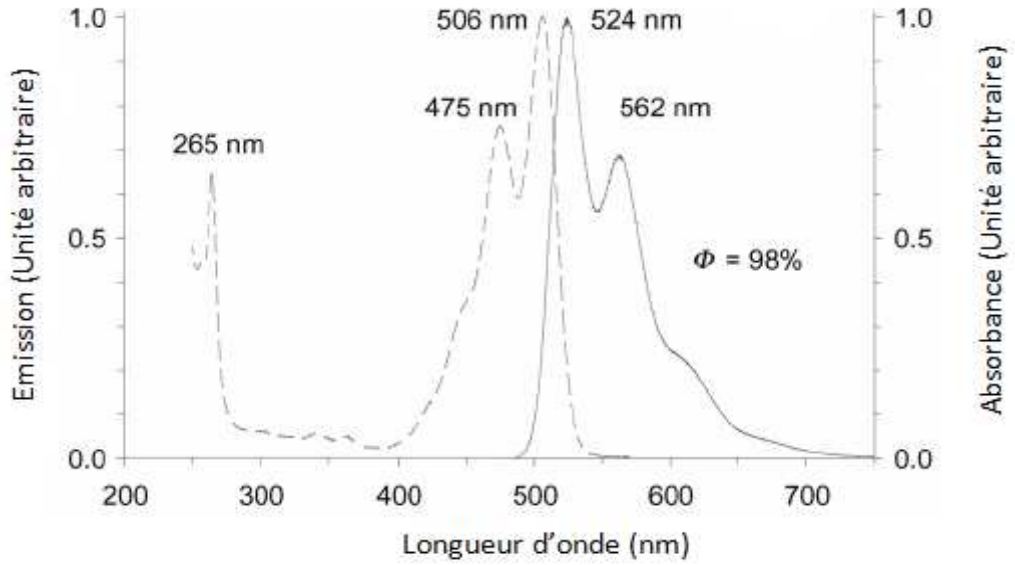


Figure 32 : Spectre d'absorption (en trait pointillés) et de fluorescence (en trait continu ; $\lambda_{exc.}$ = 475 nm) UV-Visible de* 4b *(coll. H. Langhals).

Dans nos conditions de mesure, nous n'avons pas pu déterminer de potentiel de première oxydation qui nous aurait permis de la même manière de remonter directement à l'énergie

du niveau HOMO par rapport au vide. Nous avons donc déterminé à l'aide du spectre UV-visible l'énergie de transition HOMO-LUMO (bande interdite ou band-gap) en considérant que celle-ci correspond à l'énergie de la transition de plus faible énergie observée par cette spectroscopie (« gap optique ») à laquelle on ajoute la valeur de l'énergie de liaison de l'exciton formé par cette absorption, que l'on peut considérer dans notre cas similaire à celle du N,N'-diméthylpérylène-3,4:9,10-tétracarboxydiimide qui vaut 0,3eV[73] (*Équation 2*).

$$\mathbf{E_{HOMO}}(\mathrm{eV}) = \mathbf{E_{LUMO}} - \mathbf{E_{electronic\ band-gap}} = \mathbf{E_{LUMO}} - (\mathbf{E_{optical\ band-gap}} + \mathbf{E_{exciton\ binding}})$$
$$= \mathbf{E_{LUMO}} - \frac{\mathbf{hc}}{\boldsymbol{\lambda}_{\mathbf{offset}} \times \mathbf{e}} - \mathbf{0,3}$$

Équation 2

Avec : h = constante de Planck=6,63x10^{-34}m^2.kg.s^{-1} ;

c = vitesse de la lumière dans le vide = 3,00x10^8 m.s^{-1};

e = charge élémentaire=1,60x10^{-19} kg.m².s^{-2}

En utilisant λ_{offset} (longueur d'onde maximale pour laquelle on observe une absorption) = 535 nm, nous pouvons tracer le diagramme d'énergie des niveaux HOMO et LUMO d'un pérylène imido-diester pour le comparer au donneur potentiel qu'est le tétraester (Figure 33).

Nous remarquons sur ce diagramme, que si les niveaux énergétiques LUMO de l'imido-diester sont effectivement intermédiaires entre les valeurs des niveaux énergétiques LUMO des tétraesters et des diimides, confirmant un caractère accepteur marqué comparé au tétraester, le niveau HOMO de l'imido-diester est sensiblement identique à celui du tétraester.

La différence d'énergie entre les niveaux LUMO des tétraesters et imido-diesters de 0.4eV se rapproche de la valeur des 0,6eV décrite comme optimale pour une conversion photovoltaïque efficace (*Introduction §3.3*). De plus, même si le pourcentage de conversion photon/électron n'est pas totalement optimisé dans ce cas pour l'absorption de toute la lumière blanche, un système donneur=pérylène tétraester/accepteur=pérylène imido-diester offrirait une tension de circuit ouvert V_{oc} non négligeable (*Équation 3*). En effet, les photons absorbés par les deux couches de cristaux liquides ont une longueur d'onde entre 400 et 550 nm, ce qui représente des photons du spectre solaire relativement énergétiques.

$$V_{oc} = E\left(LUMO_{accepteur}\right) - E(HOMO_{donneur}) = 2{,}68\ eV$$

Équation 3

Toutefois, la différence d'énergie entre les niveaux HOMO des imido-diesters et des tétraesters (0,06eV), est inversée par rapport à la marche des niveaux LUMO ce qui nous laisse à penser qu'un tel système n'est pas optimisé pour éviter les recombinaisons de charge.

Le comportement en film mince de ces imido-diesters a été étudié lors de la thèse d'O. Thiebaut[74]. Elles ont montré de mauvaises dispositions pour obtenir un alignement homéotrope en film mince, ce qui nous pousse à synthétiser de nouveaux cœurs aromatiques avec d'avantage de groupements carboxyliques pour augmenter les interactions dipôles-substrat polaire (ITO) et favoriser l'ancrage homéotrope. De plus même si il est particulièrement important d'absorber des photons énergétiques à faible longueur d'onde, il serait avantageux que les deux couches absorbent à des longueurs d'onde différentes, de manière à agrandir la plage de longueur d'onde des photons absorbés et ainsi augmenter l'efficacité de la bicouche. Ces nouveaux chromophores seront l'objet de nos études dans les chapitres suivants.

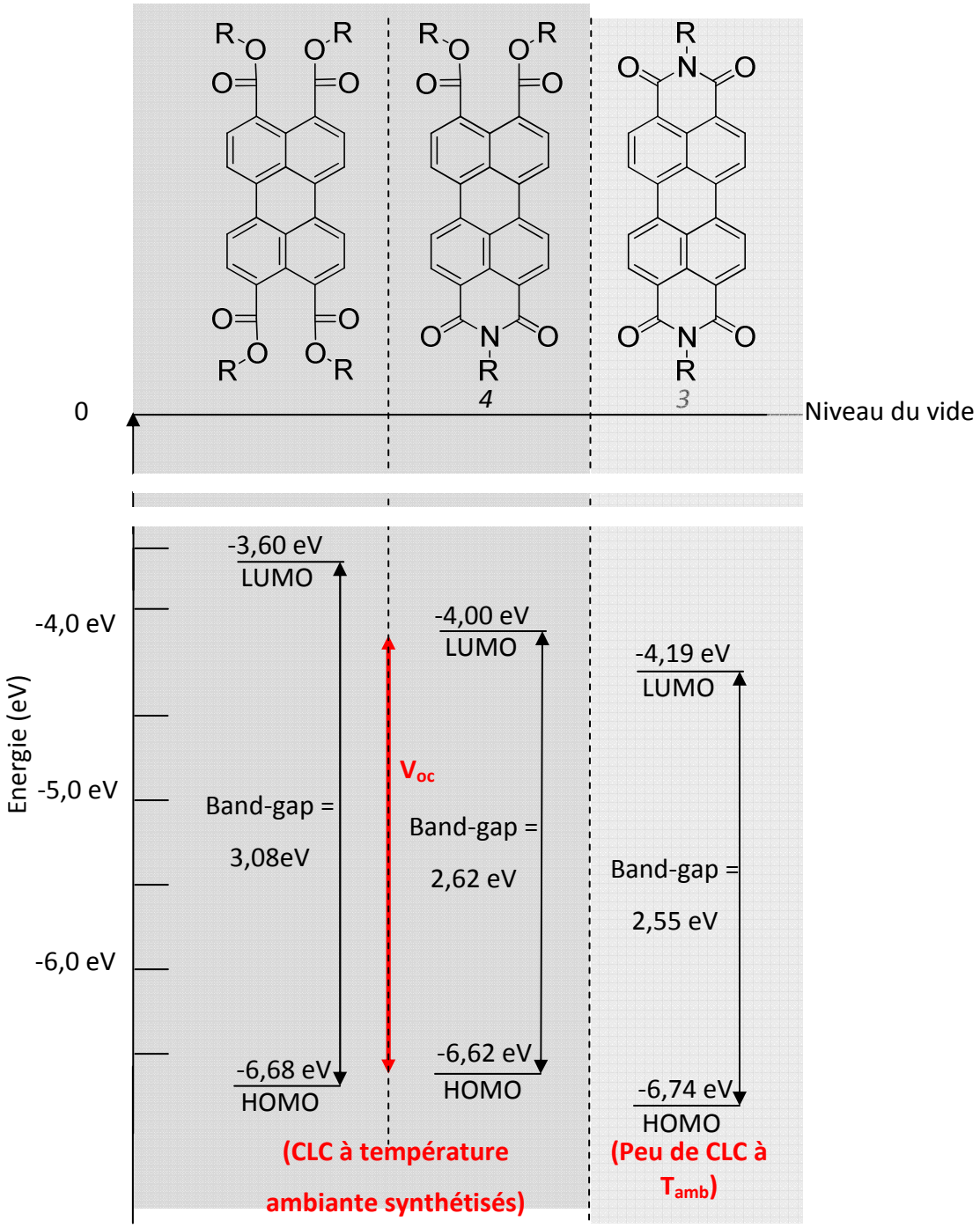


Figure 33 : Diagramme d'énergie comparatif des niveaux HOMO et LUMO pour des dérivés tétraesters, imido-diesters et diimides de pérylène. Les niveaux LUMO ont été calculés à partir des potentiels de première réduction, et les bands-gaps électroniques ont étés déterminés à partir du pied de bande (ou onset) des spectres d'absorption et de l'énergie de liaison de l'exciton du N,N'-diméthylpérylène-3,4:9,10-tétracarboxydiimide.

[55] T. Hassheider, S.A. Benning, H.-S. Kitzerow, M.-F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2001, 40 (11), 2060–2063.**
[56] H. Bock, M. Rajaoarivelo, S. Clavaguera, E. Grelet, *Eur. J. Org. Chem..*, **2006, 13, 2865.**
[57] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.-F. Bobo, P. Destruel, H. Bock, *Chem. A Eur. J.*, **2007**, **13 (6), 1746–1753.**
[58] S. Saïdi-Besbes, E. Grelet, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45 (11), 1783–1786.**
[59] C. Huang, S. Barlow, S.R. Marder, *J. Org. Chem.*, **2011**, **76(8), 2386-2407.**
[60] A. Wicklein, A. Lang, M. Muth, M. Thelakkat, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131 (40), 14442-14453.**
[61] B. Jancy, S.K. Asha., *Chem. Mater.*, **2008**, **20(1), 169-181.**
[62] R. A. Cormier, B.A. Gregg, *Chem. Mater.*, **1998**, **10, 1309-1319.**
[63] L. Yang, M. Shi, M. Wang, H. Chen, *Tetrahedron,* **2008, 64, 5404–5409.**
[64] L.D. Wescott, D. L. Mattern, *J .Org. Chem.*, **2003**, **68, 10058-10066.**
[65] C.Xue, R. Sun, R. Annab, D. Abadi, S. Jin, *Tet. Lett.*, **2009, 50, 853-856.**
[66] I. Polec, A. Henckens, L. Goris, M. Nicolas, M.A. Loi, P.J. Adriaensens, L. Lutsen, J.V. Manca, D. Vanderzande, N.S. Sariftci, *J. Pol. Sci. A : Pol. Chem.*, **2003, 41, 1034-1045.**
[67] S. K. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Mu1llen, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* , **1999, 121(14), 3513-3520.**
[68] X. Mo, H. Z. Chen, Y. Wang, M. M. Shi, M. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109, 7659–7663.**
[69] S. Benning, H.S. Kitzerow, *Liq. Cryst.*, **2000**, **27, 901-906** ; N. Pasaogullari, H. Icil, M. Demuth, *Dyes Pigm.*, **2006**, **69, 118-127.**
[70] H. Langhals, S. Sprenger, M.-T. Brandherm, *Liebigs Ann.*, **1995**, **481–486.**
[71] S. Benning, H.-S. Kitzerow, H. Bock, M. -F. Achard, *Liq. Cryst*. **2000, 27, 901–906.**
[72] N. Pasaogullari, H. Icil, M. Demuth, *Dyes Pigments***, 2006, 69, 118–127.**
[73] D.R.T. Zahn, T.U. Kampen, H. Méndez, *Appl. Surf. Sci,*. **2003**, **212-213, 423-427.**
[74] O. Thiebaut, *Thèse de l'Université Bordeaux 1,* **Soutenue le 3 février 2011.**

Chapitre II : Synthèse de cristaux liquides colonnaires donneurs et accepteurs dérivés du benzo[ghi]périlène

Lors du premier chapitre, nous avons vu qu'il est possible d'obtenir des pérylènes à propriétés électroniques modérément variées présentant une mésophase colonnaire à température ambiante.

Il nous a été nécessaire d'effectuer un compromis entre le comportement accepteur et le nombre de chaînes latérales, pour nous conduire aux imido-diesters de périlène qui sont certes accepteurs comparés aux dérivés tétraesters, mais dont le caractère est moins marqué que pour un diimide de périlène.

Dans ce chapitre, nous décrivons comment une légère augmentation de la taille du cœur aromatique par une réaction de Diels-Alder nous permet d'insérer deux groupements carbonyles supplémentaires et ainsi d'obtenir des dérivés du benzo[ghi]périlène cristallin-liquides colonnaires à température ambiante avec une plus grande variété des propriétés électroniques.

Nous étudierons ici les benzo[ghi]périlènes triimides et leurs homologues hexaester en tentant de stabiliser leur mésophase à température ambiante, ce qui va également nous amener à étudier les benzo[ghi]périlènes diimide-diesters et tétraesters.

Enfin, nous allons terminer ce chapitre par l'étude des interactions mises en jeu lors du mélange des donneurs et des accepteurs synthétisés, en mettant en évidence un phénomène de transfert de charge.

II.1. Approche de synthèse des dérivés de benzo[ghi]pérylène : La réaction de Diels-Alder appliquée aux pérylènes

II.1.1. La réaction de Diels-Alder

L'approche de synthèse la plus intuitive pour obtenir un dérivé de benzo[ghi]perylène, est de regarder le cœur aromatique comme un pérylène auquel on aurait greffé un alcène dans une des deux baies en créant deux liaisons carbone-carbone et en éliminant deux hydrogènes (*Figure 34*).

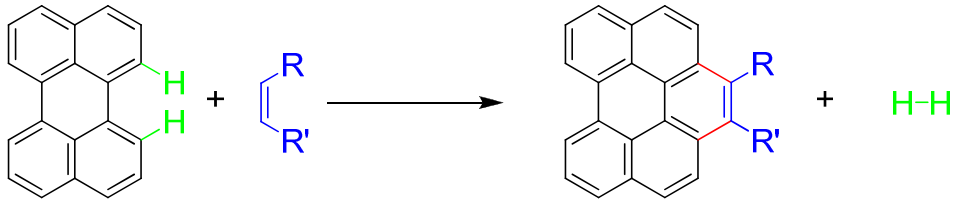
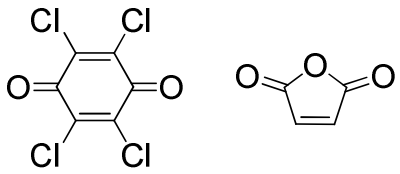


Figure 34 : Le benzo[ghi]pérylène vu comme étant la somme d'une oléfine et d'un pérylène.

Le bilan de cette réaction est une cyclo-addition [4+2] suivie d'une ré-aromatisation oxydative d'un diénophile (l'alcène) sur un diène (la baie du pérylène). Cette transformation est mieux connue sous le nom de Diels-Alder et a valu le prix Nobel de chimie à Otto Paul Hermann Diels et Kurt Alder en 1950.

Cette réaction est réversible, on parle alors de rétro Diels-Alder, mais dans notre cas la ré-aromatisation in-situ à l'aide d'un oxydant tel que le chloranil (**10**) défavorise la rétro-réaction en éliminant le produit initial de la cyclo-addition par la formation du benzo[ghi]pérylène. La cyclo-addition étant sous contrôle orbitalaire, elle est favorisée lors de l'ajout d'une oléfine électro-déficiente sur un diène enrichi en électrons de manière à rapprocher un maximum les niveaux énergétiques HOMO du diène et LUMO du diénophile. Ainsi, l'utilisation de l'anhydride maléique (**11**) comme diénophile apparait doublement comme un excellent choix, de part le fort effet électro-attracteur des deux carbonyles dans le plan de la double liaison et parce que l'anhydride est un précurseur des fonctions esters et imides que nous voulons introduire.



10 **11**

II.1.2. Application aux pérylènes

La réaction de Diels-Alder de l'anhydride maléique sur les pérylènes a récemment été étudiée par notre équipe dans notre laboratoire[75], en se basant sur les travaux de H. Langhals et de S. Kirner[76]. Il en résulte que sur le pérylène l'addition de l'anhydride maléique se produit une fois pour donner le 11,12-dicarboxybenzo[ghi]pérylène anhydride. Deux effets limitent cette réaction à la mono-addition (***Figure 35***) :

Le benzo[ghi]pérylène ainsi formé est fortement appauvri en électrons par les carbonyles plans conjugués à l'aromatique (en rouge), limitant ainsi la densité électronique sur le diène formé après mono-addition.

Le benzo[ghi]pérylène formé après mono-addition peut être dessiné comme possédant trois sextets aromatiques qui rendent le composé plus stable, mais moins réactif vis-à-vis d'une seconde addition. En effet, les doubles liaisons du diène (vert) qui devraient réagir pour permettre la deuxième addition sont délocalisées à l'intérieur de ces sextets aromatiques (cercles) et donc moins disponible pour une deuxième cyclo-addition.

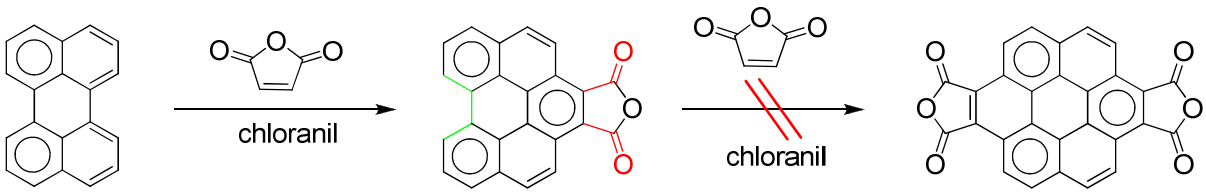


Figure 35 : Réactivité du pérylène vis-à-vis de l'addition de l'anhydride maléique.

De la même manière, les deux groupements anhydrides du PTCDA appauvrissent le cœur aromatique du pérylène, de telle sorte que même une mono-addition de l'anhydride maléique est impossible. Par contre, la même réaction sur pérylène diimide ou sur un pérylène tétraester (moins électron-déficient que le dianhydride) nous conduit à une mono-addition de l'anhydride maléique (La deuxième addition est avortée car l'aromatique intermédiaire comprend un anhydride désactivant). Lors de la réaction avec le tétraester, on peut noter une saponification partielle des esters, de même que la formation de traces de coronène, ce qui n'est pas le cas pour le diimide qui est plus robuste vis-à-vis de la saponification et assez électro-accepteur pour avorter complètement la formation du coronène (***Figure 36***).

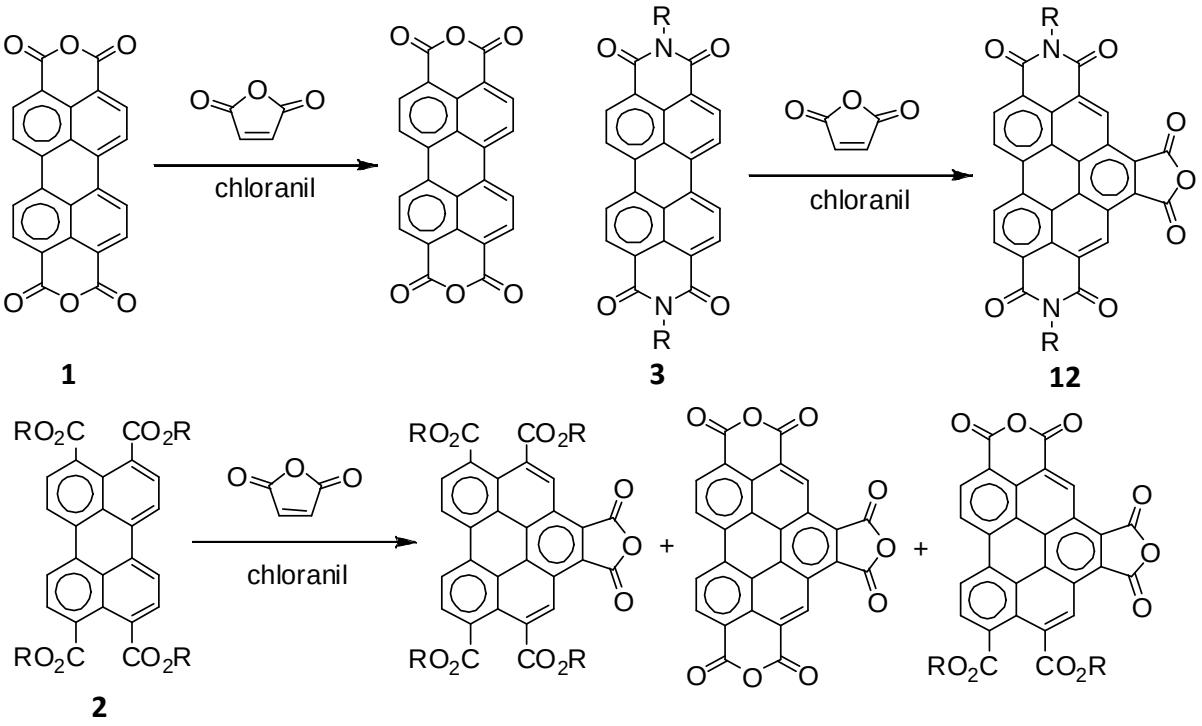


Figure 36 : Réactivité des dérivés du PTCDA vis-à-vis de l'anhydride maléique.

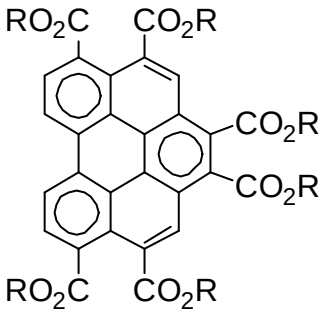
- A partir d'un diimide de pérylène (**3**), on peut ainsi obtenir un diimide-anhydride de benzo[ghi]pérylène (**12**), précurseur d'un **diimide-diester** (*Chapitre II §4*).
- A partir du tétra-éthylester de pérylène, on obtient un mélange de tétraéthylester mono anhydride, diéthylester di anhydride et trianhydride de pérylène qui peut facilement être converti en hexaester de benzopérylène par réesterification en présence de carbonate de potassium, d'éthanol et d'iodoéthane. Cet hexaéthylester possède alors des chaînes suffisamment courtes pour permettre une séparation efficace des traces de coronène formées et de pérylène-tétraester résiduel De plus de courtes chaînes favorise également une saponification efficace pour obtenir le tri-anhydride précurseur à la fois d'**hexaesters** différents (*Chapitre II §2)*, mais aussi des **triimides** (*Chapitre II §5*).

Ces trois types de benzo[ghi]pérylènes devraient posséder un caractère accepteur plus ou moins prononcé selon le nombre d'imides (0, 2 ou 3) présents sur la molécule.

II.2. Benzo[ghi]pérylènes possédant un caractère donneur : benzo[ghi]pérylène hexaester (Bp6C)

II.2.1. Synthèse

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des 2,3,8,9,11,12-benzo[ghi]pérylènes hexaesters (**13**) avec différentes longueurs de chaînes afin d'essayer de mettre en évidence une mésophase à température ambiante.



13

Le trianhydride **14**, précurseur de l'ensemble de ces Bp6C, est obtenu par saponification basique de **13a** en présence de KOH dans l'éthylène glycol à reflux, lui-même obtenu par Diels-Alder et estérification du pérylène tétraéthylester **2a** (*Figure 37*). L'hexacarbonyle de benzo[ghi]pérylène ainsi obtenu possède au minimum deux fonctions anhydrides puisque H. Langhals[77] et *al.* ont pu montrer que la formation d'anhydrides aromatiques cycliques à six atomes se fait facilement et ce même en présence d'eau. Toutefois, il n'est pas sûr qu'il en soit de même pour les anhydrides cycliques à 5 atomes. Nous avons donc soit un dianhydride-diacide ou un trianhydride que nous approximerons par la suite comme le trianhydride **14**. Dans les deux cas, les produits formés peuvent être ensuite transformés en l'hexaester **13** désiré via une estérification semblable à celle décrite au chapitre 1 (*Figure 34*).

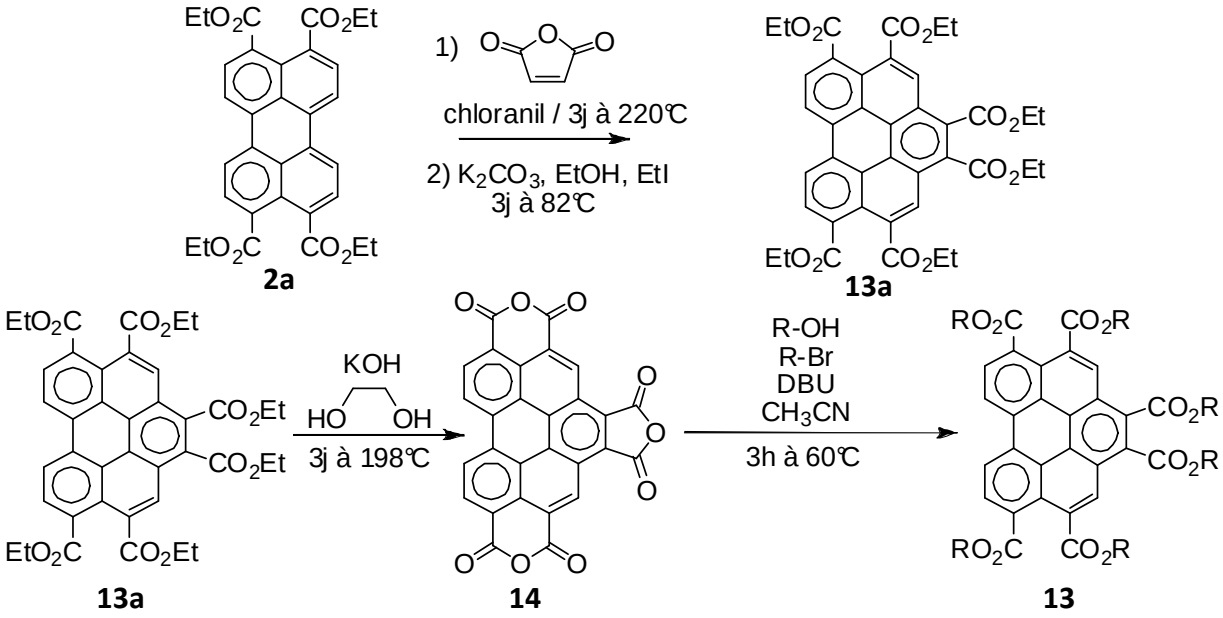


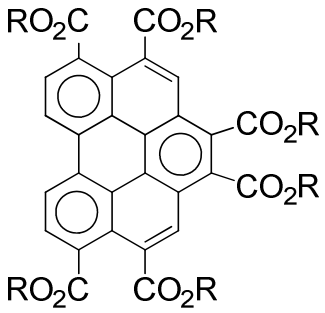
Figure 37 : Synthèse des 2,3,8,9,11,12-hexaester de benzo[ghi]pérylène.

II.2.2. Comportement mésomorphe

Les hexaesters obtenus sont listés dans le *Tableau 7*, et leur comportement mésogène a été étudié. Malheureusement les hexaesters obtenus semblent posséder trop de chaînes latérales, ce qui entraîne trop de flexibilité dans la molécule. Cette flexibilité favorise l'apparition de la phase isotrope à température ambiante au détriment de la phase CLC lors de l'introduction de la chaîne latérale 2-éthylhexyle. De plus, en introduisant des chaînes latérales alkyles linéaires courtes, nous n'observons qu'un comportement monotrope, ce qui nous indique que la présence de six chaînes esters de surcroît deux à deux vicinales défavorise la formation d'une mésophase colonnaire. En effet, cette configuration engendre de la gêne stérique qui va avoir tendance à sortir ces chaînes du plan de la molécule (*Figure 38*). Enfin, notre équipe a pu montrer par diffraction des rayons X sur mono-cristaux[78], que dans le cas de pérylènes qui montrent des alignements colonnaires, les cœurs aromatiques sont tournés d'un angle de 60° au sein de la colonne de manière à minimiser les interactions intermoléculaires entre les chaînes latérales des disques. Or, dans notre cas, l'introduction des deux chaînes latérales supplémentaires empêche cet agencement et défavorise donc l'alignement en colonnes.

Nom	R	Températures de transition (°C)
13a	éthyle	Cr–200–Col_h–302–iso
13b	propyle	Cr–71–(Col_h–47–)iso
13c	butyle	Cr–96–(Col_h–84–)iso
13d	2-éthylhexyle	I

Tableau 7 : Température de transition des 2,3,8,9,11,12-benzo[ghi]pérylènes hexaester obtenus, déterminés par microscopie et calorimétrie différentielle à balayage.



13

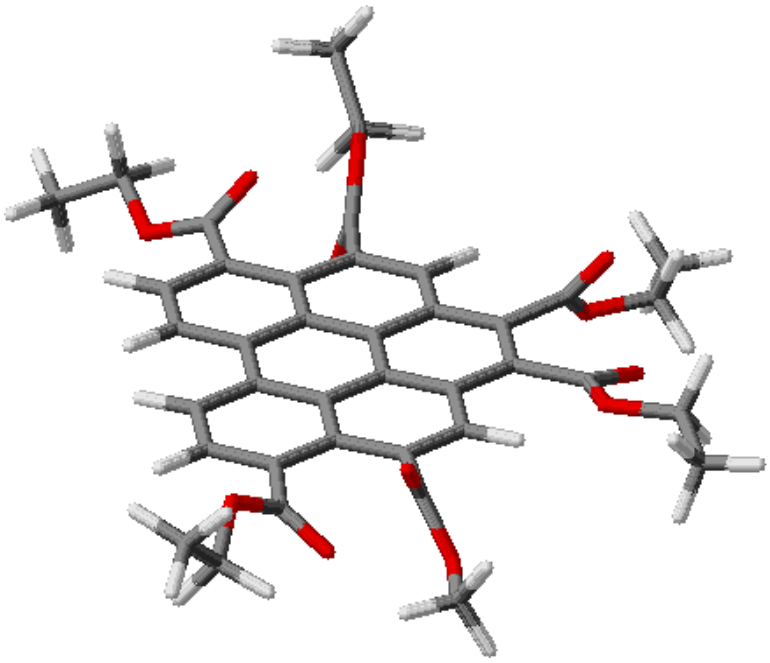
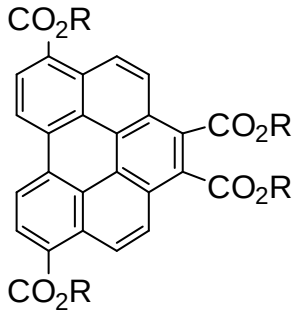


Figure 38 : Structure tridimensionnelle de l'hexaéthylester de benzo[ghi]pérylène **13a** *(C en gris, O en rouge et H en blanc). Les esters vicinaux ont tendance à sortir du plan de l'aromatique de manière à minimiser l'encombrement stérique et à favoriser les interactions dipôle-dipôle entre eux. Cette configuration spatiale défavorise l'empilement colonnaire en augmentant trop fortement la distance inter-disque.*

II.3. CLC à caractère donneur : les benzo[ghi]pérylènes tétraester (Bp4C)

De manière à obtenir des dérivés de benzo[ghi]pérylène avec phase CLC énantiotrope stable à température ambiante, nous avons entrepris de diminuer le nombre de chaînes ester présentes sur la molécule, tout en essayant de réduire le nombre d'esters vicinaux. Dans cette optique, l'isomère 1,2,5,10-tétraester de benzo[ghi]pérylène **15** nous a semblé intéressant étant donné la présence de seulement quatre chaînes solubilisantes et de deux esters vicinaux qui certes empêchent un empilement similaire à celui décrit pour les pérylènes tétraester[78], mais qui ne sont pas séparés de 5 mais seulement de 4 atomes, ce qui est moins défavorable au vu de l'encombrement stérique.



15

II.3.1. Rétro-synthèse

Selon nos précédentes stratégies de synthèse utilisées pour obtenir des benzo[ghi]pérylènes, le précurseur clef est un 3,10-di(GEA) de pérylène, où GEA est un Groupement Electro-Attracteur, qui peut-être transformé facilement en ester. De cette manière, on peut espérer que les groupements électro-attracteurs orientent l'addition de l'anhydride maléique vers la baie 1 la moins désactivée (***Figure 39)***.

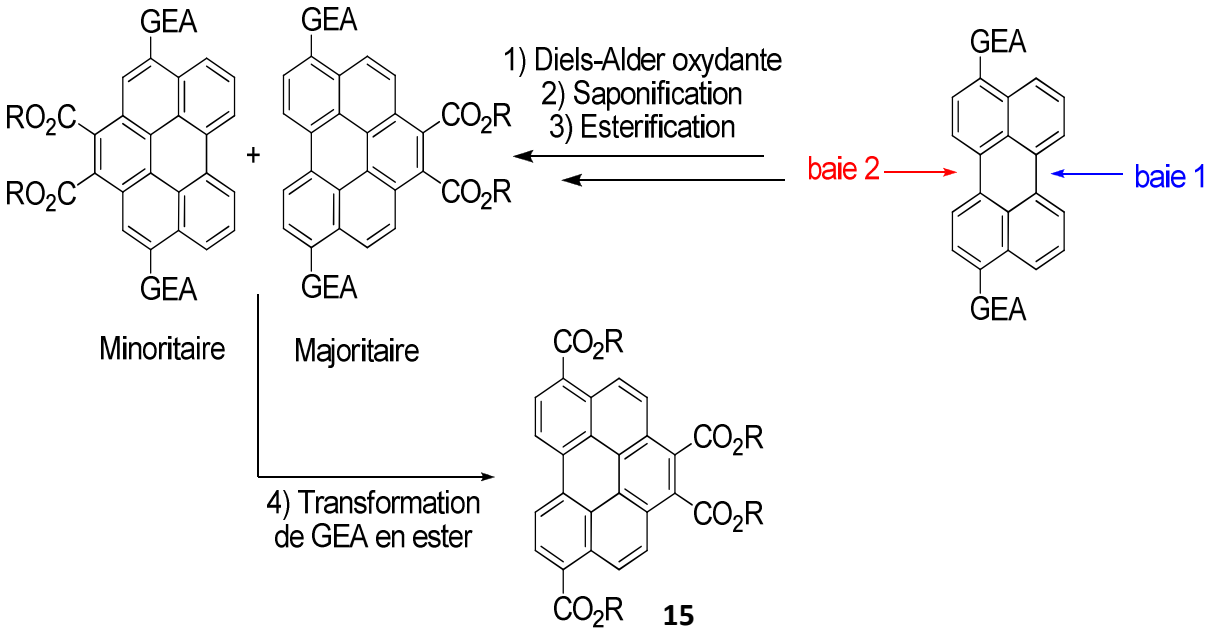


Figure 39 : Rétro-synthèse d'un 1,2,5,10-tétraester de benzo[ghi]pérylène.

La façon la plus intuitive de conduire cette synthèse aurait été de démarrer directement avec GEA = ester, malheureusement nous n'avons pu trouver aucune source commerciale, ni aucune description dans la littérature capable de nous délivrer une source de 3,10-pérylène diester régio-spécifiquement pure (le précurseur bromé par exemple est vendu dans un mélange inséparable 3,9+3,10-dibromopérylène). Cependant, Richard Weitzenböck et Christian Seer[79] ont décrit en 1913 la synthèse du 3,10-dicyanopérylène (**18**) à partir du 4,4'–dicyano-1,1'-binaphtalène (**17**), en présence de chlorure d'aluminium à 140°C. Le groupement cyano est fortement électro-attracteur -davantage encore qu'un diester- car il est complètement conjugué. De plus il peut être transformé en ester en deux étapes (saponification basique, puis estérification). Ainsi, ce précurseur nous a paru prometteur dans notre quête de dérivés tétraesters de benzo[ghi]pérylène. La synthèse de **17** peut être obtenue en deux étapes à partir du 1-bromonaphtalène[80,81] via le 4-4'dibromo-1-1'-binaphtyle **16** (*Figure 40*).

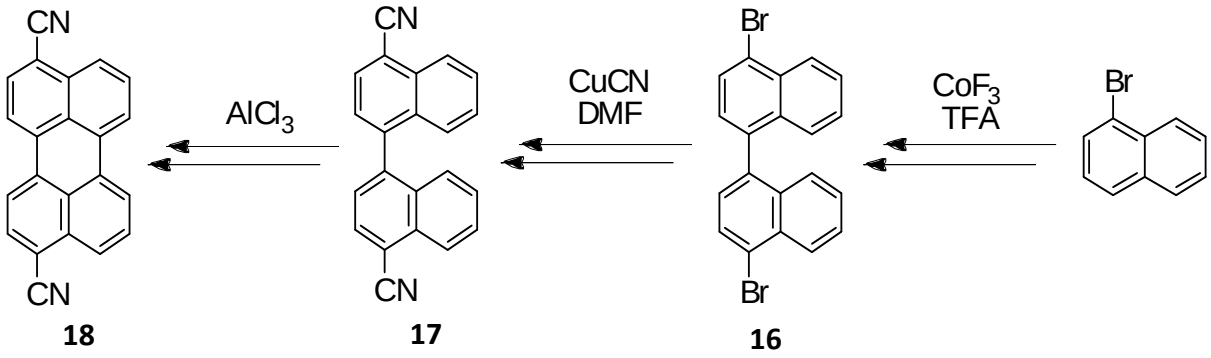


Figure 40 : Rétro-synthèse 3,10-dicyanopérylène.

II.3.2. Synthèse

La synthèse à été conduite avec succès en 7 étapes (*Figure 41*) avec un rendement global modeste de 11%, toutefois suffisant pour obtenir une quantité de tétraester de l'ordre de quelques grammes nécessaire à l'étude de ces composés (caractérisation structurale, comportement mésogène, alignement en film mince, propriétés électrochimiques).

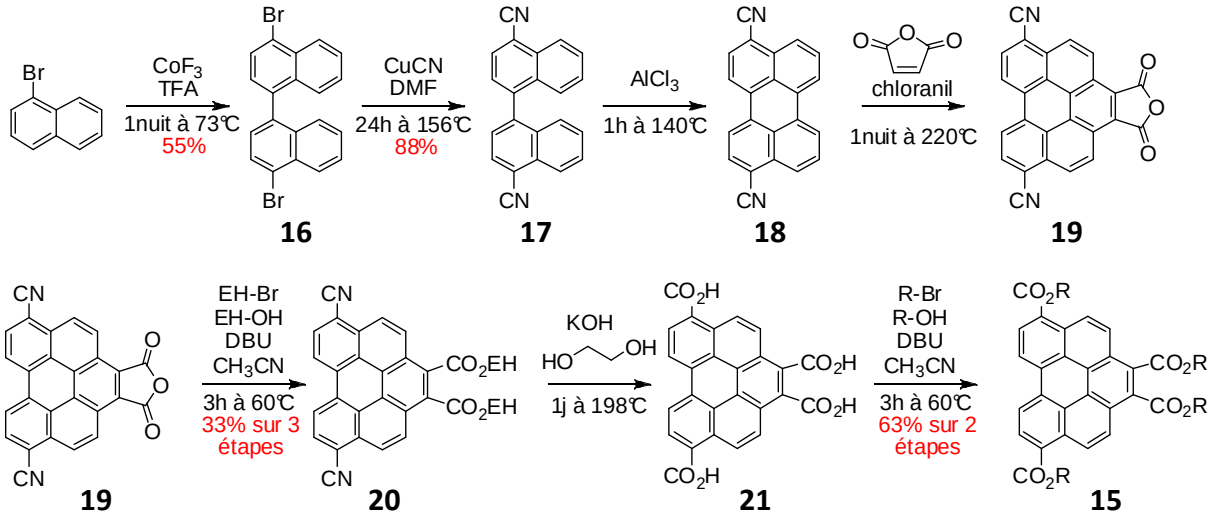


Figure 41 : Synthèse des Bp4C.

La dimérisation du 1-bromonaphtalène dans l'acide trifluoroacétique à reflux pendant 1 nuit en présence de fluorure de cobalt(III) nous donne le produit **16** avec un rendement de 55%, qui est ensuite traité par du cyanure de cuivre (I) dans le DMF à reflux pendant 1 jour pour obtenir **17** avec un rendement de 88%. Il est intéressant de noter qu'une durée de réaction plus courte peut-être obtenue en remplaçant la DMF par le cyanure de benzyle (la durée de la double réaction passe d'un jour à une heure), mais que l'utilisation de la DMF permet la

récupération du réactif intermédiaire 4–bromo-4'-cyano-1,1'-binaphtyle en jouant sur le temps de réaction. La séparation entre le produit dibromé **16**, monobromé-monocyanuré et dicyanuré **17** peut-être effectuée par colonne de chromatographie sur silice avec pour éluant un mélange dichlorométhane/heptane 2:1 (R_f (**16**)=0,78 ; R_f (monobromo-monocyano)=0,33 ; R_f (**17**)=0,15 ;). Cette réaction « ralentie » en passant du cyanure de benzyle au DMF va nous intéresser lors de l'extension longitudinale du cœur aromatique décrite au chapitre III**.**

Le binaphtyle **17** est ensuite chauffé dans du chlorure d'aluminium à 140°C pendant 1h pour donner le 3,10-dicyanopérylène **18**. Le composé rouge-brique obtenu par la réaction de Scholl[79] après hydrolyse du chlorure d'aluminium est très peu soluble dans les solvants organiques, ce qui rend la purification et l'analyse du produit très difficile (seul une étude RMN ^{1}H avec un important nombre d'acquisitions a pu être effectuée). En effet, l'aromatique obtenu est complètement planaire, possède deux groupements cyanos qui défavorisent la solubilité et ne possède aucune chaîne latérale flexible solubilisante. Nous avons de ce fait décidé d'effectuer l'addition de l'anhydride maléique (qui nous donne un cœur aromatique encore plus gros et donc un composé encore moins soluble) et l'estérification sur les bruts de réaction précipités. Après la réaction de Scholl, **18** est ainsi récupéré par filtration après l'addition d'eau, qui transforme le chlorure d'aluminium en hydroxydes d'aluminium et en acide chlorhydrique. De la même manière, lors de la réaction de Diels-Alder, **19** est récupéré par précipitation dans l'acétone, qui dissout l'excès d'anhydride maléique et de chloranil.

Le produit obtenu après estérification doit être suffisamment soluble pour consentir une purification efficace (chaînes latérales suffisamment longues), et permettre éventuellement une séparation efficace des deux régio-isomères issus de la réaction de Diels-Alder. Nous avons dans un premier temps utilisé la chaîne latérale isopropyle, pensant qu'une chaîne ramifiée achirale courte serait suffisante. Cependant, la faible solubilité du produit obtenu dans le dichlorométhane nous a conduits à utiliser le 2-éthylhexyle, qui est une chaîne latérale ramifiée racémique plus longue et dont le produit s'est révélé très soluble dans les solvants organiques et facile à purifier. Le produit obtenu en faisant réagir le brut de la réaction de Diels-Alder, du 1-bromo-2-éthylhexane, du 2-éthylhexan-1-ol, du DBU dans de l'acétonitrile à 60°C pendant 3h est cette fois parfaitement soluble dans les solvants

organiques comme le dichlorométhane, le chloroforme et l'acétone. Ainsi, nous avons pu le purifier par colonne de chromatographie sur silice (éluant chloroforme), puis par recristallisation dans le 1-butanol.

L'isomère unique obtenu est le 5,10-dicyano-1,2-diéthylhexylester de benzo[ghi]pérylène **20** (rendement de 35% sur trois étapes depuis **17**). Le 5,11-dicyano-1,2-diéthylhexylester de benzo[ghi]pérylène correspondant à la réaction de Diels-Alder s'effectuant dans la baie désactivée, n'est obtenu qu'à l'état de traces observées lors d'une chromatographie sur couche mince du brut de réaction comme un produit plus polaire à couleur et fluorescence identique à l'isomère **20**.

Dans le but d'obtenir **15**, nous avons saponifié les groupements nitriles pour obtenir l'acide carboxylique correspondant. Etant donné que la fonction ester de **20** est plus sensible à la saponification que la fonction cyano, l'hydrolyse du nitrile s'accompagne nécessairement de l'hydrolyse de l'ester. Ceci implique que l'on obtient, après 1j de réaction dans l'éthylène glycol à reflux en présence d'hydroxyde de potassium, un benzo[ghi]pérylène tétracarboxylate de potassium. Le tétracarboxylate obtenu est soluble dans l'eau en milieu basique et précipite en l'acide carboxylique **21** correspondant lorsque l'on acidifie le milieu.

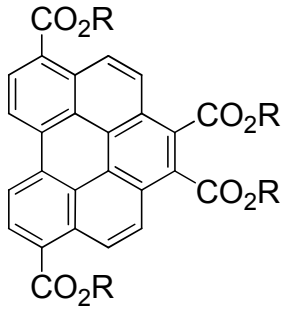
Les conditions d'estérification utilisées pour la synthèse de **20**, sont ensuite appliquées au tétraacide **21** pour obtenir les dérivés jaune-pâle Bp4C (**15**), avec un rendement de 63% sur deux étapes.

II.3.3. Comportement mésogène

Les comportements mésogènes de **15a** et **15b** (*Tableau 8*) ont été étudiés par microscopie (*Figure 42*) et par calorimétrie différentielle à balayage. On observe à haute température (T_{iso} = 298°C) l'apparition d'une mésophase CLC avec des chaînes aussi courtes que R=éthyle. En utilisant une chaîne ramifiée telle que le 2-éthylhexyle, on parvient à abaisser la cristallisation de notre produit en-dessous de notre limite de mesure (-50°C), tout en ramenant la température de clarification à une valeur modérée (180°C) en vue d'une éventuelle mise en forme du matériau par recuit thermique.

Numéro	R	Températures de transition (°C)
15a	éthyle	Cr-200-Col_h-302-I
15b	2-éthylhexyle	Col_h-180-I

Tableau 8 : Comportement mésogène des Bp4C synthétisés déterminés par microscopie et calorimétrie différentielle à balayage.



15

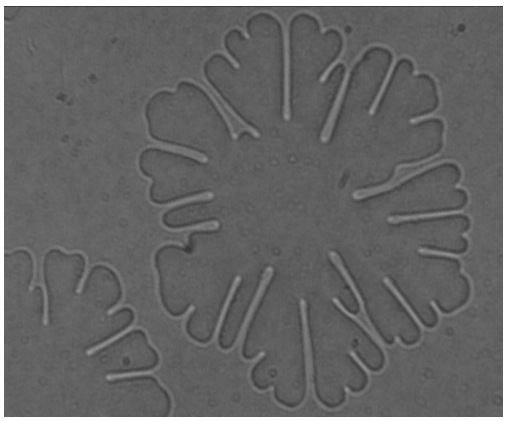
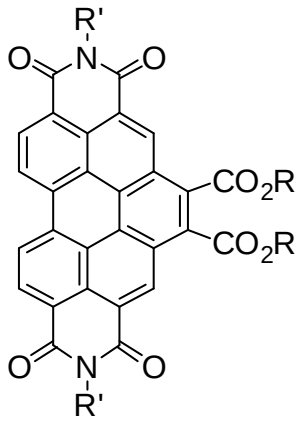


Figure 42 : Croissance d'un domaine colonnaire hexagonal homéotrope de **15b** *par refroidissement depuis sa phase isotrope, observé entre lame et lamelle à l'aide d'un microscope optique en transmission entre deux polariseurs légèrement décroisés. Taille de l'image : 300x240µm.*

II.4. Benzo[ghi]pérylènes CLC à température ambiante possédant un caractère accepteur : les benzo[ghi]pérylènes diimide-diester (Bp2I2C)

Alors que les dérivés diimides du pérylène (**3**) ne présentent pas de mésophase colonnaire à température ambiante, leurs dérivés diimide-diester de benzo[ghi]pérylène (**22**) possèdent deux chaînes latérales supplémentaires et peuvent permettre d'obtenir un état CLC à température ambiante avec des températures de transition ajustées. En effet, notre équipe a pu montrer la présence d'une mésophase colonnaire avec une température de clarification autour de 200°C, toutefois encore trop haute pour envisager son usage en deuxième couche de cristal liquide colonnaire aligné par recuit thermique, et seulement métastable à température ambiante. Nous avons repris l'étude de ces composés pour tenter d'obtenir des Bp2I2C possédant non seulement une phase cristalline colonnaire stable à température ambiante, mais aussi une température de clarification plus basse.



22

II.4.1. Synthèse

Les dérivés Bp2I2C peuvent être obtenus en deux étapes, à partir du diimide de pérylène correspondant. En effet, la stabilité des imides vis-à-vis de la saponification lors l'addition de l'anhydride maléique permet d'obtenir un diimide-anhydride de benzo[ghi]pérylène (**12**), qui peut ensuite être estérifié avec un alcool et un bromure d'alkyle pour donner le diimide-diester de benzo[ghi]pérylène correspondant (***Figure 43***).

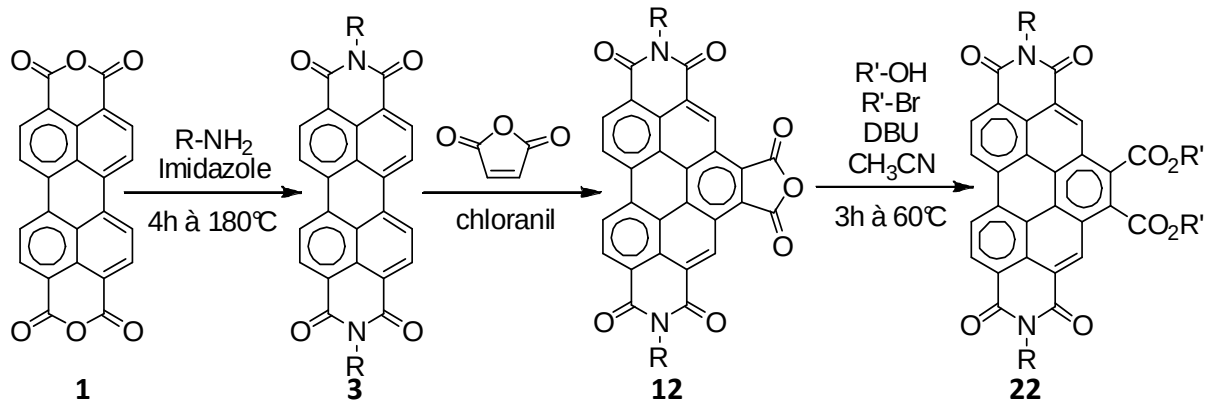


Figure 43 : Synthèse des diimide-diester de benzo[ghi]périlène.

II.4.2. Comportement mésogène

La principale difficulté rencontrée est la faible disponibilité commerciale d'amines chirales longues, et en se limitant aux amines commerciales, notre groupe n'a dans le passé pas réussi à obtenir des Bp2I2C à comportement mésogène satisfaisant. Cependant, une variété de cétones énantiotopiques longues est commercialement disponible, et celles-ci peuvent être considérées comme des précurseurs d'amines racémiques en deux étapes :

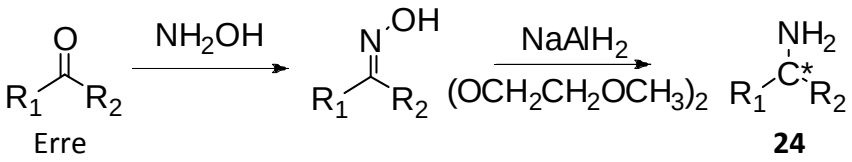
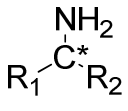


Figure 44 : Synthèse d'amines primaires racémiques à partir de la cétone prochirale correspondante[82].

Nous avons ainsi pu synthétiser de nouvelles amines racémiques (*Tableau 9*) avec un bon rendement global (aux alentours de 90%).

Numéro	R_1	R_2
24a	^{n}propyle	^{n}heptyle
24b	éthyle	^{n}tridecyle
24c	^{n}butyle	^{n}undecyle
24d	^{n}hexyle	^{n}nonyle



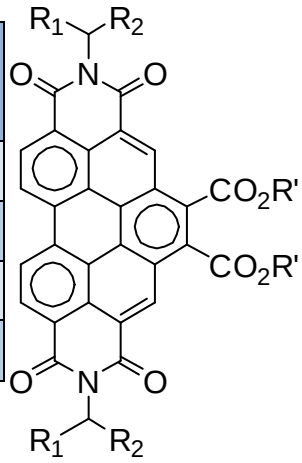
24

Tableau 9 : Amines racémiques synthétisées.

Ces amines ont pu être utilisées pour la synthèse de benzo[ghi]pérylène diimide-diesters qui montrent un comportement mésogène à température ambiante avec des températures de clarification accessibles (*Tableau 10*).

Numéro	R_1	R_2	R'	Températures de transition (°C)
22a	^{n}propyle	^{n}heptyle	2-éthylhexyle	col_h-151-iso
22b	éthyle	^{n}tridecyle	2-éthylhexyle	col_h – 45 - I
22c	^{n}butyle	^{n}undecyle	2-éthylhexyle	col_h - 60 - I
22d	^{n}hexyle	^{n}nonyle	2-éthylhexyle	col_{ho} – 48 - col_h – 98 - I

Tableau 10 : Températures de transition des diimides diesters avec des imides racémiques déterminés par microscopie et calorimétrie différentielle à balayage.



22

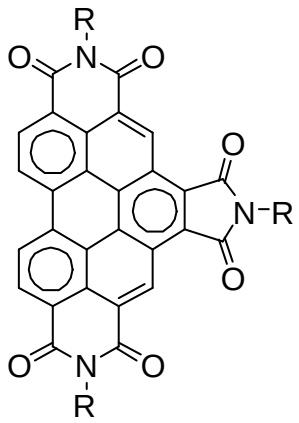
Les amines comprenant 16 carbones (**24b**, **24c**, **24d**) induisent une mésophase à température ambiante. Cependant les composés **22b** et **22c** montrent des températures de clarification trop proches de la température ambiante (45 et 60°C) pour une application industrielle, puisque si la température de clarification est atteinte pendant le fonctionnement du dispositif, celui-ci perdrait tous les bénéfices de transport d'excitons et de charges des CLC. De même, **22d** n'est pas un bon candidat pour la fabrication d'une cellule solaire puisque s'il a une température de clarification bien optimisée (98°C), il présente une réorganisation de phase à 48°C qui désorganisera l'alignement obtenu par recuit thermique et nécessaire pour obtenir de bonnes performances.

Le composé **22a**, avec une amine moins longue (11 carbones), étudié en calorimétrie différentielle à balayage, présente toutes les conditions pour être utilisé dans une cellule solaire organique : Il possède une température de clarification ajustée (151+C) et aucune autre phase en refroidissant jusqu'à -50°C.

De part ces propriétés intéressantes, ce composé est à l'heure actuelle l'objet d'études sur ses propriétés d'alignement en film mince et a déjà pu être orienté homéotropiquement par notre équipe par la technique de transition d'ancrage par confinement[83].

II.5. Benzo[ghi]pérylènes CLC à température ambiante possédant un caractère accepteur : les benzo[ghi]pérylènes triimides (Bp3I)

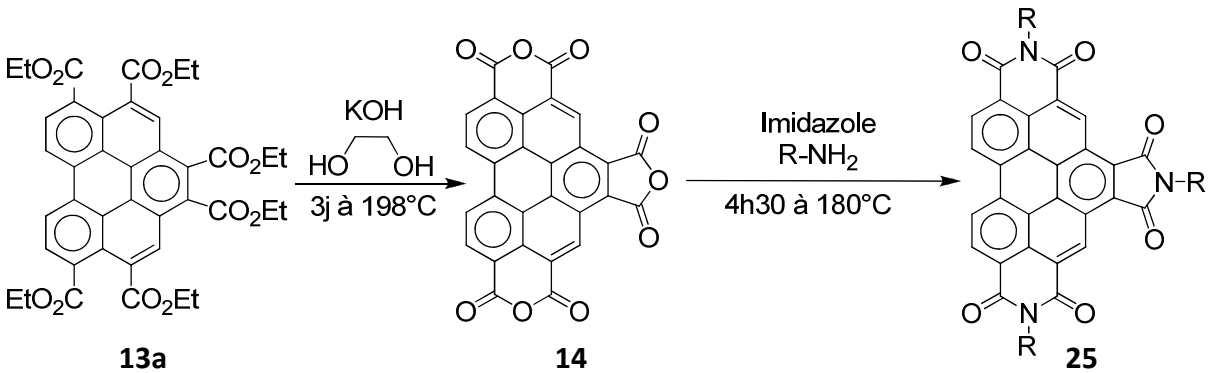
Bien que trois chaînes latérales semblent être trop peu pour obtenir une mésophase colonnaire à température ambiante, la synthèse d'amines secondaires racémiques longues décrites lors de la synthèse des diimides-diester rend plausible la possibilité d'obtenir un Bp3I (**25**) cristallin liquide colonnaire à température ambiante. Avec trois groupements imides fortement électro-attracteurs, ces matériaux devraient montrer un caractère accepteur très marqué.



25

II.5.1. Synthèse

De la même manière que pour obtenir un hexaester de benzo[ghi]pérylène (les deux molécules possèdent les 6 carbonyles aux mêmes positions), le précurseur clef est le trianhydride de benzo[ghi]pérylène (**14**). Celui-ci peut ensuite être transformé en triimide en le faisant réagir avec 3 équivalents de l'amine correspondante dans l'imidazole fondu à 180°C (*Figure 45*).



13a **14** **25**

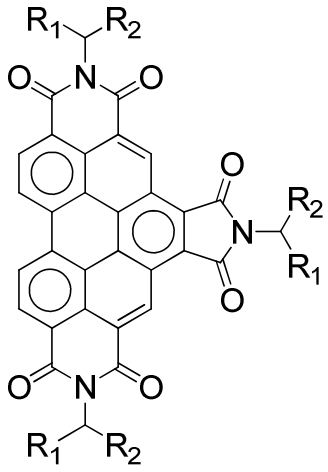
Figure 45 : Obtention d'un 2,3,8,9,11,12-hexacarboxytriimide de benzo[ghi]pérylène.

II.5.2. Comportement mésogène

La chaîne latérale 1-propylheptanamine **24a** qui s'était avérée efficace pour obtenir un diimide-diester CLC à température ambiante, n'est pas suffisante dans le cas du triimide, puisque le composé (**25a**) obtenu ne possède qu'une phase CLC monotrope et une température de clarification très élevée. Nous nous sommes donc tournés vers l'utilisation d'amines racémiques plus longues (16 carbones) : **25b**, **25c** et **25d** et nous avons alors pu mettre en évidence des mésophases colonnaires sur de larges plages de température, avec des températures de clarification accessibles pour les trois Bp3I obtenus de cette façon (respectivement **25b**, **25c** et **25d** avec des températures de 143, 174 et 177°C, *Tableau 11*). Pour le composé **25d**, cette mésophase est stable à température ambiante et jusqu'à notre limite de mesure de -50°C, tandis que pour le matériau **25c**, la mésophase colonnaire est métastable jusqu'à notre limite de mesure sur une période minimale de deux mois (*Figure 47*). Le composé **25b** qui possède les chaînes latérales les plus asymétriques (R_1 très court, R_2 très long) montre quant à lui une réorganisation de l'ordre de la mésophase aux alentours de la température ambiante (27°C).

N°	R_1	R_2	Températures de transition (°C)
25a	^{n}propyle	^{n}heptyle	Cr-312-(col_h-302-)-I
25b	éthyle	^{n}tridecyle	Col_{ho} – 27 - Col_h - 143- I
25c	^{n}butyle	^{n}undecyle	Cr - 67 - Col_h - 174 - I
25d	^{n}hexyle	^{n}nonyle	Col_h – 174 - I

Tableau 11 : Température de transition des triimides de benzo[ghi]pérylène déterminés par calorimétrie différentielle à balayage et par microscopie.



25

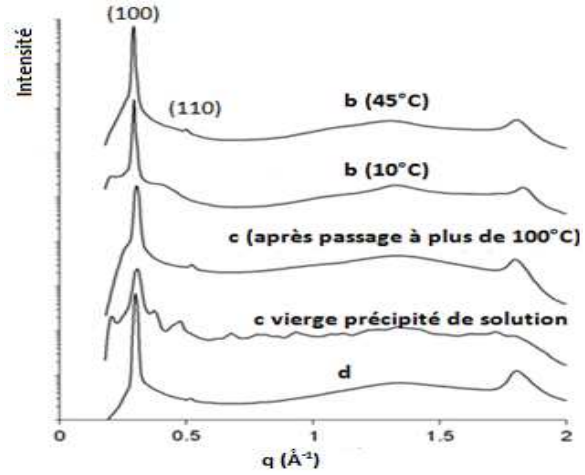


Figure 46 : Diffraction des rayons X sur poudre des dérivés triimides synthétisés.

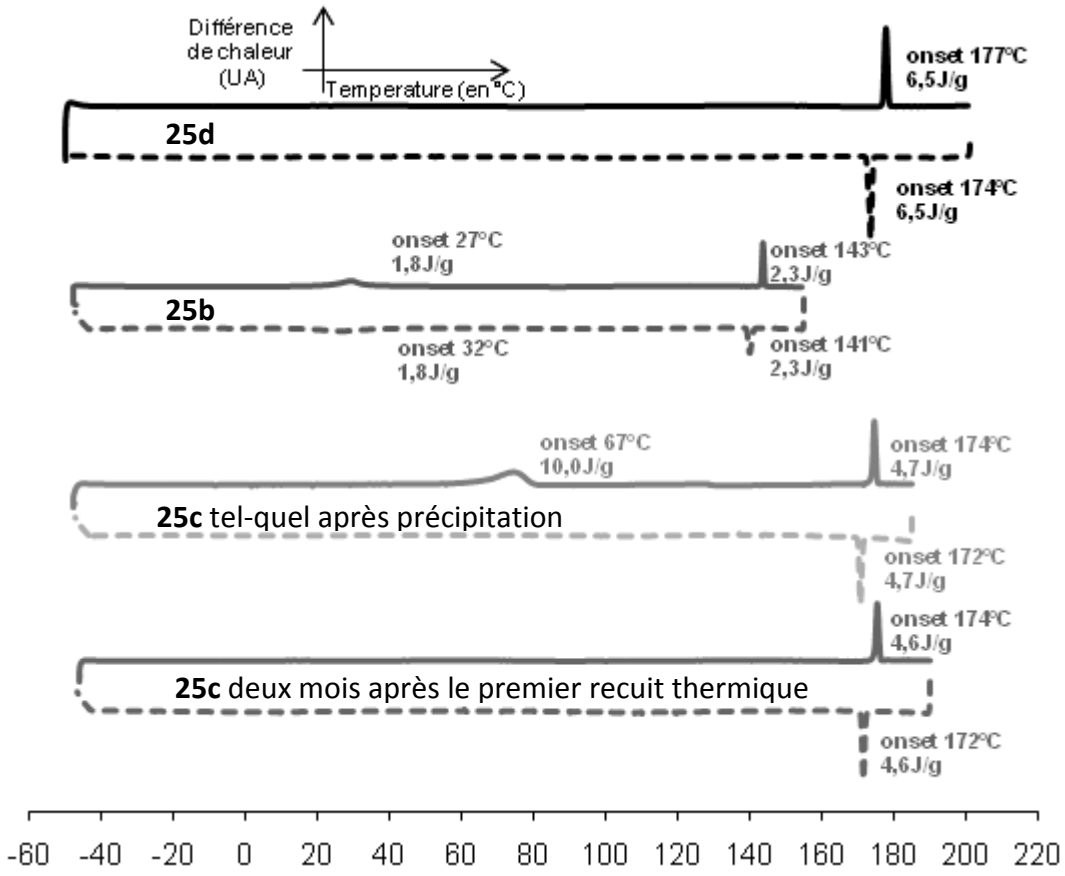


Figure 47 : Calorimétrie différentielle à balayage des dérivés benz[ghi]pérylènes triimides. Les balayages en montée en température sont en foncés, tandis que les refroidissements sont en clair. Vitesse de balayage de 3°C.min^{-1}.

L'organisation hexagonale des colonnes de nos quatre composés, nécessaire pour obtenir un alignement homéotrope, a été mise en évidence par diffraction des rayons X sur poudre par le rapport en √3 entre les indices de Miller (100) et (110) (*Figure 46*). La rétention de la large bande aux alentours de 1,75 Å^{-1}, qui reflète le désordre intra-colonnaire pour le composé **25b** lors d'un refroidissement à 10°C, nous indique que la transition réversible observée à 27°C en calorimétrie différentielle à balayage reflète une organisation de la phase cristal liquide colonnaire hexagonale et non une cristallisation. Enfin, le composé **25c** vierge semble montrer la présence d'une phase colonnaire hexagonale et d'une autre phase indéterminée qui disparait après un recuit thermique.

II.6. Propriétés optiques et électroniques des dérivés de benzo[ghi]pérylène synthétisés

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés optiques et électroniques des benzo[ghi]pérylènes synthétisés (Bp3I, Bp2I2C, Bp4C et Bp6C), avec l'objectif de déterminer s'ils sont potentiellement utilisables dans une cellule photovoltaïque organique basée sur une bicouche de CLC donneur/accepteur. Pour chacun des types de benzo[ghi]pérylènes nous avons étudié un composé présentant une mésophase colonnaire à température ambiante. Ainsi, le triimide utilisé sera le composé **25b**, le diimide-diester sera le composé **22a** et le tétraester sera le composé **15b**. Comme nous n'avons pas obtenu d'hexaester CLC stable à température ambiante, nous avons utilisé l'hexaéthylester **13b** qui est certes monotrope, mais dont la phase CLC métastable peut être conservée suffisamment longtemps pour effectuer les mesures.

II.6.1. Propriétés optiques

L'effet électro-attracteur des carbonyles ayant pour effet d'abaisser le niveau énergétique LUMO des molécules, le band gap HOMO-LUMO sera d'autant plus faible que le cœur aromatique sera appauvri en électrons. Ainsi, nous observons un effet bathochrome en passant des dérivés tout-esters aux dérivés possédants des groupements imides. Par contre, les esters entre-eux et les imides entre eux montrent des longueurs d'ondes maximum d'absorption similaires suggérant des bandes interdites équivalentes (*Figure 48*).

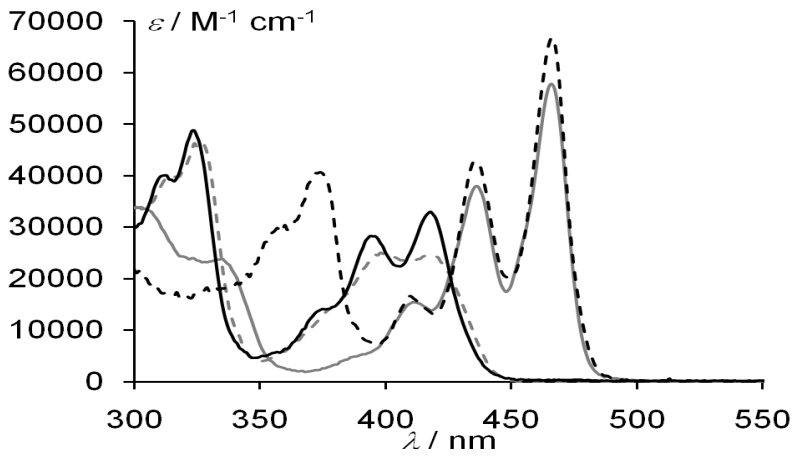


Figure 48 : Spectroscopie d'absorption UV-visible des dérivés Bp4C (pointillés gris ; λ_{max}= 418 nm); Bp6C (trait plein noir ; λ_{max}= 418 nm) ; Bp2I2C (trait plein gris ; λ_{max}= 466 nm) et Bp3I (pointillés noirs ; λ_{max}= 466 nm) dans le dichlorométhane.

De manière surprenante, nous n'observons pas d'effet bathochrome en passant d'un dérivé diimide-diester à un dérivé triimide. Ceci indique que les carbonyles en positions 1 et 2 ne semblent pas davantage appauvrir en densité électronique les niveaux HOMO et LUMO de la molécule lorsqu'ils appartiennent à un imide plutôt qu'à deux esters.

De même, nous n'observons également que peu de différence dans la longueur d'onde maximale d'absorption entre un tétra et un hexaester de benzo[ghi]pérylène avec toutefois une très faible diminution du coefficient d'absorption molaire en passant au tétraester. Ces valeurs quasi-équivalentes montrent bien que le choix de passer d'un hexaester à un tétraester pour obtenir plus facilement des dérivés CLC à l'ambiante n'altèrent en rien les propriétés optiques du chromophore.

II.6.2. Propriétés électroniques

Afin d'étudier les propriétés électroniques des dérivés de benzo[ghi]pérylène synthétisés, nous avons procédé à des expériences de voltampérométrie cyclique (*Figure 49*). Les résultats obtenus sont listés dans le *Tableau 12*.

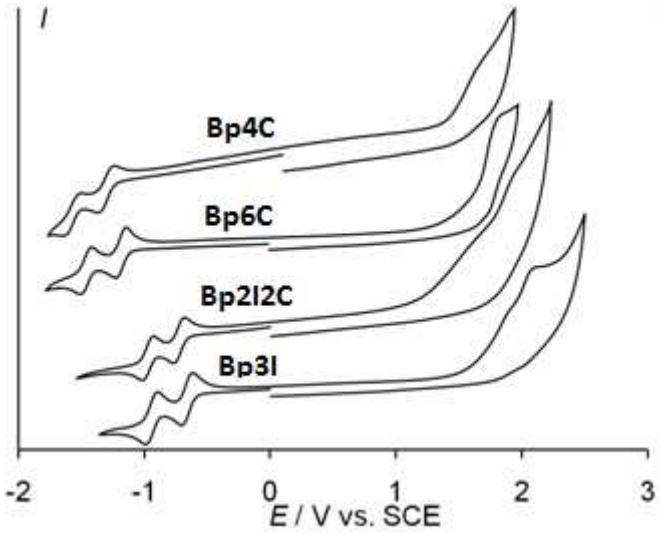


Figure 49 : Voltampérométrie cyclique des benzo[ghi]pérylènes synthétisés par rapport à l'électrode standard au calomel saturé (coll. Alix Sournia-Saquet). La mesure est effectuée avec une concentration en matériau de 1mM dans CH_2Cl_2 en présence de 0,1M tétrabutylammonium hexafluorophosphate et avec une vitesse de balayage de 100mV.s^{-1}.

De la même manière que pour les dérivés imido-diesters présentés précédemment (***Chapitre I §1.4***), il est possible de remonter, à partir des potentiels de première réduction ainsi listés dans le ***Tableau 12***.

Dans nos conditions de mesure, nous n'avons pas pu déterminer de potentiel de première oxydation qui nous aurait permis de la même manière de remonter directement à l'énergie du niveau HOMO par rapport au vide. Nous avons donc procédé de la même manière que celle précédemment (***Chapitre I, §1.4***) pour remonter à l'énergie du niveau HOMO à partir de la valeur du niveau LUMO et du spectre d'absorption (***Tableau 12***).

Les valeurs de réductions par rapport à l'ECS sont également transformées en valeurs par rapport au ferrocène, de manière à pouvoir comparer le caractère accepteur des triimides et diimides-diesters synthétisés par rapport à celle du C_{60} décrite dans ces conditions[84], et qui est actuellement la référence en tant qu'accepteur pour la fabrication de cellules solaires organiques. L'ensemble des résultats ainsi obtenus sont listés dans le ***Tableau 12***.

Composé	Potentiels de réduction vs ECS (V)	Potentiels de réduction vs ferrocène (V)	λ_{offset} (nm)	Potentiel de 1ère oxydation vs ECS (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
Triimide	-0,66 & -0,94	-1,09 & -1,37	491	2,17	-6,91	-4,08
Diimide - diester	-0,72 & -0,97	-1,15 & -1,40	491	2,11	-6,85	-4,02
Hexaester	-1,18 & -1,46	-1,61 & -1,89	450	1,88	-6,62	-3,56
Tétraester	-1,30 & -1,57	-1,73 & -1,90	450	1,76	-6,50	-3,44
C_{60}		-0,92 & -1,32				-4,25

Tableau 12 : Potentiels d'oxydation et de réduction des benzo[ghi]pérylènes synthétisés par rapport l'ESC mesurés grâce à la voltampérométrie cyclique et à la spectroscopie UV-Visible. Les énergies des niveaux HOMO et LUMO sont ensuite déduites de ces valeurs par les équations décrites dans le chapitre 1.

On remarque tout d'abord que le triimide synthétisé ne se trouve qu'à 0,17V de la valeur trouvée pour le C_{60}, confirmant le caractère fortement accepteur de celui-ci.

La différence d'énergie entre les band-gaps des donneurs (tétra et hexa esters) et des accepteurs (triimide et diimide diester) est de seulement 0,23eV. Comparée à la différence

des niveaux LUMO qui varient de 0,46 à 0,64V, cela nous permet d'obtenir entre donneurs et accepteurs des niveaux d'énergie HOMO et LUMO interpénétrés (***Figure 50***), puisqu'une marche de même signe que celle observée entre les niveaux LUMO des donneurs et accepteur est ainsi conservée entre les niveaux HOMO. Une telle configuration pourrait permettre une séparation de charge efficace, et correspond à la configuration recherchée pour un couple donneur-accepteur d'une cellule solaire en bicouche.

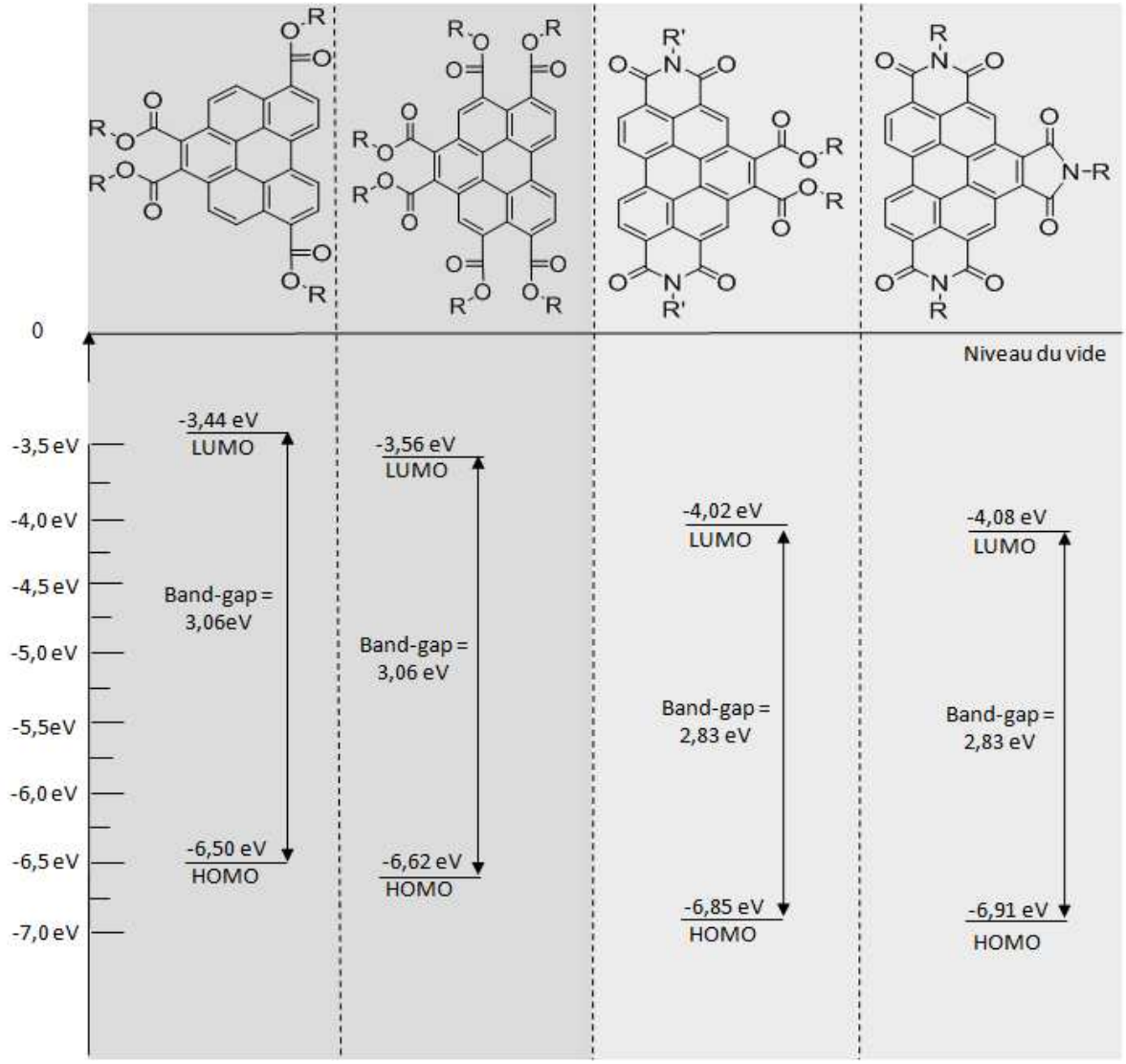


Figure 50 : Diagramme d'énergie des benzo[ghi]pérylènes synthétisés.

La différence d'énergie entre les niveaux LUMO du tétraester et ceux du triimide ou du diimide-diester sont de l'ordre d'un 0,6eV optimal. Ceci fait de ces composés de très bons candidats pour obtenir une cellule solaire organique basée sur une bicouche de cristaux liquides colonnaires.

II.6.3. Mise en évidence d'une interaction entre donneurs et accepteurs

Pour tester la compatibilité électronique de nos composés, nous avons préparé des mélanges donneur/accepteur à partir des quatres types de benzo[ghi]pérylènes synthétisés. Nous avons pu remarquer que lorsque l'on mélange le tétraester synthétisé qui est jaune, avec un accepteur (au choix diimide-diester ou triimide) qui sont tous les deux orangers, l'on obtient à l'état condensé une couleur rouge (*Figure 51*).



Figure 51 : Obtention d'un effet bathochrome dans un mélange donneur/accepteur.

Cet effet bathochrome est confirmé, par spectroscopie UV-visible en film d'un mélange de tétraester avec soit le diimide-diester ou le triimide, en observant que les spectres d'absorptions des mélanges tétraester/accepteur n'est pas une simple somme des spectres des produits purs (***Figure 52, spectres de droite***).

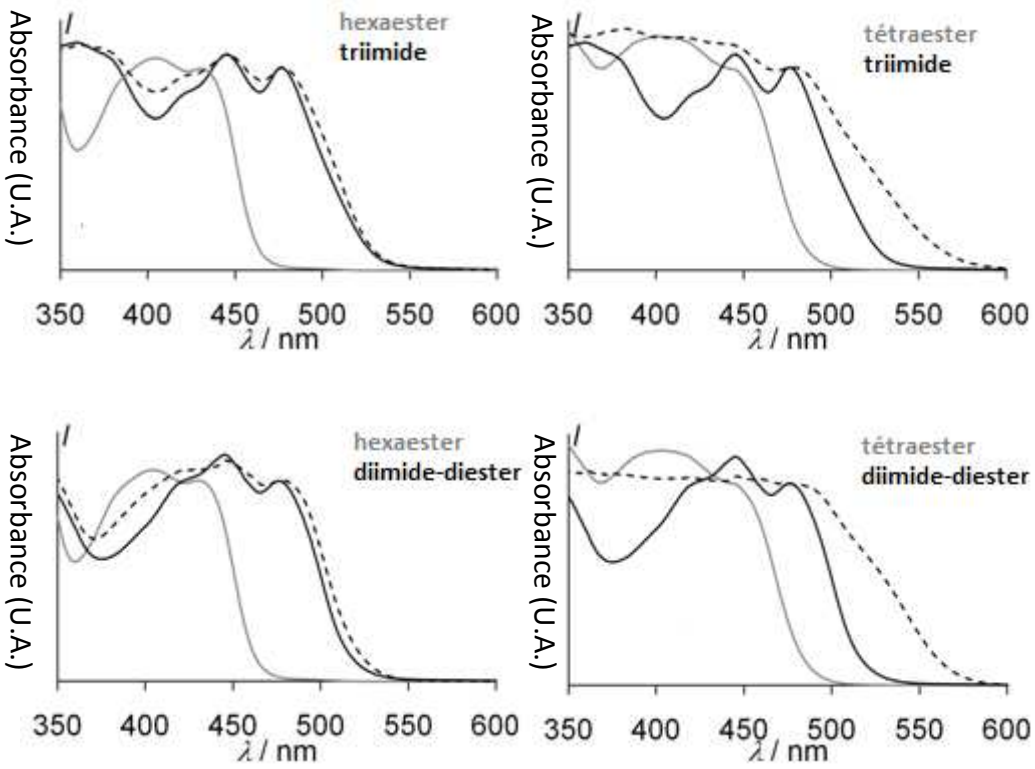


Figure 52 : Spectroscopie d'absorption UV-visible en film mince des mélanges donneur/accepteur.

On peut penser qu'un électron peut être promu directement de l'orbitale HOMO du donneur vers l'orbitale LUMO de l'accepteur moyennant l'absorption d'un photon moins énergétique que lors d'une simple transition HOMO-LUMO intramoléculaire, ce qui expliquerait l'effet bathochrome observé. Nous formons ainsi un complexe à transfert de charge puisque le donneur se trouve chargé positivement et l'accepteur négativement, ce qui montre que nos composés sont électroniquement complémentaires et donc intéressants dans l'optique de former une cellule solaire.

L'absence d'un effet bathochrome pour les mélanges de CLC donneur/accepteur comprenant l'hexaester nous a amené à étudier si l'absence de transfert de charge dans ce cas n'est pas uniquement due à une incompatibilité de réseau entre les CLC obtenus. Nous nous sommes proposés d'étudier la variation de la température de clarification des mélanges binaires des quatre matériaux obtenus (***Figure 53***).

On observe pour les trois mélanges comprenant l'hexaester la formation d'un minimum qui permet l'apparition d'une phase liquide isotrope à température ambiante, suggérant que l'empilement en colonnes de l'hexaester est déstabilisé par l'introduction de disques avec des chaînes latérales longues et ramifiées (cas du tétraester, du diimide-diester et du triimide) qui augmentent la distance moyenne inter-colonnes, mais qui lorsque la fraction molaire est faible, ne suffit pas à remplir la distance inter-disques de l'hexaester majoritaire engendrant un liquide isotrope (***Tableau 13***).

Composé	Distance inter-colonnes (en Å)	Distance inter-disques (en Å)
Bp6C (**13b**)	18,7	3,63
Bp4C (**15b**)	20,7	3,47
Bp2I2C (**22a**)	21,9	3,53
Bp3I (**25b**)	24,2	3,47

Tableau 13 : Distance inter-disques et inter-colonnes des CLC purs étudiés, déterminés par diffraction des rayons X sur poudre (coll. M.F. Achard).

Les mélanges binaires entre composés électroniquement similaires ne montrent pas de stabilisation de la phase colonnaire -augmentation de la température de clarification-, contrairement aux mélanges entre donneur et accepteur qui montrent tous -y compris ceux

qui montrent préalablement une phase isotrope à l'ambiante- un maximum que l'on peut attribuer à une stabilisation électronique.

Nous pouvons ainsi penser que l'absence de formation de complexe à transfert de charges entre l'hexaester et les dérivés accepteurs est corrélée à la différence de taille de maille hexagonale, puisque ces mélanges binaires montrent également un maximum suggérant une stabilisation électronique.

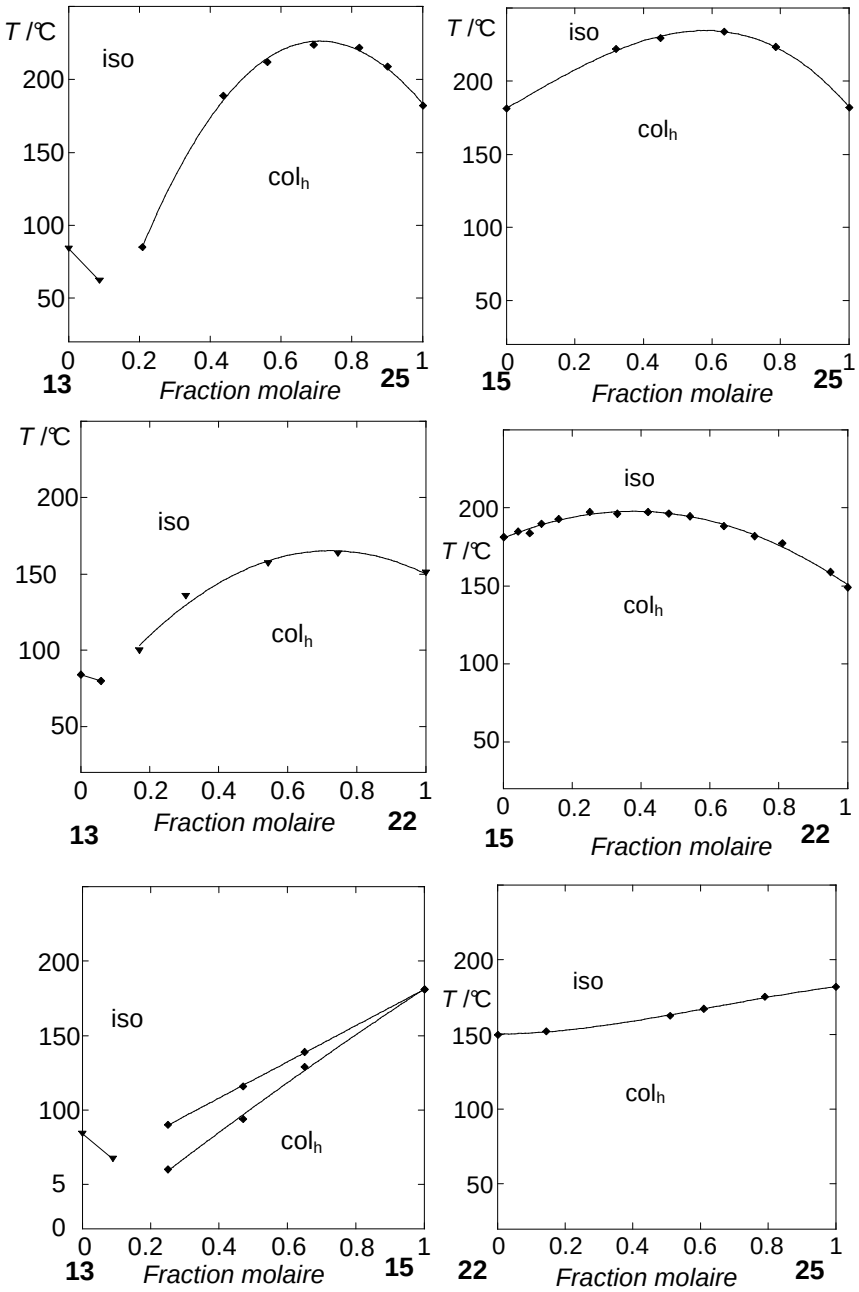


Figure 53 : Evolution des températures de clarifications des mélanges binaires de **13b**, **15b**, **22a** *et* **25b**. *Le mélange hexaester/tétraester montre une large plage biphasique tandis que pour tous les autres cette plage est très réduite et omise pour permettre la clarté.*

[75] S. Alibert-Fouet, I. Seguy, J.F. Bobo, P.Destruel, H. Bock, *Chem. A Eur. J* , **2007**, **13 (6), 1746–1753.**
[76] H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, **2, 365-380.**
[77] H. Langhals, *Heterocycles*, **1995**, **40 (1), 477-500.**
[78] I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, R. Mamy, H. Allouchi, C. Courseille, M. Cotrait, H. Bock, *ChemPhysChem*, **2001**, **7, 448-452.**
79 R. Weitzenböck, C. Seer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* , **1913**, **46(2), 1994–2000**.
[80] A. Mc Killop, A.G. Turell, D. W. Young, E.C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980, 102, 6504-6512.**
[81] G.P. Ellis, T.M. Romney-Alexander, *Chem. Rev.*, **1987**, **87, 779-794.**
[82] L.D. Wescott, D. L. Mattern, *J .Org. Chem.*, **2003**, **68, 10058-10066.**
[83] T. Brunet, O. Thiebaut, E. Charlet, H. Bock, J. Kelber, E. Grelet, *EuroPhys Lett.*, **2011, 93, 16004.**
[84] P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113, 1050-1051.**

Chapitre III : Extension longitudinale du cœur aromatique pérylène

Dans l'optique d'obtenir des chromophores pouvant absorber diverses parties du spectre solaire, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'obtenir des aromatiques absorbant à de grandes longueurs d'ondes.

Au cours des dernières années, il a été montré qu'une extension du pérylène à de plus longs rylènes apporte non seulement un effet bathochrome important, mais aussi une augmentation de la valeur des coefficients d'absorption molaire. Cependant, un seul rylène autre que le pérylène – un quaterrylène-diimide à chaînes queues-d'hirondelles – a montré pour l'instant des mésophases colonnaires et à de hautes températures[85].

Nous nous sommes donc intéressés dans ce chapitre à synthétiser des dérivés du pérylène allongés longitudinalement avec plusieurs fonctions esters pouvant potentiellement conférer un comportement mésogène.

Dans ce but, nous discuterons dans un premier temps l'état de l'art concernant l'obtention des rylènes, puis nous étudierons deux voies différentes pour accéder à ces pérylènes allongés longitudinalement : La voie « cyano » qui va s'avérer infructueuse et la voie « malonyle » qui va nous permettre d'accéder à des tétraesters de terrylène.

III.1. Stratégie

III.1.1. Pourquoi allonger le cœur aromatique ?

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir, avec une extension longitudinale du pérylène, des rylènes esters et imides (*Figure 54*) plus longs que le pérylène pouvant présenter un état cristal liquide colonnaire. Un dérivé cristallin liquide colonnaire du quaterylène tétracarboxydiimide avec des chaînes latérales N,N'-1-heptyloctyles a déjà pu être synthétisé par l'équipe de K. Müllen[85], cependant la mésophase n'a pu être mise en évidence qu'à très haute température (au-dessus de 188°C) et aucune phase isotrope n'à pu être atteinte, empêchant l'alignement de ce matériau par recuit thermique. De plus, le terrylène équivalent ne présente pas de mésophase colonnaire, car l'alignement en colonne du quatterrylène diimide synthétisé est principalement dû à la formation d'une hélice au sein de la colonne qui oriente chaque cœur aromatique de 45° par rapport au cœur précédent, induisant ainsi une distribution des chaînes latérales bien réparties et donc une meilleure flexibilité globale. Cet alignement n'est possible qu'avec une longueur du cœur aromatique bien spécifique qui est atteinte pour le quaterrylène, mais pas pour le terrylène. Un alignement en colonne peut toute fois être imaginé en introduisant davantage de chaînes latérales solubilisantes. Nous allons donc nous intéresser à synthétiser les équivalents esters.

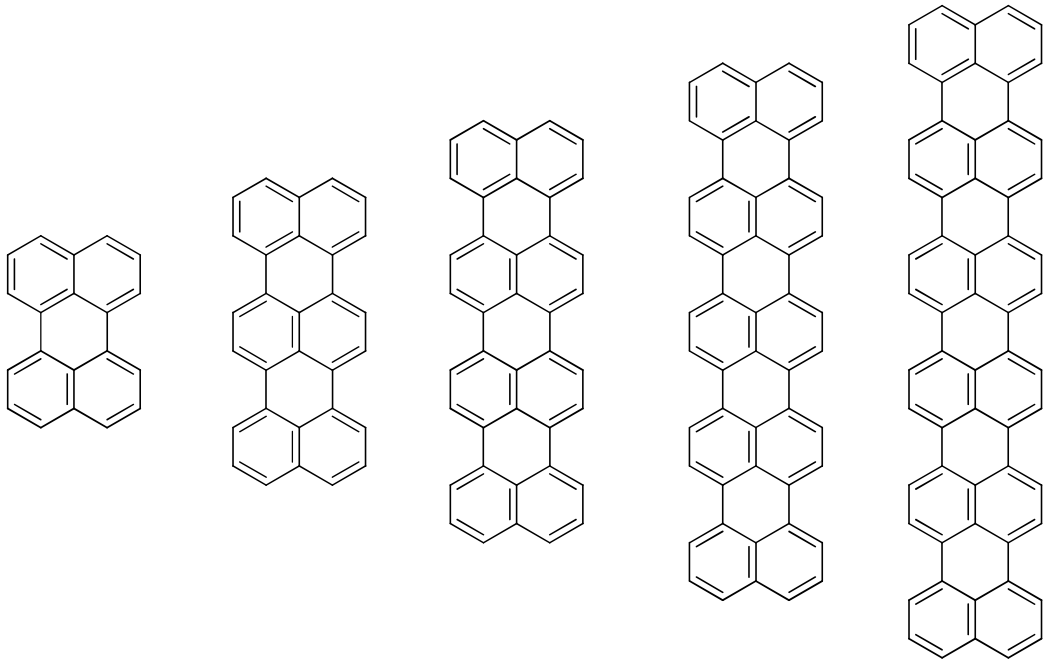


Figure 54 : Famille des rylènes : (de gauche à droite) pérylène, terrylène, quaterrylène, pentarylène et hexarylène.

Ces nouveaux chromophores devraient posséder, du fait de cette élongation longitudinale, un band-gap plus faible que les dérivés de pérylène. Ceci permet d'envisager une bicouche possédant un donneur et un accepteur absorbant à de plus grandes longueurs d'ondes, ce qui pourrait augmenter le rendement de la cellule photovoltaïque[86] (*Introduction §3.1*). De plus, comme le coefficient d'absorption molaire de l'aromatique augmente avec l'allongement du rylène (*Figure 55*), la quantité molaire de matériau nécessaire pour une bonne absorption devrait diminuer. De cette manière nous pouvons espérer conserver un rapport absorption/masse similaire, vu qu'il est nécessaire de limiter l'épaisseur de la couche de CLC à une centaine de nm pour conserver une potentielle utilisation en cellule solaire organique (*Introduction §3.2*).

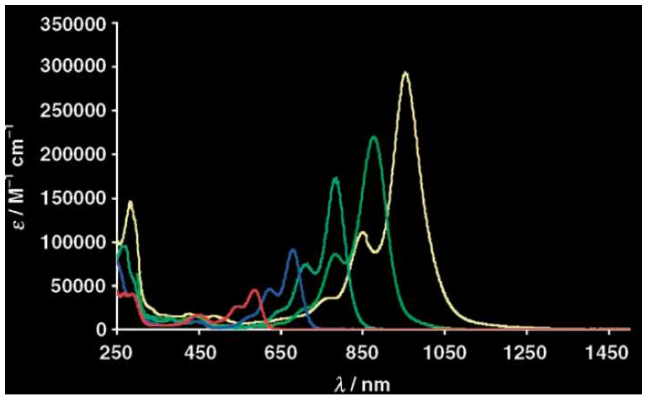


Figure 55 : Spectre d'absorption UV-visible(chloroforme) de dérivés diimides du pérylène (rouge), terrylène (bleu), quaterrylène (turquoise), pentarylène (vert) et hexarylène (jaune)[87].

Par ailleurs, une augmentation de la taille de cœur aromatique s'accompagne généralement d'un meilleur recouvrement des orbitales π au sein de la phase cristal liquide colonnaire. C'est pourquoi, on peut présumer qu'une élongation du cœur aromatique devrait permettre l'augmentation de la longueur de diffusion des excitons ainsi que des mobilités de charges le long des colonnes (*Introduction §3.4*).

III.1.2. Etat de l'art sur les rylènes

Si les pérylènes cristallins liquides colonnaires à température ambiante sont bien connus (*Chapitre 1*), les homologues rylènes plus longs (terrylène à hexarylène) sont encore inconnus, car les dérivés principalement synthétisés sont des diimides qui ne possèdent que

deux chaînes latérales (***Figure 57***). Le pérylène dialkylimide ne présentant pas de caractère cristallin liquide colonnaire à température ambiante, il n'y a donc que peu de chance pour que les homologues rylènes diimides plus longs aient un tel comportement. Toutefois, les synthèses de ces diimides de rylène décrites dans la littérature (***Figure 57***) peuvent nous servir de stratégie de départ pour la synthèse d'esters qui permettent l'introduction de deux fois plus de chaînes latérales que les diimides et donc potentiellement un comportement cristallin liquide colonnaire.

Dans ce but, Noémie Buffet[88] s'est attelée au cours de sa thèse dans notre laboratoire (2005-2008) à synthétiser de nouveaux dérivés rylènes cristallins liquides colonnaires par cyclisation d'oligo-naphtalènes. Les conditions de cyclisations décrites dans la littérature (***Figure 57***) n'ont pas permis d'obtenir les rylènes attendus. Cependant, Noémie a pu montrer qu'en remplaçant la fonction alkyle-imide par l'équivalent carboné (alkyle-malonyle), l'obtention du Per- et du Ter-ropyrènequinone est possible. De plus, l'étherification de ces derniers par deux chaînes carboxyalkyles ramifiées permet l'obtention d'ester inversés (non-conjugués au cœur aromatique) cristallins liquides colonnaires à température ambiante (***Figure 56***), avec des températures de transition CLC-iso toutefois très élevées (>300°C) pour le dérivé terropyrènequinone, qui ne permettent pas d'envisager un alignement par recuit thermique.

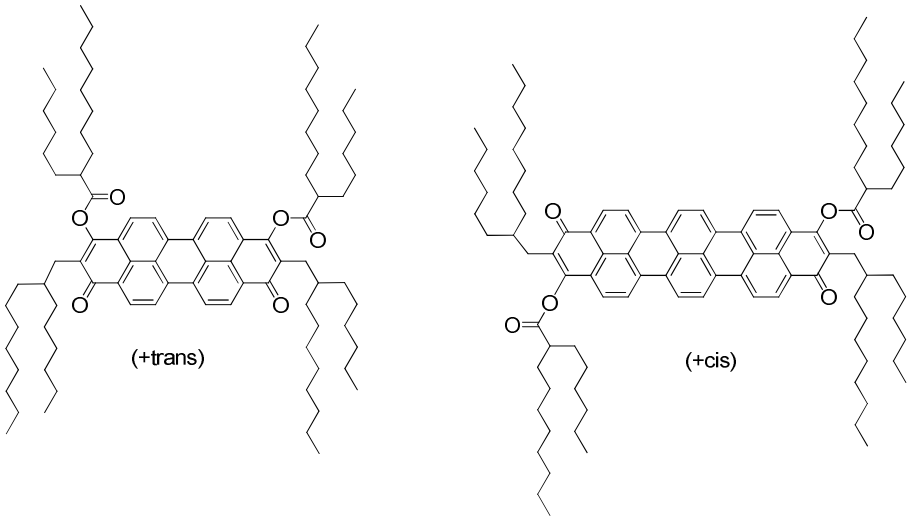


Figure 56 : Per- et Ter-ropyrènequinones diester cristallins liquides colonnaires à température ambiante synthétisés par N. Buffet au cours de sa thèse.

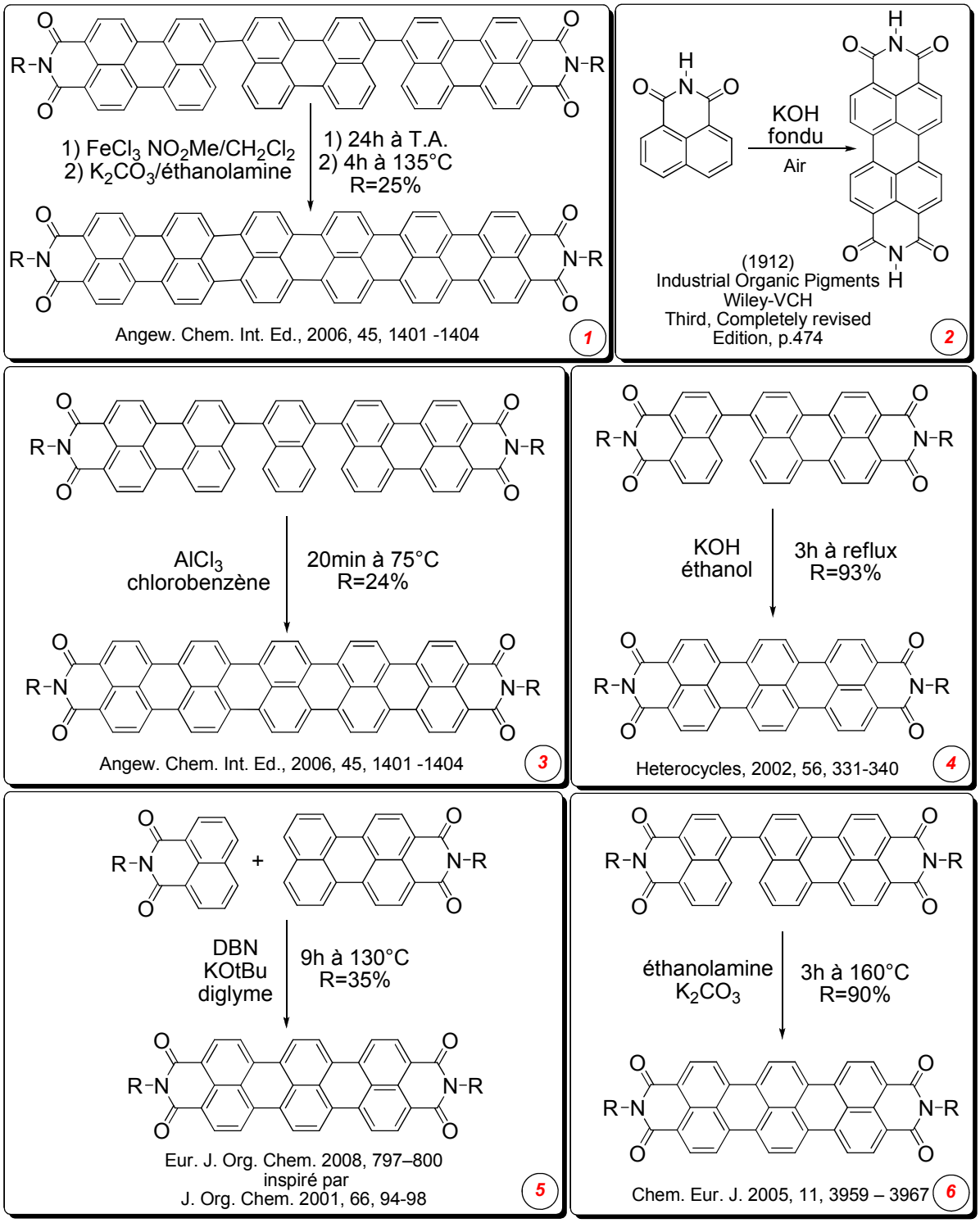


Figure 57 : Etat de l'art sur la formation de rylènes à partir de dérivés de naphtalène-imides et de pérylène-imides.

Les voies de synthèse ci-dessus peuvent être classées dans deux principales catégories qui sont la cyclisation en milieu basique (***1*** étape 2, ***2***, ***4***, ***5*** et ***6***) et la réaction de Scholl (***1*** étape 1 et ***3***).

III.1.3. Objectifs et stratégies

III.1.3.1. Objectif

Dans ce chapitre, nous tenterons d'adapter la synthèse des rylènes diimides à la synthèse de rylènes possédant des groupements esters en nombre suffisant pour stabiliser une mésophase. Dans notre cas, la différence majeure entre la fonction ester et imide est située au niveau de la résistance des imides à la saponification et à l'acylation de Friedel-Crafts en présence d'acides de Lewis. Les cyclisations évoquées à la ***Figure 57*** devront donc être effectuées sur des précurseurs d'esters résistants à ces conditions de réaction (base fortes ou acide de Lewis). (***Figure 58***)

III.1.3.2. Stratégie de cyclisation

Dans le but d'obtenir une méthode généralisable à la synthèse d'aromatiques plus grands (long et/ou large), nous avons, vu les accès difficiles à des précurseurs à base de pérylène dissymétriques, fait le choix dans cette thèse de vouloir synthétiser nos rylènes esters à partir d'oligo-naphtalènes et de développer une méthode de réaction capable de multi-cycliser toutes les positions nécessaires à la synthèse de l'aromatique final. (***Figure 58***)

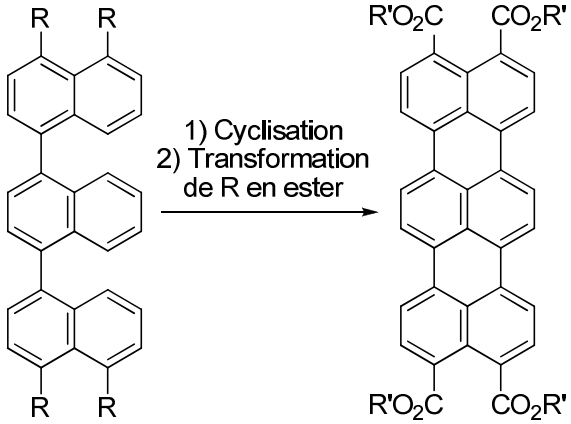


Figure 58 : Stratégie d'obtention des poly-aromatiques-esters.

Lors de la synthèse du tétraester de benzo[ghi]pérylène, nous avons utilisé l'introduction d'un groupement cyano comme groupement chimique résistant à la réaction de Scholl et précurseur d'ester. Cette approche sera développée dans un premier temps (***Chapitre III §2***). Nous nous sommes ensuite intéressés à la possibilité d'utiliser la fonction malonyle (***Chapitre III §3***) (***Figure 59***).

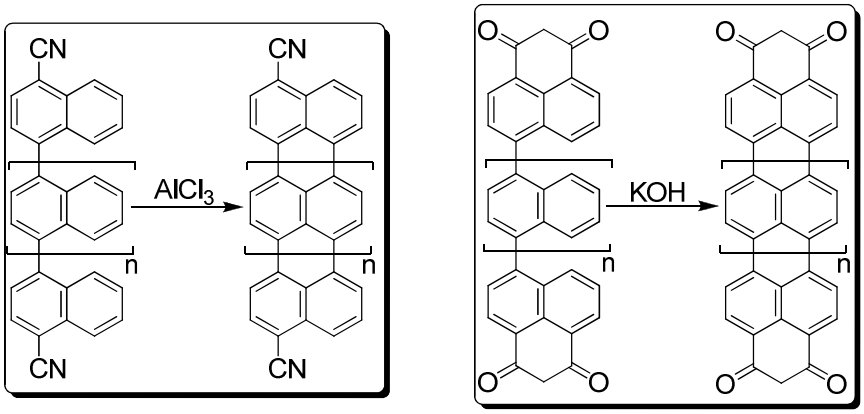


Figure 59 : Stratégies de cyclisation envisagées.

III.1.3.3. Stratégie de synthèse des oligomères.

Les précurseurs des rylènes sont des naphtalènes reliés entre-eux par une liaison carbone-carbone. Les précurseurs à synthétiser peuvent donc être vus comme des oligo-naphtalènes avec aux extrémités un naphtalène substitué avec des fonctions cyanos ou malonyles (***Figure 60***).

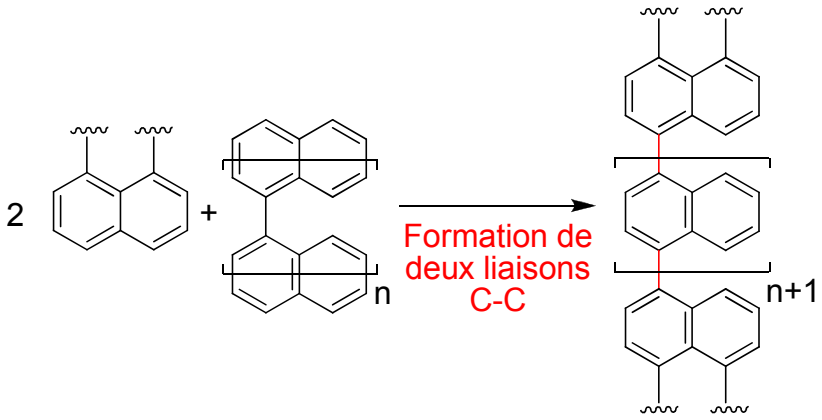


Figure 60 : Stratégie de formation des oligomères substitués aux extrémités.

La formation de liaison carbone-carbone par couplage en présence d'une quantité catalytique de palladium est d'un grand intérêt depuis quelques dizaines d'années, puisqu'elle permet de lier deux carbones de manière douce[89,90,91]) et/ou sélective[91] et économe en catalyseur[92]. La catalyse permettant ces créations de liaisons carbone-carbone a d'ailleurs été à l'honneur en 2010 puisque E. Heck, A. Suzuki et E. Neigishi ont été récompensés d'un prix Nobel pour leurs travaux dans ce domaine.

Actuellement, la formation de liaison carbone-carbone par catalyse au palladium s'applique à différents précurseurs (*Tableau 14*) :

Couplage	Date	Réactif A		Réactif B		Catalyseur	Base
		Substituant	C hybridé	Substituant	C hybridé		
Heck[93]	1972	alcène	sp^2	R-X	sp^2	Pd	Oui
Kumada[94]	1975	R-Mg-Br	sp^2, sp^3	R-X	sp^2	Pd ou Ni	Non
Sonogashira[95]	1975	alcyne	sp	R-X	sp^3 sp^2	Pd et Cu	Oui
Negishi[96]	1977	R-Zn-X	sp^2	R-X	sp^3 sp^2	Pd ou Ni	Non
Stille[90]	1977	R-SnR_3	sp^2	R-X	sp^3 sp^2	Pd	Oui
Suzuki[97]	1979	R-$B(OR)_2$	sp^2	R-X	sp^3 sp^2	Pd	Oui
Hiyama[98]	1988	R-SiR_3	sp^2	R-X	sp^3 sp^2	Pd	Oui

Tableau 14 : Récapitulatif de différents couplages croisés carbone-carbone catalysés au palladium.

Les deux couplages les plus fréquemment utilisés (excepté les couplages de Heck et de Sonogashira qui partent d'alcènes et d'alcynes et ne nous conduisent donc pas aux oligomères désirés) sont les couplages de Stille, car les conditions de couplage sont les plus douces, et de Suzuki car l'organo-borique de départ est généralement facile à préparer et non-toxique comparé à l'organo-stannique.

Dans notre synthèse, nous avons choisi de synthétiser nos oligo-naphtylènes via une réaction de Suzuki[99], ce qui nous permet d'envisager deux solutions décrites dans la *Figure 61*.

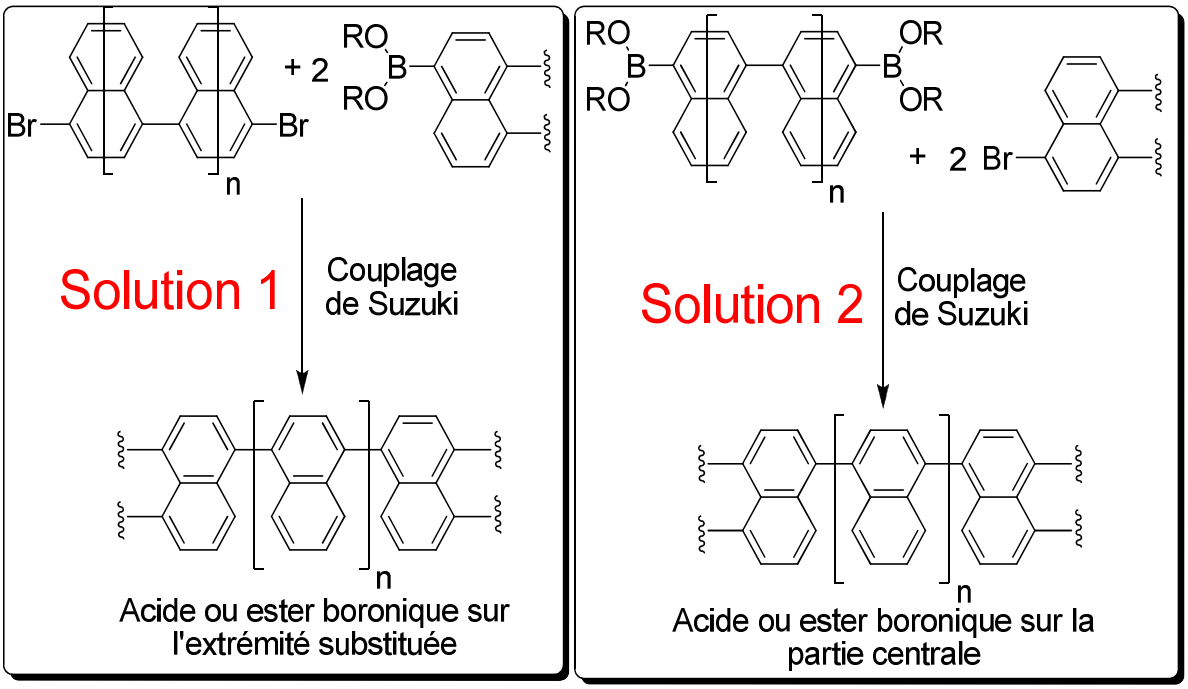


Figure 61 : Options pour la synthèse des oligo-naphthylènes substitués par un couplage de Suzuki.

La synthèse d'un organo-boronique étant généralement effectuée à partir du précurseur halogéné, il est intéressant de travailler avec de l'acide ou de l'ester boronique situé sur l'extrémité substitué. En effet, cela nous permettrait de disposer d'une partie terminale à coupler sur de nombreux différentes parties centrales, et donc d'obtenir avec un seul boronique différents oligomères (Solution 1) à partir de différentes parties centrales bromées. Il reste toutefois que l'étape de synthèse de l'organo-boronique doit être compatible avec les fonctions chimiques de l'extrémité substituée, sinon nous serions obligés de synthétiser le di-boronique de la partie centrale pour le greffer sur une extrémité substituée bromée (Solution 2).

III.2. Première approche : cyclisation des oligomères cyanurés

III.2.1. Choix du groupement cyano comme groupe terminal

Lors de la synthèse du 1,2,5,10-benzo[ghi]pérylène tétraester (**15**), nous avons pu constater que le 4,4'-dicyano-1,1'-binaphtyle (**17**) cyclise en présence de chlorure d'aluminium à 140°C pour donner le 3,10-dicyanopérylène (**18**), et ce sans montrer une quelconque trace de chloration de l'aromatique comme cela est reporté lors de la synthèse du terrylène dans des conditions pourtant plus douces (80°C en solution)[100]. Il semble donc que l'effet électro-attracteur de groupement cyano appauvrit suffisamment l'aromatique en densité électronique pour avorter la réaction de chloration.

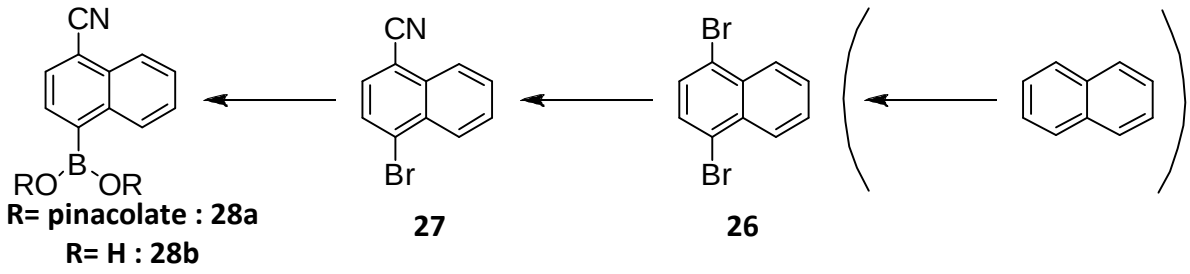
De plus, nous avons montré par cette même synthèse, que le groupe cyano est un précurseur en deux étapes d'une fonction ester par saponification puis estérification.

Ces deux raisons font du groupement cyano un candidat de choix dans la quête de nos groupements terminaux.

III.2.2. Synthèse de la brique terminale

III.2.2.1. Rétro-synthèse

Notre objectif étant de synthétiser un dérivé du naphtalène possédant à la fois un groupement cyano et un groupement boro-ester/acide (ou à défaut un halogène), nous avons entrepris de synthétiser la molécule **28** qui devrait pouvoir être obtenue en deux étapes à partir du 1,4-dibromonaphtalène (**26**) (*Figure 62*).



R= pinacolate : 28a
R= H : 28b
27
26

Figure 62 : Rétro-synthèse de la brique terminale « cyanurée ».

26 est certes commercial, mais son prix nous a semblé trop élevé (25 g = 340,60€) pour un réactif de départ d'une synthèse multi-étape. Nous nous sommes donc imposés de le synthétiser par nous-même à partir du naphtalène et du dibrome[101,102].

La mono-cyanuration du 1,4-dibromonaphtalène en présence de cyanure de cuivre (II) devrait ensuite nous donner le 1-bromo-4-cyanonaphtalène[103].

Enfin, le 1-bromo-4-cyanonaphtalène devrait pouvoir être transformé en l'acide ou l'ester boronique correspondant. De manière générale, l'introduction de fonction acide ou ester boronique s'effectue à partir du précurseur bromé selon deux principales méthodes :

- Echange halogène-métal (lithium ou magnésium) puis échange métal/bore[104].
- Remplacement direct du dérivé bromé par le dérivé boré par catalyse au palladium[105].

Du fait de la sensibilité du groupement cyano vis-à-vis de la réduction/saponification en présence d'alcalins ou d'alcalino-terreux, le passage par un dérivé magnésien ou lithien nous paraît à proscrire, et la catalyse au palladium est donc à privilégier.

III.2.2.2. Synthèse

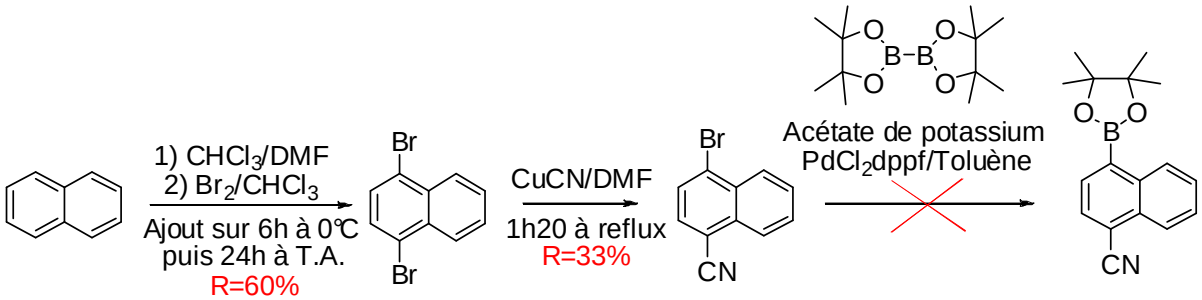


Figure 63 : Synthèse du 1-bromo-4-cyanonaphtalène et tentative de synthèse de l'ester boronique correspondant.

26 est obtenu en grande quantité (135 g) avec 60% de rendement en faisant réagir goutte à goutte à 0°C une solution de Br_2 dans le chloroforme sur une solution de naphtalène dans un mélange chloroforme/DMF 15:1. La réaction effectuée à froid permet d'accroître la sélectivité de la dibromation entre le 1,4 et le 1,5 dibromonaphtalène. Les traces de 1,5-dibromonaphtalène sont retirées facilement par recristallisation dans le méthanol.

Pour la synthèse du 1-bromo-4-cyanonaphtalène (**27**), nous avons tout d'abord tenté de faire réagir un équivalent de cyanure de cuivre (I) dans le DMF avec **26** en espérant obtenir une réaction statistique, c'est-à-dire 25% de produit de départ, 50% du produit désiré et 25% de produit dicyanuré. Par cette méthode nous avons isolé majoritairement du 1,4-dibromonaphtalène **26** et du 1,4-dicyanonaphtalène **29**, ce qui pourrait être expliqué par l'effet électro-attracteur du groupement cyano qui appauvri la liaison carbone-brome et augmente la réaction entre cyanure de cuivre et le 1-bromo-4-cyanonaphtalène (**27**) au détriment du 1,4-dibromonaphtalène (**26**) (*Figure 64*).

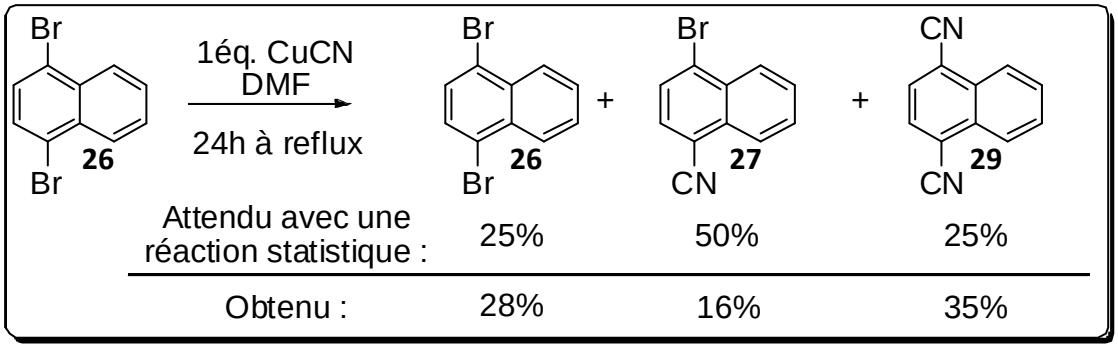


Figure 64 : Cyanuration du 1,4-dibromonaphtalène en présence d'un équivalent de cyanure de cuivre (I).

Pour faire face à ce faible rendement en 1-bromo-4-cyanonaphtalène (**27**), nous avons proposé de faire réagir un large excès (6,5 équivalents) de cyanure de cuivre sur le 1,4-dibromonaphtalène (**26**) et d'optimiser le temps de réaction pour essayer de limiter au maximum la réaction à la synthèse de **27**. En réalisant des réactions de 30min, 1h, 1h20, 2h et 4h (*Figure 65*), nous avons pu constater que le temps optimal de réaction pour maximiser la formation de **27** se situe aux alentours d'une heure trente de reflux dans nos conditions (4 g de **26**, 70mL de DMF, 8 g de CuCN ajoutés une fois le reflux atteint). De cette manière nous sommes parvenus à atteindre un rendement en **27** de 35%, soit un rendement deux fois plus élevé que lors d'une réaction statistique avec une mole de CuCN par dibromonaphtalène.

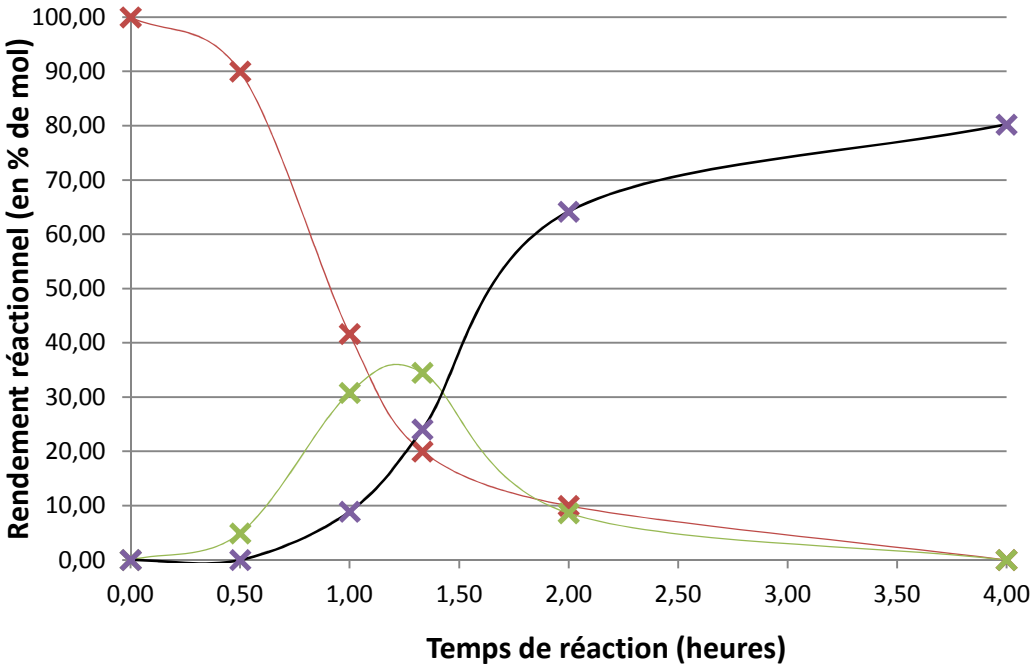


Figure 65 : Evolution du rendement en **26** *(rouge),* **29** *(violet) et* **27** *(vert) en fonction du temps de réaction. On obtient un maximum de mono-réaction pour 1h20. Les produits sont séparés par colonne de chromatographie (silice ; CH_2Cl_2 2 :1 Heptane).*

A partir de **27**, nous avons tenté d'obtenir l'ester boronique correspondant (**28a**) par la méthode décrite par Miyaura[106], mais la réaction s'est soldée par un échec. En effet, après un jour de réaction à 80°C dans le toluène nous avons récupéré le produit de départ.

En regardant la littérature de plus près, nous avons trouvé un autre moyen de synthétiser un acide boronique en présence de groupements sensibles comme le groupe cyano par échange halogène-magnésium[107] : En partant d'un Grignard encombré comme le chlorure d'isopropylmagnésium, et en chélatant le magnésium à l'aide du di(N-diméthyle-aminoéthane)éther, l'équipe de Wang est parvenue à éviter la saponification de groupes sensibles (esters, cyanos) pour privilégier l'échange halogène-métal et ce même à des températures non-cryogéniques. Ils sont ensuite parvenus à transformer le magnésien obtenu en acide boronique en ajoutant du triméthylborate au Grignard formé in-situ et en l'hydrolysant avec de l'acide chlorhydrique.

Malheureusement cette méthode s'est également révélée infructueuse pour la synthèse de **28b**. Nous avons donc du nous résigner à insérer le groupement boronique sur la partie centrale de la molécule.

Dans l'optique de diversifier notre brique centrale, nous avons également cherché à obtenir une brique centrale elle-même cyanurée. Pour cela nous avons étudié la bromation du 1- et du 2-cyanonaphtalène. Nous avons ainsi pu mettre en évidence, lorsque nous ajoutons un excès de dibrome et que nous portons le mélange à reflux pendant 3h, que la présence du groupe cyano désactive le cycle benzénique dans lequel il se trouve pour orienter sélectivement une dibromation en position 1 et 4 du cycle benzénique opposé (*Figure 66*).

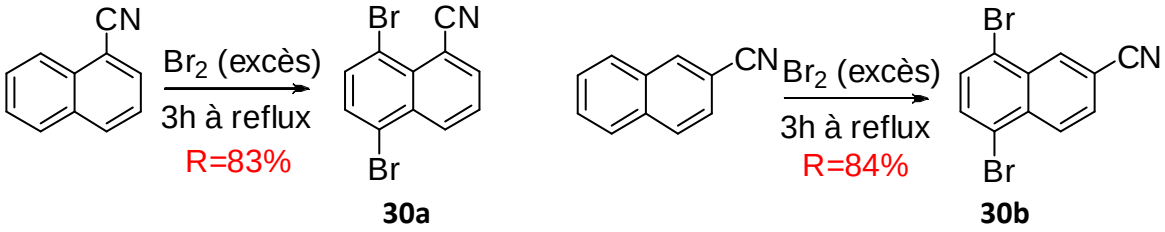


Figure 66 : Bromation du 1- et 2-cyanonaphtalène.

Toutefois, nous n'avons pas eu le temps durant cette thèse d'utiliser cette brique centrale, car la transformation des bromes en acide boronique n'a pu être accomplie.

III.2.3. Synthèse de la partie centrale et réaction de Suzuki du précurseur du terrylène

III.2.3.1. Rétro-synthèse

Devant l'échec subi pour obtenir un synthon terminal boré, nous nous sommes attelés à obtenir une partie centrale di-borée. Dans l'optique d'obtenir le terrylène, la brique centrale désirée est l'acide naphtyle-1,4-diboronique **31b** ou un ester correspondant **31a** (*Figure 67*).

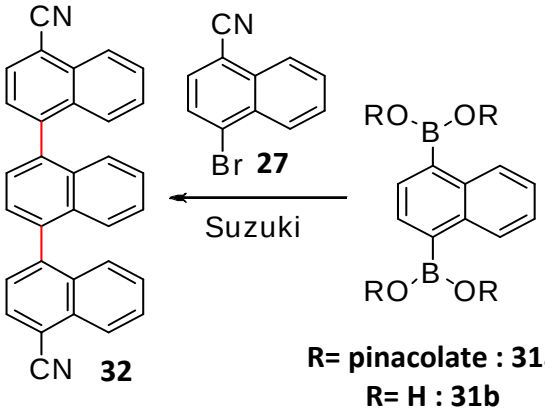


Figure 67 : Rétro-synthèse du précurseur du terrylène

III.2.3.2. Synthèse de la partie centrale

Lors de sa thèse[88], N. Buffet a pu accomplir la synthèse de **31a** à partir du 1,4-dibromonaphtalène (**26**) avec un rendement de 46% (*Figure 68*). Nous avons pu disposer durant mes travaux de suffisamment de ce composé et cette synthèse n'a donc pas été réalisée dans le cadre de cette thèse.

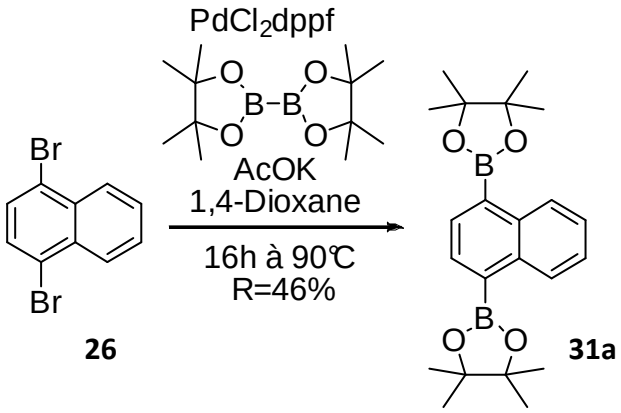


Figure 68 : Synthèse du 1,4-naphtalène di(pinacolester).

III.2.3.3. Réaction de Suzuki

La réaction de Suzuki entre le di(pinacolboroester) (**31a**) et le 1-bromo-4-cyanonaphtalène (**27**) a été conduite avec un rendement de 60% en présence de carbonate de potassium comme base et de tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0) (*Figure 69*).

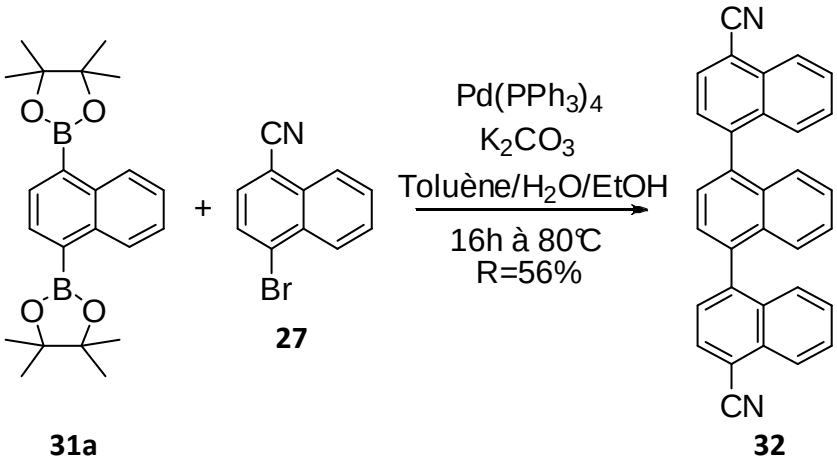


Figure 69 : Synthèse du 1,4-di(4'-cyanonapht-1'-yle)naphtalène.

Il est intéressant de noter que le spectre RMN ^{1}H dans le chloroforme montre la présence de deux conformères en quantités non-équivalentes, nous indiquant que la rotation autour des deux liaisons carbone-carbone formées par la réaction de Suzuki est plus lente à température ambiante que le temps caractéristique du spectromètre RMN (*Figure 70*).

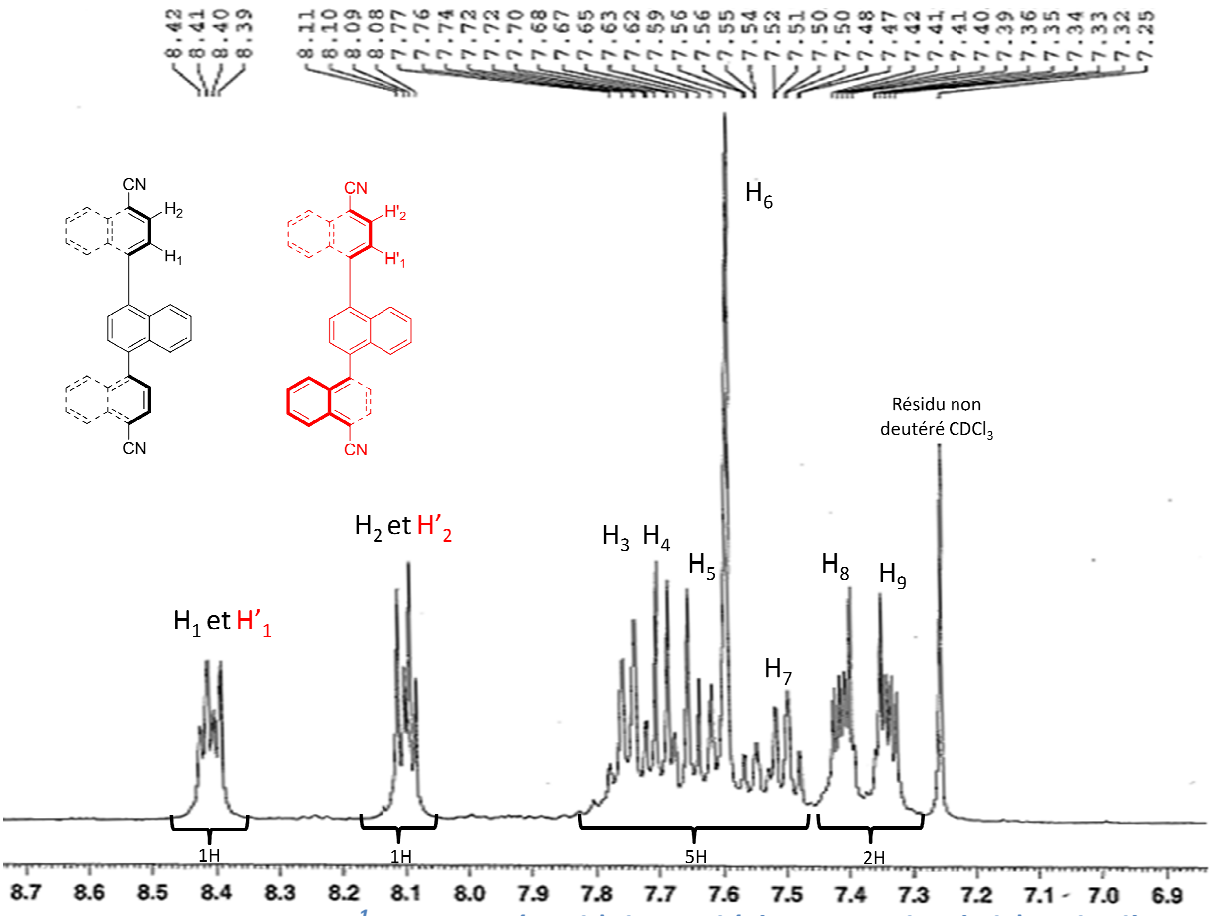


*Figure 70 : Spectre RMN ^{1}H 400MHz ($CDCl_3$) du 1,4-di(4'-cyanonapht-1'-yle)naphtalène (**32**).*

III.2.4. Cyclisations

III.2.4.1. Cyclisation du 1,4-di(4'-cyanonapht-1'-yle)naphtalène

Nous avons traité dans un premier temps **32** de manière analogue à la méthode décrite pour l'obtention du 3,10-dicyanopérylène, c'est-à-dire à 140°C pendant 1 heure. Nous obtenons, après hydrolyse, une poudre noire qui se dissout partiellement dans le dichlorométhane pour donner une couleur orange caractéristique d'un dérivé de pérylène. L'insoluble résiduel se dissout lui partiellement à reflux dans le 1,2-dichlorobenzène avec une couleur bordeaux caractéristique d'un terrylène. La réaction semble donc incomplète, mais lorsque nous regroupons l'ensemble des produits insolubles dans le dichlorométhane et que nous

opérons une hydrolyse puis estérification avec le 2-éthylhexyle comme chaîne latérale pour obtenir un produit soluble et analysable, nous obtenons un mélange de terrylènes inséparables, reflétant un nombre et une répartition aléatoire d'atomes de chlore sur le cœur aromatique (***Figure 71***).

Nous sommes donc en présence du cas où la désactivation du cœur aromatique par le groupement cyano n'est plus suffisante pour empêcher la chloration de notre aromatique.

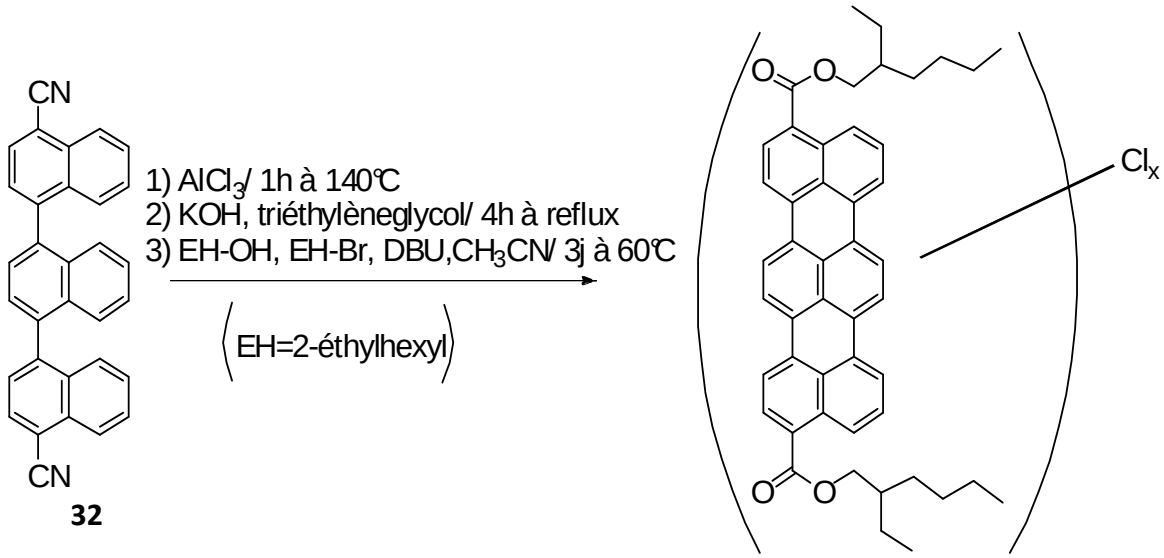


Figure 71 : Echec de la synthèse d'un diester de terrylène causé par la chloration de l'aromatique.

III.2.4.2. Cyclisation du 1,4-di(4',5'-dicyanonapht-1'-yle)naphtalène

La présence de chloration avant même que la réaction de Scholl ne soit complète, nous indique que l'intermédiaire avec deux groupements cyano n'est pas suffisamment électroniquement désactivé pour se former par cyclisation sans réaction secondaire.

Nous avons donc synthétisé un ternaphthyle possédant davantage de groupements désactivants : le 1,4-di(4',5'-dicyanonapht-1'-yle)naphtalène (**33**). La synthèse de ce composé a été conduite avec la même stratégie que celle utilisée pour synthétiser **32**, en remplaçant lors de la réaction de Suzuki le 1-bromo-4-cyano naphtalène par le 4-bromo-1,8-dicyanonaphtalène (**34**), lui-même synthétisé en 3 étapes à partir de l'acénaphtènequinone selon la procédure décrite par G. H. Rule et *al.*[108].

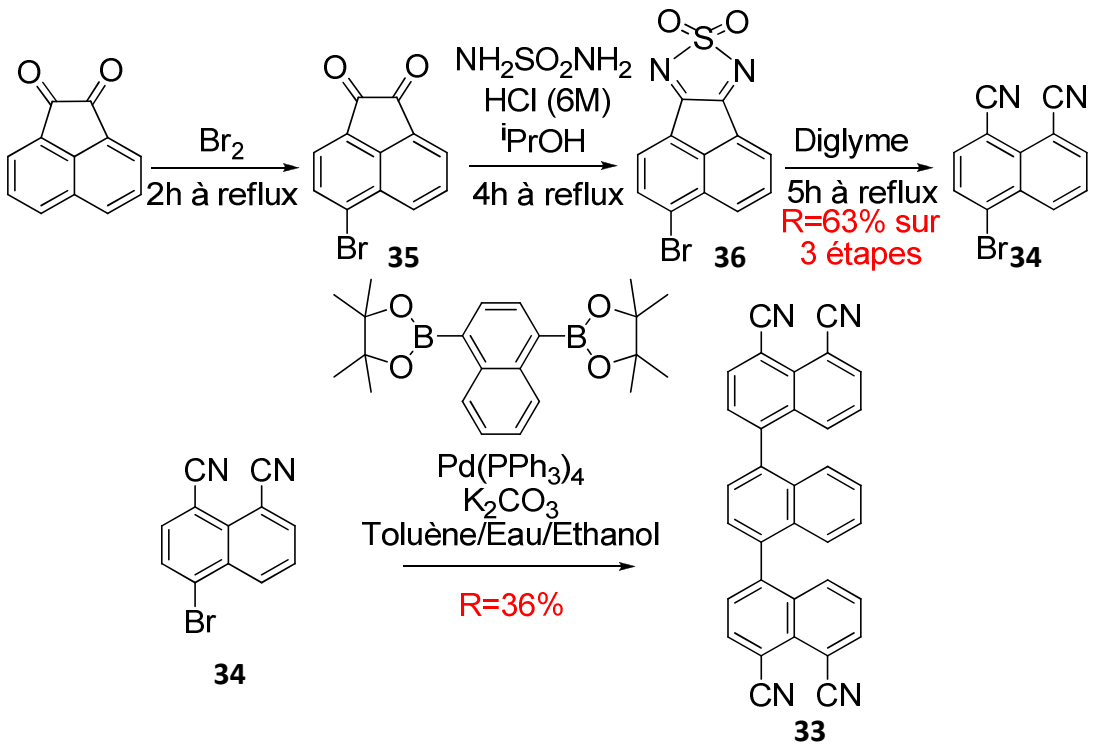


*Figure 72 : Synthèse du 1,4-di(4',5'-dicyanonapht-1'-yle)naphtalène (**33**).*

Nous avons tenté de déterminer si le ternaphthyle obtenu est suffisamment désactivé pour permettre la réaction de Scholl sans avoir de chloration. Pour cela nous l'avons traité de la même manière que celle décrite *Figure 71*. A la différence de **32**, nous n'avons même pas obtenu de composé violet soluble après estérification, puisque la saponification semble avoir détruit l'aromatique cyclisé (chloré ou non) obtenu après la réaction de Scholl.

III.2.4.3. Cyclisation du 1,6-di(4'-cyanonapht-1'-yle)-3,8-dicyanopyrène

Devant l'impossibilité d'obtenir un ternaphtyle possédant plus de deux groupements cyano sans pour autant avoir des groupements cyano à proximité l'un de l'autre, nous nous sommes intéressés à la possibilité de changer la brique centrale naphtalène en brique pyrène, qui procède facilement à une di-bromation en conditions douces, et à une tétra-bromation dans des conditions plus violentes (*Figure 73*).

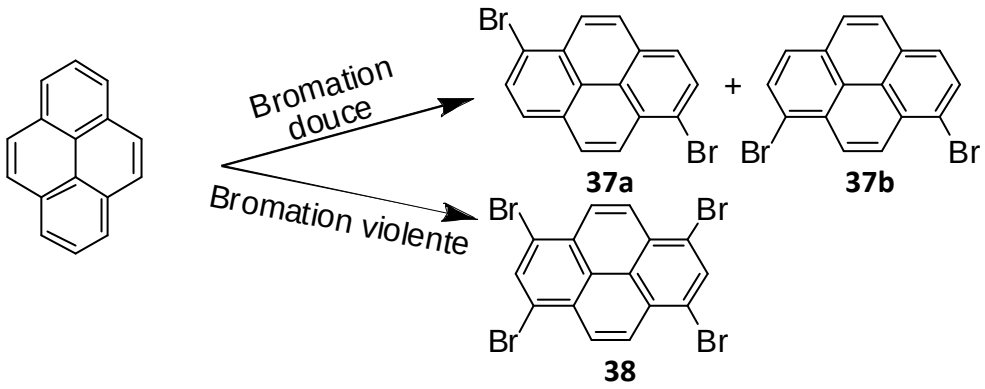


Figure 73 : Réactivité du pyrène vis-à-vis de la bromation.

Nous avons ainsi pensé qu'il nous est possible d'accéder au 1,6-dicyano-3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyle-1,3,2-dioxaborolan-2-yle)pyrène (**39**) en quatre étapes (*Figure 74*), qui représente une brique centrale possédant deux groupements électro-attracteurs supplémentaires susceptibles de permettre une cyclisation propre, puis l'obtention après addition du bromo-cyanonaphtalène (**27**) et cyclisation, du 4,8,13,17-tétracyano-dibenzo[lm,yz]pyranthrène.

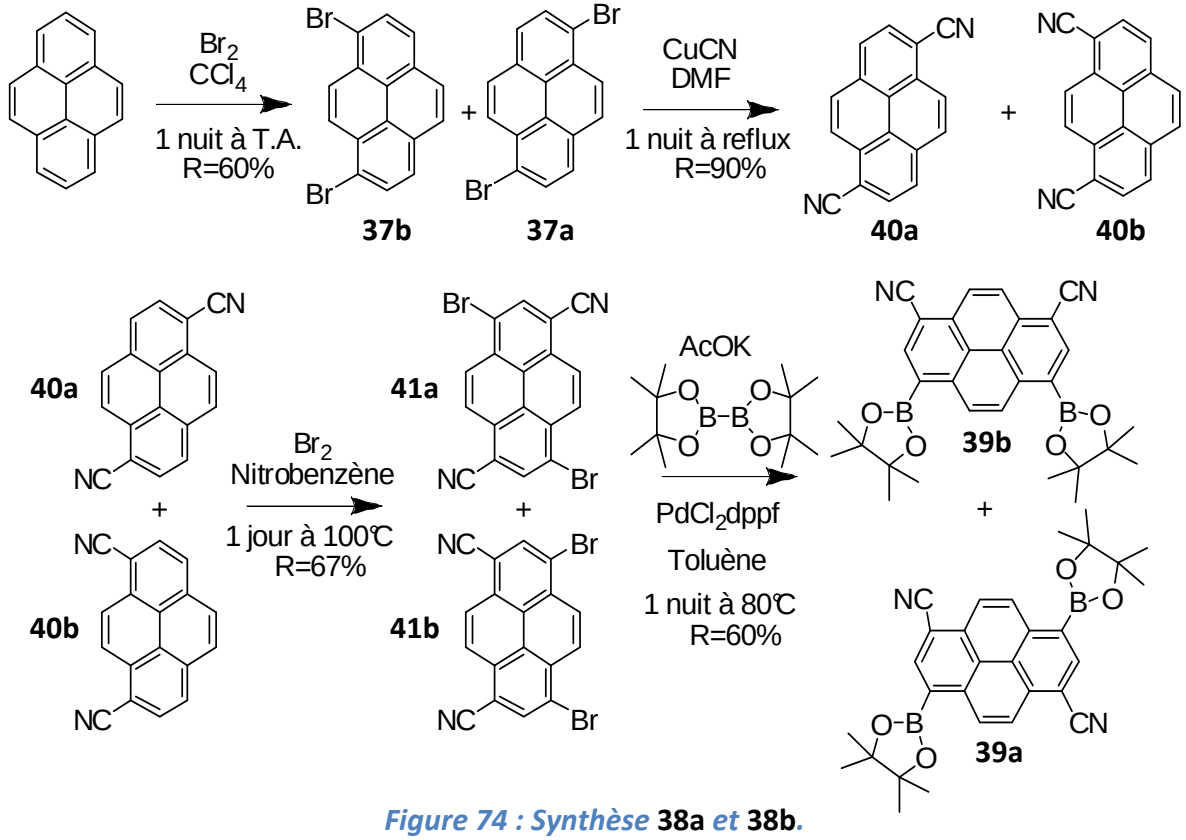


Figure 74 : Synthèse **38a** *et* **38b***.*

Le 1,6-dibromopyrène (**37a**) pur peut être obtenu par trois recristallisations successives du mélange de 1,6- et 1,8 dibromopyrène (**37a**/**37b**) obtenu brut de réaction dans le toluène. Cependant, la purification par recristallisation entraîne une perte de 56% de produit (le rendement en **37a** après purification est de 17% tandis que le mélange **37a** : **37b** est obtenu dans un ratio 50 : 50 avec un rendement de 60%, soit potentiellement 30% de **37a**). Nous avons donc effectué l'ensemble des étapes sur le mélange **37a**/**37b** en supposant que la forte différence de polarité entre les isomères finaux attendus permettra leur séparation.

La substitution des deux bromes par des groupes cyanos est obtenue par une cyanuration de Rosenmund-von-Braun analogue à celle utilisée pour synthétiser le 4,4'-dicyano-1,1'-binaphtyl. On obtient un mélange **40a**/**40b** dans un ratio identique au ratio **37a**/**37b** de départ. Le mélange obtenu est ensuite transformé en un mélange de dibromo-dicyano pyrène en plaçant le dicyanopyrène dans une solution de brome dans le nitrobenzène à 100°C pendant 1 jour. Le composé obtenu est très peu soluble dans les solvants organiques, cependant l'augmentation de la masse de produit obtenu par rapport au produit de départ nous a confortés dans l'idée que l'insertion de deux bromes supplémentaires a eu lieu. La poudre jaune insoluble obtenue est ensuite mélangée à du bis(pinacolato)dibore, de l'acétate de potassium, du dichloro(bis(diphénylphosphine)férrocène)palladium (II) dans le toluène pour obtenir le composé attendu. Etant donné la faible solubilité des précurseurs, la purification (et donc le calcul de rendement) n'a pu être effectué sur les intermédiaires, cependant nous avons obtenu un mélange équimolaire de **39a** et **39b** dans un bon rendement global de 37% sur trois étapes. On peut toutefois estimer un rendement de 66% de rendement sur les deux premières étapes et de 56% sur la dernière selon les masses de produits bruts obtenus. La conservation d'un ratio 1,6:1,8 de 1:1 (à l'incertitude de l'intégration près) est démontrée par RMN du proton (***Figure 75***).

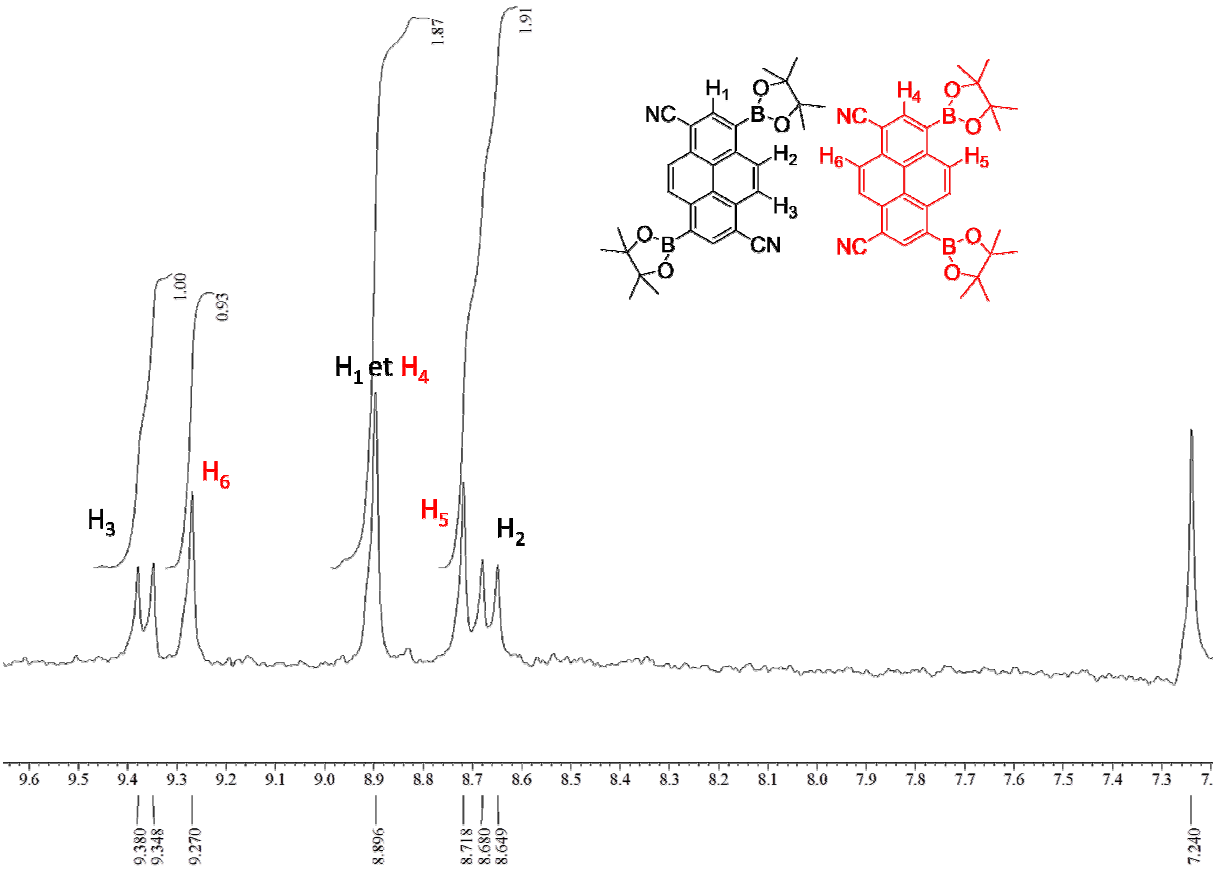


Figure 75 : RMN ^{1}H du mélange **39a**/**39b** *obtenu ($CDCl_3$; 300MHz) entre 9,7 et 7,2ppm.*

Cette brique centrale étant relativement difficile à synthétiser, nous avons dans un premier temps tenté les conditions de réaction de Suzuki entre une extrémité naphtalène et un cœur pyrène avec des molécules test analogues facilement accessibles : le 1,6-dibromonaphtalène pur et l'acide 1-naphtylboronique (*Figure 76*).

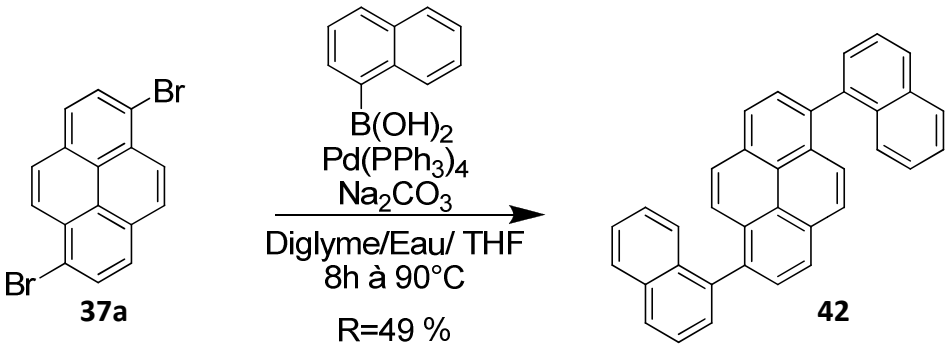


Figure 76 : Double réaction de Suzuki test entre un dérivé de pyrène et deux dérivés de naphtalène.

La double réaction se trouve être relativement efficace (49% de rendement pour un double couplage) lorsque l'on effectue celle-ci en présence d'un solvant organique et d'eau. Dans notre cas, le mélange diglyme/THF est miscible dans nos proportions dans l'eau, ce qui facilite la réaction. Cependant, on peut effectuer la même réaction dans un rendement similaire avec pour solvant un mélange bi-phasique toluène/eau auquel on ajoute un faible pourcentage d'éthanol qui est soluble dans les deux. L'utilisation du diglyme présente l'avantage que son point d'ébullition (162°C) est plus élevé que celui du toluène utilisé précédemment, ce qui nous laisse la possibilité de pouvoir chauffer davantage notre réaction si jamais celle-ci devait être lente lors de la réaction en présence des groupements cyanos.

Nous avons ensuite fait réagir la brique centrale dicyanopyrène, obtenue dans un mélange d'isomère 1:1, avec le 1-bromo-4-cyanonaphtalène (**27**) par un couplage de Suzuki (***Figure 77***). A notre grande surprise, après extraction du mélange réactionnel avec du chloroforme, nous avons observé grâce à la RMN ^{1}H, que seul l'isomère 1,6-dicyano-3,8-di(4-cyanonapht-1-yle)pyrène (**43a**) est formé dans un rendement de 42% par rapport a la quantité de **39a** de départ (***Figure 78***). Ceci suggère que l'effet électronique des groupes cyanos en position 3 et 6 désactive le couplage, puisque nous avons pu effectuer dans des conditions similaires un tétra-couplage de Suzuki d'un naphtalène sur le pyrène et que donc l'effet stérique ne semble pas jouer de rôle prépondérant dans la réaction (***Chapitre III §3.2.5***).

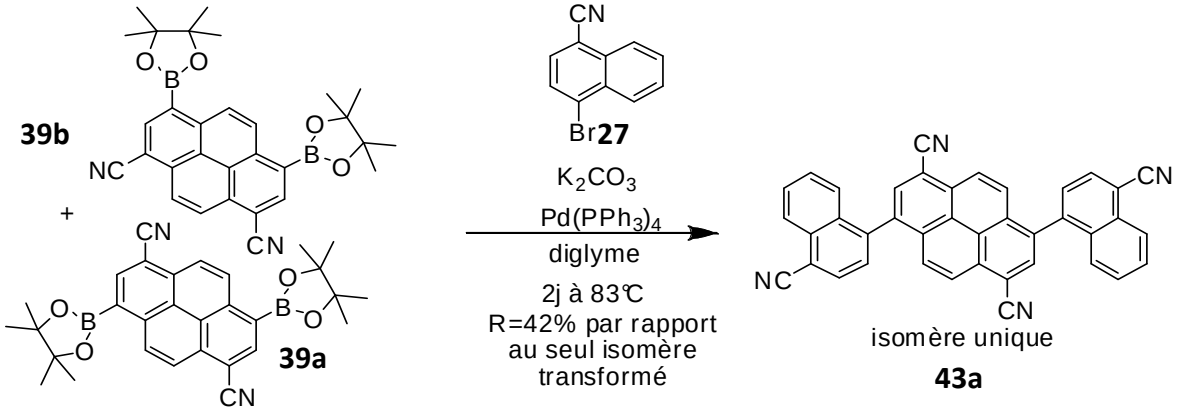


Figure 77 : Réaction de Suzuki entre le cœur dicyano-pyrène (**39*****) et l'extrémité cyanonaphtalène (*****27*****).***

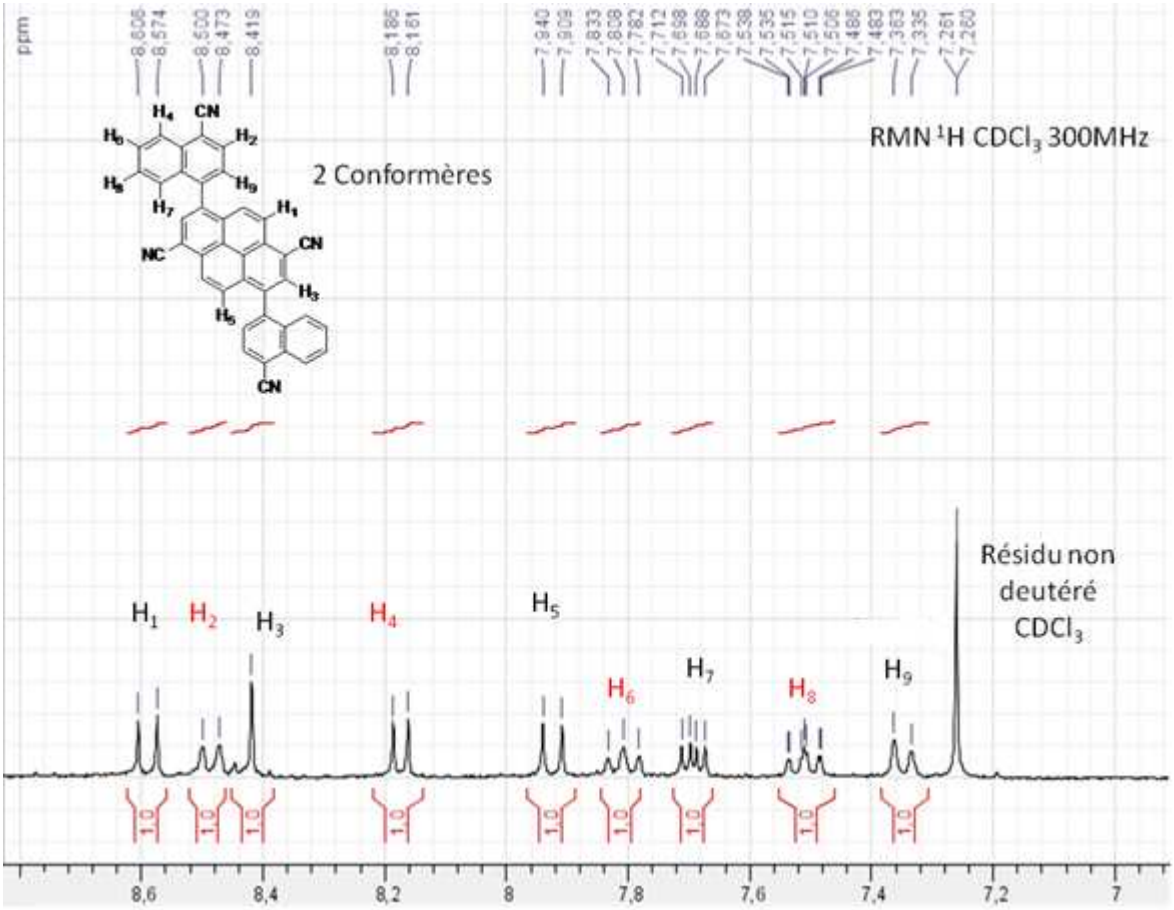


Figure 78 : RMN ^{1}H de **43a***. Le dédoublement du signal du proton H_7 et l'épaulement des signaux H_9, H_2 et H_6 nous renseigne sur la présence de deux conformères comme c'est le cas pour les ternaphtyles décrits plus haut (Chapitre III §2.3.3).*

III.2.5. Tentative d'obtention des dérivés du dibenzo[lm,yz]pyranthrène par réaction de Scholl

III.2.5.1. Cyclisation du 1,6-di(napht-1'-yle)pyrène

Nous avons tenté dans un premier temps d'effectuer la cyclo-déshydrogénation sur l'aromatique non-substitué **42**, facile à synthétiser afin de déterminer si les conditions de cyclisation sont équivalentes pour les dérivés à cœur pyrène que pour les dérivés à cœur naphtalène (*Figure 79*). Dans cette optique, nous avons testé différents oxydants décrits dans la littérature, et listé les effets observés dans le *Tableau 15*.

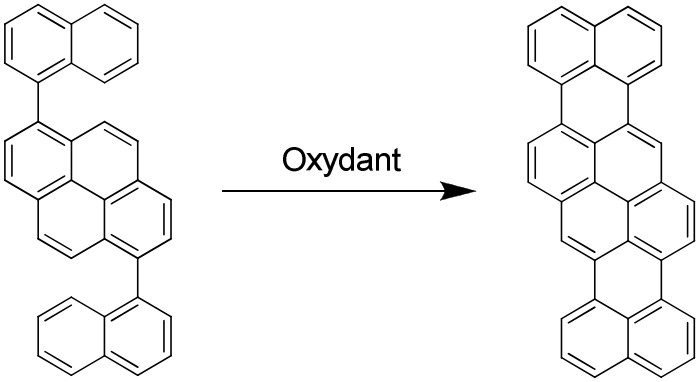


Figure 79 : Réaction de Scholl test.

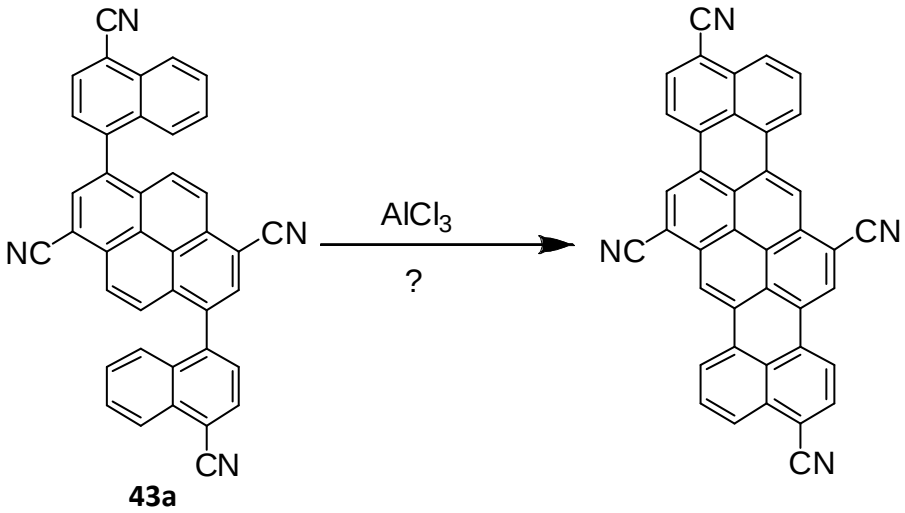
Oxydant	Température	Temps de réaction	Résultat de la réaction
$AlCl_3$/1,2-$PhCl_2$[109]	80°C	4h	Formation d'un composé rouge-bordeaux en solution
$AlCl_3$	140°C	1h	Formation d'un composé rouge-bordeaux en solution
$AlCl_3$/NaCl 5 :1 (m:m)	140°C	1h	Formation d'un composé rouge-bordeaux en solution
$AlCl_3$/NaCl 5 :1 (m:m)	Ambiante	1h	Pas de réaction
$AlCl_3$/NaCl 5 :1 (m:m)	80°C	1h	Pas de réaction
$AlCl_3$/NaCl 5 :1 (m:m)	100°C	1h	Pas de réaction
$FeCl_3$/$MeNO_2$/DCM[110]	Ambiante	1 nuit	Pas de réaction
PIFA/BF_3.Et_2O/DCM[111]	-41°C	3h	Pas de réaction

Tableau 15 : Oxydants testés pour la réaction de Scholl[109,110,111].

Nous observons lors de l'utilisation du chlorure d'aluminium (en solution, en phase solide seule ou dans un mélange eutectique avec du chlorure de sodium) un net changement de couleur. La poudre obtenue est insoluble dans le dichlorométhane, orange dans le chloroforme à reflux et rouge bordeaux à reflux dans le 1,2-dichlorobenzène. Notre interprétation de ce résultat est que l'on a effectivement cyclisé notre dinaphtylpyrène pour obtenir deux composés qui sont : le composé di-cyclisé, rouge-violet et fortement insoluble dû à la complète planeité de l'aromatique, et un composé monocyclisé, qui est orange et de solubilité intermédiaire entre le composé de départ et le composé dicyclisé.

Le composé orange en solution est récupéré par une extraction au Soxhlet dans le chloroforme, tandis que la poudre résiduelle est extraite avec du dichlorobenzène pour récupérer le composé rouge en solution. Les deux produits obtenus apparaissent comme une poudre noire après évaporation du solvant de réaction. Dans chacune des conditions de cyclisation, une chromatographie sur couche mince (éluant DCM), montre plusieurs produits orange et rouge à des R_f différents mais suffisamment proche pour penser qu'il s'agit du même cœur aromatique, suggérant une chloration de l'aromatique comme dans le cas des ternaphtyles. Toutes les autres méthodes de cyclisation testées se sont en revanche révélées inefficaces et nous avons récupéré en totalité le produit de départ. Le dinaphtylpyrène synthétisé se comporte donc de la même manière vis-à-vis de la réaction de Scholl que les dérivés du ternaphthyle, ce qui est encourageant pour la cyclisation du tétracyano-dinaphtylpyrène synthétisé précédemment à l'aide de chlorure d'aluminium. En revanche l'emploi des autres oxydants s'étant révélé infructueux pour l'aromatique non désactivé, il est donc improbable que celle-ci puisse s'effectuer sur un aromatique encore davantage désactivé.

III.2.5.2. Cyclisation du 1,6-dicyano-3,8-di(4'-cyanonapht-1'-yle)pyrène



43a

Figure 80 : Cyclisation du 1,6-dicyano-3,8-di(4'-cyanonapht-1'-yle)pyrène.

Lorsque **43a** est mélangé avec du chlorure d'aluminium pendant une heure à 140°C, on observe par chromatographie sur couche mince (éluant DCM : Acétone 99:1 ; R_f=0,6) un

composé orange supposé être le produit mono-cyclisé. Après hydrolyse le précipité obtenu est alors remis en présence de chlorure d'aluminium pour tenter de terminer la réaction. Au bout de 3 jours, la chromatographie sur couche mince révèle la disparition totale du composé de départ et la réaction est alors considérée comme terminée. Cependant la persistance de la couleur orange laisse à penser que le composé obtenu est un produit mono-cyclisé. La poudre obtenue étant trop peu soluble pour effectuer une analyse structurale, elle est ensuite portée à reflux dans l'éthylène glycol à reflux pendant 3h dans le but de saponifier les groupements cyanos, puis mélangée à 60°C pendant un week-end avec du DBU, du bromure de 2-éthylhexane, de l'éthylhexan-1-ol et de l'acétonitrile dans le but d'obtenir l'ester. Malheureusement, le produit résultant s'est trouvé être à l'état de traces, et la synthèse à grande échelle du précurseur tétracyano-dinaphtopyrène afin d'optimiser cette réaction s'est révélée trop coûteuse en temps et en argent (notamment en quantité de catalyseur de palladium).

Nous nous sommes donc tournés vers une autre méthode de cyclisation plus prometteuse : la cyclisation en milieu basique d'oligomères portant des groupements malonyles.

III.3. Deuxième approche : cyclisation des oligomères portant des groupements malonyles

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la cyclisation des oligomères grâce à la présence de groupements malonyles sur les extrémités de la molécule. Le diradical malonyle est composé de deux carbonyles reliés entre-eux par un méthylène, dont les protons montrent une forte acidité due à la stabilisation de la base conjuguée par les deux carbonyles voisins (*Figure 81*).

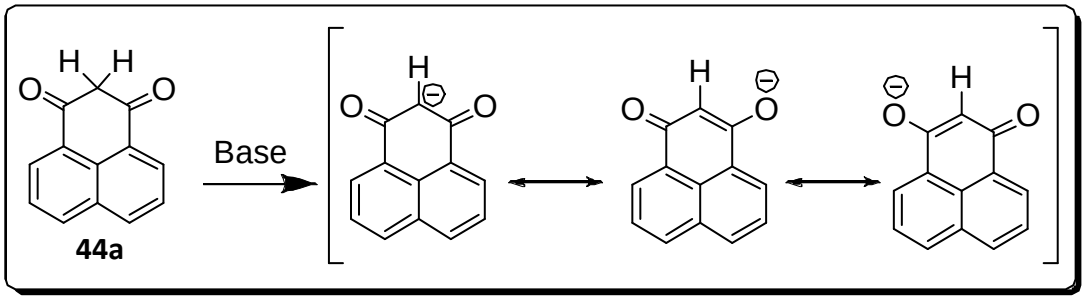


Figure 81 : Stabilisation de la base conjuguée du 1,8-malonylenaphtalène **44a** *(=2H-phénalène-1,3-dione) par effet mésomère.*

III.3.1. Dérivés de malonyleés : Etat de l'art de l'oxydation en ester, de synthèse et propriétés de cyclisation

III.3.1.1. Oxydation

Comme nous l'avons décrit au début de ce chapitre, notre but est d'obtenir à la fin des fonctions esters afin de pouvoir comparer les propriétés électroniques des aromatiques synthétisés à celle des imides déjà connus. Il convient donc que la fonction utilisée pour cycliser nos oligomères soit ensuite facilement transformable en ester.

Plusieurs méthodes ont été étudiées pour cliver les dérivés 1,3-dicarbonyles :

Récemment, Yuan et *al.* ont montré que les dérivés 1,3-dicarbonylés peuvent être oxydés en deux fonctions acide carboxylique avec un oxydant en présence d'iodure d'ammonium comme catalyseur (*Figure 82*). Ils ont utilisé avec succès du peroxyde d'hydrogène (R=95%), du peroxyde de benzoyle (R=87%), du peroxyde de tertiobutyle (R=60%), de l'eau de javel (R=50%) et du periodate de sodium (R=51%).

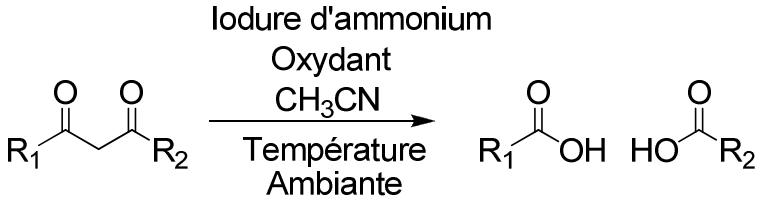


Figure 82 : Oxydation d'une fonction malonyle décrite par Y.Yuan[112].

Durant ses travaux de thèse, N. Buffet a également montré qu'il est possible d'oxyder le dibenzo[cd,lm]pérylène-1,3,8,10,(2H,9H)-tétraone (**45a**) en PTCDA (**1**) de deux manières différentes à l'aide de bichromate de sodium ou d'eau de javel en conditions basiques (*Figure 83*). Cependant, ces oxydations ne se sont pas montrées fructueuses sur les dérivés ropyrènes possédant un alkyle malonate (**45** avec R≠H).

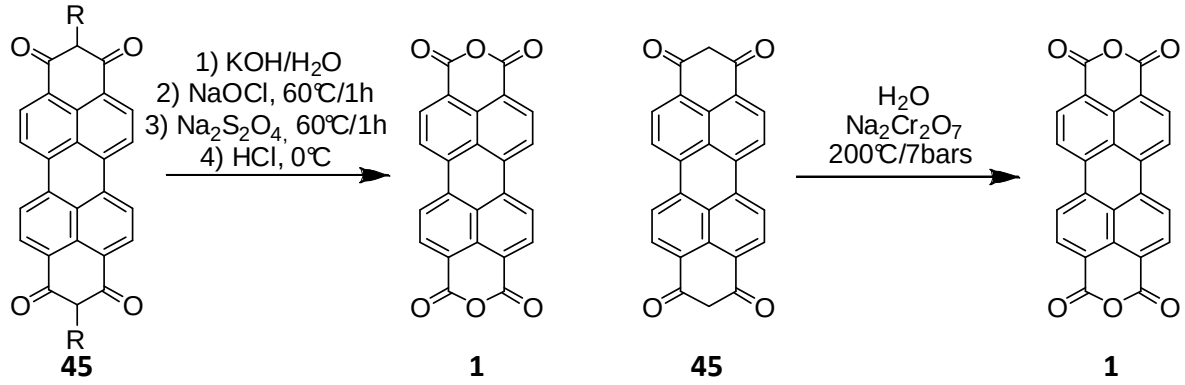


Figure 83 : Méthodes d'oxydation d'une fonction malonyle développées par N. Buffet et inspirées des travaux de Farrar et al.[113], Neiswender Jr et al. [114], Feifer et al.[115], Kalle & Co. [116], Kato et al.[117] et Friedmann et al.[118].

III.3.1.2. Synthèse

En 1922, K. Fleischer et *al.* ont décrit la synthèse de la 2H-phénalène-1,3-dione (**44a**) par une acylation de Friedel et Crafts avec du chlorure d'aluminium (III) dans le disulfure de carbone avec un rendement modeste de 33%. Cette méthode utilise à la fois du disulfure de carbone très toxique, et du chlorure d'aluminium qui est incompatible avec nos molécules (*Chapitre III §2.4.1*).

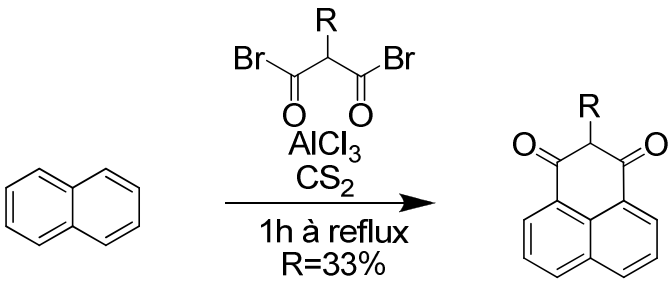


Figure 84 : Obtention d'un malonylenaphtalène par acylation de Friedel-Crafts[119].

La fonction malonyle peut également être obtenue à partir d'un anhydride en une étape selon la méthode d'Errera, qui consiste à faire réagir un diéthyle-2-alkylmalonate avec un équivalent d'anhydride en présence de chlorure de zinc (II) (*Figure 85*).

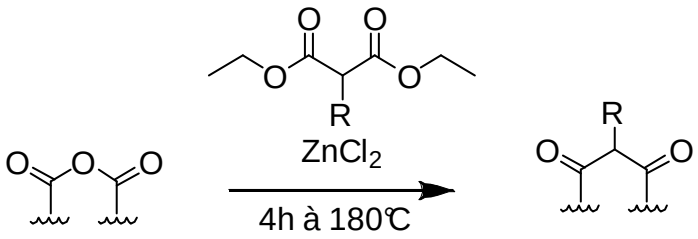
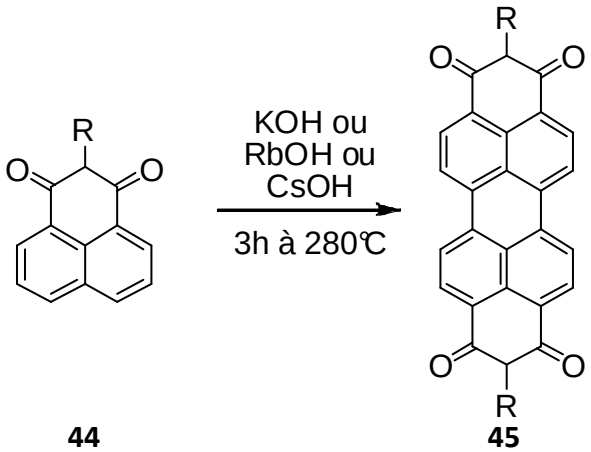


Figure 85 : Synthèse de malonyle-arènes par la méthode d'Errera[120].

III.3.1.3. Propriétés de cyclisation

Récemment, notre groupe a montré que, comme **44a**, les 2-alkyle-2H-phénalène-1,3-diones (**44** ; R=alkyle) peuvent être dimérisés en présence d'un hydroxyde alcalin fondu pour obtenir les dérivés **45**, en créant ainsi en milieu basique deux liaisons carbone-carbone aromatiques (*Figure 86*). Ces travaux ont étés inspirés d'un brevet sur la dimérisation de la phénalènedione non-substituée (R=H)[121] et est toutefois limitée à des substituant alkyles non-ramifiés sur le premier carbone.



44 **45**

Figure 86 : Dimérisation des phénalénones dans les hydroxydes alcalins fondus[122].

De même, N. Buffet a pu montrer durant sa thèse que les dimalonyle-oligonaphtylènes (**46**) peuvent également être cyclisés dans l'hydroxyde de césium pour accéder aux ter et quater-ropyrènetétraones (**47** ; resp. n=2;3), mais elle n'a toutefois pas pu obtenir les dérivés

tétracarboxyliques du terrylène et du quaterrylène correspondants, car ses groupements malonyles possèdent une chaîne alkyle longue et difficile à oxyder (*Figure 87*).

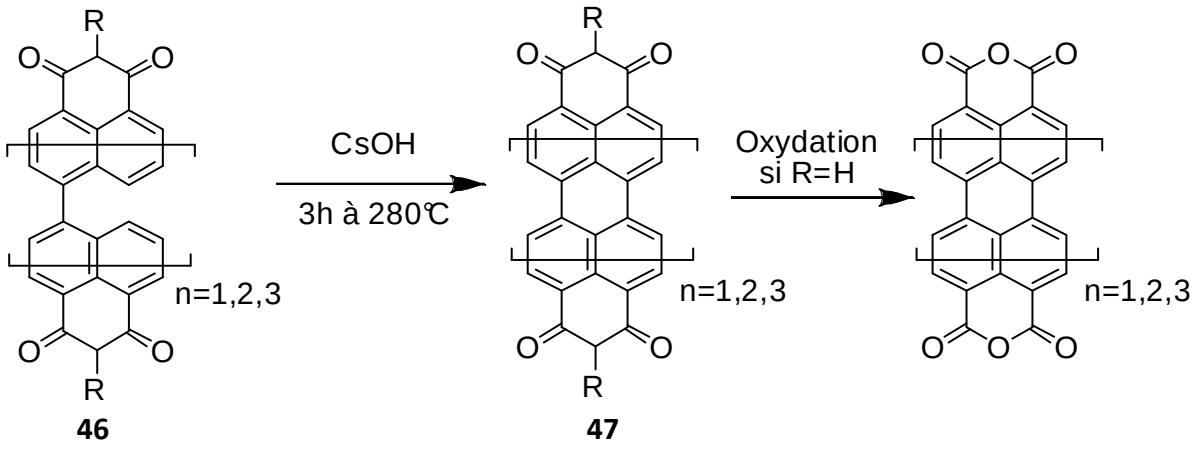


Figure 87 : Cyclisation des dimalonyle-oligo-naphtylènes développée par N. Buffet[122].

III.3.2. Stratégie et synthèse

III.3.2.1. Stratégie

Lors de notre 1ère approche avec les groupements cyanos, nous nous sommes aperçus que la réaction de Suzuki est un moyen efficace d'accéder à de longs oligo-naphtylènes cyanurés. C'est pourquoi nous avons similairement appliqué la même stratégie pour obtenir nos oligonaphtylènes avec des fonctions malonyles. Cependant, il convient d'utiliser des extrémités malonyles non-substitués pour la cyclisation afin de pouvoir récupérer la fonction ester par oxydation. Nous avons donc préféré effectuer le couplage de Suzuki sur des esters afin d'augmenter la solubilité de nos oligo-naphtylènes, et de n'introduire la fonction malonyles qu'après le couplage (*Figure 88*). Cette stratégie nécessite toutefois d'optimiser la transformation de la fonction diester en fonction malonyle, puisque dans ce cas cette transformation se fait après l'étape économiquement déterminante (le palladium nécessaire au couplage de Suzuki reste le consommable le pus cher).

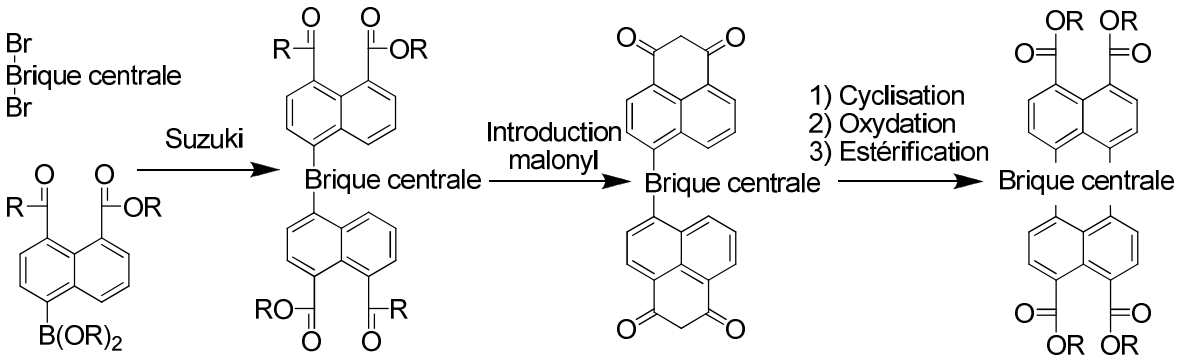


Figure 88 : Stratégie de synthèse d'esters aromatiques via une cyclisation de dimalonyle-oligo-naphtylène.

III.3.2.2. Synthèse préliminaire : optimisation de la tranformation d'un diester en dérivé malonyle

Nous cherchons dans un premier temps une transformation efficace d'une fonction diester en fonction malonyle. Les groupements malonyles ont pu être introduits directement en une étape à partir d'un diester, mais beaucoup plus efficacement en deux étapes (on passe a un rendement de 51 à 88%) en passant par l'anhydride (***Figure 89***).

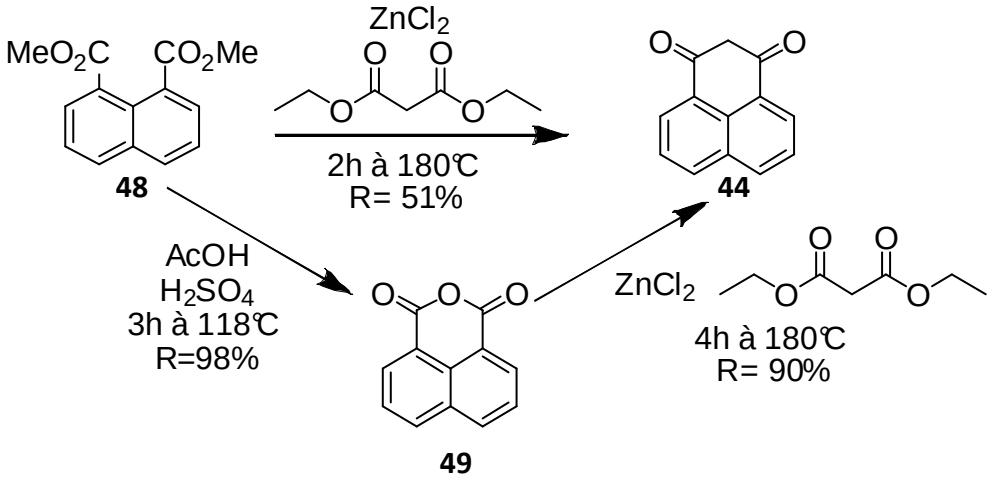


Figure 89 : Introduction d'une fonction malonyle à partir d'un diester.

III.3.2.3. Synthèse préliminaire : optimisation de la transformation du 2H-phénalène-1,3-dione en pérylène-tétraester

Dans le but d'effectuer une cyclisation efficace sur nos futurs oligonaphtylènes, nous avons optimisé la synthèse du pérylène tétraester à partir du phénalènedione. Cette synthèse se déroule en 5 étapes : dimérisation, oxydation du dimalonylepérylène en tétra-acide, neutralisation de l'oxydant, acidification pour récupérer le di-anhydride et enfin estérification.

Les étapes de neutralisation, d'acidification et d'estérification pouvant être considérées comme quantitatives, nous avons tenté de jouer sur les paramètres de la dimérisation et sur la nature et les conditions de l'oxydation (***Figure 90***).

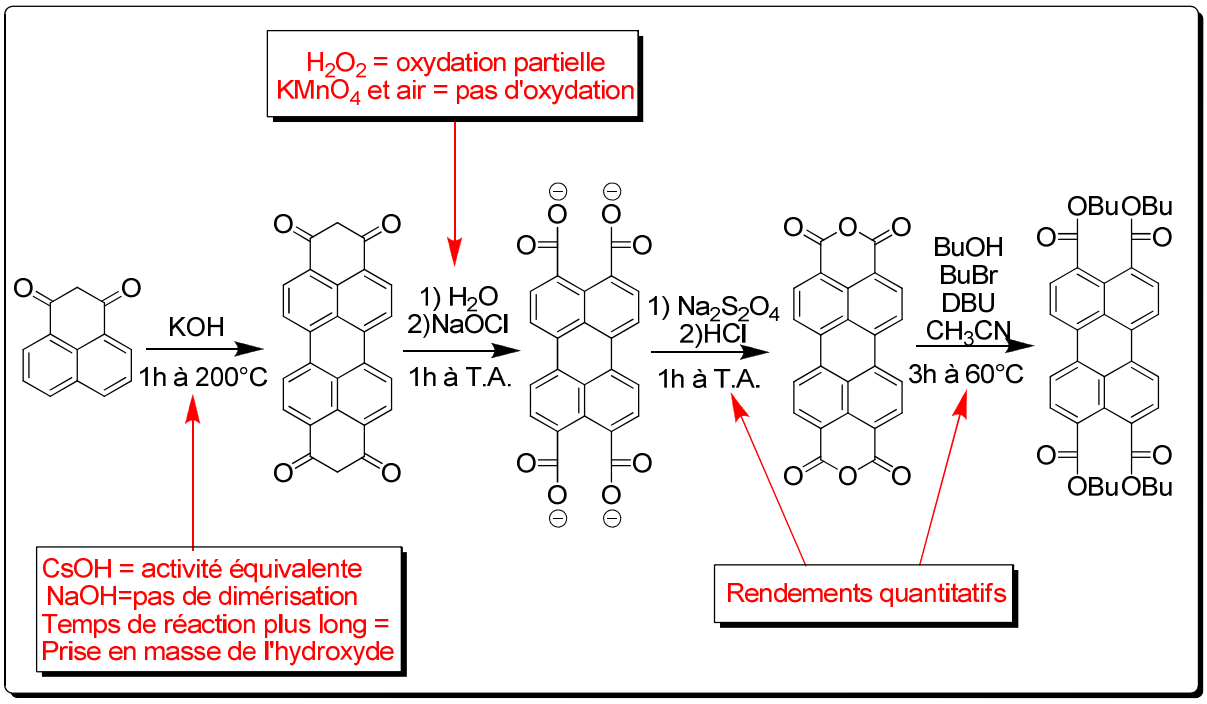


Figure 90 : Transformation du 2H-phénalènedione en tétraester de pérylène.

Ainsi l'hydroxyde de potassium c'est montré d'une efficacité équivalente à l'hydroxyde de césium pour cette réaction (ce dernier étant plus efficace si les groupements malonyles portent des groupements alkyles encombrants[88]). De même, la réaction se trouve être la plus efficace lorsqu'elle est effectuée en 1 heure entre 180 et 200°C, au-delà de cette durée, l'hydroxyde de potassium fondu a tendance à se durcir au fond du creuset métallique dans lequel on effectue la réaction, empêchant une bonne agitation du milieu réactionnel.

Pour le choix de l'oxydant, nous avons comparé l'activité de quatre méthodes d'oxydation courantes en synthèse organique : le peroxyde d'hydrogène, l'eau de javel, le permanganate de potassium et l'illumination sous flux d'air. Tandis que la simple irradiation lumineuse et le permanganate de potassium ne permettent pas l'oxydation, une étude UV-visible (***Figure 91***) nous montre que le peroxyde d'hydrogène oxyde lentement et partiellement le malonyle en anhydride et que l'eau de javel permet cette oxydation en quelques minutes à température ambiante. La faible activité du peroxyde d'hydrogène peut s'expliquer par l'absence de suffisamment de lumière pour initier la réaction probablement radicalaire, et par la rapide décomposition du peroxyde d'hydrogène dans le milieu basique nécessaire à la solubilisation du dimalonylepérylène. En effet, les chromophores synthétisés absorbent tellement qu'il est

sans doute difficile à toutes les molécules de peroxyde d'en capter. Nous avons donc placé notre réaction sous une lampe halogène 400W en ajoutant régulièrement sur 5 jours une nouvelle quantité de peroxyde d'hydrogène afin de substituer celui éventuellement décomposé durant cette réaction. Nous n'avons toutefois pas pu noter une modification notable de l'activité de l'eau oxygénée.

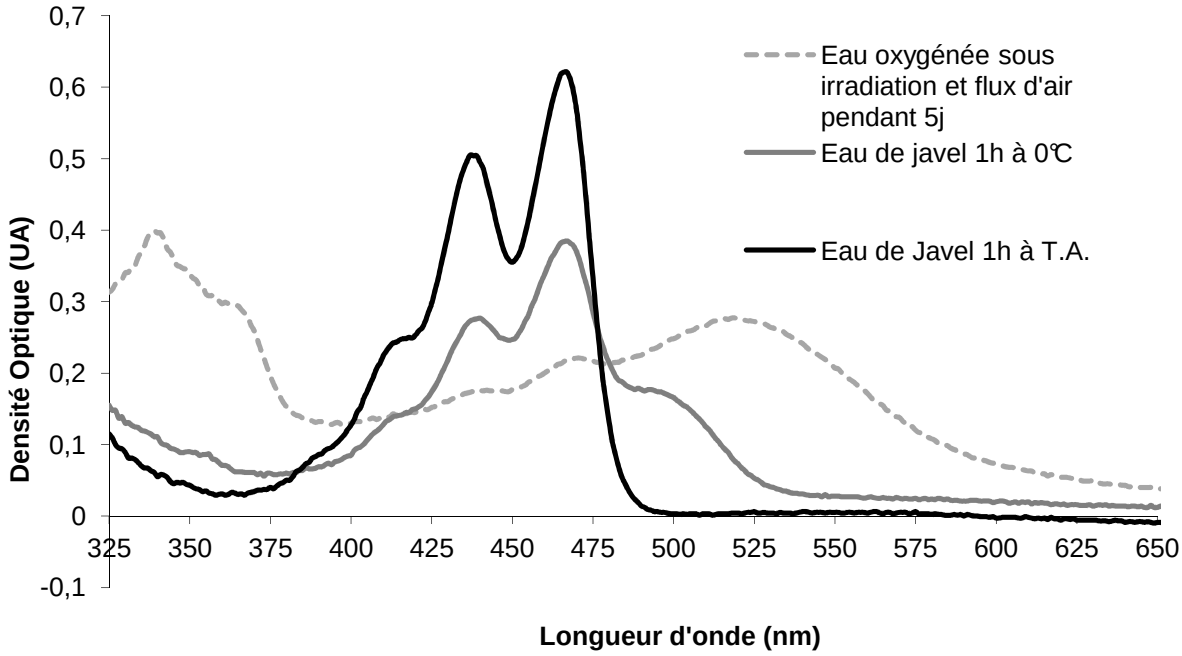


*Figure 91 : Oxydation du dimalonylepérylène (**45**) en PTCDA (**1**) en fonction de l'oxydant.*

Nous en avons conclu que l'eau de javel est l'oxydant à privilégier dans notre cas. Celui-ci réagissant avec l'acide chlorhydrique nécessaire à l'obtention d'un di-anhydride pour donner du Cl_2 fortement réactif vis-à-vis des aromatiques, il doit être neutralisé dès la fin de la réaction d'oxydation, avant l'acidification. Ainsi au bout d'une heure, lorsque l'analyse par spectrométrie UV-visible nous montre que l'oxydation est complète, nous avons ajouté un large excès de dithionite de sodium à notre solution et agité le tout pendant une heure supplémentaire, puis nous avons ajouté un excès d'acide chlorhydrique afin d'obtenir un pH acide. A ce moment, nous observons le PTCDA précipiter de la solution, et il peut après filtration et séchage être estérifié dans les conditions préalablement décrites pour obtenir le tétraester désiré dans un rendement global de 57%.

III.3.2.4. Synthèse du diester terminal

De la même manière que précédemment (*Chapitre III §1.3.3*), nous préférons mettre l'acide ou l'ester boronique sur la partie terminale de manière à ce qu'un seul boronique différent n'ait à être synthétisé. Nous avons obtenu le pinacolester 4,5-bis(méthoxycarbonyle)napht-1 -yle boronique **52** en deux étapes à partir de l'anhydride 4-bromonaphtalique **50**.

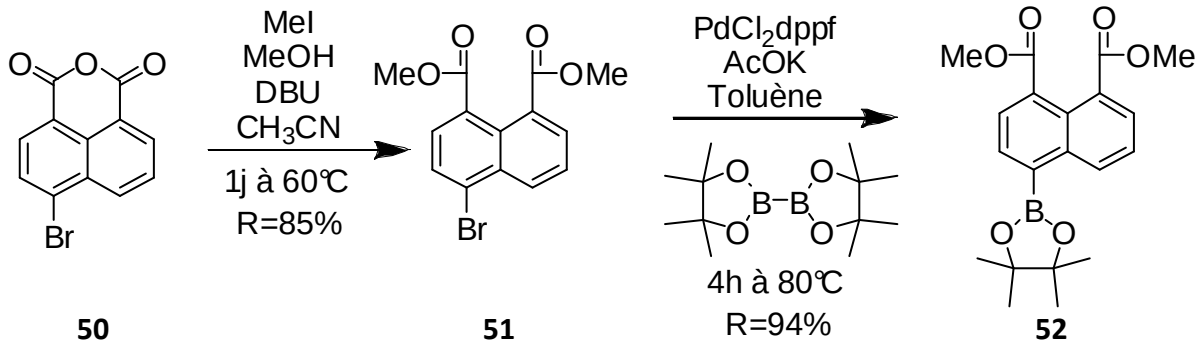


Figure 92 : Synthèse de la brique diester terminale.

III.3.2.5. Couplage de Suzuki avec les briques de base

Les briques centrales fabriquées précédemment pour l'approche cyano ont pu être réutilisées pour accéder à différents oligo-arylènes multi-esters (*Figure 93*)

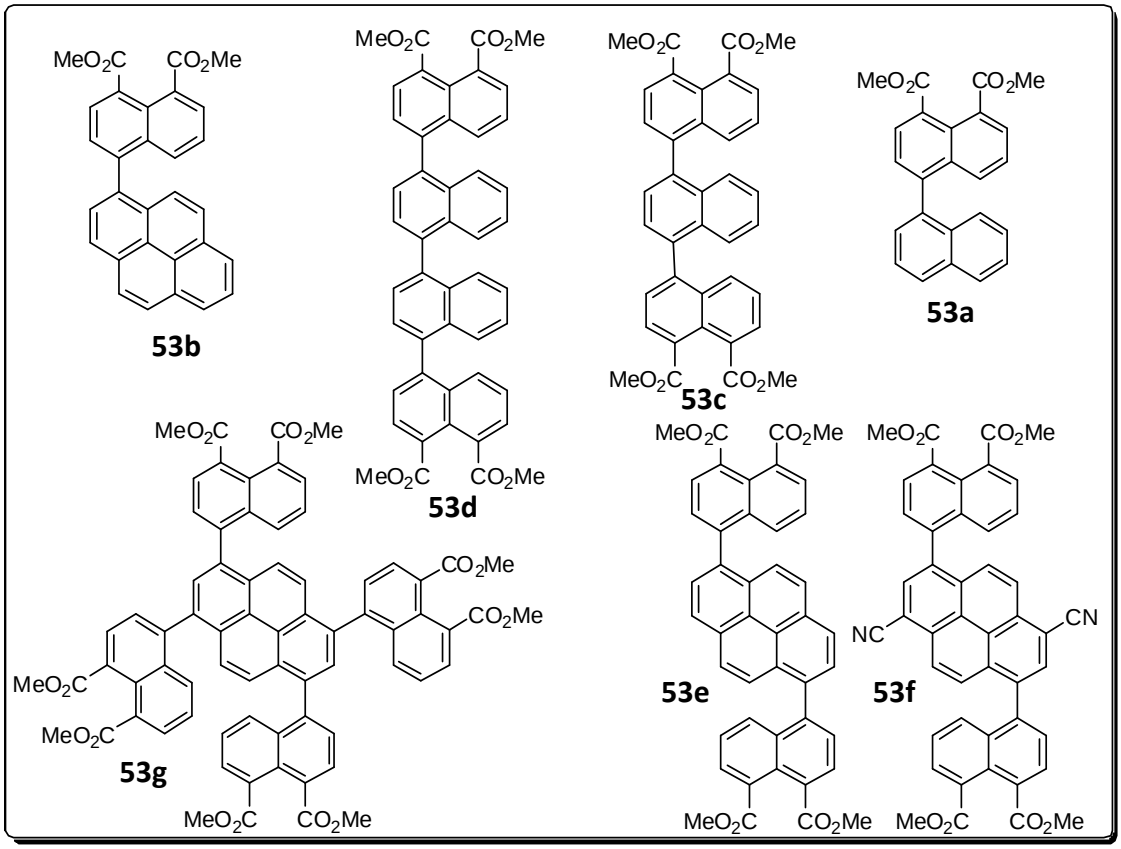


Figure 93 : Di, tétra et octaesters synthétisés par réaction de Suzuki.

Les conditions des réactions de Suzuki effectuées sont listées dans le ***Tableau 16***. Les réactions sont pour la plupart effectuées dans un mélange toluène/eau en proportions 2 :1. Lors de Suzuki multiples sur des briques centrales synthétisées préalablement, l'extrémité est introduite en large excès, puisque la partie terminale est facilement synthétisée sur de larges quantités (***Figure 92***).

L'ajout d'éthanol, si il n'est pas nocif à la réaction (on n'observe pas de trans-estérification), ne semble pas améliorer le rendement de la réaction. Nous n'observons d'ailleurs aucune saponification des groupements esters même en présence d'eau sur des durées de réaction de plusieurs jours à 100°C.

De manière surprenante, la réaction de Suzuki sur les mélanges de 1,6 et 1,8-dibromopyrènes, qui s'étaient soldées précédemment (***Chapitre III §2.4.3***) par la seule réaction des dérivés 1,6, donne cette fois un mélange équimolaire en 1,6 et 1,8-dinaphtyle pyrènes. Le mélange 1,6(1,8)-dibromo-3,8(3,6)-dicyano pyrène est d'ailleurs plus réactif que le mélange 1,6(1,8)-dibromopyrène, puisque le rendement de la réaction est deux fois plus élevé et que la présence d'eau dans la réaction n'est pas nécessaire (l'ester boronique bien que moins actif que l'acide boronique formé in-situ avec la présence d'eau suffit à conduire la réaction lors de l'utilisation du dibromo-dicyanopyrène).

Enfin, dans certains cas, les produits issus d'un Suzuki multiple, montrent en RMN du proton plusieurs conformères, signifiant que la rotation autour des liaisons sigmas formées est plus lente que le temps caractéristique de l'expérience RMN à cause de l'encombrement stérique. Le cas du tétranaphtylpyrène (**53 g**) est montré ***Figure 94***.

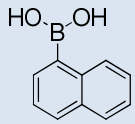
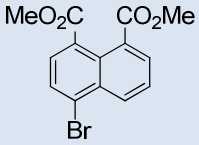
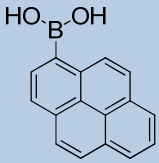
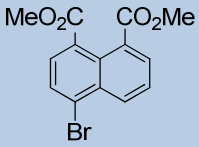
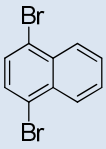
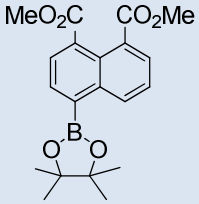
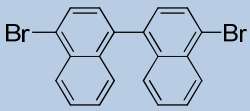
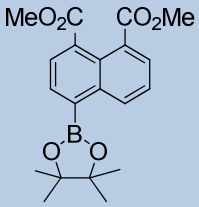
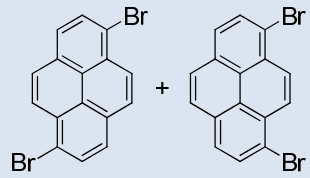
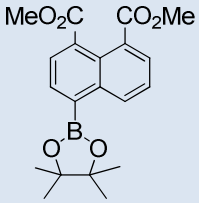
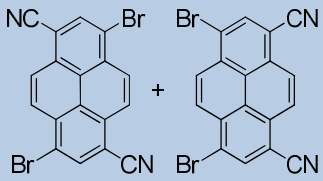
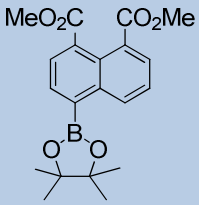
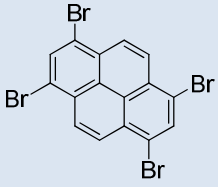
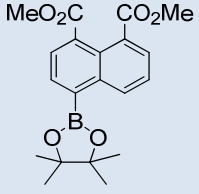
Brique centrale (A)	Extrémité (B)	Conditions de couplage	Durée/ Température	R (en%)
		1,2 éq. A ; 1 éq. B ; 3,2 éq. K_2CO_3 ; 10% $Pd(PPh_3)_4$; Toluène/Eau/EtOH (6:3:1)	1 jour à 100°C	79% **53a**
		1,0 éq. A ; 1,5 éq. B ; 10 éq. K_2CO_3 ; 12% $Pd(PPh_3)_4$; Toluène/Eau (2:1)	1 jour à 80°C	44% **53b**
		1,0 éq. A ; 3,1 éq. B ; 4,0 éq. K_2CO_3 ;12% $Pd(PPh_3)_4$; Toluène/ Eau (2:1)	3 jours à 80°C	86% **53c**
		1,0 éq. A ; 1,8 éq. B ; 6,0éq. K_2CO_3 ; 10% $Pd(PPh_3)_4$; Toluène/Eau/Ethanol (6:3:1)	3 jours à 80°C	77% **53d**
		1,0 éq. A ; 2,4 éq. B ; 6,5 éq. K_2CO_3 ; 9% $Pd(PPh_3)_4$; Toluène/Eau (2:1)	4 jours à 100°C	28% **53e**
		1,0 éq. A ; 4,0 éq. B ; 8,2 éq. K_2CO_3 ; 10% $Pd(PPh_3)_4$; Toluène	4 jours à 100°C	63% **53f**
		1,0 éq. A ; 8,0 éq. B ; 6,4 éq. K_2CO_3 ; 19% $Pd(PPh_3)_4$; Toluène/Eau (2:1)	4 jours à 100°C	88% **53 g**

Tableau 16 : Conditions des réactions de Suzuki effectuées pour la synthèse des oligomères.

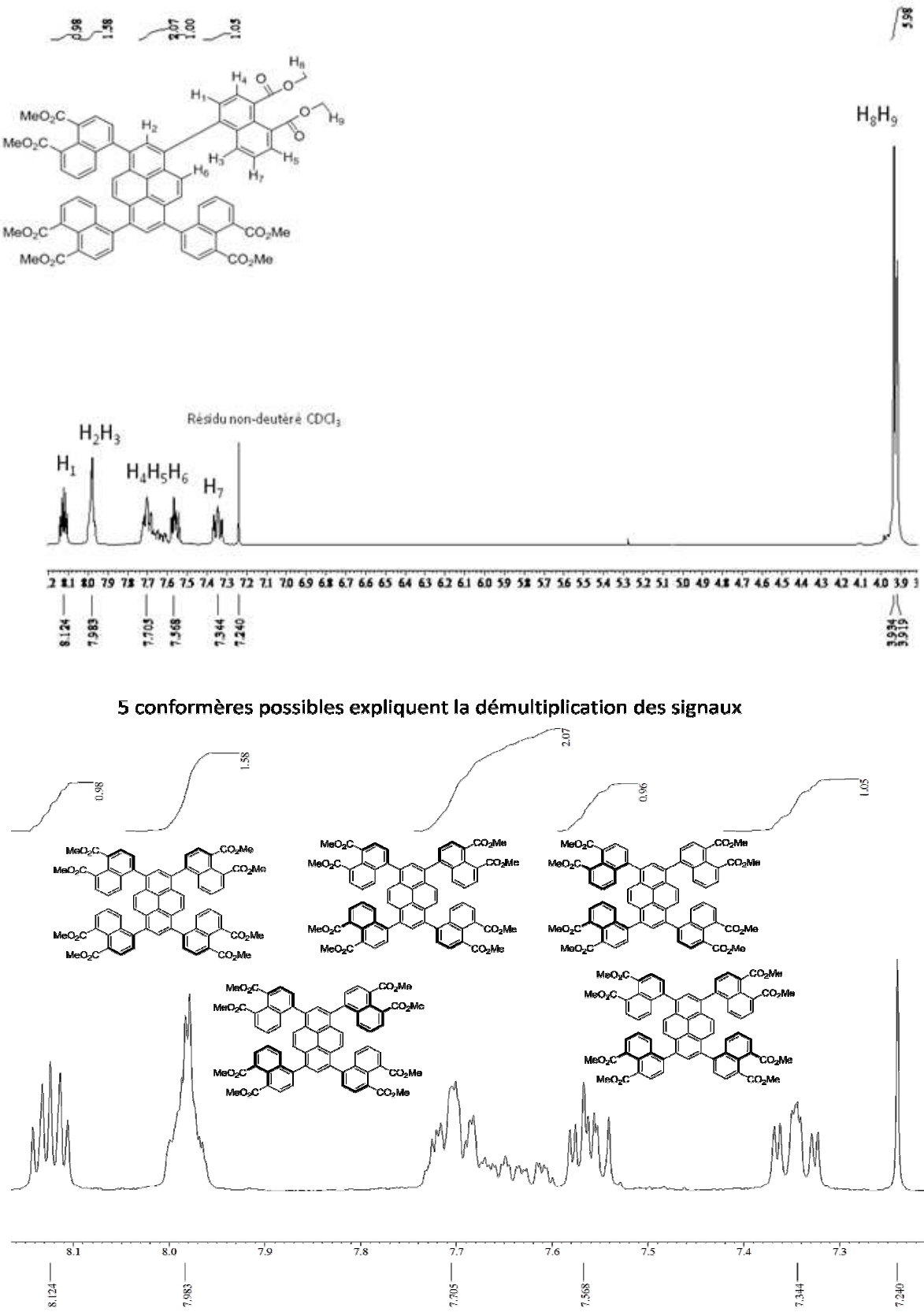


Figure 94 : RMN ^{1}H dans le $CDCl_3$ de **53 g** *entre 3,8 et 8,2 ppm (haut) et entre 7,2 et 8,2 ppm (bas). On constate la présence de conformères que nous pouvons imaginer au nombre de 5.*

III.3.2.6. Malonyleation et cyclisation des oligomères

Les oligomères synthétisés sont soumis aux conditions de malonyleation et de cyclisation optimisées pour la transformation du naphtalène diester en pérylène tétraester.

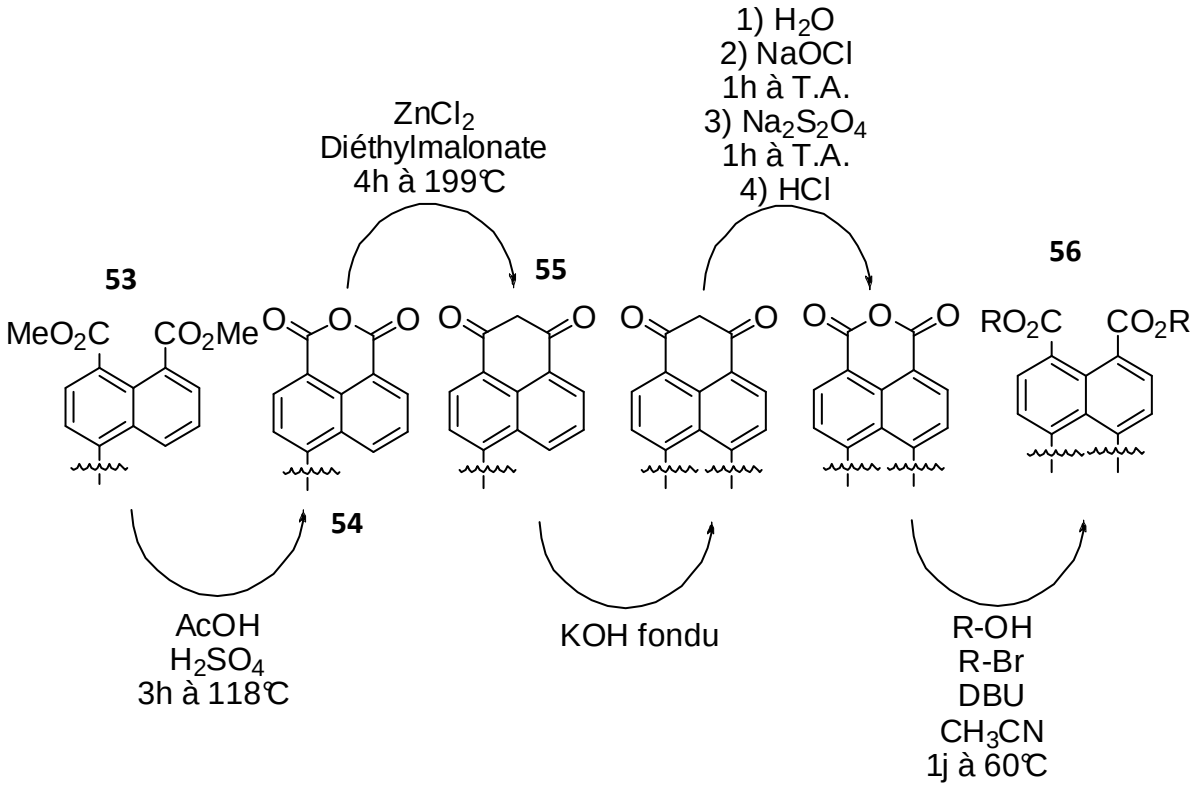


Figure 95 : Séquence réactionnelle mise au point pour la cyclisation des produits des couplages de Suzuki.

Lors de la malonyleation, le composé obtenu peut être transformé en sa base conjuguée assez facilement (KOH_{aq}) vu l'acidité du proton en α des deux carbonyles. On obtient dans ce cas la formation d'un sel chargé et soluble dans l'eau. On peut ainsi filtrer les impuretés et reprécipiter notre produit en ajoutant suffisamment d'acide chlorhydrique pour retourner à un pH acide. La poudre ainsi obtenue est séchée une nuit à l'étuve puis utilisée directement pour la cyclisation dans l'hydroxyde de potassium fondu.

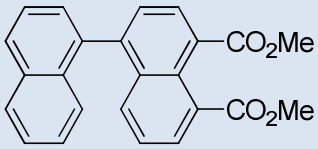
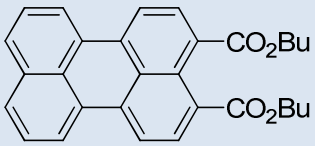
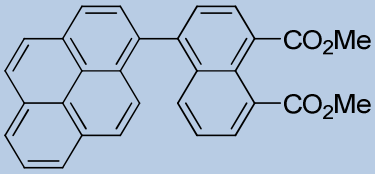
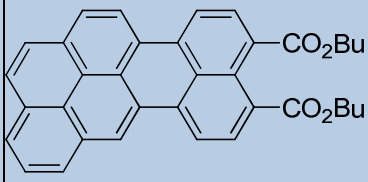
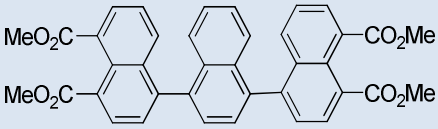
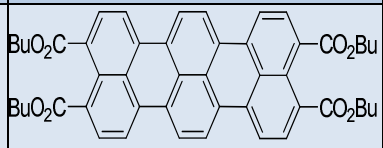
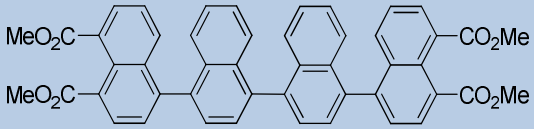
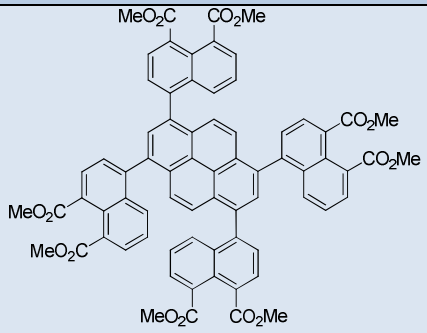
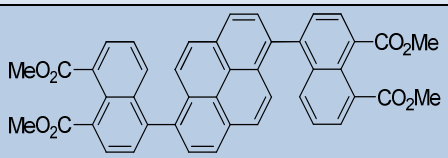
Oligomère ester de départ	Produit final	Conditions de cyclisation	R (%)
		KOH fondu à 270°C pendant 1 heure puis prise en masse du KOH	25% **56a** + 31% **53a**
		KOH fondu à 268°C, pendant 25minutes puis prise en masse du KOH	10% **56b**
		KOH fondu à 240°C pendant 2h	10% **56c**
	2 cyclisations/3 + destruction du produit lors de l'oxydation	KOH fondu à 270°C	
	Pas de cyclisation		
	Pas de cyclisation		

Figure 96 : Résultat des tentatives de cyclisation via des intermédiaires malonyle.

Dans les cas d'une mono-addition de Suzuki et dans le cas du ternaphtyl, les dérivés malonyles obtenus sont suffisamment solubles pour permettre une caractérisation RMN. Ces composés montrent tous une cyclisation dans le KOH fondu, et après oxydation et estérification, leurs esters sont récupérés. Le rendement global

malonyleation/cyclisation/oxydation/estérification diminue au fur et a mesure de l'allongement de l'oligomère, et semble de ce fait être fonction de la solubilité (*Figure 96*). En effet on observe le meilleur rendement pour le binaphtyle-diester **53a**, puis pour le ternaphtyle-tétraester **53c**, et les plus faibles rendements pour les dérivés de pyrène, qui présentent de manière générale de faibles solubilités. Il n'est donc pas surprenant que nous ne sommes pas parvenus à obtenir un aromatique cyclisé analysable pour le quaterrylène et les dérivés du pyrène, et nous ne savons d'ailleurs pas si l'absence de produit cyclisé est dû à un échec de malonyleation ou de cyclisation. Le quaternaphtyle montre quant-à lui principalement une double-cyclisation comme nous le montre la couleur bleue obtenue du mélange KOH-quaternaphtyle porté à 280°C qui est analogue à la couleur d'un terrylène cyclisé. Il semble donc que la température maximum de 280°C qu'on peut atteindre dans nos conditions n'est pas suffisante pour opérer efficacement la tricyclisation avant la prise en masse de notre milieu réactionnel. De plus, l'ajout de l'eau de javel sur notre malonylenaphtyle-malonyleterrylène montre une perte de la couleur bleue. On peut penser que le système aromatique n'est pas suffisamment désactivé pour permettre une oxydation propre en naphtyle-terrylène-tétraacide sans détruire le chromophore.

Toutefois, **56c** demeure à notre connaissance le premier terrylène tétraester synthétisé, et le premier terrylène carboxysubstitué obtenu par une double cyclisation en une étape.

III.3.3. Propriétés mésomorphes

Nous nous sommes intéressés à la possibilité d'obtenir une mésophase colonnaire avec les nouveaux aromatiques esters obtenus. Si le naphtho[8,1,2-bcd]pérylène (**56b**) synthétisé ne possède que deux chaînes latérales et n'a de ce fait aucune chance de présenter une mésophase colonnaire, le terrylène (**56c**) synthétisé possède 4 chaînes latérales et est de ce fait un bon candidat.

Nous avons ainsi saponifié puis réesterifié le tétrabutylester de terrylène synthétisé pour obtenir le tétra-2-éthylhexylester. Malheureusement, lors de l'analyse au microscope, nous avons observé une grande hystérèse entre la température de passage à l'isotrope et la température de nucléation des premiers germes depuis cette phase isotrope. De plus les germes observés sont nombreux et on observe finalement une texture polycristalline après

le recuit. Tous ces indices sont malheureusement signe d'une absence totale de mésophase colonnaire.

Or, de part notre expérience dans les dérivés esters cristallins-liquides colonnaires, nous avons considéré que si avec les chaînes latérales 2-éthylhexyle on n'obtient pas de dérivé CLC (au moins à haute température), aucune autre chaîne latérale même plus longue ne permet l'apparition d'une mésophase. En effet, augmenter la longueur des chaînes ramifiées aurait pour effet certes d'abaisser la température de clarification, mais en aucun cas de faire apparaître une phase CLC qui n'existe pas avec la chaîne 2-éthylhexyle.

[85] F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.*, **2006, 18, 3715-3725.**
[86] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, *Adv. Mater.*, **2006, 18, 789-794.**
[87] N.G. Pschirer, C. Kohl, F. Nolde, J. Qu, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, **45, 1401 –1404.**
[88] N. Buffet, *Thèse de l'Université Bordeaux 1*, **soutenue le 24 octobre 2008**.
[89] S.W. Wright, D.L. Hageman, L.D. McClure, *J. Org. Chem.*, **1994, 59, 6095-6097.**
[90] J.K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1986**, **25 (6), 508-524.**
[91] A. F. Littke, C. Dai, G.C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000, 122, 4020-4028.**
[92] M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43, 2201 –2203.**
[93] R.F. Heck, J.P. Nolley, *J. Org. Chem.*, **1972**, **37(14), 2320-2322.**
[94] M. Yamamura, I. Moritani, S-I. Murahashi, *J. Organomet. Chem*., **1975**, **91(2), C39-C42.**
[95] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tett. Lett.*, **1975**, **16(50), 4467-4470.**
[96] S. Baba, E. Neigishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, **98, 6729-6731.**
[97] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Comm.*, **1979**, **866** ; N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.*., **1979**, **3437.**
[98] Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, **1988**, **53(4), 918-920.**
[99] P.E. Broutin, *Thèse de l'Université Louis Pasteur (Strasbourg I)*, **soutenue le 21 janvier 2005**.
[100] Y. Avlasevich, C. Kohl, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16, 1053-1057.**
[101] S.T. Hodgson, P.A. Procopiou, M.V. Vinader Brugarolas, *International patent number* : **WO 2007/071691.**
[102] O. Cakmak, H.T. Balaydin, I. Demirtas, *Tetrahedron*, **2002**, **58, 5603-5609.**
[103] G.P. Ellis, T.M. Romney-Alexander, *Chem. Rev.*, **1987**, **87, 779-794.**
[104] L.M. Allen, C.W. Roscoe, *J. Pharm. Sci.*, **1969**, **58(3), 368-369.**
[105] M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.*, **1997**, **62, 6458-6459.**
[106] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, **95, 2457-2483** ; N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, **95, 2457-2483** ; T. Weil, E. Reuther, C. Beer, K. Müllen, *Chemistry*, **2004**, **10 (6), 1398-1414.**
[107] X.J. Wang, X. Sun, L. Zhang, Y. Xu, D. Krishnamurthy, C.H. Senanayake, *Organic Letters*, **2006**, **8 (2), 305.**
[108] H.G. Rule, S.B. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1937**, **1761-1763.**
[109] Pour toutes les déhydrocyclisations à l'aide de $AlCl_3$: **Revue** : M.Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **1998**, **4 (11),2099-2109** ; **Cas précis de la cyclisation du ternaphtyle** : Y. Avlasevich, C. Kohl, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16, 1053-1057.**
[110] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H.J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130, 4216-4217** ; M. Kastler, J. Schmidt, W. Pisula, D. Sebastiani, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128 (9), 9526-9534.**
[111] B.T. King, J. Kroulik, C.R. Robertson, P. Rempala, C.L. Hilton, J.D. Korinek, L.M. Gortari, *J.Org.Chem.*, **2007**, **72, 2279-2288.**
[112] Y. Yuan, X. Ji, D. Zhao, *Eur. J. Org. Chem.*, **2010, 5274-5278.**
[113] M. W. Farrar, R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949, 71, 1476.**
[114] D.D. Neiswender Jr, W.B. Moniz, J.A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960, 82, 2876-2878.**
[115] J. Feifer, W.J. Welstead, *J. Org. Chem.*, **1961, 26, 2567.**
[116] Kalle & Co. AG, *brevet n°DE408513* du 24.06.**1922** (publié le 19.01.**1925**).
[117] S. Kato, H. Hashimoto, H. Sugiyama, *Yuki Gosei Kyokaishi/J. Org. Synth. Chem.*, **1956, 14, 723-724.**
[118] L. Friedman, D.L. Fischel, H. Schechter, *J. Org. Chem.*, **1965, 30, 1453-1457.**
[119] K. Fleischer, E. Retze, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B*, **1922, 55B, 3280-3290.**
[120] G. Errera, *Gazzetta Chim. Ital.*, **1911, 1, 190.**
[121] Badische Anilin- und Soda-Fabrik, *German Patent*, **1915, 283365** [*Chem. Abstr.*, **1915, 9, 20290**].
[122] N. Buffet, E. Grelet, H. Bock, *Chem. Eur. J.*, **2010, 16 (19), 5549–5553.**

Chapitre IV : Extension latérale du cœur aromatique pérylène

Devant les difficultés rencontrées pour allonger longitudinalement le cœur pérylène pour obtenir de nouveaux chromophores, nous nous sommes proposés de synthétiser des cœurs aromatiques allongés dans la baie du pérylène.

Bien qu'une telle élongation ne devrait pas causer une forte augmentation de la longueur d'onde d'absorption maximum, nous devrions être en mesure de pouvoir insérer davantage de groupements carbonyles sur le chromophore et donc pouvoir jouer davantage sur les propriétés électroniques des matériaux. De plus, une augmentation de la taille du cœur aromatique devrait favoriser l'alignement de nos molécules en colonnes, ainsi que la mobilité de charges le long de ces mêmes colonnes.

Dans ce chapitre nous étudierons dans un premier temps la réactivité des pérylènes esters et imides vis-à-vis de la bromation et de la réaction de Suzuki dans leur baie.

L'obtention de nouveaux chromophores cristallins liquides colonnaires via une photo-cyclisation efficace sera ensuite décrite, et les propriétés optiques et électroniques de ces nouveaux matériaux seront étudiées.

IV.1. Extension latérale des pérylènes : Etat de l'art

Si les fonctionnalisations sur la partie imide du pérylène-diimide ont été les premières décrites pour introduire des propriétés intéressantes, elles restent principalement limitées à la volonté d'introduire des groupements solubilisant de manière à pouvoir facilement travailler avec le chromophore. Ainsi, la substitution du pérylène dans la baie connait actuellement un fort essor. Elle a permis la synthèse de molécules très intéressantes d'un point de vue électronique[123], ainsi que de polymères de pérylènes complètement conjugués avec potentiellement de fortes applications en électronique organique[124].

Dans le chapitre II, nous avons vu qu'il était possible d'élargir latéralement le cœur aromatique pérylène par une réaction de Diels-Alder, montrant ainsi la réactivité de la baie du pérylène vis-à-vis d'une cyclo-addition [4+2].

Les premières extensions aromatiques effectuées dans la baie du pérylène ont étés décrites par les équipes de K. Müllen[125] et de H. Langhals en 2000[126] lors de travaux sur la réactivité des pérylènes via-à-vis de la réaction de Diels-Alder pour obtenir respectivement des dérivés du coronène et du benzo[ghi]pérylène.

La première modification d'un pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique dans sa baie par introduction d'un hétéroatome pour jouer sur les propriétés électroniques de celui-ci a été décrite en 1999 par Y. Zao et al.[123]. Ils ont ainsi pu montrer que l'insertion d'une fonction amine dans la baie d'un pérylène-diimide permet la formation d'un dérivé, qui absorbe à de grandes longueurs d'ondes et qui est à la fois un bon donneur et un bon accepteur d'électrons (push-pull).

IV.2. Stratégie d'extension

IV.2.1. Insertion de substituants dans la baie du pérylène

Trois principales stratégies sont décrites dans la littérature pour introduire des substituants dans la baie d'un pérylène-3,4,9,10-tétracarboxydiimide (Pe2I) : la réaction de Diels-Alder que nous avons évoqué dans le chapitre II (**1**), les réactions de couplages carbone-carbone sur des dérivés préalablement bromés[125,127] (**2**) et enfin la substitution nucléophile par des alcools ou des amines ces mêmes dérivés bromés[128,129] (**3**) (*Figure 97*).

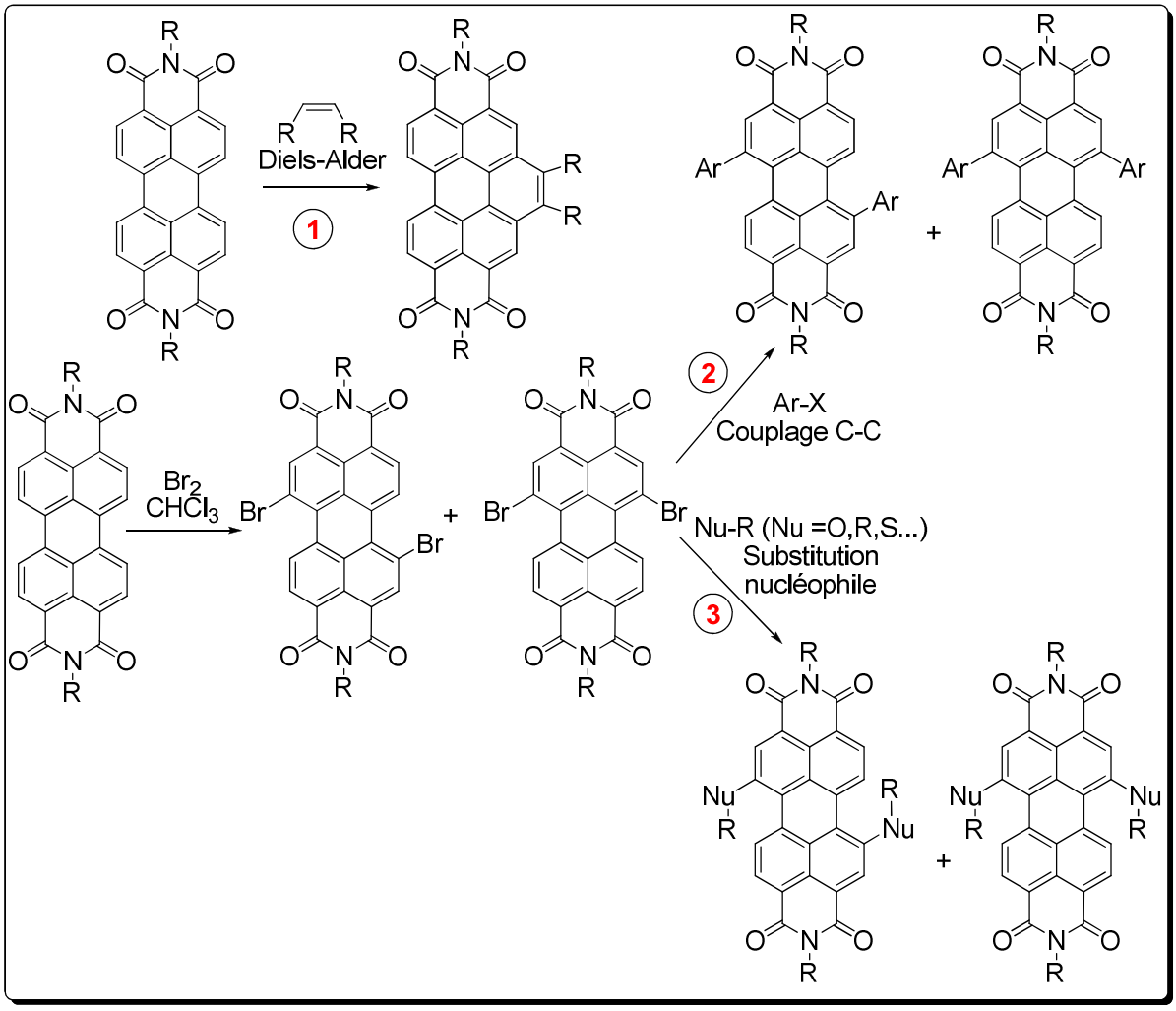


Figure 97 : Substitutions possibles de la baie du pérylène diimide.

Nous nous sommes tournés, comme dans le chapitre III, vers l'insertion de substituants dans la baie par couplage carbone-carbone catalysé au paladium, ce qui peut éventuellement nous permettre de réutiliser nos briques synthétisées dans ce précedent chapitre. Cependant, contrairement à l'allongement par réaction de Diels-Alder, le produit obtenu par

couplage n'est pas encore entièrement conjugué au cœur pérylène, puisqu'une seule liaison carbone-carbone est crée. Cela permet encore une libre-rotation entre les deux parties couplées. Il est donc nécessaire de procéder ensuite à une étape de cyclisation pour obtenir l'aromatique final (*Figure 98*).

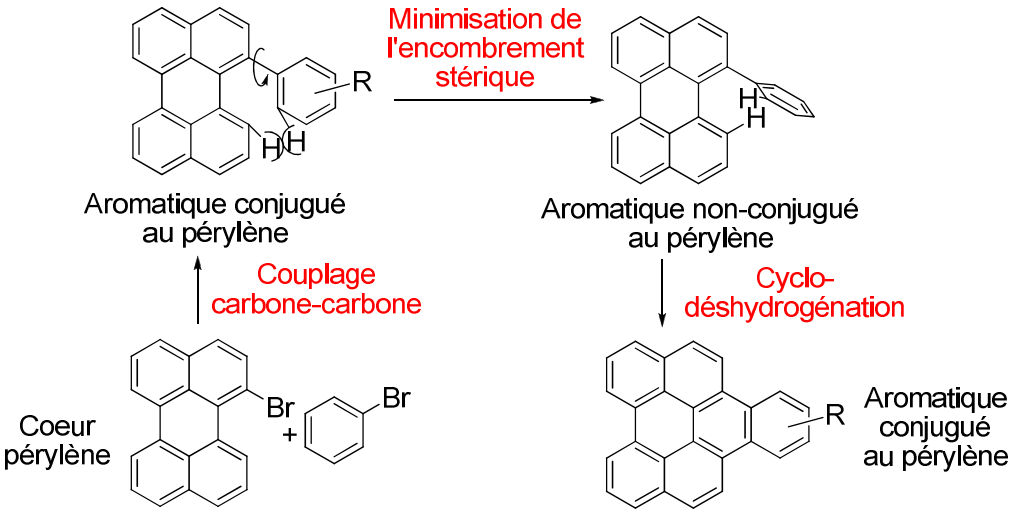


Figure 98 : Obtention d'un aromatique étendu dans la baie du pérylène.

IV.2.2. Cyclo-déshydrogénation

Etant donné la structure de type diénique de la baie du pérylène mise en évidence dans le chapitre II par la possibilité d'effectuer une réaction de Diels-Alder, une telle cyclisation devrait toutefois être facilement mise en œuvre en présence d'un agent déshydrogénant. En effet, l'aromatique greffé dans la baie possède des double-liaisons susceptibles d'agir comme diénophile pour effectuer la cyclo-addition [4+2] (*Figure 99*).

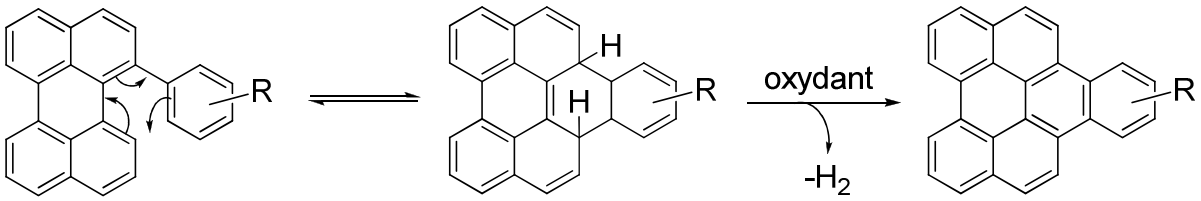


Figure 99 : La cyclo-addition devrait procéder aisément en présence d'un oxydant.

Dans la littérature, plusieurs cyclo-déshydrogénations carboxy-compatibles dans la baie du pérylène sont d'ailleurs décrites en utilisant des réactifs aussi divers que le chloranil (*Chapitre II §1.1*), D.D.Q.[130] et O_2[124].

IV.3. Synthèse des phénanthro[4,3,2,1,ghi]pérylène-1,16:6,7:12,13-hexacarboxyliques (PhePe) triimides (3I), diimido-diester (2I2C) et hexaesters (6C)

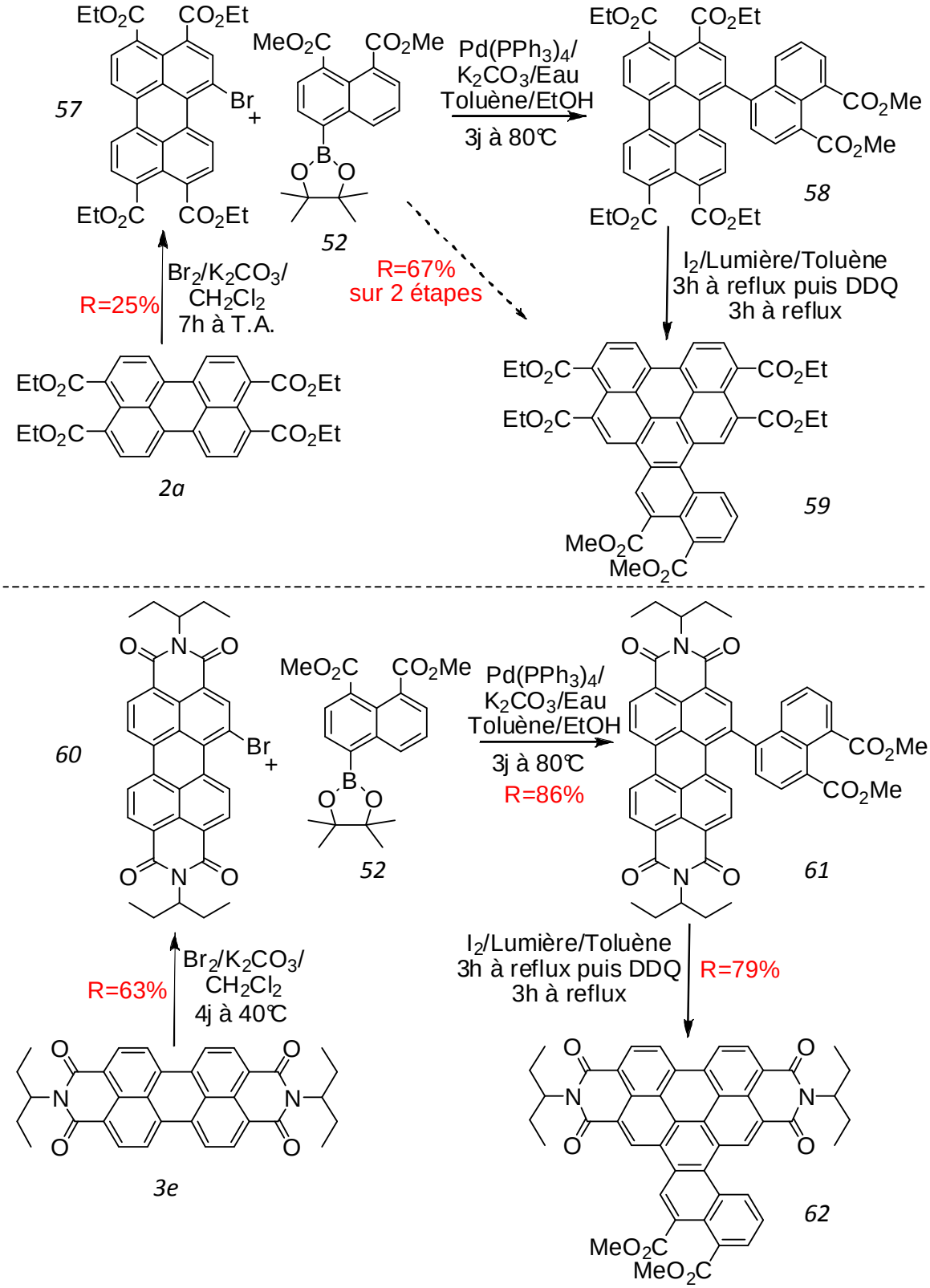


Figure 100 : Synthèse des PhePe6C et PhePe2I2C.

La synthèse de l'hexaester est conduite avec succès en trois étapes à partir du Pe4C, et avec un rendement total modeste de 17% principalement dû à la difficulté d'obtenir facilement **57**. De la même manière la synthèse d'un diimide-diester est conduite avec succès à partir de **3e**, avec un rendement total plus élevé de 43% (*Figure 100*). Le détail des étapes de synthèse est décrit dans les paragraphes suivants.

IV.3.1. Bromation des Pe4C

Les quatre positions les plus réactives (forte densité électronique) du pérylène sont occupées par les groupements carbonyles. De plus, ces derniers désactivent fortement les positions en α (positions 2, 5, 8 et 11 du pérylène), ce qui force la bromation (addition électrophile aromatique) à s'effectuer dans la baie du pérylène (*Figure 101*).

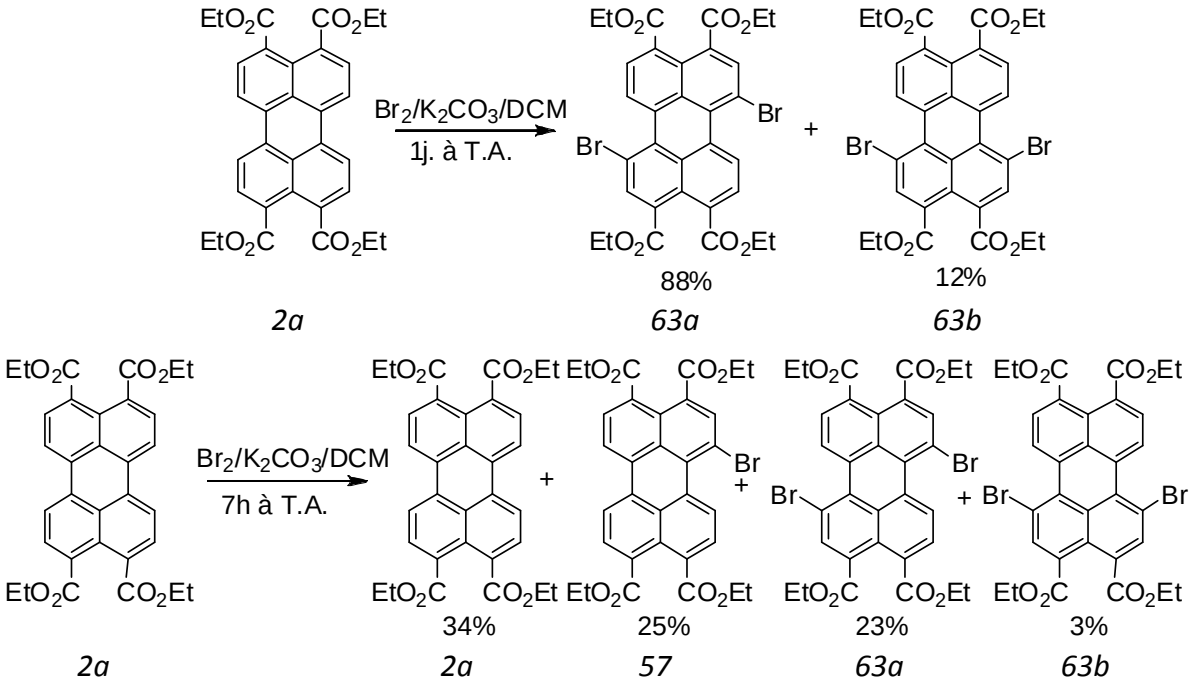


Figure 101 : Réactivité des tétraesters de pérylène vis-à-vis de Br_2.

Ainsi la première bromation s'effectue en position 1, et désactive du même coup la position 12 du fait de l'encombrement stérique. De même, la position 6 se trouve être légèrement moins activée électroniquement que la position 7, puisque l'on observe un excès isomérique **63a**/**63b** de 88:12 lors de la deuxième bromation. Cette deuxième bromation se fait toutefois très rapidement, puisque l'on observe après 7 heures de réaction une quantité de

produit de départ et de produit final supérieure à la quantité de mono-réagit. Ceci implique qu'il nous est impossible (comme dans le cas de la cyanuration du dibromonaphtalène au chapitre III) d'obtenir une réaction statistique en travaillant en présence d'un équivalent de brome par rapport au pérylène pour espérer obtenir 50% de rendement.

Nous avons après de multiples tests, établi le temps de réaction optimum pour obtenir un rendement en **57** le plus haut possible. Celui-ci a pu être établi à 7 heures de réaction à température ambiante.

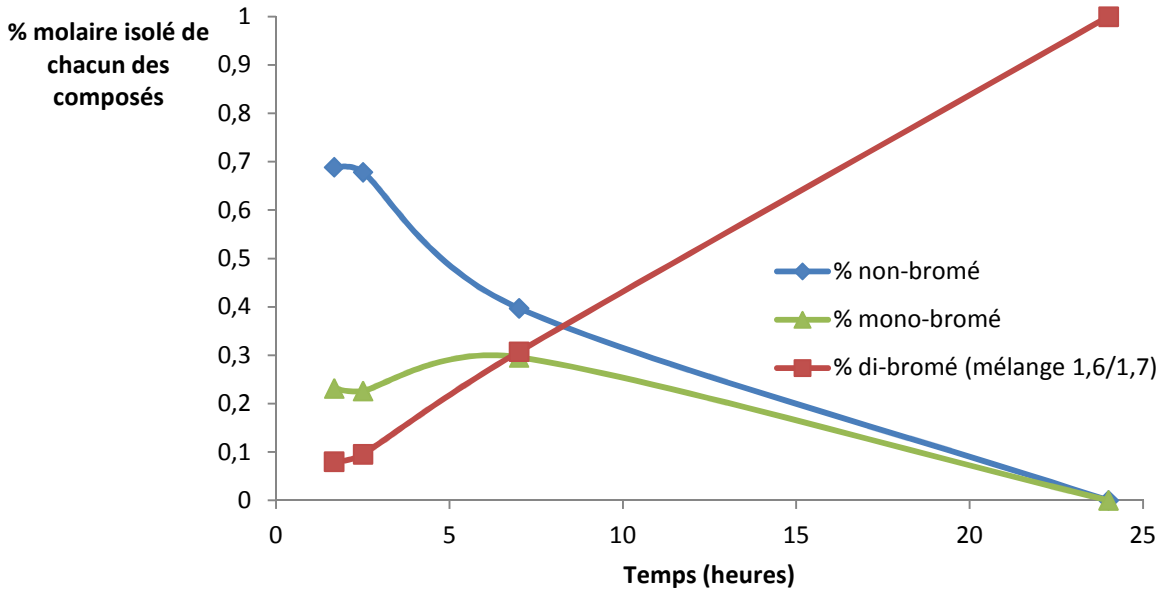


Figure 102 : Etude de la réaction entre **2a** *et* Br_2 *en fonction du temps.*

De la même manière, nous avons testé la réaction de bromation des pérylènes-diimides à partir de **3e** de Br_2 et de carbonate de potassium dans le dichlorométhane (*Figure 103*). Cette réaction s'est avérée être plus lente puisque nous avons obtenu un rendement de 63% en monobromo-pérylènediimide (**60**) après 4 jours à 40°C, ainsi que 21% de 1,6 et 4% de 1,8-dibromo-pérylènediimide (**64**) (un ratio 1,6/1,7 comparable à celui décrit dans la littérature et qui nous a servie de base de travail[131]). Cette cinétique, plus lente par rapport à la bromation du tétraester, peut s'expliquer par le caractère électro-attracteur plus marqué des groupements imides, qui de ce fait désactive la réaction de substitution électrophile aromatique.

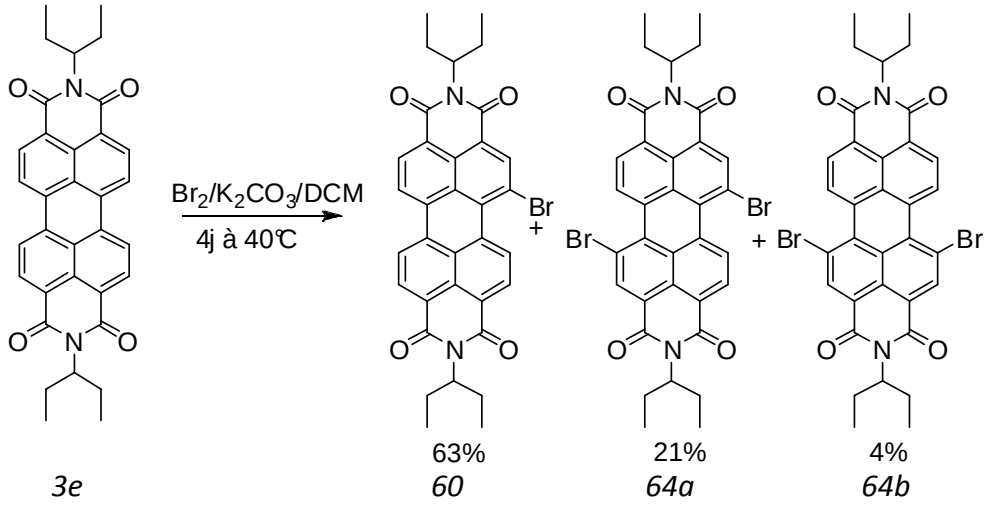


Figure 103 : Réactivité des diimides de pérylène vis-à-vis de Br_2.

Fort de ce résultat, nous avons également pensé que les imido-diesters de pérylène synthétisés et décrits préalablement (*Chapitre I §3.2*), nous offriraient une sélectivité intéressante dans le cas de la monobromation grâce au caractère électro-attracteur marqué du groupe imide. Malheureusement nous n'avons pas observé de sélectivité dans nos conditions, et nous avons obtenu un mélange inséparable de 6 produits (*Figure 104*).

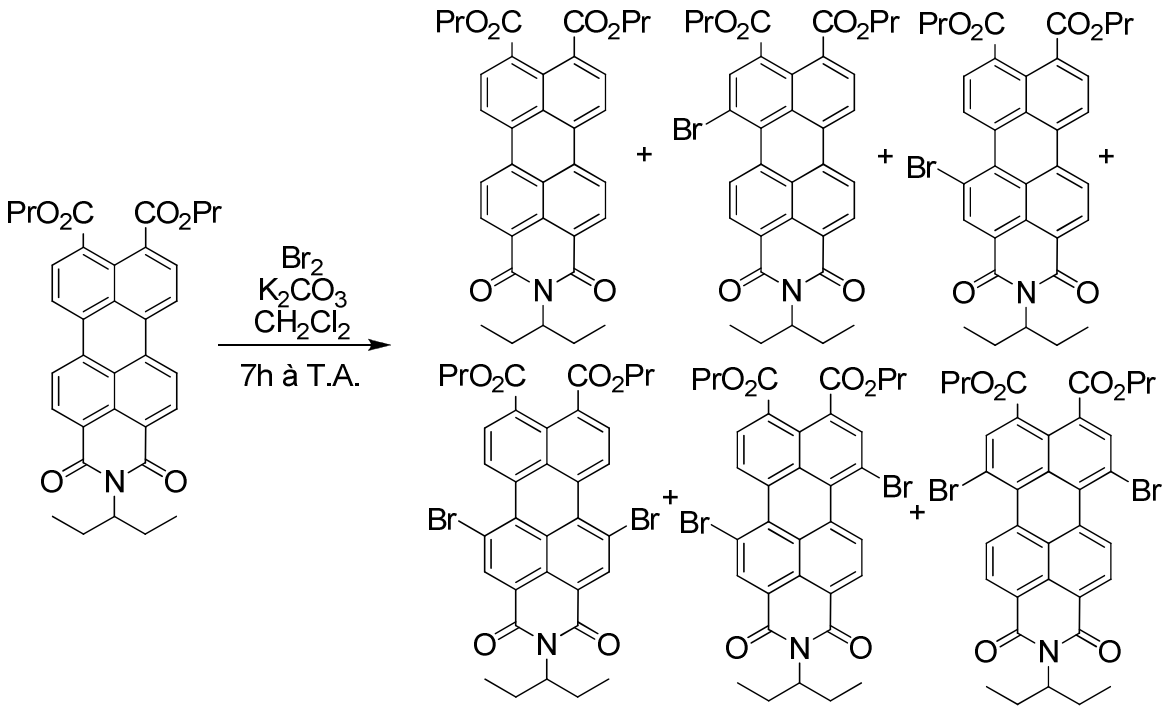


Figure 104 : Réactivité des imido-diesters de pérylène vis-à-vis de la bromation.

IV.3.2. Réactivité des bromo-pérylènes-3,4,9,10-tétracarboxyliques synthétisés vis-à-vis de la réaction de Suzuki

Nous avons décrit précédemment (*Chapitre III §3.2.4*) la synthèse de **52**. Si on le couple avec **57**, avant de procéder à une cyclo-déshydrogénation, nous obtenons en deux étapes le PhePe6C (**59**) (*Figure 100*).

La réaction entre **52** et **57** (*Figure 105*) nous donne effectivement le naphtylpérylène (**58**) attendu en le traitant dans des conditions de Suzuki similaires à celles décrites précédemment (*Chapitre III §2.3.3*).

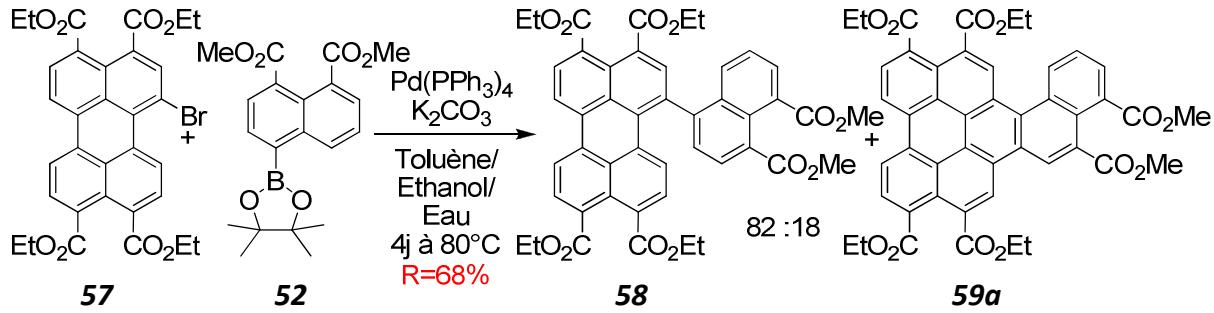


Figure 105 : Réaction de Suzuki à partir du bromopérylène-tétraester.

A notre grande surprise environ 18% de produit a déjà procédé à la cyclodéshydrogénation dès la fin de la réaction de Suzuki, comme le révèle le spectre RMN ^{1}H (*Figure 106*).

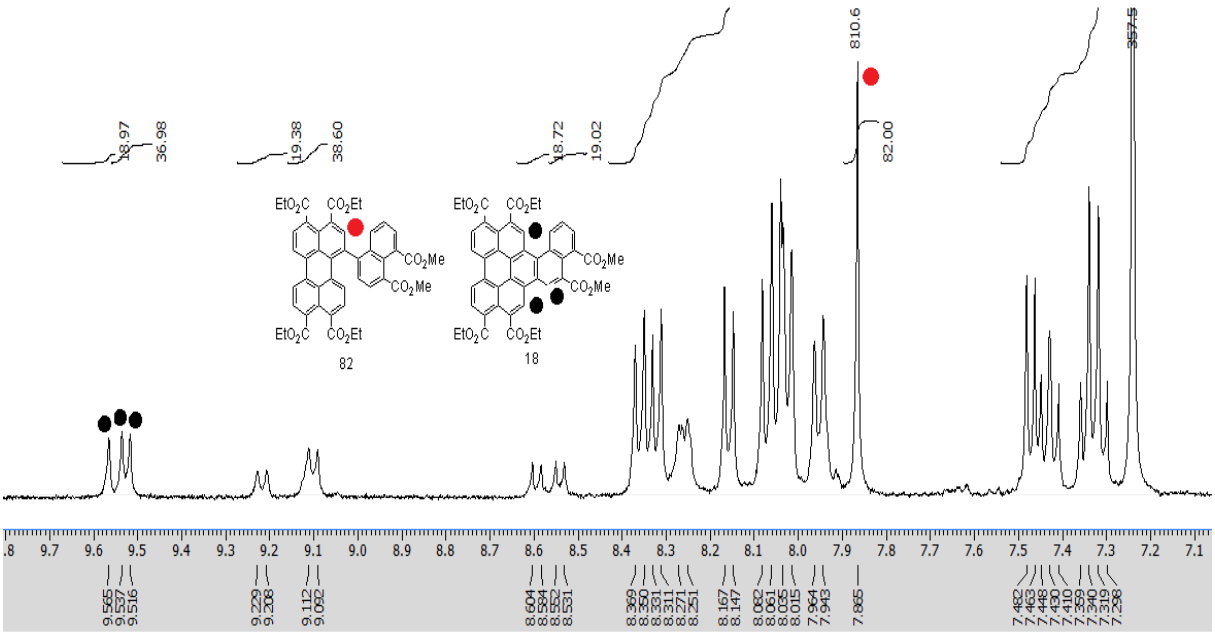
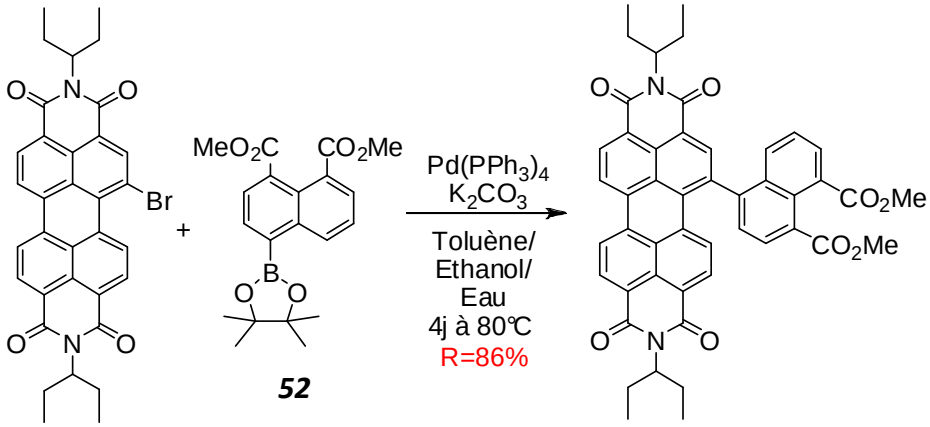


Figure 106 : Brut de réaction de la réaction de Suzuki de la Figure 9, analysé par spectroscopie RMN ^{1}H 400MHz dans le $CDCl_3$ (zoom entre 9,80 et 7,05ppm). On observe la présence d'environ 18% de produit déjà cyclisé en intégrant les singulets caractéristiques de chacun des deux composés.

Les deux sources pouvant être à l'origine de la cyclo-déshydrogénation lors de la réaction de Suzuki sont le palladium et éventuellement des traces d'air activé par la lumière. Nous nous sommes donc intéressés à ces méthodes pour compléter la cyclisation.

De même, la réaction de Suzuki à été conduite avec succès sur l'équivalent diimide avec cependant un rendement légèrement supérieur et sans présence de cyclo-déshydrogénation in-situ :



60 ***52*** ***61***

*Figure 107 : Réaction de Suzuki à partir du bromopérylène-diimide (**60**).*

Cette différence de réactivité entre diimide et tétraester peut à nouveau s'expliquer par le caractère plus électro-attracteur du diimide, puisque l'insertion oxydante du catalyseur au palladium dans la liaison carbone-brome est favorisée quand celle-ci est affaiblie. De même, si la cyclo-déshydrogénation [4+2] s'opère via une réaction de Diels-Alder, celle-ci est davantage favorisée dans le cas du tétraester car le coté diène est dans ce cas plus riche en électrons.

IV.3.3. Photo-cyclisation des Naphtyles-pérylènes : Obtention des phénanthro[4,3,2,1,ghi]pérylènes-1,6,7,12,13,16-hexacarboxyliques (PhePe), triimides, diimido-diester et hexaesters

La mise en présence du produit non-déshydrogéné avec du palladium activé sur charbon n'ayant donné aucun résultat, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'utiliser la lumière pour effectuer la cyclo-déshydrogénation.

Yuan et al. ont montré en 2010 qu'il est possible de réaliser une photo-cyclisation dans la baie du pérylène. En reprenant leurs conditions, nous avons pu voir qu'il était possible de compléter quasi-quantativement (99% de rendement) la cyclo-déshydrogénation de notre hexaester (**58**).

Ce rendement est obtenu en mélangeant notre mélange non-cyclisé/cyclisé (82:18) à reflux dans le toluène en présence d'une quantité catalytique d'I_2 pendant 3h. L'intermédiaire cyclisé (**58***) est ensuite réoxydé in-situ, en ajoutant un oxydant dans le mélange réactionnel. Dans notre cas le DDQ utilisé dans l'expérience de Yuan c'est montré très efficace (*Figure 108*).

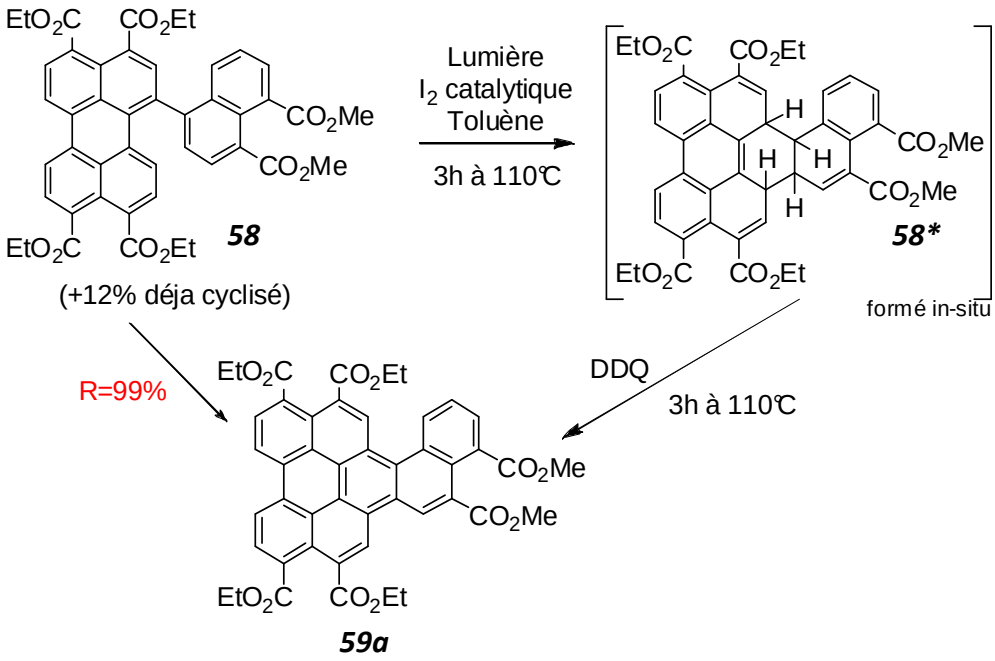


*Figure 108 : Photo-cyclisation complétée de **58** pour obtenir le PhePe6C (**59a**) correspondant.*

De la même manière, nous avons pu obtenir un diimide-diester par photo-cyclisation de **61** (*Figure 109*). Le rendement obtenu est légèrement inférieur au cas de l'hexaester, sûrement pour les mêmes raisons qui font que le diimide ne procède pas à la cyclo-déshydrogénation in-situ lors du couplage de Suzuki.

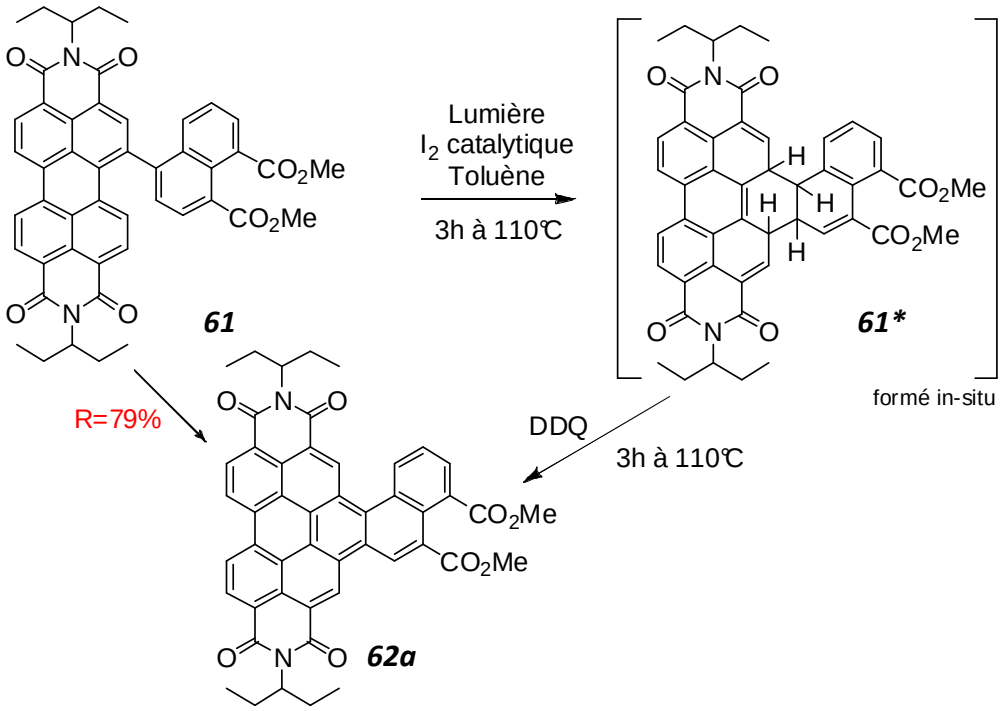


*Figure 109 : Photo-cyclisation de **61** pour obtenir le PhePe2I2C (**62a**) correspondant.*

IV.3.4. Synthèse des phénanthro[1,2,3,4,ghi]périlène-1,16:6,7:12,13-hexacarboxytriimides (PhePe3I)

La synthèse du nouveau cœur aromatique ayant été conduite avec succès, nous nous sommes intéressés à l'obtention de composés électroniquement complémentaires et donc à la synthèse du triimide. Après saponification des fonctions imides et esters, les diimide-diesters et les hexaesters sont potentiellement des précurseurs de ces triimides. Etant donné les rendements globaux de la synthèse du diimide-diester (43%) et de l'hexaester (17%), la synthèse du composé triimide serait la plus efficace en saponifiant un diimide-diester puis en re-imidifiant la totalité des fonctions anhydrides ainsi formées. Malheureusement, la saponification complète des fonctions imides du diimide-diester s'est avéré impossible à obtenir : même traité pendant 3 jours dans un mélange KOH/éthylène glycol à reflux et re-imidification en présence d'une amine primaire différente de la 3-pentylamine et d'imidazole à reflux, le produit obtenu s'est trouvé être un mélange de triimides avec différentes longueurs de chaînes aux trois positions possibles (*Figure 110*).

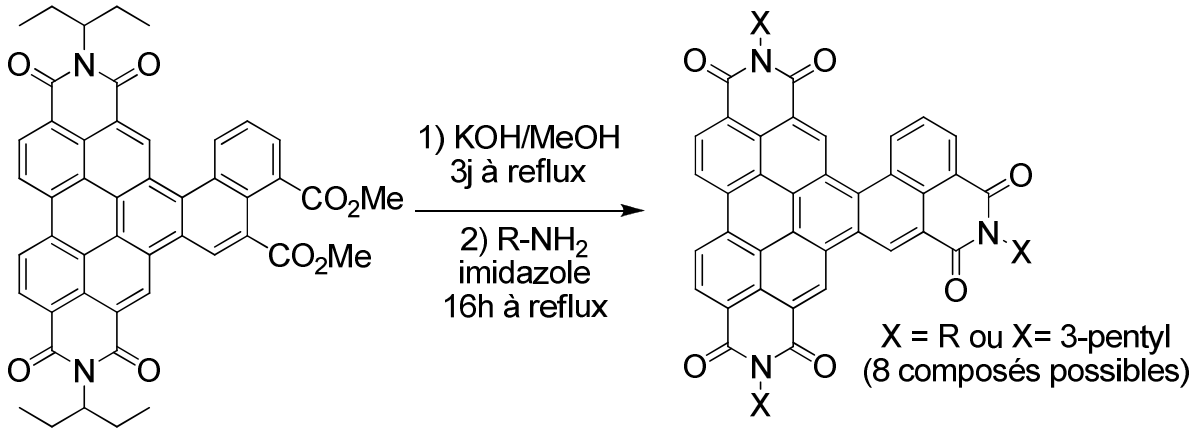


Figure 110 : Echec de la synthèse d'un triimide pur via la saponification d'un diimide-diester.

Toutefois, nous avons pu obtenir directement un triimide (*Figure 111*) en faisant réagir l'hexaester en présence d'imidazole à 180°C et d'une amine primaire dans un rendement de 34%, et ce sans avoir à préalablement saponifier l'hexaester.

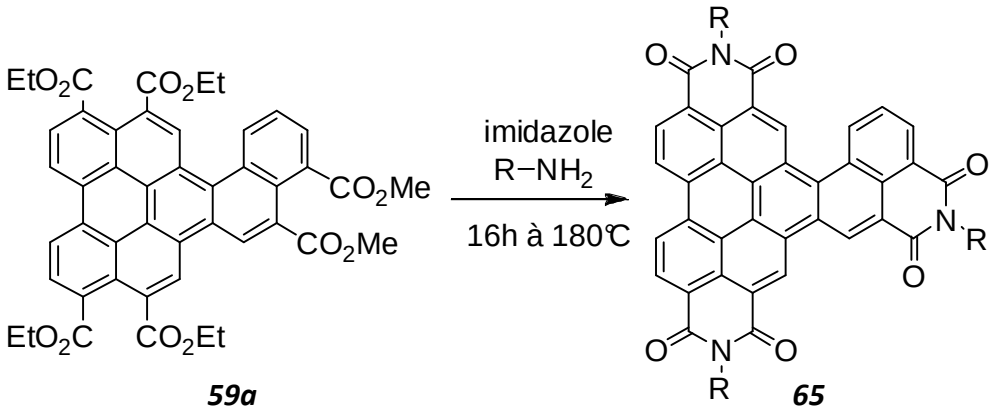


Figure 111 : Synthèse des PhePe3I.

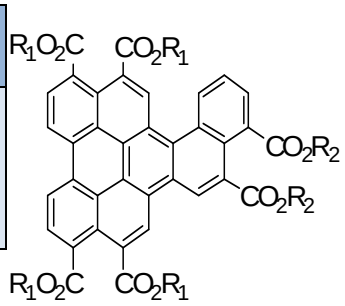
IV.4. Comportement mésomorphe

IV.4.1. L'hexaester

L'hexaester synthétisé a été analysé par microscopie optique, calorimétrie différentielle à balayage et diffraction des rayons X. Nous avons ainsi pu montrer que malgré la courte longueur des chaînes latérales, l'hexaester obtenu possède une mésophase colonnaire stable entre 222 et 250°C, et que celle-ci peut être maintenue dans un état métastable en refroidissant depuis la phase isotrope jusqu'à température ambiante (*Tableau 17*).

N°	R_1	R_2	Températures de transition (°C)
59a	éthyl	méthyl	1ère montée : Cr_1–148–Cr_2–222–Col_h–250–Iso 2ème montée : Col_h–147–Cr_2–222–Col_h–250–Iso

Tableau 17 : Températures de transition du PhePe6C **59a** *obtenu, déterminées par microscopie, calorimétrie différentielle à balayage et diffraction des rayons X sur poudre. L'état colonnaire est conservé pour la deuxième montée en température au moins 2 jours après la première.*



59

La possibilité d'obtenir une phase colonnaire métastable à température ambiante avec des chaînes latérales aussi courtes permet d'imaginer un dépôt du composé par sublimation. En effet, la présence de chaînes latérales trop longues empêchent le dépôt par évaporation, puisque ces chaînes sont labiles dans les conditions drastiques de la sublimation.

IV.4.2. Le diimide-diester

Contrairement au cas de l'imido-diester de pérylène, nous ne sommes pas parvenus à saponifier sélectivement les groupements esters en milieu acide dans cette situation. En effet, notre diimide-diester initial (**62a**) ne se dissout pas dans l'acide acétique, ce qui nous donne quel que soit le temps de réaction, un mélange d'anhydride-diimide et de diester-diimide. Il faudrait donc pour espérer des propriétés mésomorphes à température ambiante, introduire les chaînes latérales directement sur les briques pérylene et naphtalène de départ. Dans notre cas cela aurait été trop long à faire durant cette thèse. Toutefois, le diimide-diester (**62a**) peut être utilisé pour déterminer les propriétés optiques et

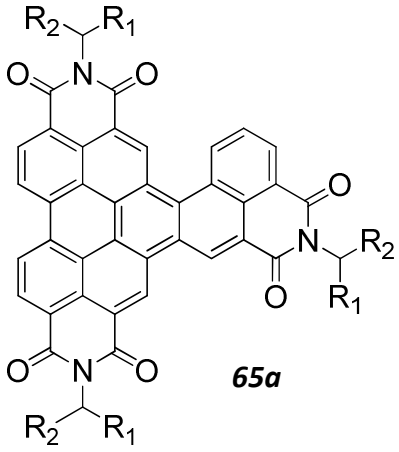
électroniques de l'ensemble de la série diimide-diester de PhePe, ce qui nous satisfera dans cette thèse.

IV.4.3. Le triimide

En combinant **59a** avec une l'amine racémique longue **24d** synthétisée et décrite précédemment (*Chapitre II, §4.2*), nous sommes parvenu à obtenir un PhePe3I avec un comportement mésogène colonnaire à température ambiante avec une température de clarification accessible (*Tableau 18*).

N°	R_1	R_2	Températures de transition (°C)
65a	hexyl	nonyl	Col_h–178–Iso

Tableau 18 : Température de transition du PhePe3I **65a** *obtenu, déterminées par microscopie, calorimétrie différentielle à balayage et diffraction des rayons X sur poudre.*



65a

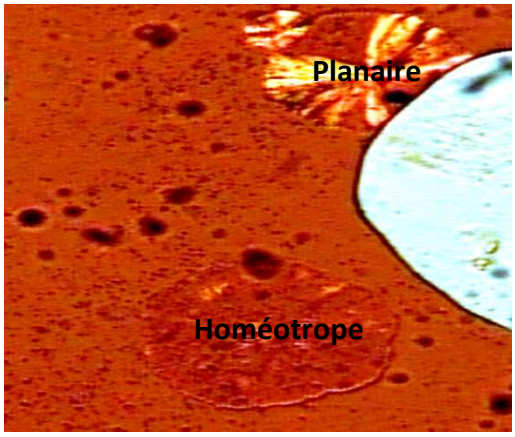


Figure 112 : Croissance d'un domaine colonnaire hexagonal homéotrope et de deux domaines planaires de 65a par refroidissement depuis sa phase isotrope, observé entre lame et lamelle à l'aide d'un microscope optique en transmission entre deux polariseurs légèrement décroisés. Taille de l'image : 300x248µm.

IV.5. Propriétés optiques

Nous avons procédé à la mesure des spectres d'absorption UV-visible des composés PhePe synthétisés (*Figure 113*).

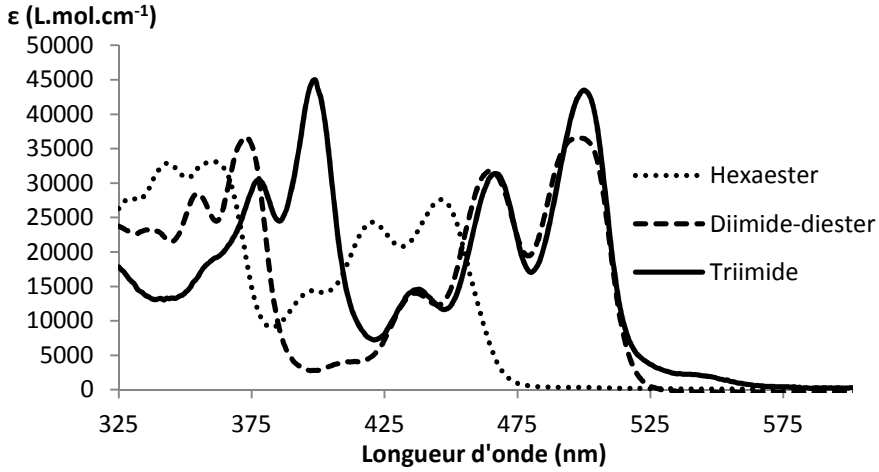


*Figure 113 : Spectrométrie UV-Visible des dérivés PhePe6C (**59a**), diimide-diester (**62a**) et triimide (**65a**) synthétisés, dans le CH_2Cl_2.*

A nouveau, nous observons que le composé hexaester (λ_{max}= 446 nm) absorbe à de plus courtes longueurs d'onde que les dérivés diimide-diester (λ_{max}= 499 nm) et triimide (λ_{max}= 500 nm). Si nous remarquons pour les PhePe, comme dans le cas des benzo[ghi]pérylène, peu de différence entre les λ_{max} d'absorption du diimide-diester et du triimide, nous constatons toutefois une bande d'absorption supplémentaire dans la cas du triimide qui s'étend jusqu'à environ 560 nm. La large plage d'absorption observée pour le dérivé triimide (au moins 1000 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$ entre 325 et 557 nm) rend ce composé très intéressant dans l'optique d'une cellule solaire organique.

En comparant les valeurs de λ_{max} obtenues pour les dérivés PhePe à celles des dérivés Bp correspondant, nous remarquons un effet bathochrome non-négligeable d'environ 30 nm (*Tableau 19*), correspondant à l'allongement du cœur aromatique (un sextet et une liaison oléfinique supplémentaire).

	λ_{max} (Phénanthropérylène)	λ_{max} (Benzopérylène)	Valeur de l'effet bathochrome observé
Hexaester **59a**	446 nm	418 nm	28 nm
Diimide-Diester **62a**	499 nm	466 nm	33 nm
Triimide **65a**	500 nm	466 nm	34 nm

Tableau 19 : Comparaison des λ_{max} d'absorption des dérivés PhePe et Bp synthétisés.

IV.6. Propriétés électroniques

Les trois types de PhePe synthétisés ont été soumis à une expérience de voltampérométrie cyclique à balayage afin de déterminer leurs potentiels de réduction (*Figure 114*). De la même manière que précédemment (*Chapitre I §4*), nous pouvons ensuite déduire du potentiel de première réduction l'énergie des niveaux énergétiques LUMO et remonter aux valeurs de l'énergie de l'orbitale HOMO via le band-gap électronique, déduit à partir de la spectrométrie d'absorption UV-visible (*Tableau 20*).

	E°(PhePe) vs ferrocène (V)	E°(Bp) vs ferrocène (V)	E_{LUMO} (eV)	Band-gap électronique (eV)	E_{HOMO} (eV)
Hexaester	-1,66 & -1,93	-1,61 & -1,89	-3,51	2,91	-6,42
Diimide-Diester	-1,18 & -1,42	-1,15 & -1,40	-3,99	2,69	-6,68
Triimide	-1,12 ; -1,36 & -2,01	-1,09 & -1,37	-4,05	2,51	-6,56

Tableau 20 : Comparaison des potentiels de réductions des dérivés Bp et PhePe synthétisés. On en déduit ensuite les valeurs énergétiques des niveaux HOMO et LUMO des PhePe.

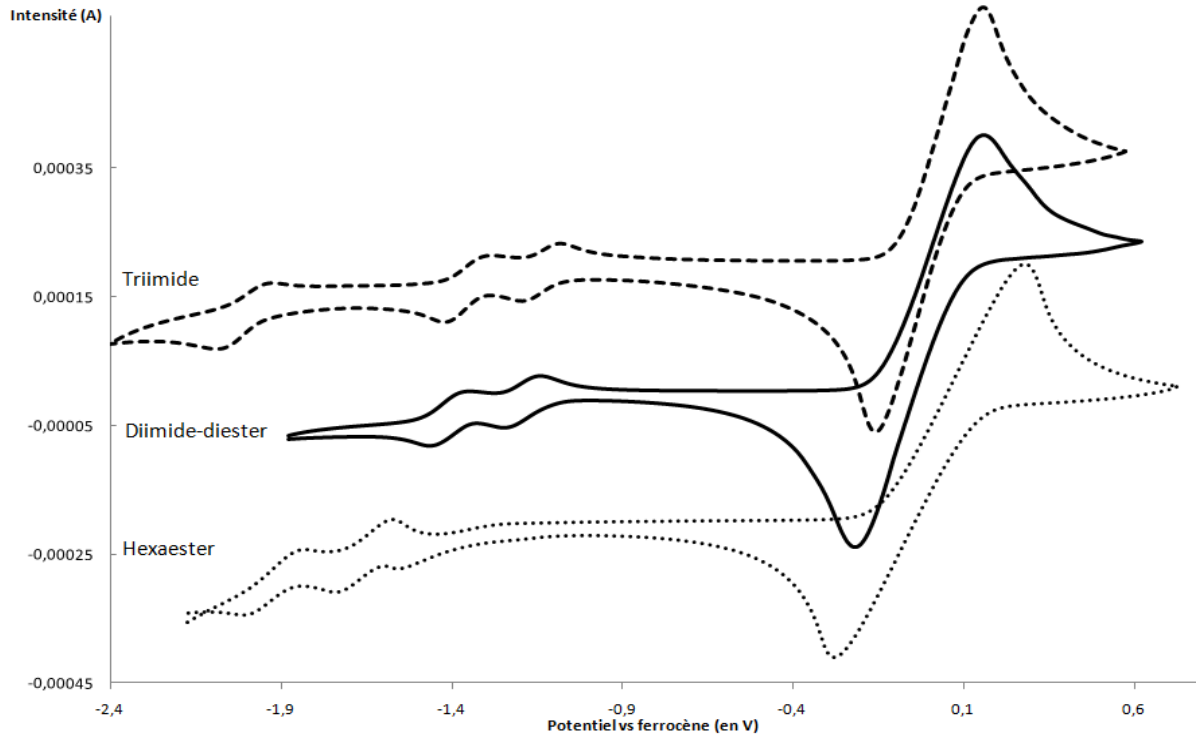


Figure 114 : Voltampérogramme par rapport au ferrocène des PhePe (C= 1 mM) synthétisés, dans le dichlorométhane avec 0,1M de Bu_4NPF_6 et 20 mg de ferrocène. Vitesse de balayage 100 $mV.s^{-1}$.

En comparant les potentiels de 1ère réduction des PhePe synthétisés, on s'aperçoit qu'ils sont similaires à ceux observés pour leurs homologues Bp, impliquant ainsi que les niveaux LUMO des homologues sont très proches en énergie. Cependant, l'effet bathochrome observé nous indique que les band-gaps sont plus étroits dans le cas des PhePe et que de ce fait les niveaux d'énergie HOMO sont plus élevés. Nous observons pour le couple PhePe6C/PhePe3I une marche entre les niveaux LUMO de 0,54eV, qui se trouve non loin de la valeur des 0,6eV optimale, et une faible marche non-inversée entre les niveaux HOMO de 0,14eV, qui maximise potentiellement le courant de circuit ouvert (2,37eV). Cependant avec l'état actuel de la recherche, nous ne savons pas quelle est la valeur minimum que peut atteindre cette marche sans favoriser fortement la recombinaison de charge (***Figure 115***). Dans le cas ou cette marche devrait être davantage marquée, le couple PhePe6C/Bp3I serait alors un couple de choix, puisque la marche entre orbitales LUMO resterait quasi-identique et optimisée et la marche entre orbitales HOMO atteindrait alors la valeur de 0,49eV.

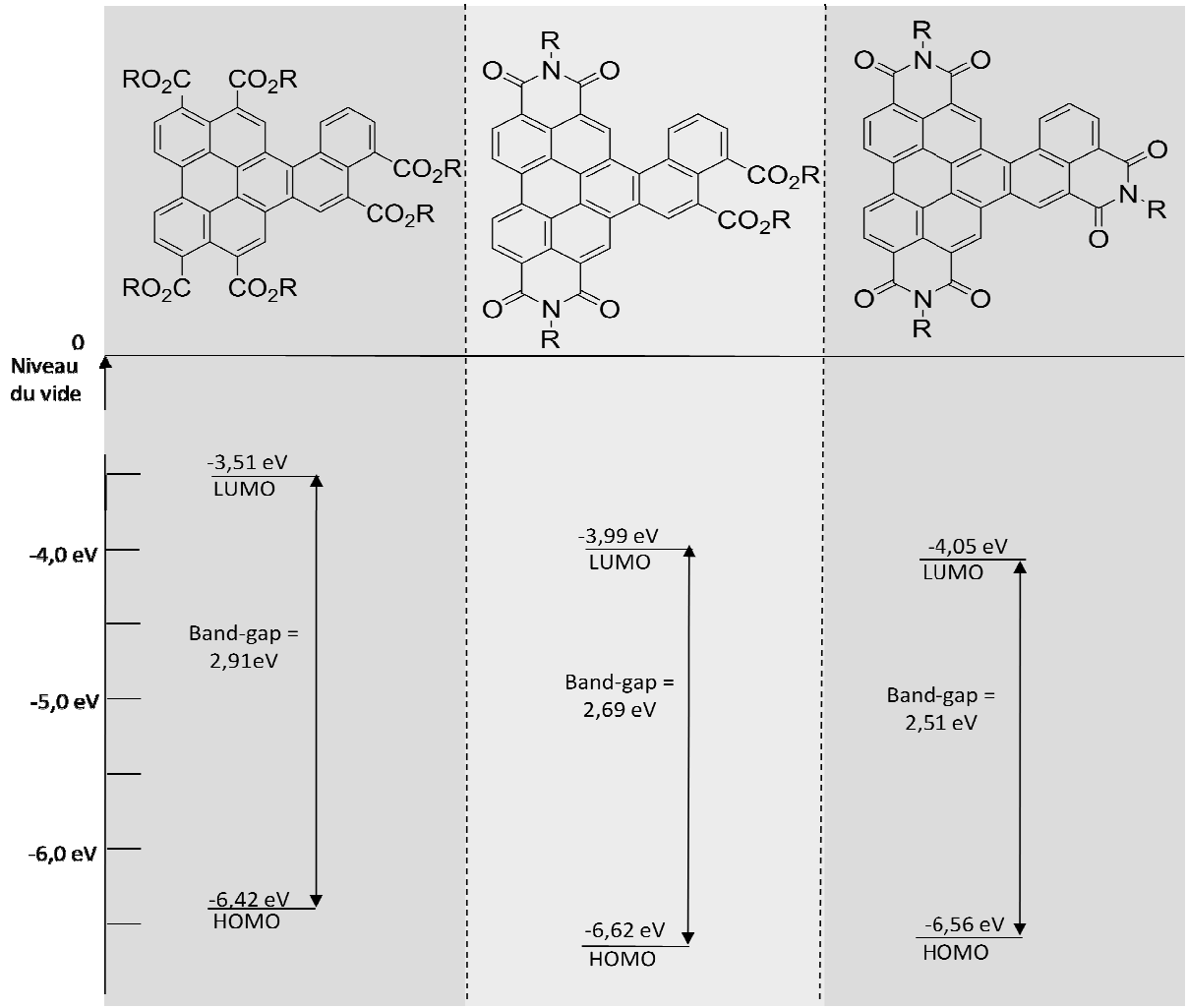


Figure 115 : Diagramme d'énergie des niveaux HOMO et LUMO des PhePe synthétisés.

Dans ce chapitre nous avons pu mettre en évidence que l'extension latérale du cœur pérylène permet d'accéder, en seulement 3/4 étapes, à de nouveaux chromophores, les PhePe, pouvant présenter une phase cristalline liquide colonnaire à température ambiante, avec des propriétés de réduction similaires à celles observées pour les Bp.

Nous constatons également, comparé aux Bp, un effet bathochrome d'environ 30 nm entre homologue qui permet dans le cas d'une bicouche Bp4C/PhePe3I d'augmenter la zone d'absorption du système.

L'effet bathochrome observé indique que les niveaux d'énergie HOMO de PhePe sont plus élevés que ceux de leurs homologues Bps. Ils permettent l'augmentation non-négligeable de la marche entre les niveaux HOMO des Bp accepteurs (Bp2I2C et Bp3I) et du PhePe donneur (PhePe6C). Ces différences de marche sont potentiellement intéressantes dans l'optique d'une meilleure compréhension du phénomène de recombinaison des charges, puisque nous disposons à présent avec les couples PhePe6C/Bp3I et PhePe6C/PhePe3I de deux couples à étudier qui possèdent des marches similaires entre orbitales LUMO (resp. 0,57 et 0,54eV) et des marches entre orbitales HOMO différentes (resp. 0,14 et 0,49eV).

[123] Y. Zhao, M.R. Wasielewski, *Tett. Lett.*, **1999, 40, 7047-7050 ;** F. Tuyoshi, D. Takao, T. Nobuyuki, O. Katsuki, I. Yukihide, M. Hiroshi, I. Masahiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, **133 (13), 4984-4990 ;** Pour une revue plus complète : X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T.J. Marks, M.A. Ratner, M.R. Wasielewski, S.R. Marder, *Adv. Mater.*, **2011, 23, 268-284.**
[124] Y. Zhongyi, Y. Xiao, Y. Yang, X. Tao, *Macromol.*, **2011, 44(7), 1788-1791.**
[125] U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerlhoz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998, 37 (10), 1434-1437.**
[126] H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000, 2, 365-380.**
[127] W. Qiu, S. Chen, X. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *Org. Lett.*, **2006, 8 (5), 867-870.**
[128] D.K. Rajeev, A. Efimov, H. Lemmetyinen, *Chem. Mater.*, **2011, 23(3), 778-788.**
[129] Z.B. Hill, D.B. Rodovsky, J.M. Leger, G.P. Bartholomew, *Chem. Comm.*, **2008, 6594-6596.**
[130] Z.Y. Yuan, Y. Xiao, X.H. Qian, *Chem. Comm.*, **2010, 46 (16), 2772-2774.**
[131] P. Rajasingh, R. Cohen, E. Shirman, L.J.W. Shimon, B. Rybtchinski, *J. Org. Chem.*, **2007, 72, 5973-5979.**

Chapitre V : Partie expérimentale

Cette partie récapitule les synthèses effectuées dans les chapitres précédents, ainsi que les caractérisations structurales des matériaux et intermédiaires obtenus.

Les produits de départ sont utilisés tels qu'ils sont livrés par Sigma-Aldrich, Fluka, Alfa Aesar, Acros Organics, TCI Europe ou CombiPhos sans purification supplémentaire.

Les réactions sont maintenues sous atmosphère anhydre en ajoutant un tube de chlorure de calcium au-dessus du condensateur à bulles. Les réactions se déroulant sous atmosphère inertes sont d'abord dégazées en faisant le vide dans le montage, puis remises à pression atmosphérique avec de l'argon, et maintenues sous gaz inerte en faisant buller un léger flux d'argon de manière continue tout au long de la réaction.

Glossaires des abréviations utilisées :

PTCDA = Pérylène tétracarboxydianhydride
DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DMF = N,N'-diméthylformamide
DME = 1,2-Diméthoxyéthane
DMSO = Diméthylsulfoxyde
p-chloranil = 2,3,5,6-tétrachlorobenzo-1,4-quinone
SiO_2 = Silica gel 60Å
Ppm = Partie(s) par million(s) (RMN) ou photon(s) par molécule(s) (Rendement quantique de fluorescence)
R_f = Rapport frontal
h=heure(s)
j=jour(s)
Une nuit = 16h de réaction

RMN :

Les spectres RMN 300MHz sont mesurés à l'aide d'un spectromètre Bruker Advance 300, tandis que les spectres RMN 400MHz sont mesurés avec un spectromètre JEOL ECS 400.
d=doublet ; dd=doublet dédoublé ; t = triplet ; q = quadruplet, m = multiplet.
Les signaux sont présentés sous la forme : déplacement chimique (en ppm) (forme du signal, intégration, constantes de couplage, assignation du proton).
Les spectres sont calibrés par rapport au signal du solvant résiduel non-deutéré
^{1}H : ($CHCl_3$ = 7,24ppm ; CH_2Cl2 = 5,30ppm ; DMSO = 2,60ppm ; Acétone = 2,10ppm)
^{13}C : ($CHCl_3$ = 77,0ppm ; DMSO = 39,5ppm ; Acétone = 205,1 et 30,2ppm)

Infra-rouge :

Les spectres infra-rouge sont mesurés à l'aide d'un Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrometer FT1000.
w = large (wide) ; s = singulet ; m = multiplet.

Spectroscopie de masse :

Les spectres de masses sont obtenus à l'aide d'un Finnigan MAT95 et sont donnés sous la forme : masse moléculaire (intensité relative).

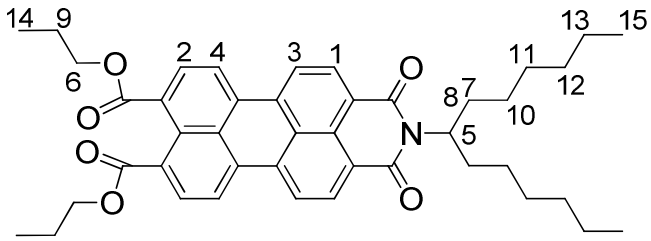
Spectroscopie d'absorption UV-Visible :

Les spectres d'absorption UV-visible sont enregistrés à partir d'un spectromètre Varian Cary 5000 et un Bruins Omega 20.

Les températures de clarification sont déterminées par observation au microscope à l'aide d'un four Mettler. Une telle observation permet également, en observant la croissance lente de germe depuis la phase isotrope, de prédire un caractère CLC.

V.1. Synthèse des dérivés cristallins liquides colonnaires basés sur le pérylène

N-(1-Hexylheptyle)-9,10-bis(propyloxycarbonyle)pérylene-3,4-dicarboximide[132] (4a)



Un mélange de 9,8 g de PTCDA (**1**) (25 mmol ; 2 équivalents), 15,2 g de 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) (100 mmol), 13,6 g de 1-propanol (200 mmol) et de 100mL de N,N'-diméthylformamide (DMF) est agité à température ambiante à l'abri de l'humidité pendant 16 heures (La mixture devient homogène en moins d'une heure). Ensuite est ajouté 2,49 g de 7-aminotridécane (12,5 mmol ; 1 équivalent), et la solution est agitée 3j de plus. Le mélange obtenu est alors traité avec 23 g de 1-bromopropane (200 mmol) Un précipité apparaît dès l'ajout du bromopropane indiquant la formation d'une espèce non-ionique, et la mixture est agité pour une nouvelle période de 16 heures, puis traité avec du CH_2Cl_2 (500mL) et une solution aqueuse d'HCl (5% ; 500mL). La phase organique est récupérée et la phase aqueuse est à nouveau extraite avec du CH_2Cl_2 (3x100mL). Les phases organiques obtenues sont regroupées et évaporées, et le résidu obtenu est séparé par un judicieux choix d'éluant lors de la colonne de chromatographie sur sillice (SiO_2) :

Un mélange CH_2Cl_2 /^{n}pentane 2/1 (v/v) permet de récupérer 690 mg de bis(N-(1-Hexylheptyle))pérylene-3,4,9,10-tétracarboxydiimide ($R_f(SiO_2,CH_2Cl_2)$=0.8 ; 0,91 mmol ; Rendement = 15% par rapport à l'amine après recristallisation dans le butanol complétée par précipitation avec du méthanol).

Puis, l'utilisation de CH_2Cl_2 comme éluant permet de récupérer (après recristallisation dans l'éthanol complétée par précipitation avec du méthanol) 4,93 g du produit désiré (**4a**), qui présente un aspect de cire brillante de couleur rouge-vif ($R_f(SiO_2$; $CH_2Cl_2)$= 0,45 ; 7,29 mmol ; Rendement=58% par rapport à l'amine).

Enfin, l'ajout de 3% d'acétone dans l'éluant CH_2Cl_2 permet de récupérer le 3,4,9,10-tétra(propyloxycarbonyle)pérylene (R_f (SiO_2 ; CH_2Cl_2) = 0,23) .

Spectroscopie IR (ATR) : υ(cm^{-1})= 3386 (w) ; 2954 (s) ; 2922 (s) ; 2854 (s) ; 2348 (w) ; 1921 (w) ; 1720(m) ; 1693 (s) ; 1655 (s) ; 1614 (s) ; 1591 (s) ; 1579 (m) ; 1511 (w) ; 1456 (m) ; 1415 (m) ; 1397 (w) ; 1350 (m) ; 1310 (m) ; 1292 (m) ; 1257 (m) ; 1200 (m) ; 1173 (m) ; 1156 (m) ; 1129 (w) ; 1097 (w) ; 1071 (m) ; 1038 (w) ; 930 (w) ; 845 (w) ; 826 (w) ; 805 (m) 745 (w) ; 699 (w).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,57 (br, 2H, H_1) ; 8,41 (d, 2H, 8Hz, H_2) ; 8,38 (d, 2H, 8Hz, H_3) ; 8,07 (d, 2H, 8Hz, H_4) ; 5,18 (tt, 1H, 9,8Hz, H_5) ; 4,31 (t, 4H, 7Hz, H_6) ; 2,25 (m, 2H, H_7) ; 1,85 (m, 2H, H_8) ; 1,83 (sextuplet, 4H, 7Hz, H_9) ; 1,39–1,17 (m, 16H, H_{10} à H_{13}) ; 1,05 (t, 6H, 7Hz, H_{14}) ; 0,82 (t, 6H, 7Hz, H_{15}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (100 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 168,2 ; 164,7(br ; ½ carbone) ; 163,7(br, ½ carbone) ; 134,8 ; 131,8 ; 131,7 ; 131,6 (br, ½ carbone) ; 130,8 (br, ½ carbone) ; 130,1 ; 129,1 ; 129,0 ; 128,8 ; 125,6 ; 122,7 (br, ½ carbone) ; 121,9 (br, ½ carbone) ; 122,1 ; 121,6 ; 67,2 ; 54,6 ; 32,4 ; 31,8 ; 29,2 ; 27,0 ; 22,6 ; 22,0 ; 14,0 ; 10,5.

Spectroscopie d'absorption UV-Visible ($CHCl_3$) : λ_{max} (Intensité relative) = 474,2 nm (0,75) ; 505,8 nm (1,00).

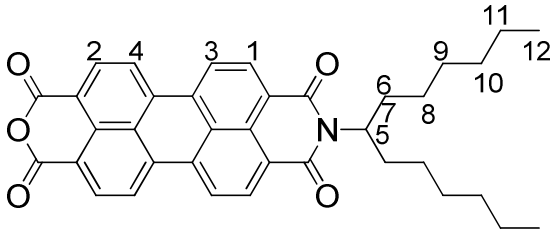
Spectroscopie d'émission UV-Visible : ($CHCl_3$; $\lambda_{excitation} = 474\ nm$) : λ_{max} (Intensité relative) = 523,0 nm (1,00) ; 562,3 nm (0,68) ; Rendement quantique de fluorescence Φ= 0,93 ppm.

Spectroscopie de masse (70 eV): *m/z* (%) = 364,06 (21,06) ; 392,06 (53,73) ; 493,16 (100,00) ; 494,16 (51,44) ; 675,36 (99,65) ; 676,36 (49,43).

Analyse élémentaire : Pour $C_{43}H_{49}NO_6$ (675,9 $g.mol^{-1}$), on calcule C 76,42 ; H 7,31 ; N 2,07. Expérimentalement on trouve C 76,39 ; H 7,46 ; N 2,01.

Température de clarification : 199°C.

N-(1-Hexylheptyle)pérylene-3,4-dicarboxyimide-9,10-dicarboxyanhydride[132] (9)



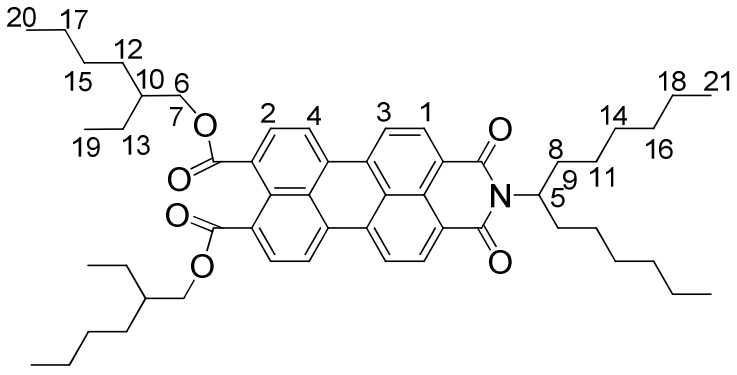
L'imido-diester (**4a** ; 3,5 g ; 51,8 mmol) est mis en suspension dans un mélange d'acide acétique (100mL) et d'acide sulfurique (3,5 g), puis porté à reflux pendant 2h. La mixture est refroidie jusqu'à atteindre la température ambiante, et précipitée par l'ajout de 100mL d'eau. Le solide obtenu est collecté par filtration sous vide, rincé avec de l'eau distillée, et séché sous vide pour obtenir 2,95 g du produit rouge désiré (51,4 mmol ; Rendement = 99%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 8,69 (br, 2H, H_1) ; 8,65 (d, 2H, 8Hz, H_2) ; 8,63 (d, 2H, 8Hz, H_3) ; 8,61 (d, 2H, 8Hz, H_4) ; 5,17 (tt, 1H, 9,8Hz, H_5) ; 2,23 (m, 2H, H_6) ; 1,92-1,82 (m, 2H, H_7) ; 1,38–1,17 (m, 16H, H_8 à H_{11}) ; 0,82 (t, 6H, 7Hz, H_{12}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (100 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 164,4(br, ½ carbone) ; 163,3(br, ½ carbone) ; 159,9 ; 136,4 ; 133,6 (2 carbones) ; 132,0 (br, ½ carbone) ; 131,2 (br, ½ carbone) ; 131,8 ; 129,5 ; 126,7 ; 126,5 ; 124,7 (br, ½ carbone) ; 123,9 (br, ½ carbone) ; 124,1 ; 123,1 ; 119,0 ; 54,9 ; 32,4 ; 31,8 ; 29,2 ; 26,9 ; 22,6 ; 14,0.

Analyse élémentaire : Pour $C_{37}H_{35}NO_5$ (573,7 $g.mol^{-1}$) : On calcule C 77,46 ; H 6,15 ; N 2,44. Expérimentalement on trouve C 77,23 ; H 6,15 ; N 2,43.

N-(1-Hexylheptyle)-9,10-bis(2-éthylhexyloxycarbonyle)pérylene-3,4-dicarboxyimide[132] (4b)



Une mélange comprenant l'imido-anydride (**9** ; 500 mg ; 0,87 mmol), 1,0 g de DBU (7 mmol), 2,0 g de 1-bromo-2-éthylhexane, 2,0 g de 2-éthylhexan-1-ol (2,0 g, 15 mmol) et 50mL d'acétate d'éthyle est agité à 60°C pendant 16h à l'abri de l'humidité. 500mL de CH_2Cl_2 et 500mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5% sont ensuite ajoutés à température ambiante. La phase organique est récupérée, tandis que la phase aqueuse est lavée avec 3 fois 100mL de CH_2Cl_2. Les phases organiques ainsi obtenues sont regroupées, et évaporées. Le produit obtenu est dissout dans un minimum de CH_2Cl_2, puis précipité par un excès d'éthanol. Le précipité obtenu est collecté par filtration sous vide, purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2), dissout dans du CH_2Cl_2 et recristallisé deux fois par du 2-propanol. On obtient 570 mg d'une cire rouge brillante (0,70 mmol ; Rendement = 80%).

Spectroscopie IR (ATR) : $\upsilon(cm^{-1})$= 2955 (s) ; 2922 (s) ; 2855 (s) ; 1709 (s) ; 1692 (s) ; 1654 (s) ; 1614 (w) ; 1594 (s) ; 1524 (w) ; 1512 (m) ; 1458 (m) ; 1416 (m) ; 1400 (w) ; 1378 (w) ; 1351 (s) ; 1292 (s) ; 1259 (s) ; 1199 (s) ; 1169 (s) ; 1104 (s) ; 1070 (m) ; 1036 (m) ; 948 (w) ; 856 (w) ; 843 (m) ; 825 (w) ; 805 (m) ; 773 (w) ; 746 (m) ; 726 (w) ; 700 (w) ; 682 (w) ; 671 (w) ; 639 (w).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,63 (br, 2H, H_1) ; 8,52 (d, 2H, 8Hz, H_2) ; 8,49 (d, 2H, 8Hz, H_3) ; 8,10 (d, 2H, 8Hz, H_4) ; 5,19 (tt, 1H, 9Hz, 6Hz, H_5) ; 4,29 (dd, 2H, 10Hz, 6Hz, H_6) ; 4,25 (dd, 2H, 10Hz, 6Hz, H_7) ; 2,24 (m, 2H, H_8) ; 1,90–1,75 (m, 4H, H_9 &H_{10}) ; 1,53–1,17 (m, 32H, H_{11} à H_{18}) ; 0,97 (t, 6H, 7Hz, H_{19}) ; 0,91 (t, 6H, 7Hz, H_{20}) ; 0,82 (t, 6H, 7Hz, H_{21}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (100 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 168,4 ; 164,9 (br, ½ carbone) ; 163,8 (br, ½ carbone) ; 135,4 ; 132,2 ; 132,0 ; 131,9(br, ½ carbone) 131,1 (br, ½ carbone) ; 130,1 ; 129,5 ; 129,3 ; 129,3 ; 126,1 ; 122,8 (br, ½ carbone) ; 122,1 (br, ½ carbone) ; 122,6 ; 121,9 ; 68,1 ; 54,6 ; 38,8 ; 32,4 ; 31,8 ; 30,5 ; 29,3 ; 29,0 ; 26,9 ; 23,9 ; 23,0 ; 22,6 ; 14,1 (2 carbones) ; 11,0.

Spectroscopie d'absorption UV-Visible ($CHCl_3$) : λ_{max} (Intensité relative) = 474,6 nm (0,75) ; 506,0 nm (1,00).

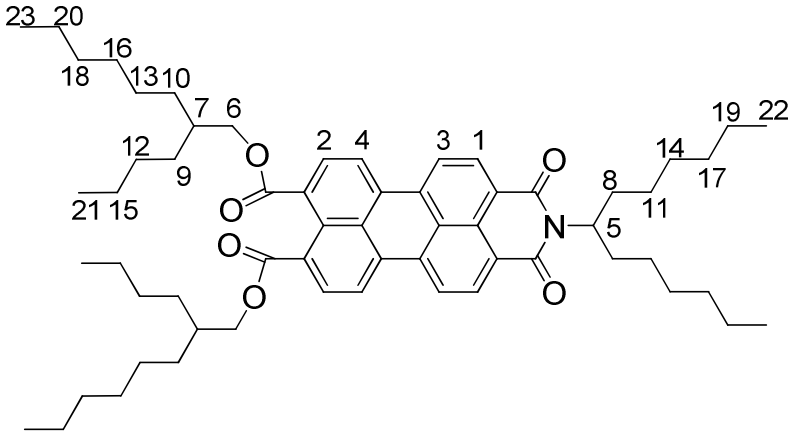
Spectroscopie d'émission UV-Visible : ($CHCl_3$; $\lambda_{excitation} = 475\ nm$) : λ_{max} (Intensité relative) = 524,3 nm (1,00) ; 561,6 nm (0,69) ; Rendement quantique de fluorescence Φ= 0,98 ppm.

Spectroscopie de masse (70 eV): *m/z* (%) = 392,06 (31,07) ; 633,30 (19,97) ; 815,51 (100,00) ; 816,51 (53,48).

Analyse élémentaire : Pour $C_{53}H_{69}NO_6$ (816,13 g.mol^{-1}) : On calcule C 78,00 ; H 8,52 ; N 1,72. Expérimentalement on trouve C 78,31, H 8,76, N 1,64.

Température de clarification : 252°C.

N-(1-Hexylheptyle)-9,10-bis(2-butyloctyloxycarbonyle)pérylene-3,4-dicarboxyimide[132] (4c)



1,0 g d'imido-anhydride (**9** ; 1,74 mmol), 2 g de DBU (13 mmol), 4,0 g de 1-bromo-2-butyloctan-1-ol (13 mmol), 4,0 g de 1-bromo-2-butyloctane (21 mmol) et 100mL d'acétate d'éthyle sont traités d'une manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de **4b**. On obtient après purification 1,24 g d'une cire rouge (1,34 mmol ; Rendement = 77%).

Spectroscopie IR (ATR) : υ(cm^{-1})= 2953 (s) ; 2922 (s) ; 2855 (s) ; 1710 (s) ; 1694 (s) ; 1656 (s) ; 1593 (s) ; 1524 (w) ; 1511 (m) ; 1466 (m) ; 1456 (m) ; 1416 (m) ; 1397 (w) ; 1378 (w) ; 1350 (s) ; 1308 (w) ; 1292 (s) ; 1260 (s) ; 1200 (s) ; 1168 (s) ; 1104 (m) ; 1070 (m) ; 1036 (w) ; 948 (w) ; 844 (m) ; 825 (w) ; 805 (m) ; 773 (w) ; 746 (m) ; 725 (w) ; 700 (w) ; 641 (w).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,61 (br, 2H, H_1) ; 8,49 (d, 2H, 8Hz, H_2) ; 8,46 (d, 2H, 8Hz, H_3) ; 8,08 (d, 2H, 8Hz, H_4) ; 5,19 (tt, 1H, 9,6Hz, H_5) ; 4,26 (d, 4H, 6Hz, H_6) ; 2,25 (m, 2H, H_7) ; 1,91–1,77 (m, 4H, H_8) ; 1,51–1,16 (m, 48H, H_9 à H_{20}) ; 0,92 (t, 6H, 7Hz, H_{21}) ; 0,88 (t, 6H, 7Hz, H_{22}) ; 0,82 (t, 6H, 7Hz, H_{23}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (100 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 168,3 ; 164,9 (br, ½ carbone) ; 163,8 (br, ½ carbone) ; 135,4 ; 132,2 ; 132,0 ; 131,9 (br, ½ carbone) ; 131,1 (br, ½ carbone) ; 130,1 ; 129,5 ; 129,4 ; 129,3 ; 126,0 ; 122,8 (br, ½ carbone) ; 122,1 (br, ½ carbone) ; 122,5 ; 121,8 ;

68,5 ; 54,6 ; 37,4 ; 32,4 ; 31,9 ; 31,8 ; 31,4 ; 31,0 ; 29,7 ; 29,2 ; 29,0 ; 26,9 ; 26,7 ; 23,0 ; 22,7 ; 22,6 ; 14,1 (2 carbones) ; 14,0.

Spectroscopie d'absorption UV-Visible ($CHCl_3$) : λ_{max} (Intensité relative) = 474,8 nm (0,76) ; 506,6 nm (1,00).

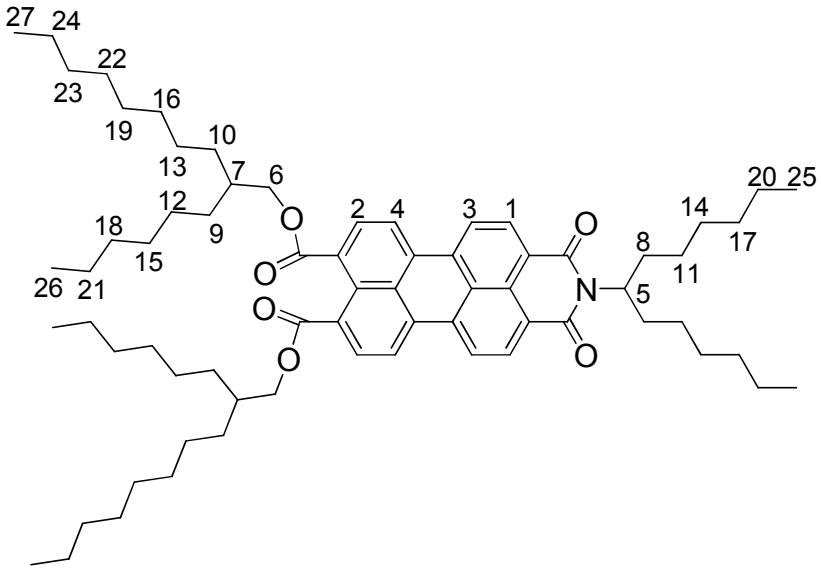
Spectroscopie d'émission UV-Visible : ($CHCl_3$; $\lambda_{excitation} = 475\ nm$) : λ_{max} (Intensité relative) = 523,4 nm (1,00), 562,2 nm (0,69) ; Rendement quantique de fluorescence Φ= 0,90 ppm.

Spectroscopie de masse (70 eV): m/z (%) = 392,05 (28,06) ; 927,64 (100,00) ; 928,64 (62,77).

Analyse élémentaire : Pour $C_{61}H_{85}NO_6$ (928,4 $g.mol^{-1}$) : On calcule C 78,92 ; H 9,23 ; N 1,51. Expérimentalement on trouve C 79,18 ; H 9,32 ; N 1,44.

Température de clarification : 192°C.

N-(1-Hexylheptyle)-9,10-bis(2-hexyldécyloxycarbonyle)pérylene-3,4-dicarboxyimide[132] (4d)



2,5 g d'imido-anhydride (**9** ; 4,36 mmol), 5 g de DBU (32,5 mmol), 10,0 g de 1-bromo-2-hexylbutan-1-ol (33 mmol), 10 g de 1-bromo-2-hexyldécane (41 mmol) et 200mL d'acétate d'éthyle sont traités d'une manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de **4b**. On obtient après purification 3,45 g d'une cire rouge brillante qui précipite directement à l'état cristal liquide (3,31 mmol ; Rendement = 76%).

Spectroscopie IR (ATR) : υ(cm^{-1})= 2953 (s) ; 2921 (s) ; 2853 (s) ; 1709 (s) ; 1694 (s) ; 1656 (s) ; 1594 (s) ; 1524 (w) ; 1511 (m) ; 1465 (m) ; 1457 (m) ; 1415 (m) ; 1397 (w) ; 1377 (w) ; 1351 (s) ; 1308 (w) ; 1292 (s) ; 1262 (s) ; 1200 (m) ; 1168 (s) ; 1104 (m) ; 1070 (m) ; 1035 (w) ; 1001 (w) ; 947 (w) ; 844 (m) ; 825 (w) ; 805 (m) ; 745 (m) ; 723 (w) ; 700 (w) ; 641 (s).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,60 (br, 2H, H_1) ; 8,45 (d, 2H, 8Hz, H_2) ; 8,43 (d, 2H, 8Hz, H_3) ; 8,07 (d, 2H, 8Hz, H_4) ; 5,18 (tt, 1H, 9, 6Hz, H_5) ; 4,25 (d, 4H, 6Hz, H_6) ; 2,25 (m, 2H, H_7) ; 1,91–1,78 (m, 4H, H_8) ; 1,49–1,17 (m, 64H, H_9 à H_{24}) ; 0,87 (t, 6H, 7Hz, H_{25}) ; 0,86 (t, 6H, 7Hz, H_{26}) ; 0,82 (t, 6H, 7Hz, H_{27}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (100 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 168,3 ; 164,8 (br, ½ carbone) ; 163,7 (br, ½ carbone) ; 135,1 ; 132,0 ; 131,9 ; 131,7 (br, ½ carbone) ; 131,0 (br, ½ carbone) ; 130,0 ; 129,3 ; 129,2 ; 129,0 ; 125,8 ; 122,7 (br, ½ carbone) ; 122,0 (br, ½ carbone) ; 122,4 ; 121,6 ; 68,5 ; 54,5 ; 37,4 ; 32,4 ; 32,0 ; 31,9 ; 31,8 ; 31,4 (2 Carbones) ; 30,1 ; 29,71 ; 29,66 ; 29,4 ; 29,3 ; 27,0 ; 26,8 ; 26,7 ; 22,7 (2 Carbones) ; 22,6 ; 14,1 (2 Carbones) ; 14,0.

Spectroscopie d'absorption UV-Visible ($CHCl_3$) : λ_{max} (Intensité relative) = 474,8 nm (0,76) ; 506,6 nm (1,00).

Spectroscopie d'émission UV-Visible : ($CHCl_3$; $\lambda_{excitation} = 475\ nm$) : λ_{max} (Intensité relative) = 523,6 nm (1,00) ; 562,4 nm (0,68) ; Rendement quantique de fluorescence Φ= 0,93 ppm.

Spectroscopie de masse (70 eV): m/z (%) = 392,05 (29,65) ; 574,25 (22,21) ; 1039,76 (100,00) ; 1040,77 (74,17) ; 1041,77 (27,19).

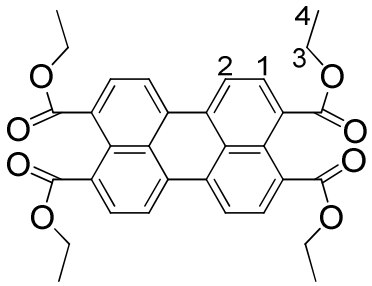
Analyse élémentaire : Pour $C_{69}H_{101}NO_6$ (1040,9 $g.mol^{-1}$) : On calcule C 79,64 ; H 9,78 ; N 1,35. Expérimentalement on trouve C 79,80 ; H 10,00 ; N 1,17.

Température de clarification: 131°C.

V.2. Synthèse des dérivés cristallins liquides colonnaires dérivés du benzo[ghi]pérylène

V.2.1. Pérylène tétraéthylester

3,4,9,10-tétra(éthoxycarbonyle) pérylene[133] (2a)

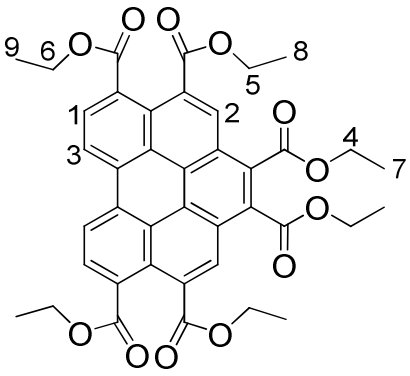


Un mélange comprenant 20 g de PTCDA (**1**) (51,0 mmol), 50 g de carbonate de potassium (361,8 mmol), 300 g d'éthanol et 200 g d'iodoéthane est porté à reflux sous agitation pendant 3j. 1,5L de CH_2Cl_2 est ensuite ajouté au mélange, puis le carbonate de potassium résiduel est filtré. Le filtrat obtenu est enfin évaporé puis filtré sur silice (éluant CH_2Cl_2 95 : 5 acétone) pour obtenir après évaporation 25,9 g du produit désiré sous forme d'un solide orange (47,9 mmol ; Rendement=94%).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,24 (d, 4H, 7,6Hz, H_1) ; 8,03 (d, 4H, 7,6Hz, H_2) ; 4,39 (q, 8H, 7,2Hz, H_3) ; 1,43 (t, 4H, 7,2Hz, H_4).

V.2.2. Benzo[ghi]perylenes hexaesters

1,2,4,5,10,11-hexa(éthoxycarbonyle)benzo[ghi]pérylene[134] (13a)



9,0 g de **2a** (16,6 mmol) et 10 g de p-chloranil (41,0 mmol) sont mis à reflux dans l'anhydride maléique (100 g) pendant une nuit. Le mélange chaud encore liquide est ajouté à 1L d'éthanol, et le précipité obtenu est filtré et rincé à l'éthanol. Le solide résiduel est ensuite mélangé avec 30 g de carbonate de potassium, 70 g d'éthanol et 80 g d'iodoéthane, puis le tout est porté à reflux pour trois jours supplémentaires. La mixture obtenue est ajoutée à 500mL de CH_2Cl_2 et 500mL d'eau distilée, et la phase organique obtenue est collectée puis évaporée. Le produit obtenu est purifié par chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2 30 : 1 acétone) et recristallisé 7 fois dans le 1-butanol pour le séparer de la faible quantité de produit de départ et de 1,2,4,5,7,8,10,11-octa(éthoxycarbonyle)coronene. On obtient ainsi 6,2 g du produit désiré (8,7 mmol ; Rendement = 53%).

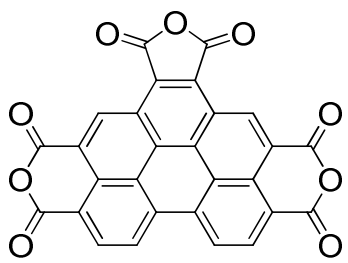
Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ =9,20 (d, 2H, 8Hz, H_1) ; 9,07 (s, 2H, H_2) ; 8,61 (d, 2H, 8Hz, H_3) ; 4,67 (q, 4H, 7Hz, H_4) ; 4,49 (q, 8H, 7Hz, H_5, H_6) ; 1,58 (t, 6H, 7Hz, H_7) ; 1,477 (t, 6H, 7Hz, H_8) ; 1,473 (t, 6H, 7Hz, H_9).

Spectroscopie d'absorption UV-Visible ($CHCl_3$) : λ_{max} (ε en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) = 312 (42000) ; 324 (51000) ; 375 (15000) ; 394 (29000) ; 418 (34000).

Analyse élémentaire : Pour $C_{40}H_{36}O_{12}$ (708,8 $g.mol^{-1}$) : On calcule C 67,79 ; H 5,12. Expérimentalement on trouve C 68,03 ; H 5,23.

Température de clarification : 203°C.

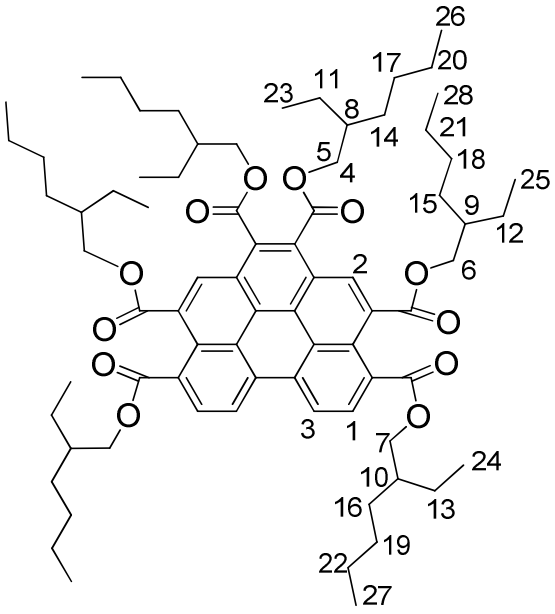
1,2,4,5,10,11-hexacarbonylbenzo[ghi]pérylene-1,2:4,5:10,11-trianhydride[134] (14)



L'hexaester **13a** (1,5 g ; 2,1 mmol) est porté à reflux dans un mélange d'hydoxyde de potassium (7 g ; mmol) et d'éthanol (30mL) pendant une nuit. Le mélange obtenu est ajouté

à 100mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (4mol.L^{-1}). Le précipité formé est ensuite filtré, lavé à l'eau et séché sous vide pour obtenir 1,2 g d'un solide orange foncé.

1,2,4,5,10,11-hexa(2-éthylhexyloxycarbonyle)benzo[ghi]périlene[134] (13d)

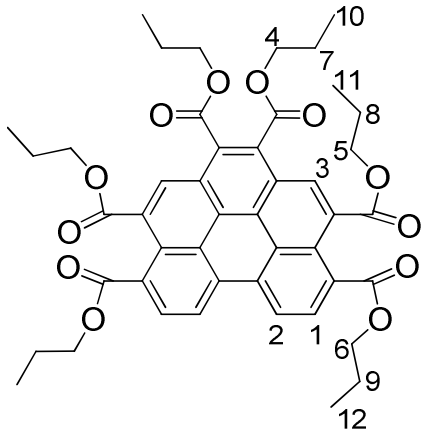


Le trianhydride brut (**14** ; 1,2 g) est broyé et porté à reflux pendant une nuit avec du 2-éthylhexanol (10 g ; 86 mmol), du 1-bromo-2-éthylhexane (12 g ; 67 mmol) et du DBU (6 g ; 48 mmol) dans l'acétonitrile (30mL). Le solvant est évaporé, et 200mL de méthanol est ajouté. On ajoute ensuite doucement de l'eau jusqu'à le produit se sépare comme un liquide immiscible. La produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2CL_2 : EtOAc (3 :1)) puis par dissolution dans de l'éthanol chaud duquel il se sépare en refroidissant comme un liquide jaune (1,7 g ; 14 mmol ; Rendement = 66%).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ =9,21 (d, 2H, 8Hz, H_1) ; 9,03 (s, 2H, $H2_1$) ; 8,58 (d, 2H, 8Hz, H_3) ; 4,50 (dd, 2H, 11Hz, 6Hz, H_4) ; 4,44 (dd, 2H, 11Hz, 6Hz, H_5) ; 4,40-4,29 (m, 8H, H_6 & H_7) ; 1,89 – 1,78 (m, 6H, H_8 à H_{10}) ; 1,61 – 1,28 (m, 48H, H_{11} à H_{22}) ; 1,00 (t, 6H, 7Hz, H_{23}) ; 0,99 (t, 6H, 7Hz, H_{24}) ; 0,97 (t, 6H, 7Hz, H_{25}) ; 0,94-0,87 (m, 18H, H_{26} à H_{28})

Analyse élémentaire : Pour $C_{76}H_{108}O_{12}$ (1185,6 g.mol^{-1}) : On calcule C 75,21 ; H 8,97. Expérimentalement on trouve C 75,55 ; H 8,95.

1,2,4,5,10,11-hexa(propyloxycarbonyle)benzo[ghi]périlene[134] (13b)



Le trianhydride **14** est traité de manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de l'hexa(2-éthylhexyle)ester (**13d**) en remplaçant le 1-bromo-2-hexylbutan-1-ol et le 1-bromo-2-hexyldécane par du propan-1-ol et du 1-bromopropane. On obtient après purification un solide cristallin jaune (Rendement = 80%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ =9,22 (d, 2H, 8Hz, H_1) ; 9,06 (s, 2H, H_2) ; 8,61 (d, 2H, 8Hz, H_3) ; 4,55 (t, 4H, 7Hz, H_4) ; 4,39 (t, 8H, 7Hz, H_5, H_6); 1,94 (sextuplet, 4H, 7Hz, H_7) ; 1,88 (sextuplet, 8H, 7Hz, H_8, H_9) ; 1,12 (t, 6H, 7Hz, H_{10}) ; 1,08 (t, 6H, 7Hz, H_{11}) ; 1,07(t, 6H, 7Hz, H_{12}).

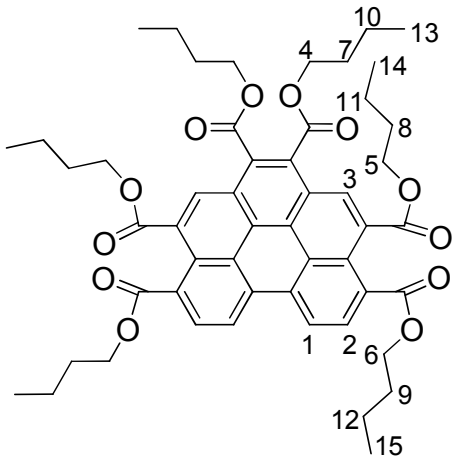
Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ =168,6 ; 168,4 ; 167,6 ; 132,4 ; 131,2 ; 130,6 ; 130,3 ; 129,9 ; 129,6 ; 126,8 ; 126,1 ; 125,7 ; 125,6 ; 122,6 ; 68,5 ; 67,47 ; 67,45 ; 22,1 ; 10,7 ; 10,6.

Spectroscopie d'absorption UV-Visible ($CHCl_3$) : λ_{max} (ε en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) = 312 (40000) ; 324 (49000) ; 375 (14000) ; 394 (28000) ; 418 (33000).

Analyse élémentaire : Pour $C_{46}H_{48}O_{12}$ (792,9 $g.mol^{-1}$) : On calcule C 69,68 ; H 6,10. Expérimentalement on trouve C 69,52 ; H 6,17.

Température de clarification : 96°C.

1,2,4,5,10,11-hexa(butyloxycarbonyle)benzo[ghi]périlene[134] (13c)



Le trianhydride (**14**) est traité de manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de l'hexa(2-éthylhexyle)ester (**13d**) en remplaçant le 1-bromo-2-hexylbutan-1-ol et le 1-bromo-2-hexyldécane par du butan-1-ol et du 1-bromobutane. On obtient après purification un solide cristallin jaune (Rendement = 63%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ =9,21 (d, 2H, 8Hz, H_1) ; 9,04 (s, 2H, H_2) ; 8,60 (d, 2H, 8Hz, H_3) ; 4,59 (t, 4H, 7Hz, H_4) ; 4,43 (t, 8H, 7Hz, H_5 & H_6) ; 1,93-1,79 (m, 12H, H_7 à H_9) ; 1,60-1,47 (m, 12H, H_{10} à H_{12}) ; 1,026 (t, 6H, 7Hz, H_{13}) ; 1,015 (t, 6H, 7Hz, H_{14}) ; 1,009 (t, 6H, 7Hz, H_{15}).

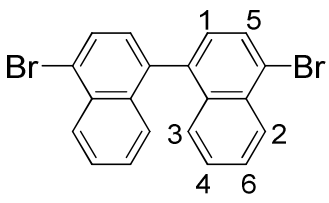
Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ =168,6 ; 168,3 ; 167,6 ; 132,3 ; 131,2 ; 130,6 ; 130,4 ; 129,8 ; 129,6 ; 126,8 ; 126,1 ; 125,7 ; 125,6 ; 122,6 ; 66,8 ; 65,78 ; 65,75 ; 30,7 ; 19,3 ; 13,9.

Analyse élémentaire : Pour $C_{52}H_{60}O_{12}$ (877,1 $g.mol^{-1}$) : On calcule C 71,21 ; H 6,90. Expérimentalement on trouve C 71,01 ; H 7,12.

Température de clarification : 71°C.

V.2.3. Benzo[ghi]pérylènes tétraesters

4-4'-dibromo-1,1'-binaphtalène[135] (16)

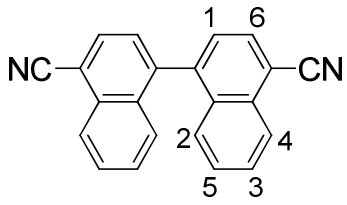


Sous atmosphère anhydre, est introduite une solution de 41,4 g (200 mmol) de 1-bromo-naphtalène dans 100mL d'acide trifluoroacétique, à laquelle est ensuite additionné avec précaution 23,2 g de fluorure de cobalt (III). Le mélange est porté a reflux pendant 24h, puis la mixture est placée dans 1L d'eau puis filtrée. Le solide obtenu est ensuite purifié par flash chromatographie ($CHCl_3$) puis recristallisé dans l'heptane pour extraire le bromonaphtalène restant. On obtient 18 g (44 mmol ; R=44%) d'un solide blanc.

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,36 (d, 1H, 8,1Hz, H_1) ; 7,89 (d,1H, 7,5Hz, H_2) ; 7,59 (m, 1H, H_3) ; 7,34 (système AB, 1H, H_4) ; 7,32 (m, 2H, 8Hz, H_5 & H_6).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 133,2 ; 132,3 ; 131,9 ; 129,5 ; 129,3 ; 129,0 ; 128,1 ; 125,8 ; 117,3 ; 110,2.

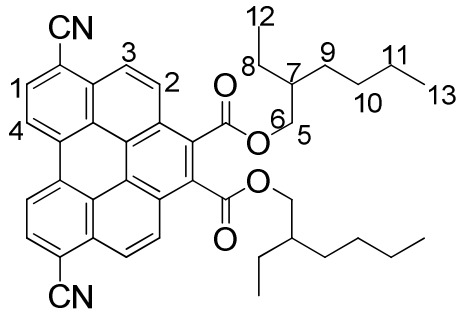
4-4'-dibromo-1,1'-binaphtalène[134,136] (17)



Sous atmosphère anhydre est ajouté 5 g (12 mmol) de **16**, à une solution de cyanure de cuivre (I) dans du DMF (4 g ; 45 mmol pour 100mL de DMF). La solution est portée à reflux durant 24 heures, puis le mélange est placé dans 100mL de méthanol. 30mL d'eau est ajouté pour précipiter les produits en solution, qui sont alors filtrés. Le solide obtenu est placé durant quelques minutes dans une solution d'acide chlorhydrique à 10% à reflux, puis la suspension obtenue est alors à nouveau filtrée pour obtenir une poudre brune qui est purifiée par colonne de chromatographie (éluant $CHCl_3$/heptane 2 :1 v/v) et donner 3,0 g (10 mmol) de 4-4'-dicyano-1,1'-binaphtalène (**17** ; R=83%).

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,39 (d, 2H, 8,1Hz, H_1) ; 8,05 (d, 2H, 7,2Hz , H_2) ; 7,73 (t, 2H, 7,2Hz, H_3) ; 7,52 (d, 2H, 7,2Hz, H_4) ; 7,46 (t, 2H, 7,2Hz, H_5) ; 7,36 (d, 2H, 8,1Hz, H_6).

5,10-dicyano-1,2-bis(2-éthylhexyloxycarbonyle)benzo[ghi]périlene[134] (20)



Dans un ballon de 50mL sont mélangés sans agitation 2,5 g (8,2 mmol) de **17** et 15 g de chlorure d'aluminium (III) (112 mmol) de manière à obtenir un solide homogène. Le mélange est ensuite chauffé à 140°C pendant 3h à l'abri de l'humidité. Après retour à température ambiante, le mélange est porté à reflux sous agitation dans 50mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 10% jusqu'à que l'ensemble des solides soient en suspension et ne collent plus au verre. La solution est filtrée, puis lavé plusieurs fois avec de l'eau, puis enfin une fois avec de l'éthanol. Le solide orange (3,10-dicyanopérylène (**18**)) obtenu est lavé avec de l'eau et du méthanol puis utilisé tel quel pour la suite.

Le solide orange obtenu est ajouté à 7,5 g (31 mmol) de p-chloranil, puis le tout est porté à 220°C dans de l'acide maléique (75 g ; 765 mmol). Au bout d'un jour, la solution est laissée à 100°C, puis plongée dans 500mL d'acétone. Le mélange est filtré à chaud pour obtenir un composé noir insoluble.

A cette poudre noire obtenue est ajouté 20 g (154 mmol) de 2-éthylhexan-1-ol, 20 g (104 mmol) de 1-bromo-2-éthylhexane, 10 g de DBU (81 mmol) et 70mL d'acétonitrile. Le mélange est porté à reflux pendant une nuit, puis plongé dans 500mL de méthanol. Le précipité formé est filtré, puis redissout dans un minimum de $CHCl_3$ et reprécipité en rajoutant 500mL de butanol. Le solide obtenu est ensuite purifié par colonne chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$: EtOH 150 :1), puis recristallisé dans le 1-butanol pour obtenir 2,4 g d'un solide jaune (3,8 mmol ; Rendement=46%).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,68 (d, 2H, 8Hz, H_1) ; 8,40 (d, 2H, 9Hz, H_2) ; 8,34 (d, 2H, 9Hz, H_3) ; 8,24 (d, 2H, 8Hz, H_4) ; 4,57 (dd, 2H, 11Hz, 6Hz, H_5) ; 4,52 (dd, 2H, 11Hz, 6Hz, H_6) ; 1,88 (sept, 2H, 6Hz, H_7) ; 1,61-1,33 (m, 16H, H_8 à H_{11}) ; 1,03 (t, 6H, 7Hz, H_{12}) ; 0,94 (t, 6H, 7Hz, H_{13}).

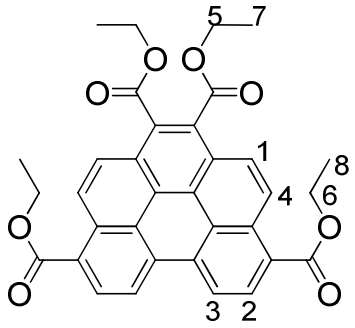
Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 167,7 ; 132,4 ; 131,9 ; 131,8 ; 130,1 ; 127,5 ; 125,8 ; 125,6 ; 123,9 ; 123,3 ; 121,9 ; 117,4 ; 109,8 ; 69,6 ; 39,0 ; 30,5 ; 29,1 ; 23,9 ; 23,1 ; 14,1 ; 11,1.

Analyse élémentaire : Pour $C_{42}H_{42}N_2O_4$ (638,9 g,mol^{-1}) : On calcule C 78,97 ; H 6,63 ; N 4,39, Expérimentalement on trouve C 78,85 ; H 6,65 ; N 4,32.

Spectroscopie de Masse Haute Résolution : Calculé pour $C_{42}H_{42}N_2NaO_4$ $[M+Na]^+$ 661,3042.

Expérimentalement : On trouve 661,3047.

1,2,5,10-tétra(éthoxycarbonyle)benzo[ghi]périlene[134] (15a)



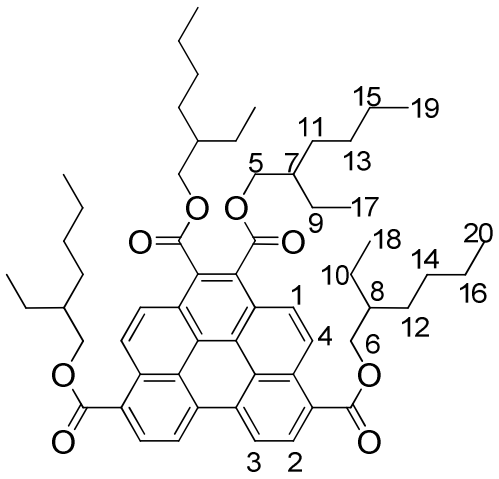
A 0,80 g de dicyano-diester **20** (1,25 mmol) est ajouté 4,2 g de KOH (75 mmol), 50mL d'éthylène glycol et 1mL d'eau. La réaction est portée à 210°C pendant 3 jours, Les impuretés solides restantes sont filtrées, puis au filtrat obtenu est ajouté une solution aqueuse de 100mL d'HCl (4 mol.L^{-1}). Le solide rouge dense (acide benzo[ghi]périlène-1,2,5,10-tétracarboxylique) qui précipite alors est filtré, séché sous vide et est utilisé tel quel pour la suite de la synthèse. On y ajoute 40mL d'éthanol, 7 g d'iodoéthane (45 mmol), et 5 g de carbonate de potassium (36 mmol). La solution est portée à reflux pendant 2 j sous atmosphère anhydre, puis est ajouté 200mL de $CHCl_3$. Les insolubles sont retirés par filtraton et le produit est précipité de la phase organique par 1L de méthanol, puis purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; 1) $CHCl_3$ puis 2) $CHCl_3$: éthanol 50 :1) et recristallisé dans le 1-butanol pour obtenir 0,4 g du produit jaune désiré (0,71 mmol ; Rendement = 57%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,17 (d, 1H, 9,6Hz, H_1) ; 8,82 (d, 1H, 8,4Hz, H_2) ; 8,57 (d, 1H, 8,4Hz, H_3) ; 8,39 (d, 1H, 9,6Hz, H_4) ; 4,67 (q, 2H, 7,2Hz, H_5) ; 4,61 (q, 2H, 7,2Hz, H_6) ; 1,58 (t, 3H, 7,2Hz, H_7) ; 1,57 (t, 3H, 7,2Hz, H_8).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 168,2 ; 167,3 ; 132,5 ; 130,9 ; 129,9 ; 128,8 ; 126,6 ; 126,1 ; 126,0 ; 125,1 ; 124,7 ; 124,3 ; 121,2 ; 62,4 ; 61,6 ; 14,5 ; 14,3.

Analyse élémentaire : Pour $C_{34}H_{28}O_8$ (564,6 $g.mol^{-1}$) : On calcule C 72,33 ; H 5,00 Expérimentalement on trouve C 71,91 ; H 5,04.

1,2,5,10-tétra(2-éthylhexyloxycarbonyle)benzo[ghi]périlene[134] (15b)



A 1 g de **20** (1,6 mmol) est ajouté 5 g d'hydroxyde de potassium (89 mmol), 50mL d'éthylène glycol et 1mL d'eau. La réaction est portée à 210°C pendant 3 jours, Les impuretés solides restantes sont filtrées, puis au filtrat obtenu est ajouté une solution aqueuse de 100mL d'HCl (4 $mol.L^{-1}$). Le solide rouge dense (acide benzo[ghi]périlène-1,2,5,10-tétracarboxylique) qui précipite alors est filtré, séché sous vide et est utilisé tel quel pour la suite de la synthèse. On y rajoute 10 g de 2-éthylhexan-1-ol (77 mmol), 14 g de 1-bromo-2-éthylhexane (73 mmol), 6,5 g (52 mmol) de DBU, et 50mL d'acétonitrile. La solution est portée à 60°C pendant 3h sous atmosphère anhydre, puis est ajouté 1L de méthanol. Le précipité obtenu est filtré puis purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$), puis recristallisé dans le 1-butanol pour obtenir 900 mg d'une cire jaune (1 mmol ; 64%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$= 9,33 (d, 2H, 10Hz, H_1) ; 9,10 (d, 2H, 8Hz, H_2) ; 8,72 (d, 2H, 8Hz, H_3) ; 8,53 (d, 2H, 10Hz, H_4) ; 4,55-4,43 (m, 8H, H_5 & H_6) ; 1,88 (sept, 2H, 6Hz, H_7) ; 1,83 (sept, 2H, 6Hz, H_8) ; 1,65-1,29 (m, 32H, H_9 à H_{16}) ; 1,05 (t, 6H, 7Hz, H_{17}) ; 0,99 (t, 6H, 7Hz, H_{18}) ; 0,95 (t, 6H, 7Hz, H_{19}) ; 0,92 (t, 6H, 7Hz, H_{20}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 168,5 ; 167,6 ; 133,0 ; 131,3 ; 130,0 ; 129,3 ; 128,0 ; 127,3 ; 126,5 ; 126,3 ; 125,4 ; 125,3 ; 121,5 ; 69,1 ; 68,0 ; 39,0 ; 38,9 ; 30,7 ; 30,3 ; 29,1 ; 29,0 ; 24,1 ; 23,7 ; 23,1 ; 23,0 ; 14,2 ; 14,1 ; 11,2 ; 11,0.

Spectroscopie d'absorption UV-Visible ($CHCl_3$) : λ_{max} (ε en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) = 315 (40000) ; 327 (46000) ; 398 (25000) ; 418 (25000).

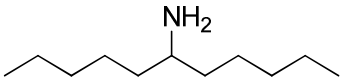
Analyse élémentaire : Pour $C_{58}H_{76}O_8$ (901,3 $g.mol^{-1}$), on calcule C 77,30 ; H 8,50. Expérimentalement on trouve C 77,13 ; H 8,51.

Température de clarification : 180°C.

V.2.4. Benzo[ghi]pérylènes diimide-diesters

V.2.4.1. Synthèse des amines

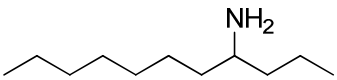
6-Aminoundécane[137](24e)



Une solution de 30 g (176 mmol) d'undécan-6-one dans 500 mL d'éthanol et 250 mL de pyridine est traitée avec 25 g (360 mmol) d'hydrochlorure d'hydroxylamine, puis chauffé dans un bain de vapeur pendant 2h. La pyridine et l'éthanol sont évaporés puis le résidu concentré est extrait après ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (5% aq) par de l'hexane. La phase organique obtenue est séchée sur $MgSO_4$, puis concentrée par évaporation du solvant pour donner 30 g de l'oxime correspondante sous forme d'une huile (6-undécanone-oxime ; 167 mmol ; Rendement = 95%)). L'oxime obtenue est ensuite dissoute dans 500mL de toluène sec, est le mélange est placé sous atmosphère inerte pour permettre l'ajout sur 5 minutes de 200mL d'une solution à 70% d'hydrure de sodium et de bis(2-methoxyethoxy)aluminium (Nom commercial « RedAl ») dans le toluène. La formation

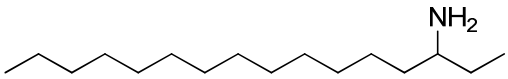
immédiate d'H_2 est calmée par un ajout supplémentaire de RedAl. La réaction est ensuite portée à reflux pendant 2h, et le mélange obtenu est ensuite acidifié avec précaution en l'ajoutant sous agitation à 1L d'une solution d'acide chlorhydrique à 5%. Finalement 350mL d'acide concentré supplémentaire est ajouté de manière à obtenir un pH de 1. L'amine obtenue est ensuite extraite par de l'hexane, lavée avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (5%). La phase organique obtenue est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et évaporée pour obtenir 26,6 g de 6-aminoundécane (155 mmol ; Rendement = 88%).

4-Aminoundécane[137] (24a)



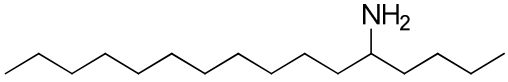
Le 4-aminoundécane est obtenu de manière analogue à la méthode opérée pour la synthèse du 6-aminoundécane (**24e**) en remplaçant l'undécan-6-one par l'undécan-4-one dans un rendement de 90%.

3-Aminohexadécane[137] (24b)



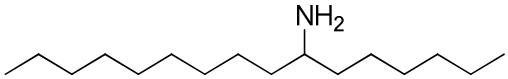
Le 3-aminohexadécane est obtenu de manière analogue à la méthode opérée pour la synthèse du 6-aminoundécane (**24e**) en remplaçant l'undécan-6-one par l'hexadécan-6-one dans un rendement de 90%.

5-Aminohexadécane [137] (24c)



Le 5-aminohexadécane est obtenu de manière analogue à la méthode opérée pour la synthèse du 6-aminoundécane (**24e**) en remplaçant l'undécan-6-one par l'hexadécan-5-one dans un rendement de 90%.

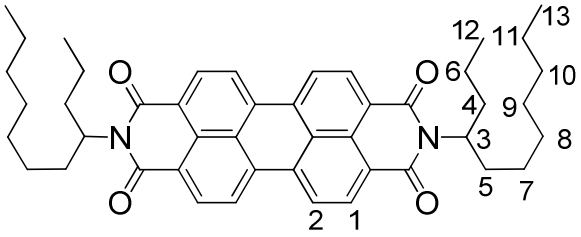
7-Aminohexadécane [137] (24d)



Le 7-aminohexadécane est obtenu de manière analogue à la méthode opérée pour la synthèse du 6-aminoundécane (**24e**) en remplaçant l'undécan-7-one par l'hexadécan-6-one dans un rendement de 90%.

V.2.4.2. Pérylènes diimide

N,N'-Bis(1-propyloctyle)pérylene-4,5;10,11-tétracarboxydiimide[134](3f)



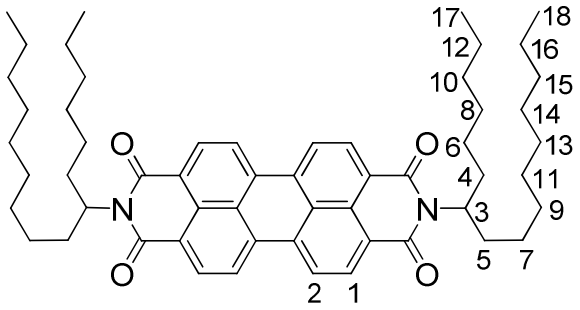
19,6 g de PTCDA (**1**) (50 mmol), 24 g de 4-undécanamine (**24a**) (140 mmol) et 200 g d'imidazole sont mélangés à 180°C pendant 4h. Le mélange obtenu est dissout dans de l'éthanol à reflux puis mélangé sous agitation dans un mélange de 400 g de glace et 400mL d'acide chlorhydrique concentré. La suspension obtenue est extraite avec 800mL de $CHCl_3$, puis la phase organique est séché sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$) et recristallisé dans le 1-butanol pour obtenir 30,2 g (43 mmol, 86%) d'un solide rouge foncé.

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ 8,57 (br, 4H, H_1) ; 8,47 (d, 4H, 8Hz, H_2) ; 5,18 (m, 2H, H_3) ; 2,31-2,17 (m, 4H, H_4) ; 1,91-1,76 (m, 4H, H_5) ; 1,42-1,13 (m, 24H, H_6 à H_{11}) ; 0,92 (t, 6H, 7Hz, H_{12}) ; 0,79 (t, 6H, 7Hz, H_{13}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 164,8 (br ; ½ carbone) ; 163,7 (br ; ½ carbone) ; 134,6 ; 131,9 (br ; ½ carbone) ; 131,2 (br ; ½ carbone) ; 129,7 ; 126,6 ; 124,1 (br ; ½ carbone) 123,4 (br ; ½ carbone) ; 123,1 ; 54,6 ; 34,6 ; 32,4 ; 31,9 ; 29,6 ; 29,3 ; 27,0 ; 22,7 ; 20,2 ; 14,11 ; 14,07.

Analyse élémentaire : Pour $C_{46}H_{54}N_2O_4$ (699,0 g,mol^{-1}) : On calcule C 79,05 ; H 7,79 ; N 4,01, Expérimentalement on trouve C 78,23 ; H 7,91 ; N 4,07.

N,N'-Bis(1-hexyldécyle)pérylene-4,5;10,11-tétracarboxydiimide[134] (3 g)

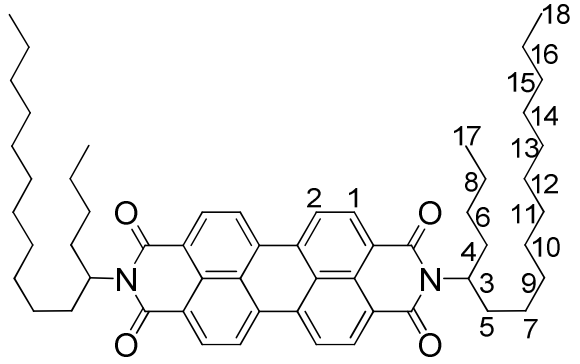


Le PTCDA commercial (**1**) est traité de manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de **3f** en remplaçant la 4-undécanamine par la 7-hexadécylamine. On obtient après purification un solide cristallin rouge (Rendement = 85%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,65 (br, 4H, H_1) ; 8,60 (d, 4H, 8Hz, H_2) ; 5,16 (m, 2H, H_3) ; 2,27-2,18 (m, 4H, H_4) ; 1,89-1,78 (m, 4H, H_5) ; 1,38-1,13 (m, 44H, H_6 à H_{16}) ; 0,80 (t, 12H, 7Hz, H_{17} & H_{18}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 164,6 (br ; ½ carbone) ; 163,6 (br ; ½ carbone) ; 134,5 ; 131,9 (br ; ½ carbone) ; 131,2 (br ; ½ carbone) ; 129,6 ; 126,5 ; 124,0 (br ; ½ carbone) 123,2 (br ; ½ carbone) ; 123,0 ; 54,8 ; 32,38 ; 32,35 ; 31,8 ; 31,7 ; 29,518 (3 carbones) ; 29,3 ; 29,2 ; 26,94 ; 26,92 ; 22,63 ; 22,58 ; 14,1 ; 14,0.

N,N'-Bis(1-butyldodécyle)pérylene-4,5;10,11-tétracarboxydiimide[134] (3h)

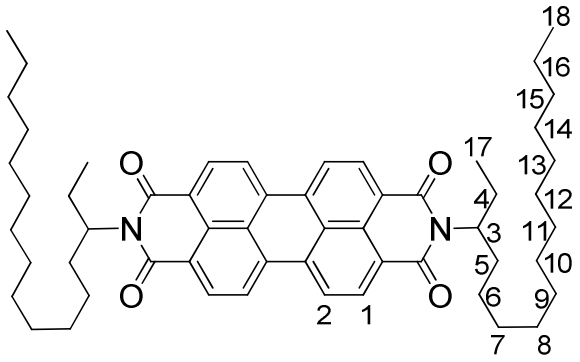


Le PTCDA commercial (**1**) est traité de manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de **3f** en remplaçant la 4-undécanamine par la 4-hexadécylamine. On obtient après purification un solide cristallin rouge (Rendement = 85%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,66 (br, 4H, H_1) ; 8,60 (d, 4H, 8Hz, H_2) ; 5,17 (m, 2H, H_3) ; 2,28-2,19 (m, 4H, H_4) ; 1,89-1,79 (m, 4H, H_5) ; 1,39-1,10 (m, 44H, H_6 à H_{16}) ; 0,83 (t, 6H, 7Hz, H_{17}) ; 0,81 (t, 6H, 7Hz, H_{18}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 164,7 (br ; ½ carbone) ; 163,6 (br ; ½ carbone) ; 134,5 ; 131,9 (br ; ½ carbone) ; 131,1 (br ; ½ carbone) ; 129,6 ; 126,5 ; 124,0 (br ; ½ carbone) 123,3 (br ; ½ carbone) ; 123,0 ; 54,7 ; 32,4 ; 32,1 ; 31,9 ; 31,7 ; 29,585 (2 carbones) ; 29,56 ; 29,518 (2 carbones) ; 29,3 ; 29,1 ; 26,9 ; 22,6 ; 14,1 ; 14,0.

N,N'-Bis(1-éthyltétradécyle)pérylene-4,5;10,11-tétracarboxydiimide[134] (3i)



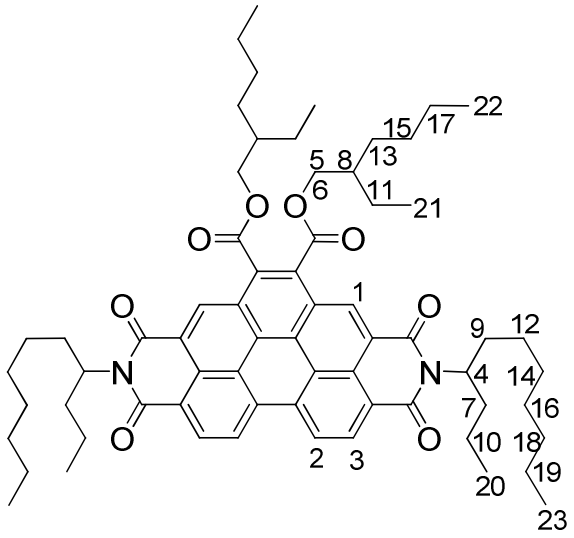
Le PTCDA commercial (**1**) est traité de manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de **3f** en remplaçant la 4-undécanamine par la 4-hexadécylamine. On obtient après purification un solide cristallin rouge (Rendement = 85%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$= 8,66 (br, 4H, H_1) ; 8,60 (d, 4H, 8Hz, H_2) ; 5,17 (m, 2H, H_3) ; 2,28-2,19 (m, 4H, H_4) ; 1,89-1,79 (m, 4H, H_5) ; 1,39-1,10 (m, 44H, H_6 à H_{16}) ; 0,83 (t, 6H, 7Hz, H_{17}) ; 0,81 (t, 6H, 7Hz, H_{18}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 164,7 (br ; ½ carbone) ; 163,6 (br ; ½ carbone) ; 134,5 ; 131,9 (br ; ½ carbone) ; 131,1 (br ; ½ carbone) ; 129,6 ; 126,5 ; 124,0 (br ; ½ carbone) 123,3 (br ; ½ carbone) ; 123,0 ; 54,7 ; 32,4 ; 32,1 ; 31,9 ; 31,7 ; 29,585 (2 carbones) ; 29,56 ; 29,518 (2 carbones) ; 29,3 ; 29,1 ; 26,9 ; 22,6 ; 14,1 ; 14,0.

V.2.4.3. Benzo[ghi]pérylènes diimide-diesters

Bis(N,N'-(1-propyoctyle))-1,2-bis(2-éthylhexyloxycarbonyle)benzo[ghi]pérylene-4,5;10,11-tétracarboxydiimide[134,138] (22a)



Sous atmosphère anhydre 20 g de (**3f** ; 29 mmol) et 20 g de p-chloranil (81 mmol) sont portés à reflux pendant 2j dans l'anhydride maléique (200h. Le mélange jaune brun obtenu est ensuite mélangé sous agitation à 1L de méthanol pendant qu'il est encore chaud et liquide. On obtient par précipitation 16 g d'un solide jaune (N,N'-bis(propyloctyle)benzo[ghi]pérylène-1,2-dicarboxyanhydride-4,5 ;10,11-tétracarboxydiimide) qui est ensuite séché sous vide, broyé, puis porté à reflux avec 30 g de 1-bromo-2-éthylhexane (155 mmol), 30 g de 2-éthylhexan-1-ol (230 mmol), 15 g de DBU (121 mmol) et 150mL d'acétonitrile. La solution est portée à 80°C pendant 1 nuit. Le mélange obtenu est acidifié avec 300mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%, puis extraite avec 3x300mL d'acétate d'éthyle. Le solvant est ensuite évaporé et le produit obtenu est dissout à chaud et filtré en refroidissant dans le méthanol, purifié par plusieurs colonne de chromatographie (SiO_2 ; éluant $CHCl_3$), et enfin précipité deux fois de l'isopropanol chaud en refroidissant pour obtenir 11,9 g d'un produit jaune-orangé gommeux (11 mmol ; Rendement=40%).

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,64 (broad, 2H, H_1) ; 9,38 (d, 2H, 8Hz, H_2) ; 9,14 (broad, 2H, H_3) ; 5,31 (m, 2H, H_4) ; 4,59 (dd, 2H, 11Hz, 6Hz, H_5) ; 4,54 (dd, 2H, 11Hz,

6Hz, H_6) ; 2,39-2,27 (m, 4H, H_7) ; 1,97-1,83 (m, 6H, H_8 & H_9) ; 1,60-1,16 (m, 40H, H_{10} à H_{19}) ; 1,00 (t, 6H, 7Hz, H_{20}) ; 0,95 (t, 6H, 7Hz, H_{21}) ; 0,90 (t, 6H, 7Hz, H_{22}) ; 0,80 (t, 6H, 7Hz, H_{23}).

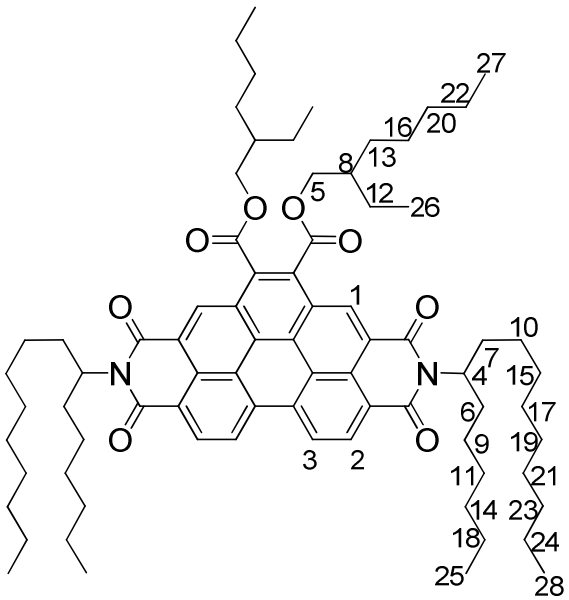
Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 167,1 ; 164,9 (br ; ½ carbone) ; 163,8 (br ; ½ carbone) ; 164,5 (br ; ½ carbone) ; 163,4 (br ; ½ carbone) ; 133,2 ; 132,1 ; 131,9 (br ; ½ carbone) ; 131,2 (br ; ½ carbone) ; 130,3 (br ; ½ carbone) ; 129,6 (br ; ½ carbone) ; 127,3 ; 126,7 ; 125,6 ; 124,6 (br ; ½ carbone) ; 123,9 (br ; ½ carbone) ; 123,6 ; 123,3 ; 123,2 (br ; ½ carbone) ; 122,5 (br ; ½ carbone) ;70,2 ; 54,9 ; 38,9 ; 34,6 ; 32,5 ; 31,8 ; 30,4 ; 29,6 ; 29,3 ; 29,1 ; 27,1 ; 23,8 ; 23,1 ; 22,7 ; 20,3 ; 14,1 ; 11,1.

Spectroscopie d'absorption UV-Visible ($CHCl_3$) : λ_{max} (ε en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) = 335 (24000) ; 411 (15000) ; 436 (38000) ; 466 (58000).

Analyse élémentaire : Pour $C_{66}H_{86}N_2O_8$ (901,3 $g.mol^{-1}$) : On calcule C 76,56 ; H 8,37 ; N 2,71. Expérimentalement on trouve C 76,48 ; H 8,39 ; N 2,66.

Température de clarification : 151°C.

Bis(N,N'-(1-hexyldécyle))-1,2-bis(2-éthylhexyloxycarbonyle)benzo[ghi]pérylene-4,5;10,11-tétracarboxydiimide[134,138] (22d)

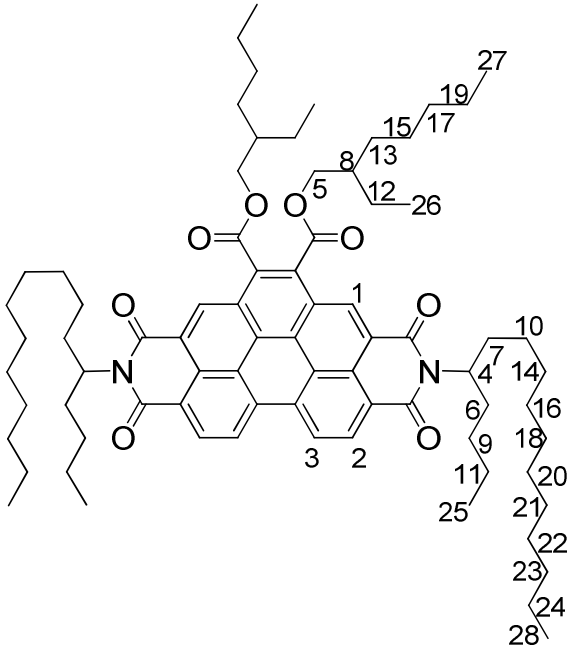


Le produit est obtenu de manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de **22a** en remplaçant **3f** par le **3 g**. On obtient après purification une cire jaune-orange (Rendement = 48%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,66 (s br, 2H, H_1) ; 9,41 (d, 2H, 8,4Hz, H_2) ; 9,17 (d br, 2H, 8,4Hz, H_3) ; 5,29 (m, 2H, H_4) ; 4,57 (m, 4H, H_5) ; 2,33 (m, 4H, H_6) ; ; 1,89 (m, 6H, H_7, H_8) ; 1,58 à 1,14 (m, 60H, H_9 à H_{24}) ; 1,01 (t, 6H, 7,8Hz, H_{25}) ; 0,90 (t, 6H, 7,8Hz, H_{26}) ; 0,82 (t, 6H, 7,8Hz, H_{27}) ; 0,80 (t, 6H, 7,8Hz, H_{28}).

Température de clarification : 98°C.

Bis(N,N'-(1-butyldodécyle))-1,2-bis(2-éthylhexyloxycarbonyle)benzo[ghi]pérylene-4,5;10,11-tétracarboxydiimide[134,138] (22c)



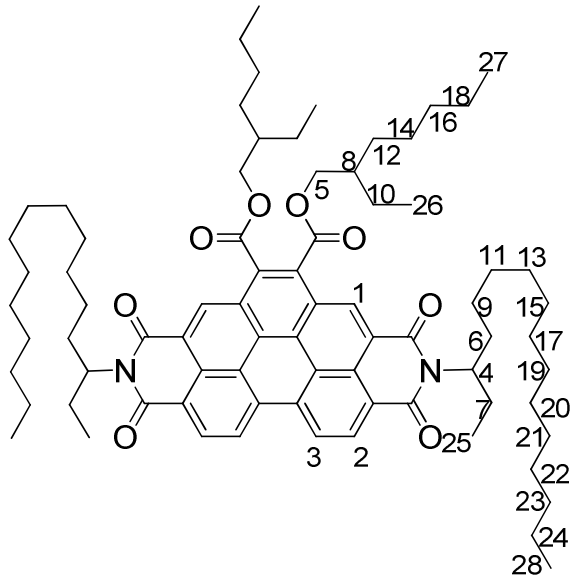
Le produit est obtenu par analogie manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de **22a** en remplaçant **3f** par **3h**. On obtient après purification une cire jaune-orange (Rendement = 48%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,66 (broad, 2H, H_1) ; 9,41 (d, 2H, 8,4Hz, H_2) ; 9,16 (broad, 2H, H_3) ; 5,29 (m, 2H, H_4) ; 4,57 (m, 4H, H_5) ; 2,33 (m, 4H, H_6) ; 1,90 (m, 6H,

H_7 & H_8) ; 1,58 à 1,14 (m, 60H, H_9 à H_{24}) ; 1,00 (t, 6H, 7,8Hz, H_{25}) ; 0,90 (t, 6H, 7,8Hz, H_{26}) ; 0,86 (t, 6H, 7,8Hz, H_{27}) ; 0,82 (t, 6H, 7,8Hz, H_{28}).

Température de clarification : 60°C.

Bis(N,N'-(1-éthytétradécyle))-1,2-bis(2-éthylhexyloxycarbonyle)benzo[ghi]périlene-4,5;10,11-tétracarboxydiimide[134,138] (22b)



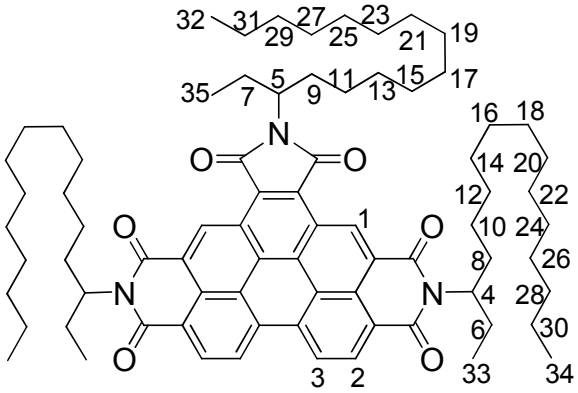
Le produit est obtenu de manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de **22a** en remplaçant **3f** par **3i**. On obtient après purification une cire jaune-orange (Rendement = 49%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,63 (broad, 2H, H_1) ; 9,37 (d, 2H, 8,0Hz, H_2) ; 9,12 (broad, 2H, H_3) ; 5,21 (m, 2H, H_4) ; 4,55 (m, 4H, H_5) ; 2,32 (m, 4H, H_6) ; 1,97 (m, 4H, H_7) ; 1,96 (m, 2H, H_8) ; 1,58 à 1,14 (m, 60H, H_9 à H_{24}) ; 0,99 (t, 6H, 7,8Hz, H_{25}) ; 0,95 (t, 6H, 7,8Hz, H_{26}) ; 0,88 (t, 6H, 7,8Hz, H_{27}) ; 0,81 (t, 6H, 7,8Hz, H_{28}).

Température de clarification : 45°C.

V.2.5. Benzo[ghi]pérylènes triimides

Tri(N,N',N''-(1-éthyltétradécyle))benzo[ghi]pérylene-1,2;4,5;10,11-hexacarboxytriimide[134,139] (25b)



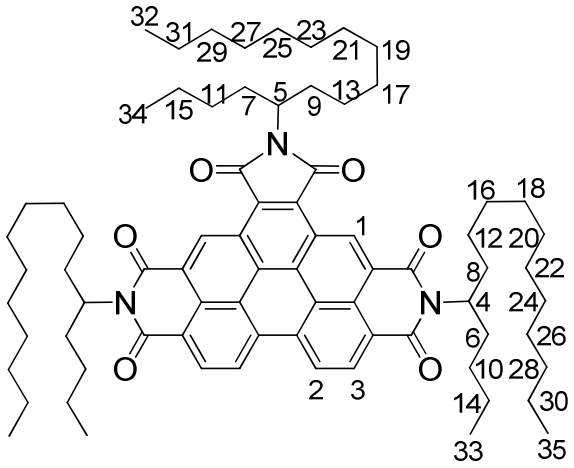
Un mélange de 10 g d'imidazole (146,9 mmol), 1 g de 3-hexadécylamine (**24b**) (7,1 mmol) et 1,1 g de **14** (1,9 mmol) est porté à 180°C pendant 4h30, puis refroidi à 0°C pour permettre l'ajout de 100mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1,2mol.L^{-1}) Le produit désiré est ensuite extrait par 4 fois 250mL de $CHCl_3$. Les phases organiques sont regroupées, séchées sur Na_2SO_4, filtrées et évaporées. Le produit obtenu est recristallisé dans le 1-butanol, puis purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2 1:1 pentane) et recristallisé une fois de plus dans le 1-butanol pour laisser 1,89 g d'une gomme orange (1,63 mmol ; Rendement=86%).

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 10,53 (s br, 2H, 9,6Hz, H_1) ; 9,43 (d, 2H, 8,4Hz, H_2) ; 9,18 (d br, 2H, 8,4Hz, H_3) ; 5,25 (m, 2H, H_4) ; 4,39 (m, 1H, H_5) ; 2,35 (m, 6H, H_6, H_7) ; 1,96 (m, 6H, H_8 & H_9) ; 1,50 à 1,10 (m, 66H, H_{10} à H_{31}) ; 1,01 (t, 3H, 7,8Hz, H_{32}) ; 0,97 (t, 6H, 7,8Hz, H_{33}) ; 0,83 (t, 9H, 7,8Hz, H_{34} & H_{35}).

Analyse élémentaire : Pour $C_{76}H_{105}N_3O_6$ (1156,7 g.mol^{-1}) : On calcule C 78,92 ; H 9,15 ; N 3,63. Expérimentalement on trouve C 79,08 ; H 9,43 ; N 3,72.

Température de clarification : 138°C.

Tri(N,N',N''-(1-butyldodécyle))benzo[ghi]pérylene-1,2;4,5;10,11-hexacarboxytriimide[134,139](25c)

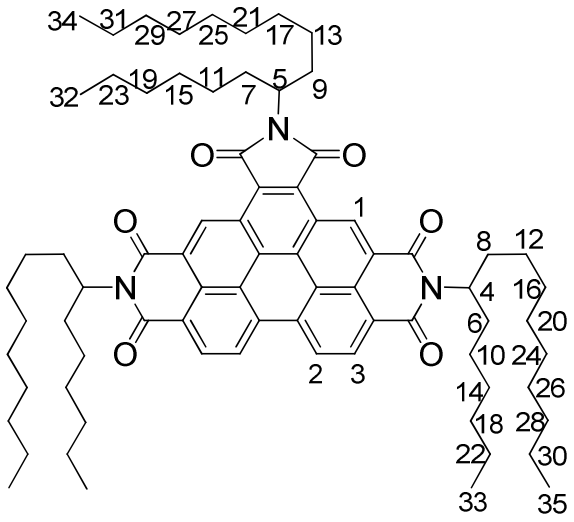


Un mélange de 10 g d'imidazole (146,9 mmol), 1 g de 5-hexadécylamine (**24c**) (7,1 mmol) et 1,1 g de **14** (1,9 mmol) sont traités d'une manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de (**25b**). On obtient après purification 1,91 g d'une gomme orange (1,65 mmol ; Rendement = 87%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 10,51 (s br, 2H, 9,6Hz, H_1) ; 9,40 (d, 2H, 8,4Hz, H_2) ; 9,17 (d br, 2H, 8,4Hz, H_3) ; 5,31 (m, 2H, H_4) ; 4,47 (m, 1H, H_5) ; 2,34 (m, 6H, H_6 & H_7) ; 1,92 (m, 6H, H_8 & H_9) ; 1,55 à 1,15 (m, 66H, H_{10} à H_{31}) ; 0,87 (t, 3H, 7,8Hz, H_{32}) ; 0,86 (t, 6H, 7,8Hz, H_{33}) ; 0,81 (t, 9H, 7,8Hz, H_{34} & H_{35}).

Analyse élémentaire : Pour $C_{76}H_{105}N_3O_6$ (1156,7 g.mol^{-1}) : On calcule C 78,92 ; H 9,15 ; N 3,63. Expérimentalement on trouve C 78,91 ; H 9,33 ; N 3,55.

Tri(N,N',N''-(1-hexyldécyle))benzo[ghi]pérylene-1,2;4,5;10,11-hexacarboxytriimide[134,139] (25d)



Un mélange de 10 g d'imidazole (146,9 mmol), 1 g de 7-hexadécylamine (**24d**) (7,1 mmol) et 1,1 g de **14** (1,9 mmol) sont traités d'une manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de **24b**. On obtient après purification 2,0 g d'une gomme orange (1,7 mmol ; Rendement = 91% sur deux étapes).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 10,51 (s br, 2H, 9,6Hz, H_1) ; 9,40 (d, 2H, 8,4Hz, H_2) ; 9,17 (d br, 2H, 8,4Hz, H_3) ; 5,31 (m, 2H, H_4) ; 4,47 (m, 1H, H_5) ; 2,34 (m, 6H, H_6 & H_7) ; 1,92 (m, 6H, H_8 & H_9) ; 1,55 à 1,15 (m, 66H, H_{10} à H_{31}) ; 0,87 (t, 3H, 7,8Hz, H_{32}) ; 0,86 (t, 6H, 7,8Hz, H_{33}) ; 0,81 (t, 9H, 7,8Hz, H_{34} & H_{35}).

Spectroscopie d'absorption UV-Visible ($CHCl_3$) : λ_{max} (ε en L.mol^{-1}.cm^{-1}) = 357 nm ; (29000), 373 nm (41000) ; 410 nm (16000) ; 436 (43000) ; 466 (66000).

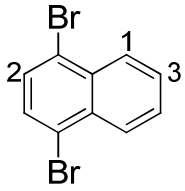
Analyse élémentaire : Pour $C_{76}H_{105}N_3O_6$ (1156,7 g.mol^{-1}) : On calcule C 78,92 ; H 9,15 ; N 3,63. Expérimentalement on trouve C 79,03 ; H 9,30 ; N 3,60.

V.3. Extension longitudinale du cœur pérylène

V.3.1. Briques centrales

V.3.1.1. Naphtalènes

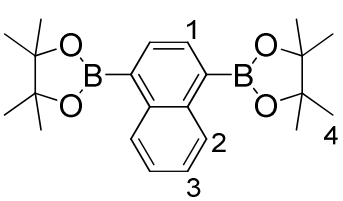
1,4-Dibromonaphtalène[140] (26)



100,0 g de naphtalène (780,2 mmol) est dissout dans un mélange de $CHCl_3$ (300mL) et de DMF (19mL). La mixture est placée à 0°C pour l'ajout goutte à goutte d'une solution de 121mL de Br_2 dans 400mL de $CHCl_3$ sur 6h. Le mélange est ensuite agité une nuit supplémentaire tout en laissant remonter la température jusqu'à la température ambiante. Le brome résiduel est neutralisé par 30min d'agitation à 0°C après ajout de 500mL d'une solution aqueuse de bisulfite de sodium (0,5M), puis par 30min d'agitation supplémentaire à 0°C après ajout de 300mL une solution de carbonate de sodium (2,5M). Le mélange bi-phasique est filtré pour retirer les restes de sels puis la phase organique est récupérée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le mélange de 1,4-/1,5-dibromonaphtalène est séparé par deux recristallisations dans l'éthanol pour donner 134,6 g de 1,4-dibromonaphtalène sous forme d'un solide blanc (470,7 mmol ; Rendement = 60%).

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,23 (système AB, 2H, H_1) ; 7,64 (système AB, 2H, H_2) ; 7,62 (s, 2H, H_3).

Naphtalène-1,4-diboronic dipinacol cyclic ester [141] (31a)

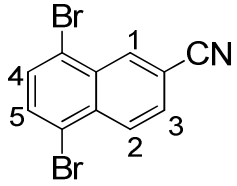


Un mélange de 5,03 g de 1,4-dibromonaphtalène (**26**) (17,59 mmol), de 17,70 g de bis(pinacolato)dibore (69,70 mmol), de 16,99 g d'acétate de potassium (173,12 mmol) est

dissout dans 50mL de 1,4-dioxane sous une atmosphère d'argon à température ambiante. Une solution de 1,00 g de chlorure de 1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocene palladium (II) ($PdCl_2$-dppf ; 1,22 mmol) dans 20mL de 1,4-dioxane est ensuite ajoutée, puis la solution est portée à agitée pendant 16h à 90°C. Le mélange est ensuite laissé revenir à température ambiante et mélangé avec du chloroforme et de l'eau. La phase organique est recupérée et la phase aqueuse est lavée 3 fois avec du chloroforme. Les phases organiques sont regroupées, séchées sur Na_2SO_4, filtrées, évaporées et purifiées par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2/Cyclohexane 40:60) pour obtenir 3,09 g d'une poudre blanche (Rendement = 46%).

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,75 (système AB, 2H, H_1) ; 8,02 (s, 2H, H_2) ; 7,51 (système AB, 2H, H_3) ; 1,42 (s, 24H, H_4).

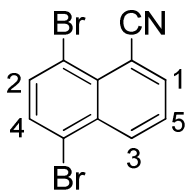
5,8-Dibromo-2-cyanonaphtalène (30b)



2 g de 2-cyanonaphtalène (13,0 mmol) est mélangé à 10mL de Br_2. La solution est portée à reflux pendant 3h, puis est ajouté avec précaution 50mL de $CHCl_3$ et 200mL d'une de solution aqueuse de $Na_2S_2O_4$ (2M). La phase organique est collectée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est filtré sur silice (éluant $CHCl_3$) pour obtenir 3,4 g d'une poudre blanche (10,9 mmol ; Rendement = 84%).

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,64 (d, 1H, 1,2Hz, H_1) ; 8,35 (d, 1H, 8,7Hz, H_2) ; 7,77 (dd, 1H, 8,7Hz, 1,2Hz H_3), 7,75 (m, 2H, H_4 & H_5).

5,8-Dibromo-1-cyanonaphtalène (30a)

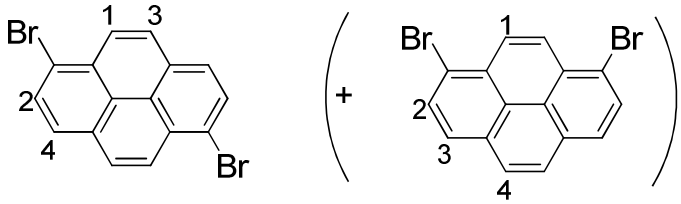


2,23 g de 1-cyanonaphtalène (14,6 mmol) est mélangé à 15mL de Br_2. La solution est portée à reflux pendant 3h, puis est ajouté avec précaution 50mL de $CHCl_3$ et 200mL d'une de solution aqueuse de $Na_2S_2O_4$ (2M). La phase organique est collectée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie d'une faible quantité d'impuretés (SiO_2 ; CH_2Cl_2/^{n}Heptane 2:1) pour obtenir 3,73 g d'une poudre blanche (12,0 mmol ; Rendement = 83%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,58 (d, 1H, 8,7Hz, H_1) ; 8,14 (d, 1H, 7,2Hz, H_2) ; 7,77 (d, 1H, 8,7Hz, H_3), 7,71 (d, 1H, 7,2Hz, H_4), 7,66 (t, 1H, 8,7Hz, H_5).

V.3.1.2. Pyrènes

1,6-(+1,8-)dibromopyrène[142](resp. 37a et 37b)

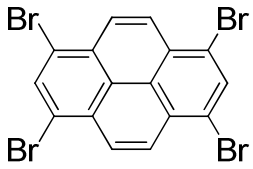


18,9 g de pyrène (93 mmol) est dissout dans 250mL de CCl_4. Une solution de Br_2 (10mL ; 194 mmol) dans le CCl_4 (400mL) y est alors ajoutée goutte à goutte sous agitation à température ambiante pendant 8h, puis agité pendant 16h supplémentaires. On complète la précipitation déjà apparente du mélange 1,6- + 1,8-dibromopyrène en ajoutant 1L d'éthanol. Le précipité obtenu est collecté par filtration et séché sous vide pour obtenir 20,2 g (55,8 mmol ; Rendement = 60%) d'un mélange 1 :1 des deux isomères. L'isomère 1,6-dibromopyrène peut ensuite être isolé par trois recristallisations successives dans le toluène pour obtenir 5,7 g d'une poudre blanche (15,8 mmol ; Rendement = 17%).

1,6-dibromopyrène : Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,41 (d, 2H, 9,3Hz, H_1) ; 8,24 (d, 2H, 8,1Hz, H_2) ; 8,08 (d, 2H, 9,3Hz, H_3) ; 8,01 (d, 2H, 8,1Hz, H_4).

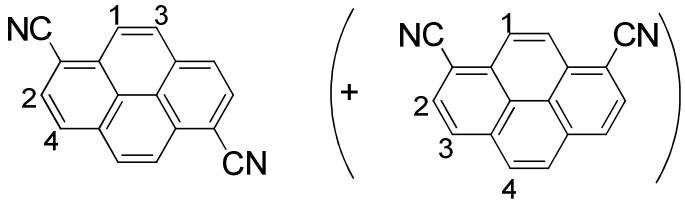
1,8-dibromopyrène : Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,52 (s, 2H, H_1) ; 8,25 (d, 2H, 8,1Hz, H_2) ; 8,027 (d, 2H, 8,1Hz, H_3) ; 8,023 (s, 2H, H_4).

1,3,6,8-tétrabromopyrène (38)



20 g de pyrène (98,8 mmol) est dissout dans 1L de nitrobenzène, puis 30,5mL de Br_2 (593 mmol) est ajouté goutte à goutte sur un quart d'heure sous agitation vigoureuse. Le mélange est alors porté à 120°C pendant 4h. On ajoute ensuite à température ambiante 500mL d'éthanol et le produit attendu est filtré et séché sous vide pour donner 50,87 g d'une poudre blanche insoluble (97,8 mmol ; Rendement = 99%).

1,6- (+1,8-)dicyanopyrène (resp. 40a et 40b)

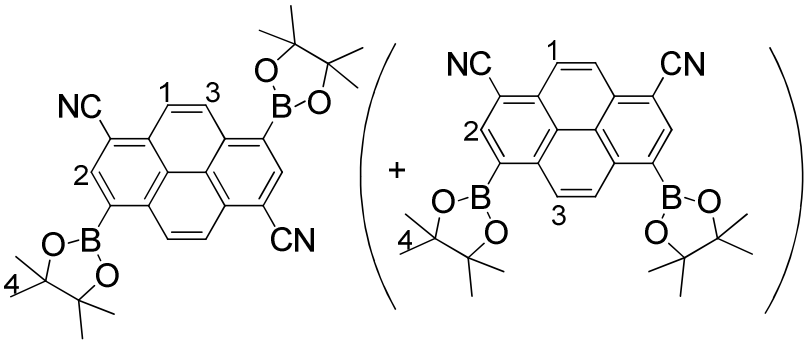


A 1,0 g d'un mélange 1:1 de **37a**:**37b** (2,8 mmol) dans 50mL de DMF à l'abri de l'humidité est ajouté 1,24 g de cyanure de cuivre (I) (13,9 mmol). La réaction est agitée à reflux pendant 24h, puis ajoutée à 500mL de méthanol à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré, puis porté à ébullition dans 50mL d'acide chlorhydrique concentré pour retirer le cuivre résiduel. Le produit est alors récupéré par filtration pour obtenir 630 mg d'une poudre jaune pale (2,5 mmol ; Rendement = 90%).

1,6-dicyanopyrène : Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,64 (d, 2H, 9,0Hz, H_1) ; 8,37 (d, 2H, 7,8Hz, H_2) ; 8,36 (d, 2H, 9,0Hz, H_3) ; 8,35 (d, 2H, 7,8Hz, H_4).

1,8-dicyanopyrène : Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,71 (s, 2H, H_1) ; 8,39 (d, 2H, 7,8Hz, H_2) ; 8,33 (d, 2H, 7,8Hz, H_3) ; 8,27 (s, 2H, H_4).

1,6-dicyano-3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyle-1,3,2-dioxoborolan-2-yle)pyrène (+ 1,8-dicyano-3,6-bis(4,4,5,5-tétraméthyle-1,3,2-dioxoborolan-2-yle)pyrène) (resp. 39a et 39b)



3,8 g d'un mélange 1 :1 de dicyanopyrène **40a**:**40b** (15,1 mmol) est mélangé à 10mL de Br_2 (194 mmol) et 200mL de nitrobenzène. Le mélange est porté pendant 1 jour à 100°C sous un condensateur, puis laissé revenir à température ambiante, précipité avec un litre de méthanol et neutralisé avec précaution à 500mL une solution aqueuse de sulfite de sodium (0,3M). Les précipités sont collectés sous forme d'une poudre jaune insoluble dans le chloroforme et faiblement soluble dans le toluène, puis séchés sous vide (4,52 g de **41a** : **41b** 50:50 ; 11,0 mmol ; Rendement = 73%). Le solide obtenu est ensuite mélangé sous atmosphère d'argon avec 7,39 g d'acétate de potassium (75,3 mmol), 6,46 g de bis(pinacolato)dibore (25,4 mmol) et 497 mg de « $PdCl_2$dppf » (0,68 mmol) dans 140mL de toluène dégazé. La solution est portée à 80°C pendant une nuit, et devient fortement fluorescente, signifiant la solubilisation progressive d'un dérivé de dicyanopyrène dans le toluène. On ajoute ensuite 1L de CH_2Cl_2 et 400mL d'eau et on récupère la phase organique, qui est séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est recristallisé dans le 1-butanol pour obtenir 3,1 g d'une poudre jaune-verdâtre bien soluble dans le chloroforme (6,1 mmol ; Rendement=56%).

1,6-dicyano-3,8-bis(4,4,5,5-tétraméthyle-1,3,2-dioxoborolan-2-yle)pyrène:

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,36 (d, 2H, 9,3Hz, H_1) ; 8,91 (s, 2H, H_2) ; 8,66 (d, 2H, 9,3Hz, H_3) ; 1,49 (s, 24H, H_4).

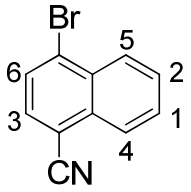
1,8-dicyano-3,6-bis(4,4,5,5-tétraméthyle-1,3,2-dioxoborolan-2-yle)pyrène:

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,27 (s, 2H, H_1) ; 8,90 (s, 2H, H_2) ; 8,70 (s, 2H, H_3) ; 1,49 (s, 24H, H_4).

V.3.2. Extrémités substituées

V.3.2.1. Extrémités cyanurées

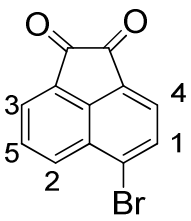
1-Bromo-4-cyanonaphtalène (27)



14,4 g de **26** (50,4 mmol) est porté à reflux dans le DMF (280mL), puis 28,8 g de cyanure du cuivre (II) est ajouté (321,6 mmol). Au bout de 80 minutes, le mélange est laissé revenir à température ambiante, puis 1,5L d'eau est ajouté. Le précipité est filtré et porté à ébullition pendant 15 min dans de l'acide chlorhydrique concentré (500mL). L'insoluble résiduel est filtré puis purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2/Heptane 3:1). On obtient en première fraction 2,9 g de 1,4-dibromonaphtalène (R_f=0,82 ; 10,1 mmol ; Rendement= 20%), en deuxième fraction 4,0 g de 1-bromo-4-cyanonaphtalène (R_f=0,57 ; 17,6 mmol ; Rendement = 35%) et enfin en dernière fraction 2,0 g de 1,4-dicyanonaphtalène (R_f=0,36 ; 11,1 mmol ; Rendement = 22%)

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,33 (Système AB, 1H, H_1) ; 8,24 (Système AB, 1H, H_2) ; 7,84 (d, 1H, 7,8Hz, H_3) ; 7,76 (Système AB, 2H, H_4 & H_5) ; 7,75 (d, 1H, 7,8Hz, H_6).

4-bromoacetylnaphtylene-1,2-dione[143] (35)

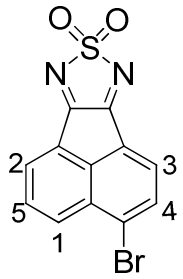


6,0 g d'acénaphtènequinone (32,9 mmol) est porté à reflux dans 15mL de Br_2 pendant 2h. Le mélange est ensuite laissé revenir à température ambiante, puis neutralisé avec 200mL d'une solution aqueuse de $Na_2S_2O_4$ à 10%. Le précipité jaune obtenu est filtré, lavé avec de

l'éthanol et séché sous vide pour laisser 8,1 g du produit attendu (31,0 mmol ; Rendement = 94%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,44 (d, 1H, 8,4Hz, H_1) ; 8,13 (d, 1H, 6,9Hz, H_2) ; 8,07 (d, 1H, 7,5Hz, H_3) ; 7,93 (d, 1H, 8,4Hz, H_4) ; 7,92 (dd, 1H, 7,5Hz, 6,9Hz, H_5).

4-bromoacetylnaphtylene-1,2-sulfodiamide [144](36)

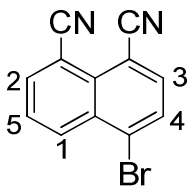


1,5 g de 5-bromoacetylnaphtylene-1,2-dione (**35**) (5,7 mmol) et 5,0 g de sulfamide (52 mmol) sont portés à reflux sous argon dans 75mL une solution d'HCl 6M dans l'iso-propanol pendant 4h. Le mélange obtenu est ensuite précipité à température ambiante par l'ajout de 270mL d'éthanol, et récupéré par filtration pour obtenir 1,35 g d'une poudre jaune poussin (4,2 mmol ; Rendement = 74%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,51 (dd, 1H, 8,4Hz, 0,9Hz, H_1) ; 8,41 (dd, 1H, 6,9Hz, 1,2Hz, H_2) ; 8,19 (s, 2H, H_3, H_4) ; 8,06 (dd, 1H, 8,4Hz, 6,9Hz, H_5).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ =164,3 ; 164,0 ; 149,0 ; 133,4 ; 132,7 ; 131,4 ; 130,9 ; 130,0 ; 127,9 ; 127,2 ; 123,6 ; 122,6.

4-bromo-1,8-dicyanonaphtalène[144] (34)



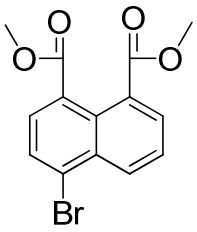
1,25 g de **36** (3,9 mmol) est porté à reflux pendant 4h dans du DME jusqu'à la disparition de la fluorescence jaune. La mixture obtenue est mélangée à 200mL une solution de méthanol/eau 2/1. Le précipité obtenu est filtré pour obtenir 950 mg d'une poudre blanche (3,7 mmol ; Rendement = 95%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,65 (dd, 1H, 8,7Hz, 0,9Hz, H_1) ; 8,18 (dd, 1H, 7,5Hz, 0,9Hz, H_2) ; 7,99 (d, 1H, 7,8Hz, H_3) ; 7,99 (d, 1H, 7,8Hz, H_4) ; 7,93 (dd, 1H, 8,4Hz, 7,5Hz, H_5).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 138,6 ; 137,0 ; 133,8 ; 132,2 ; 131,1 ; 130,4 ; 129,7 ; 128,0 ; 116,2 ; 116,1 ; 109,5 ; 108,7.

V.3.2.2. Extrémités esters

1,8-diméthoxycarbonyle-4-bromonaphtalène (51)

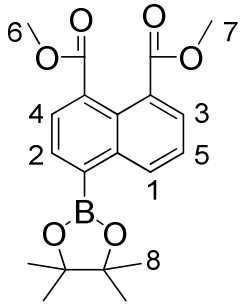


35,65 g d'anhydride 4-bromo-1,8-naphtalique (128,6 mmol), 50 g d'iodométhane (352,2 mmol) et 200mL de méthanol sont mélangés puis 25 g de DBU est ajouté à 0°C sous agitation (164,2 mmol). Le mélange est porté à 60°C pendant 3 heures. Le méthanol et l'iodométhane sont ensuite évaporé, puis 1L de dichlorométhane est ajouté. La solution est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à 10%, puis 3 fois avec de l'eau distillée. La phase organique est récupérée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est alors purifié rapidement par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2), et recristallisé une première fois dans un mélange méthanol/eau 5:1, puis une deuxième fois dans le méthanol pour obtenir 31,0 g de cristaux blancs (95,9 mmol ; Rendement = 75%)

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,48 (dd, 1H, 8,4Hz, 1,2Hz, H_1) ; 8,04 (dd, 1H, 7,6Hz, 1,2Hz, H_2) ; 7,86 (d, 1H, 7,6Hz, H_3) ; 7,82 (d, 1H, 7,6Hz, H_4) ; 7,64 (dd, 1H, 8,4Hz, 7,6Hz, H_5) ; 3,90 (s, 3H, H_6) ; 3,89 (s, 3H, H_7).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 169,2 ; 169,0 ; 141,7 ; 133,5 ; 130,5 ; 130,3 ; 130,1 ; 129,5 (2 carbones) ; 127,6 ; 127,2 ; 125,8 ; 52,3 (2 carbones).

1,8-diméthoxycarbonyle-4-(4,4,5,5-tétraméthyle-1,3,2-dioxoborolan-2-yle)naphtalène (52)



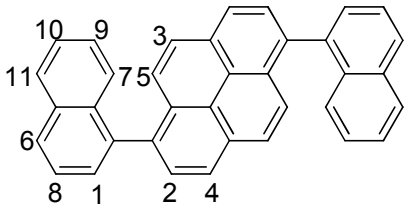
10,07 g de **51** (31,2 mmol), 8,82 g de bis(pinacolato)dibore (34,7 mmol), 9,07 g d'acétate de potassium (92,4 mmol) et 1,3 g de « $PdCl_2$dppf » (1,8 mmol) sont portés à 80°C pendant une nuit sous argon dans du toluène dégazé (400mL). 1L de dichlorométhane et 200mL d'eau sont ajoutés à la solution, et la phase organique est récupérée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est alors purifié rapidement par colonne de chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$/Ethanol 98:2), et recristallisé dans le méthanol pour obtenir 10,8 g de cristaux blancs (29,2 mmol ; Rendement = 94%)

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,96 (dd, 1H, 8,4Hz, 1,2Hz, H_1) ; 8,10 (d, 1H, 7,2Hz, H_2) ; 7,99 (dd, 1H, 7,2Hz, 1,2Hz, H_3) ; 7,94 (d, 1H, 7,2Hz, H_4) ; 7,56 (dd, 1H, 8,4Hz, 7,2Hz, H_5) ; 3,89 (s, 3H, H_6) ; 3,88 (s, 3H, H_7) ; 1,40 (s, 12H, H_8).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 169,5 ; 169,3 ; 137,7 ; 134,8 ; 132,8 ; 132,4 ; 132,3 ; 129,8 ; 129,6 ; 128,8 ; 127,1 ; 125,5 ; 84,3 ; 52,1 ; 52,0 ; 24,9.

V.3.3. Oligomères

1,6-di(napht-1-yle)pyrène (42)

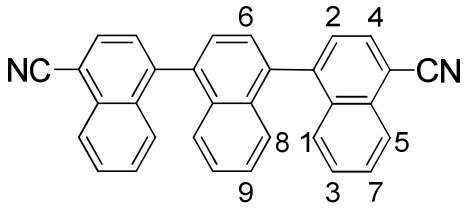


Sous atmosphère d'argon est mélangé 3,4 g de 1,6-dibromopyrène (**37a** ; 8,33 mmol), 3,93 g d'acide 1-naphtyle boronique (22,9 mmol), 6,29 g de carbonate de sodium (59,3 mmol) dans 100mL de DME, 70mL de THF et 50mL d'eau préalablement dégazés. Après l'ajout de 0,22 g de tétrakis(triphénylphosphine)palladium (0) ($Pd(PPh_3)_4$), la réaction est porté à 90°C pendant 8h, puis le dinaphtopyrène est extrait par 200mL de CH_2Cl_2, filtré sur colonne chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2) et recristallisé dans le 1-butanol pour donner 2 g d'une poudre blanche (4,39 mmol ; Rendement = 49%).

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta(ppm)$ = 8,22 (d, 2H, 8,1Hz, H_1) ; 8,01 (m, 4H, H_2, H_3) ; 7,95 (d, 2H , 9,3Hz, H_4) ; 7,71 à 7,60 (m, 8H, H_5 à H_8) ; 7,49 (dd, 2H, 6,9Hz ; 1,2Hz, H_9) ; 7,38 (d, 2H, 8,1Hz, H_{10}) ; 7,28 (d, 4H, 8,1Hz, H_{11}).

V.3.3.1. Oligomères cyanurés

1,4-di(4-cyanonapht-1-yle)naphtalène (32)



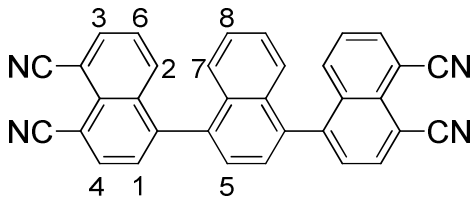
Sous une atmosphère d'argon est mélangé 1 g de **27** (4,3 mmol), 900 mg de **31a** (2,3 mmol), 2 g de carbonate de potassium (14,4 mmol) et 500 mg de $Pd(PPh_3)_4$, 120mL de toluène, 60mL d'eau et enfin 20mL d'éthanol. Le tout est porté à 80°C pendant un jour, puis 50mL de toluène et 50mL d'eau sont ajoutés. La phase organique est récupérée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée puis évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO2 ;

$CHCl_3$/Heptane 4:1) pour obtenir 560 mg d'une poudre blanche (1,3 mmol ; Rendement = 56%).

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$) : (Deux conformères en rouge et vert quand le spectre est suffisamment différent et en noir quand ils se confondent) : $\delta(ppm)$ = 8,40 (d br, 2H, 7,8Hz, H_1) ; 8,39 (d br, 2H, 8,1Hz, H_1) ; 8,08 (d, 2H , 7,2Hz, H_2) ; 8,07 (d, 2H, 7,2Hz, H_2) ; 7,73 (Système AB, 2H, H_3) ; 7,71 (Système AB, 2H,H_3) ; 7,68 (d, 4H, 7,5Hz, H_4) ; 7,63 (d br, 7,5Hz, H_5) ; 7,62 (d br, 7,5Hz, H_5) ; 7,58(s, 4H, H_6) ; 7,51 (Système AB, 2H, H_7) ; 7,47 (Système AB, 2H, H_7) ; 7,39 (Système AB, 2H, H_8) ; 7,39 (Système AB, 2H, H_8) ; 7,33 (Système AB, 2H, H_9) ; 7,33 (Système AB, 2H, H_9).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : (Deux conformères en rouge et vert quand le spectre est suffisamment différent et en noir quand ils se confondent) : $\delta(ppm)$ = 144,05 ; 144,02 ; 137,5 ; 132,66 ; 132,67 ; 132,3 ; 132,18 ; 132,16 ; 128,7 ; 127,86 ; 127,82 ; 127,4 ; 127,18 ; 127,12 ; 127,07 ; 126,7 ; 126,5 ; 125,65 ; 125,60 ; 118,0 ; 110,3.

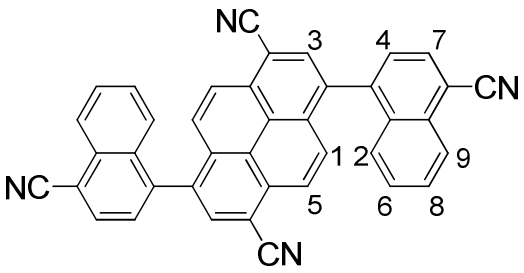
1,4-di(4,5-dicyanonapht-1-yle)naphtalène (33)



2 g de **31a** (5,26 mmol), 2,71 g de **34** (10,52 mmol) et 4,5 g de carbonate de potassium (33 mmol) sont mis sous atmosphère inerte puis dissoute dans un mélange Toluène/Eau/Ethanol (100mL/50mL/20ml) préalablement dégazé. On ajoute ensuite 600 mg de $Pd(PPh_3)_4$ (0,5 mmol) et le mélange est porté à 80°C pendant un jour sous un léger flux constant d'argon, puis 50mL de toluène et 50mL d'eau sont ajoutés. La phase organique est récupérée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée puis évaporée. Le produit obtenu est purifié par précipitation avec de l'éthanol depuis une solution à reflux dans le chloroforme pour obtenir 900 mg d'une poudre blanc-cassé (1,87 mmol ; Rendement = 36%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$) : (Deux conformères en rouge et vert quand le spectre est suffisamment différent et en noir quand ils se confondent) : $\delta(ppm)$ = 8,30 (d, 2H, 7,5Hz, H_1) ; 8,29 (d, 2H, 7,5Hz, H_1) ; 8,18 (dd, 2H , 7,2Hz, 0,9Hz, H_2) ; 8,16 (dd, 2H, 7,2Hz, 0,9Hz, H_2) ; 7,90 (dd, 2H , 8,7Hz, 0,9Hz, H_3) ; 7,84 (dd, 2H, 8,7Hz, 0,9Hz, H_3) ; 7,81 (d, 2H , 7,5Hz, H_4) ; 7,76 (d, 2H, 7,5Hz, H_4) ; 7,58 (s (br), 4H, H_5) ; 7,57 (m, 4H, H_6) ; 7,38 (m, 4H, H_7) ; 7,29 (m, 4H, H_8).

1,6-di(4-cyanonapht-1-yle)-3,8-dicyanopyrène (43)

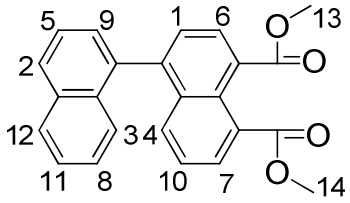


Sous atmosphère d'argon est placé 1,00 g d'un mélange 1:1 en **39a**:**39b** (0,92 mmol de chacun des isomères 1,6 et 1,8), 1,50 g de **27** (6,46 mmol) et 2,3 g de carbonate de potassium (16,6 mmol) dans 150mL de DME préalablement dégazé. Après l'ajout de 0,300 g de $Pd(PPh_3)_4$, la réaction est portée à 83°C pendant 3j, puis 300mL d'eau sont ajoutés. Le produit est extrait par 3x500mL de CH_2Cl_2, séché sur Na_2SO_4, filtré et évaporé. Le solide obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2/Ethanol 97 :3) et enfin recristallisé dans le 1-butanol pour donner 210 mg d'une poudre jaune-verdâtre (0,39 mmol ; Rendement = 42% par rapport au seul isomère transformé).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta(ppm)$ = 8,55 (d, 2H, 9,3Hz, H_1) ; 8,45 (d br, 2H, 8,4Hz, H_2) ; 8,39 (s, 2H, H_3) ; 8,14 (d, 2H, 7,2Hz, H_4) ; 7,89 (d, 2H, 9,3Hz, H_5) ; 7,75 (dt, 2H, 7,2Hz , 0,9Hz, H_6) ; 7,66 (d, 2H, 7,2Hz, H_7) ; 7,28 (dt, 2H, 7,2Hz, 0,9Hz, H_8) ; 7,28 (d br, 2H, 8,4Hz, H_9).

V.3.3.2. Oligomères esters

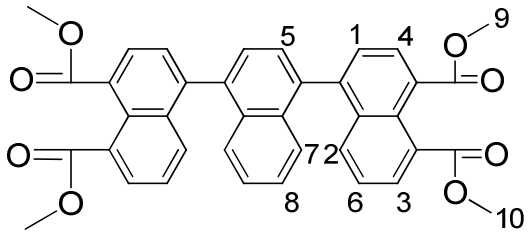
1,8-di(méthoxycarbonyle)-4,1'-binaphtyle (53a)



Sous atmosphère d'argon est mélangé 4,67 g d'acide 1-naphtalène boronique (14,46 mmol), 2,90 g de **51** (16,86 mmol), 6,48 g de carbonate de potassium (46,89 mmol) dans 250mL de toluène, 125mL d'eau et 10mL d'éthanol préalablement dégazés. Après l'ajout de 1,71 g de $Pd(PPh_3)_4$ (1,5 mmol), la réaction est portée à 100°C pendant 1 jour, puis 200mL d'eau et 500mL de $CHCl_3$ sont ajoutés. La phase organique est récoltée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$) et enfin recristallisé dans l'éthanol pour donner 4,20 g d'une poudre blanche (1,80 mmol ; Rendement = 78%).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta(ppm)$ = 8,10 (d, 1H, 7,6Hz, H_1) ; 8,01 à 7,96 (m, 3H, H_2 à H_4) ; 7,63 (t, 1H, 7,6Hz, H_5) ; 7,58 (d, 1H, 7,6Hz, H_6) ; 7,56 (dd, 1H, 7,6Hz, 1,2Hz, H_7) ; 7,50 (ddd, 1H, 8,4Hz, 6,4Hz, 1,2Hz, H_8) ; 7,47 (d br, 1H, 6,4Hz, H_9) ; 7,35 (t, 1H, 7,6Hz, H_{10}) ; 7,29 (dd, 1H, 6,4Hz, 7,2Hz, H_{11}) ; 7,27 (d br, 1H, 8,0Hz, H_{12}) ; 3,94 (s, 3H, H_{13}) ; 3,93 (s, 3H, H_{14}).

1,4-di(1,8-diméthoxycarbonylnapht-4-yle)naphtalène 53c



Sous atmosphère d'argon est mélangé 2,52 g de **26** (8,81 mmol), 10,18 g de **52** (27,50 mmol), 4,85 g de carbonate de potassium (35,09 mmol) dans 200mL de toluène et 100mL d'eau préalablement dégazés. Après l'ajout de 1,22 g de $Pd(PPh_3)_4$ (1,06 mmol), la réaction

est portée à 80°C pendant 3 jours, puis 100mL d'eau et 500mL de $CHCl_3$ sont ajoutés. La phase organique est récoltée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2/Ethanol 98 :2) et enfin recristallisé dans l'isopropanol pour donner 4,64 g d'une poudre blanche (1,80 mmol ; Rendement = 78%). En recristallisant le mélange de conformères, on observe en RMN du proton que l'on a enrichi le mélange en l'un des deux conformères alors qu'au bout d'une nuit, ou après un chauffage à 100°C dans le DMSO, le mélange s'est à nouveau racémisé.

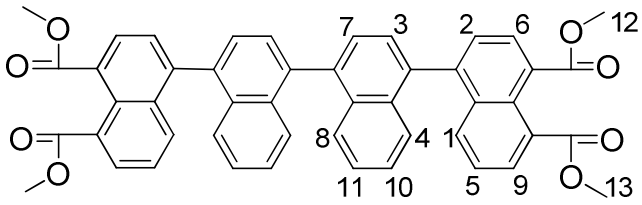
Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CHCl_3$) :

Conformère minoritaire après cristallisation : $\delta(ppm)$ = 8,18 (d, 2H, 7,2Hz, H_1) ; 8,05 (dd, 2H , 7,2Hz, 1,2Hz, H_2) ; 7,76 (dd, 2H, 8,4Hz, 1,2Hz, H_3) ; 7,71 (d, 2H, 7,2Hz, H_4) ; 7,57 (s, 2H, H_5) ; 7,45 (dd, 2H, 8,4Hz, 7,2Hz, H_6) ; 7,38 (AB system, 2H, H_7) ; 7,31 (AB system, 2H, H_8) ; 4,00 (s, 6H, H_9) ; 3,98 (s, 6H, H_{10}).

Conformère minoritaire après cristallisation : $\delta(ppm)$ = 8,19 (d, 2H, 7,2Hz, H_1) ; 8,03 (dd, 2H , 7,2Hz, 1,2Hz, H_2) ; 7,69 (dd, 2H, 8,4Hz, 1,2Hz, H_3) ; 7,66 (d, 2H, 7,2Hz, H_4) ; 7,57 (s, 2H, H_5) ; 7,41 (dd, 2H, 8,4Hz, 7,2Hz, H_6) ; 7,38 (Système AB, 2H, H_7) ; 7,31 (Système AB, 2H, H_8) ; 4,00 (s, 6H, H_9) ; 3,98 (s, 6H, H_{10}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : (Deux conformères en rouge et vert quand le spectre est suffisamment différent et en noir quand ils se confondent) : $\delta(ppm)$ = 169,4 ; 169,3 ; 142,8 ; 142,7 ; 137,8 ; 133,9 ; 133,8 ; 132,5 ; 131,0 ; 130,3 ; 130,05 ; 130,99 ; 129,7 ; 129,6 ; 127,7 ; 127,53 ; 127,47 ; 127,2 ; 126,6 ; 126,5 ; 125,52 ; 125,48 ; 58,3 (2 carbones).

1,1'-di(1,8-diméthoxycarbonylnapht-4-yle)-4,4'-binaphtyle (53d)



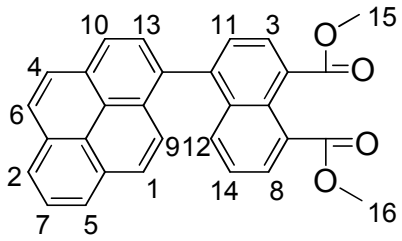
Sous atmosphère d'argon est mélangé 0,91 g de 4,4'-dibromo-1,1'-binaphtyle (**16**) (2,22 mmol), 1,64 g de **52** (4,43 mmol), 2,01 g de carbonate de potassium (14,58 mmol) dans

100mL de toluène, 50mL d'eau et 15mL d'éthanol préalablement dégazés. Après l'ajout de 280 mg de $Pd(PPh_3)_4$ (0,24 mmol), la réaction est portée à 80°C pendant 3 jours, puis 100mL d'eau et 500mL de toluène sont ajoutés. La phase organique est récoltée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2/Ethanol 99 :1) et enfin recristallisé dans l'éthanol pour donner 1,26 g d'une poudre blanche (1,70 mmol ; Rendement = 77%).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CHCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,35 (d, 2H, 8,8Hz, H_1) ; 8,12 (d, 2H , 7,2Hz, H_2) ; 8,03 (d, 2H, 7,2Hz, H_3) ; 8,00 (dd, 2H, 8,4Hz, 1,2Hz, H_4) ; 7,70 (dd, 2H, 8,8Hz, 8,0Hz, H_5) ; 7,52 (d, 2H, 7,2Hz, H_6) ; 7,50 (d, 2H, 7,2Hz, H_7) ; 7,43 (m, 4H, H_8+H_9) ; 7,38 (m, 4H, H_{10}+H_{11}) ; 3,97 (s, 6H, H_{12}) ; 3,95 (s, 6H, H_{13}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 169,2 ; 169,0 ; 143,0 ; 141,1 ; 133,3 ; 132,5 ; 132,3 ; 132,0 ; 130,38 ; 130,32 ; 130,30 ; 130,2 ; 129,4 ; 128,8 ; 128,1 ; 127,6 ; 127,10 ; 127,07 ; 126,85 ; 126,83 ; 125,6 ; 110,7 ; 52,34 ; 52,31.

1-(1,8-diméthoxycarbonylnapht-4-yle)pyrène (53b)



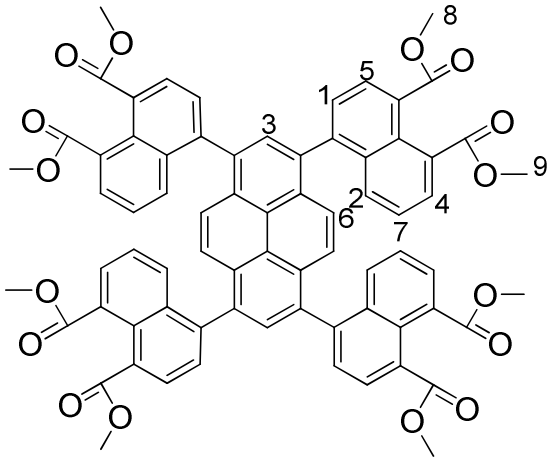
Sous atmosphère d'argon est mélangé 1,01 g d'acide 1-pyrène boronique (4,09 mmol), 1,98 g de **51** (6,12 mmol), 5,7 g de carbonate de potassium (41,41 mmol) dans 100mL de toluène et 50mL d'eau préalablement dégazés. Après l'ajout de 0,563 g de $Pd(PPh_3)_4$ (0,49 mmol), la réaction est portée à 80°C pendant 1 jour, puis 250mL d'eau et 500mL de CH_2Cl_2 est ajouté. La phase organique est récoltée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$) et enfin recristallisé dans l'éthanol pour donner 800 mg d'une poudre jaune très pâle (1,80 mmol ; Rendement = 44%).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta(ppm)$ = 8,28 (d, 1H, 7,6Hz, H_1) ; 8,23 (dd, 1H, 8,0Hz, 0,8Hz, H_2) ; 8,18 (d, 2H, 7,2Hz, H_3) ; 8,16-8,13 (m, 3H, H_4 à H_6) ; 8,03 (t, 1H, 8Hz, H_7) ;

8,00 (dd, 1H, 7,2Hz , 0,8Hz, H_8) ; 7,94 (d, 1H, 7,6Hz, H_9) ; 7,89 (d, 1H, 9,2Hz, H_{10}) ; 7,67 (d, 1H, 7,2Hz, H_{11}) ; 7,55 (dd, 1H, 8,0Hz, 0,8Hz, H_{12}) ; 7,51 (d, 1H, 9,2Hz, H_{13}) ; 7,67 (dd, 1H, 8,0Hz, 7,2Hz, H_{14}) ; 3,99 (s, 3H, H_{15}) ; 3,97 (s, 3H, H_{16}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 169,5 ; 169,4 ; 143,5 ; 134,4 ; 134,0 ; 131,4 ; 131,24 ; 131,16 ; 130,8 ; 130,2 ; 129,9 ; 129,7 ; 129,6 ; 129,4 ; 127,92 ; 127,86 ; 127,7 ; 127,3 ; 126,3 ; 125,5 ; 125,4 ; 125,3 ; 125,2 ; 124,64 ; 124,59 ; 124,5 ; 52,3 ; 52,2.

1,3,6,8-tétra(1,8-diméthoxycarbonylnapht-4-yle)pyrène (53 g)



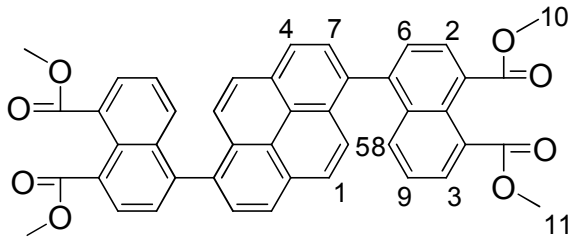
Sous atmosphère d'argon est mélangé 1,00 g de 1,3,6,8-tétrabromopyrène **38** (1,93 mmol), 4,28 g de **52** (11,55 mmol), 4,37 g de carbonate de potassium (31,62 mmol) dans 100mL de toluène et 50mL d'eau préalablement dégazés. Après l'ajout de 430 mg de $Pd(PPh_3)_4$ (0,37 mmol), la réaction est portée à 100°C pendant 4 jours, puis 250mL d'eau et 500mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés. La phase organique est récoltée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2/Ethanol 97 :3) et enfin recristallisé dans le 1-butanol pour donner 1,98 g d'une poudre jaune (1,69 mmol ; Rendement = 88%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CHCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,13 (m, 4H, H_1) ; 7,99 (m, 6H, H_2 & H_3) ; 7,70 (m, 8H, H_4 & H_5) ; 7,58 (m, 4H, H_6) ; 7,35 (m, 4H, H_7) ; 3,96 (m, 24H, H_8 & H_9).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : Les signaux démultipliés par la présence de conformères sont noté au déplacement chimique du pic le plus haut avec la mention

« +conformères ». *δ(ppm)* = 169,2 ; 169,1 ; 142,31 ; 142,28 ; 135,1 (+conformères) ; 135,0 (+conformères) ; 133,8 (+conformères) ; 130,7 (+conformères) ; 130,5 (+conformères) ; 130,2 ; 129,9 ; 129,5 ; 128,0 (+conformères) ; 127,8 ; 126,2 ; 125,7 (+conformères); 124,9 (+conformères); 52,2.

1,6-di(1,8-diméthoxycarbonylnapht-4-yle)pyrène (53e)



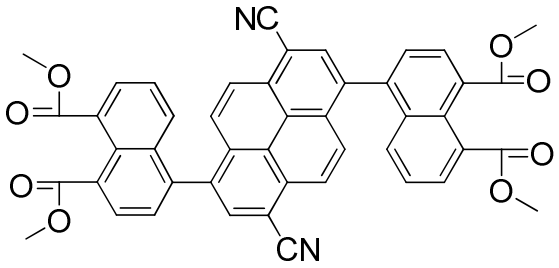
Sous atmosphère d'argon est mélangé 1,37 g de 1,6-dibromopyrène (**37a**) (3,81 mmol), 2,99 g de **52** (9,24 mmol), 3,41 g de carbonate de potassium (24,70 mmol) dans 200mL de toluène et 100mL d'eau préalablement dégazés. Après l'ajout de 0,530 g de $Pd(PPh_3)_4$ (0,46 mmol), la réaction est portée 4 jours à 100°C, puis 100mL d'eau et 500mL de $CHCl_3$ sont ajoutés. La phase organique est récoltée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$/Ethanol 98 :2) et enfin recristallisé deux fois dans le 1-butanol pour donner 750 mg d'une poudre jaune très pâle (1,07 mmol ; Rendement = 28%).

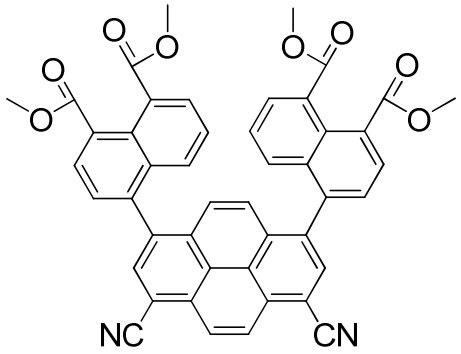
Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$): *δ(ppm)* = 8,25 (d, 2H, 8,0Hz, H_1) ; 8,19 (d, 2H, 7,2Hz, H_2) ; 8,02 (dd, 2H, 7,2Hz, 1,2Hz, H_3) ; 7,98 (d, 2H, 9,2Hz, H_4) ; 7,96 (d, 2H, 8Hz, H_5) ; 7,68 (d, 2H, 7,2Hz, H_6) ; 7,60 (d, 2H, 9,2Hz, H_7) ; 7,55 (dd, 2H, 8,4Hz, 1,2Hz, H_8) ; 7,31 (dd, 2H, 8,4Hz, 7,2Hz, H_9) ; 4,00 (s, 6H, H_{10}) ; 3,98 (d, 6H, H_{11}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : *δ(ppm)* = 169,5 ; 169,4 ; 143,4 ; 135,1 ; 134,1 ; 131,2 ; 131,2 ; 130,3 ; 130,13 ; 130,11 ; 129,73 ; 129,68 ; 128,4 ; 128,00 ; 127,98 ; 127,8 ; 127,8 ; 125,6 ; 125,0 ; 124,7 ; 52,4 (2carbones).

1,6-di(1,8-diméthoxycarbonylnapht-4-yle)-3,8-dicyanopyrène +

1,8-di(1,8-diméthoxycarbonylnapht-4-yle)-3,6-dicyanopyrène (53f)





Sous atmosphère d'argon est mélangé 1,68 g d'un mélange 1 :1 de **41a**:**41b** (4,09 mmol ou 2,05 mmol de chacun des isomères), 6,05 g de **52** (16,34 mmol), 4,73 g de carbonate de potassium (34,22 mmol) dans 150mL de toluène préalablement dégazés. Après l'ajout de 0,475 g de $Pd(PPh_3)_4$ (0,41 mmol), la réaction est portée 4j à 100°C, puis 200mL d'eau et 700mL de CH_2Cl_2 est ajouté. La phase organique est récoltée, séchée sur Na_2SO_4, filtrée, évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$/Ethanol 96 :4). On obtient 1,9 g d'un mélange 1 :1 de 1,6-di(1,8-diméthoxycarbonylnapht-4-yle)-3,8-dicyanopyrène et de 1, 8-di(1,8-diméthoxycarbonylnapht-4-yle)-3,6-dicyanopyrène (2,58 mmol ; Rendement = 63%).L'isomère 1,6 (600 mg ; 0,81 mmol ; Rendement = 40% par rapport à l'isomère 1,6-initial) peut être obtenu pur par filtration à reflux du mélange dans le 1-butanol puisque l'isomère 1,6,est très peu soluble à chaud tandis que l'isomère 1,8 est soluble et reprécipite en retournant à température ambiante. L'isomère 1,8 est quant à lui plus difficile à séparer des traces de l'isomère 1,6.

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$):

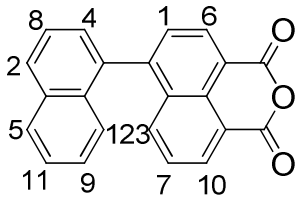
Isomère 1,6 : $\delta(ppm)$ = 8,55 (d, 2H, 9,6Hz, H_1) ; 8,38 (s, 2H, H_2) ;8,24 (d, 2H, 7,2Hz, H_3) ; 8,01 (m, 2H, H_4) ; 7,91 (d, 2H, 9,6Hz, H_5) ; 7,67 (t, 2H, 7,2Hz, H_6) ; 7,41 à 7,35 (m, 4H, H_7 & H_8) ; 4,02 (s, 6H, H_9) ; 4,00 (s, 6H, H_{10}).

Isomère 1,8 : $\delta(ppm)$ (Deux conformères en rouge et vert quand le spectre est suffisamment différent et en noir quand ils se confondent) = 8,90 (s, 2H, H_1) ; 8,39 (s, 2H, H_2) ; 8,14 (d, 2H,

7,2Hz, H_3) ; 8,13 (d, 2H, 7,2Hz, H_3) ; 8,08 (d, 2H, 6Hz, H_4) ; 8,07 (d, 2H, 6Hz, H_4) ; 7,60 (d, 2H, 7,6Hz, H_5) ; 7,59 (t, 2H, H_6) ; 7,41 à 7,35 (m, 4H, H_7, H_8) ; 4,02 (s, 6H, H_9) ; 4,00 (s, 6H, H_{10}).

V.3.3.3. Oligomères anhydrides

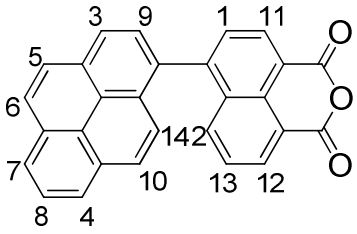
4,4'-binaphtyle-1,8-dicarboxyanhydride (54a)



1,52 g de 1,8-di(méthoxycarbonyle)-4,4'-binaphtyle (**53a** ; 4,10 mmol) est porté à reflux pendant 3h dans un mélange de 180 g d'acide acétique glacial et 2,1 g d'acide sulfurique à 95%. On ajoute ensuite avec précaution 50mL d'eau à température ambiante pour faire précipiter l'anhydride (1,27 g ; 3,92 mmol ; Rendement = 95%) qui est collecté par filtration sous forme d'une poudre blanche séchée sous vide.

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta(ppm)$ = 8,73 (d, 1H, 7,5Hz, H_1) ; 8,63 (dd, 1H, 7,2Hz ; 1,2Hz ; H_2) ; 8,01 (d br, 1H, 8,4Hz, H_3) ; 7,97 (d br, 1H, 8,4Hz, H_4) ; 7,87 (dd, 1H, 8,4Hz, 1,2Hz, H_5) ; 7,84 (d, 1H, 7,5Hz, H_6) ; 7,63 (dd, 1H, 8,4Hz, 7,2Hz, H_7) ; 7,60 (dd, 1H, 8,4Hz, 7,2Hz, H_8) ; 7,54 (ddd, 1H, 8,4Hz, 7,2Hz, 1,2Hz, H_9) ; 7,46 (dd, 1H, 7,2Hz, 1,2Hz, H_{10}); 7,32 (ddd, 1H, 8,2Hz, 7,2Hz, 1,2Hz, H_{11}) ; 7,24 (d br, 1H, 8,4Hz, H_{12}).

1-(1,8-dicarboxyanhydridenapht-4-yle)-pyrène (54b)

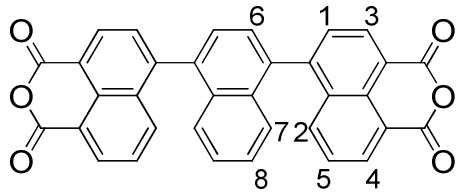


0,700 g de 1-(1,8-diméthoxycarbonylnapht-4-yle)pyrène (**53b** ; 1,57 mmol) est traité d'une manière analogue à celle utilisée pour la synthèse du 4,4'-binaphtyle-1,8-dicarboxyanhydride (**54a**). On obtient 0,507 g (1,27 mmol ; Rendement = 81%) d'une poudre blanche séchée sous vide.

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta(ppm)$ = 8,80 (d, 1H, 7,2Hz, H_1) ; 8,65 (d, 1H, 8,0Hz ; H_2) ; 8,32 (d, 1H, 7,6Hz, H_3) ; 8,28 (d, 1H, 7,6Hz, H_4) ; 8,18 (m, 2H, H_5 à H_7) ; 2,06 (t, 1H,

7,6Hz, H_8) ; 8,00-7,95 (m, 3H, 7,6Hz , H_9 à H_{11}) ; 7,87 (d, 1H, 8,0Hz, H_{12}) ; 7,60 (t, 1H, 8,0Hz, H_{13}) ; 7,51 (d, 1H, 9,2Hz, H_{14}).

1,4-di(1,8-dicarboxyanhydridenapht-4-yle)naphtalène (54c)



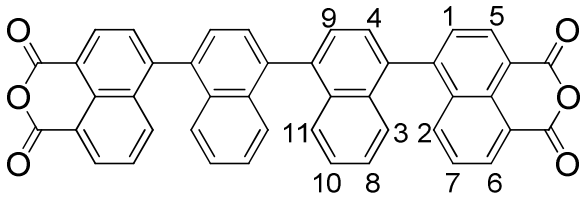
3,50 g de (**53c** ; 5,71 mmol) est traité d'une manière analogue à celle utilisée pour la synthèse du 4,4'-binaphtyle-1,8-dicarboxyanhydride (**54a**). On obtient 2,98 g (5,71 mmol ; Rendement = 100%) d'une poudre blanche séchée sous vide.

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, DMSO-d_6) :

Conformère 1 : $\delta(ppm)$ = 8,74 (d, 2H, 8,4Hz, H_1) ; 8,56 (d, 2H , 7,6Hz, H_2) ; 8,01 (d, 2H, 8,4Hz, H_3) ; 7,98 (d, 2H, 7,6Hz, H_4) ; 7,78 (t, 2H, 7,6Hz, H_5) ; 7,73 (s, 2H, H_6) ; 7,39 (Système AB, 2H, H_7) ; 7,29 (Système AB, 2H, H_8).

Conformère 2 : $\delta(ppm)$ = 8,68 (d, 2H, 7,6Hz, H_1) ; 8,55 (d, 2H , 7,6Hz, H_2) ; 8,03 (d, 2H, 8,4Hz, H_3) ; 7,85 (d, 2H, 8,4Hz, H_4) ; 7,78 (t, 2H, 8,4Hz, H_5) ; 7,71 (s, 2H, H_6) ; 7,39 (Système AB, 2H, H_7) ; 7,29 (Système AB, 2H, H_8).

4,4'-di(1,8-dicarboxyanhydridenapht-4-yle)-1,1'-binaphtyle (54d)

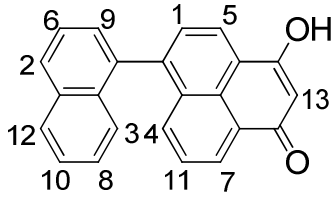


1,02 g de (**53d** ; 5,71 mmol) est traité d'une manière analogue à celle utilisée pour la synthèse du 4,4'-binaphtyle-1,8-dicarboxyanhydride (**54a**). On obtient 0,840 g (5,71 mmol ; Rendement = 94%) d'une poudre blanche séchée sous vide.

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,75 (d, 2H, 7,2Hz, H_1) ; 8,65 (d, 2H , 7,2Hz, H_2) ; 8,40 (dd, 2H, 8,4Hz, 1,2Hz H_3) ; 8,07 (d, 2H, 7,2Hz, H_4) ; 7,81 (d, 2H, 7,2Hz, H_5) ; 7,75 (m, 4H, H_6 & H_7) ; 7,65 (dd, 2H, 8,4Hz, 7,2Hz, H_8) ; 7,55 (d, 2H, 7,2Hz, H_9) ; 7,49 (ddd, 2H, 8,4Hz, 7,2Hz, 1,2Hz, H_{10}) ; 7,34 (d, 2H, 8,4Hz, H_{11}).

V.3.3.4. Oligomères malonyleés

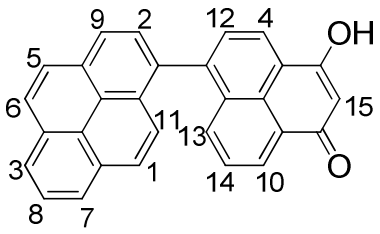
1-(3-hydroxy-phénalèn-1-on-6-yle)naphtalène (55a)



2,0 g de (**54a** ; 6,17 mmol), 3,5 g de chlorure de zinc (II) (25,7 mmol) et 15mL de diéthylmalonate sont mélangés et chauffés à 198°C pendant 3h. La masse brune obtenue est ajoutée à 400mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (1M) de manière à dissoudre le sel de potassium du produit formé. Les impuretés résiduelles sont filtrées et le filtrat obtenu est précipité par l'ajout de 100mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (4M). Le précipité formé est filtré et séché sous vide pour donner 1,4 g d'une poudre jaune (4,19 mmol ; Rendement = 67%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, DMSO-d_6) : $\delta(ppm)$ = 8,41 (d, 1H, 7,2Hz, H_1) ; 8,30 (d, 1H , 7,2Hz, H_2) ; 8,10 (d, 1H, 8,4Hz, H_3) ; 8,06 (d, 1H, 8,0Hz, H_4) ; 7,73 (d, 1H, 7,2Hz, H_5) ; 7,68 (t, 1H, H_6) ; 7,60-7,51 (m, 4H, H_7 à H_{10}) ; 7,36 (dd, 2H, 8,4Hz, 7,2Hz, H_{11}) ; 7,21 (d, 1H, 8,4Hz, H_{12}) ; 6,07 (s, 1H, H_{13}).

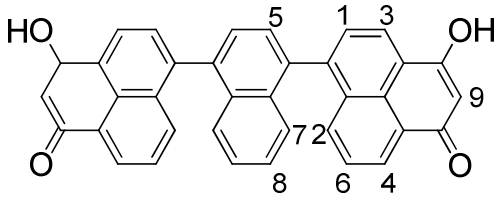
1-(3-hydroxy-phénalèn-1-on-6-yle)pyrène (55b)



480 mg de l'anhydride (**54b** ; 1,20 mmol) est traité de la même manière que celle utilisée pour la synthèse de (**55a**). On obtient ainsi 340 mg du produit attendu sous forme d'une poudre jaune (0,85 mmol ; Rendement = 71%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, DMSO-d_6) : $\delta(ppm)$ = 8,47 (m, 2H, H_1, H_2) ; 8,38 (d, 1H , 7,6Hz, H_3) ; 8,33-8,27 (m, 4H, H_4 à H_7) ; 8,13-8,04 (m, 3H, H_8 à H_{10}) ; 7,88 (d, 1H, 7,6Hz, H_{11}) ; 7,58-7,50 (m, 3H, H_{12} à H_{14}) ; 6,13 (s, 1H, H_{13}).

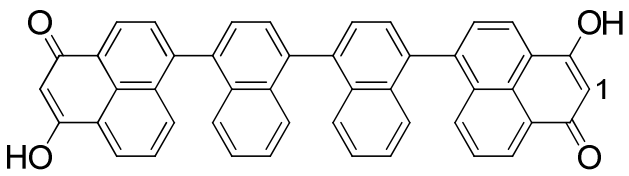
1,4-di(3-hydroxy-phénalèn-1-on-6-yle)naphtalène (55c)



3,05 g de l'anhydride (**54c** ; 5,89 mmol) est traité de la même manière que celle utilisée pour la synthèse de (**55a**). On obtient ainsi 2,7 g du produit attendu sous forme d'une poudre jaune (4,18 mmol ; Rendement = 71%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, DMSO-d_6) : 3 formes tautomériques x 2 conformères possibles ! On en observe 2 en RMN : $\delta(ppm)$ = 8,46 (2d, 2H, 7,2Hz, H_1) ; 8,34 (2dd, 2H, 7,2Hz, 1,2Hz, H_2) ; 7,89 et 7,83 (2d, 2H , 7,2Hz, H_3) ; 7,83 et 7,69 (2dd, 2H, 7,6Hz, 1,2Hz, H_4) ; 7,71 et 7,70 (2s, 2H, H_5) ; 7,66 et 7,63 (2dd, 2H, 7,6Hz, 7,2Hz H_6) ; 7,37 (4 système AB, 4H, H_7, H_8) ; 6,12 (s, 2H, H_9).

4,4'-(1,1'-di(3-hydroxy-phénalèn-1-on-6-yle))binaphtyle (55d)

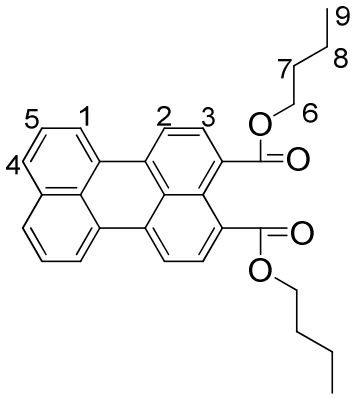


0,840 g de l'anhydride (**54d** ; 1,20 mmol) est traité de la même manière que celle utilisée pour la synthèse de (**55a**). On obtient ainsi 580 mg du produit attendu sous forme d'une poudre jaune (0,85 mmol ; Rendement = 71%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, DMSO-d_6) : 3 formes tautomériques x 5 conformères possibles ! La RMN nous montre un mélange : $\delta(ppm)$ = 8,45 à 8,15 (m, 16H) ; 7,79 (m, 6H) ; 6,13 (3s, 2H, H_1).

V.3.4. Produits cyclisés

3,4-di(butyloxycarbonyle)pérylène (56a)



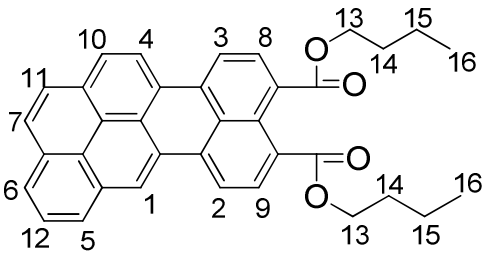
200 mg du dimalonyle **55a** broyé (0,619 mmol) est ajouté à 10,00 g d'hydroxyde de potassium fondu à 275°C sous agitation dans un creuset métallique pendant 1h. La masse noire obtenue est laissée revenir à température ambiante puis dissoute en ajoutant 200mL d'eau pour donner une solution rouge-bordeaux. 100mL d'une solution d'eau de javel à 9% est ensuite ajoutée goutte à goutte à température ambiante et le mélange est agité pendant une heure jusqu'à observation de l'apparition d'une forte fluorescence verte. L'eau de javel résiduelle est neutralisée par 25 g de dithionite de sodium, après quoi le pérylène obtenu est précipité par l'ajout de 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%. La poudre rouge foncée (pérylène-3,4-dicarboxyanhydride) obtenue est filtrée, séchée sous vide, puis portée à 60°C dans un mélange de 1-butanol (4,00 g ; 54,0 mmol), de 1-bromobutane (5,00 g ; 36,5 mmol), d'acétonitrile (100 g) et de DBU (3,1 g ; 20,4 mmol) pendant 3h. La solution est ensuite acidifiée à température ambiante avec 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%, et le produit final est extrait par l'ajout de 500mL de $CHCl_3$. La phase organique

obtenue est séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée pour laisser un mélange pérylène diester/binaphtyle diester 4 :5. Le pérylène désiré est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$), puis recristallisé dans l'éthanol pour donner 70 mg d'une poudre orange-rouge (0,155 mmol ; Rendement = 25%).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,29 (d, 2H, 7,2Hz, H_1) ; 8,24 (d, 2H , 6,8Hz, H_2) ; 8,01 (d, 2H, 6,8Hz, H_3) ; 7,78 (d, 2H, 8,4Hz, H_4) ; 7,54 (dd, 2H, 8,4Hz, 7,2Hz, H_5) ; 4,30 (t, 4H, 7,2Hz, H_6) ; 1,75 (quintuplet, 4H, 7,2Hz, H_7) ; 1,46 (sextuplet, 4H, 7,2Hz, H_8) ; 0,96 (t, 6H, 7,2Hz, H_9).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 168,9 ; 134,6 ; 134,2 ; 130,4 ; 129,9 ; 129,7 ; 129,6 ; 129,3 ; 129,1 ; 127,8 ; 126,8 ; 122,2 ; 119,5 ; 65,1 ; 30,7 ; 19,3 ; 13,8.

9,10-di(butyloxycarbonyle)naphto[8,1,2-bcd]pérylène (56b)



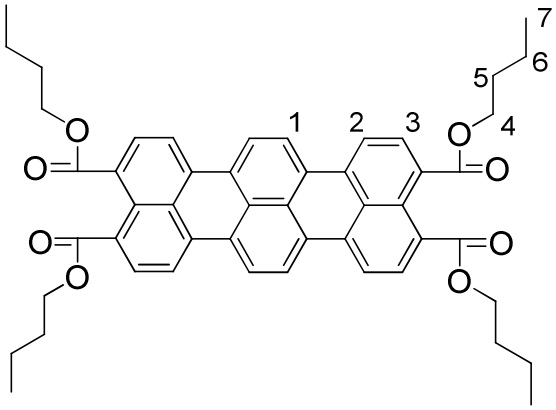
650 mg du dimalonyle **55b** broyé (1,64 mmol) est ajouté à 10,20 g d'hydroxyde de potassium fondu à 270°C sous agitation dans un creuset métallique pendant 25minutes. La masse noire obtenue est laissée revenir à température ambiante puis dissoute en ajoutant 200mL d'eau pour donner une solution violet-rouge. 200mL d'une solution d'eau de javel à 9% est ensuite ajoutée goutte à goutte à température ambiante et le mélange est agité pendant une heure. L'eau de javel résiduelle est neutralisée par 50 g de dithionite de sodium, après quoi le produit obtenu est précipité par l'ajout de 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%. La poudre violette foncée (naphto[8,1,2-bcd]pérylène-9,10-dicarboxyanhydride) obtenue est filtrée, séchée sous vide, puis portée à 60°C dans un mélange de 1-butanol (15,00 g ; 202,5 mmol), de 1-bromobutane (16,00 g ; 116,8 mmol), d'acétonitrile (102 g) et de DBU (3,1 g ; 66,8 mmol) pendant 3h. La solution est ensuite acidifiée à température ambiante avec 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%, et

le produit final est extrait par l'ajout de 500mL de $CHCl_3$. La phase organique obtenue est séchée sur Na_2SO_4, filtrée et le produit désiré est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$/Ethanol 99 :1), puis recristallisé dans l'éthanol pour donner 86 mg d'une poudre orange brillante (0,16 mmol ; Rendement = 10%).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,60 (s, 1H, H_1) ; 8,50 (d, 1H , 8,4Hz, H_2) ; 8,31 (d, 1H, 8,0Hz, H_3) ; 8,19 (d, 1H, 8,4Hz, H_4) ; 8,08 (d, 1H, 7,2Hz, H_5) ; 8,07 (d, 1H, 6,8Hz, H_6) ; 8,05-7,98 (m, 4H, H_7, à H_{10}) ; 7,94 (d, 1H, 9,2Hz, H_{11}) ; 7,91 (t, 1H, 7,6Hz, H_{12}) ; 4,35 (dd, 4H, 7,2Hz, 6,8Hz, H_{13}) ; 1,80 (quintuplet, 4H, 7,2Hz, H_{14}) ; 1,50 (sextuplet, 4H, 7,2Hz, H_{15}) ; 1,00 (t, 6H, 7,2Hz, H_{16}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 168,94 ; 168,93 ; 134,8 ; 134,4 ; 131,5 ; 131,23 ; 131,16 ; 130,7 ; 130,2 ; 129,7 ; 129,6 ; 129,3 ; 128,8 ; 127,8 ; 127,3 ; 126,8 ; 126,7 ; 126,4 ; 126,3 ; 126,1 ; 125,3 ; 124,7 ; 124,6 ; 123,4 ; 121,4 ; 119,8 ; 119,6 ; 65,16 ; 65,13; 30,7 (2carbones) ; 19,3 (2carbones) ; 13,9 (2carbones).

3,4,11,12-(tétrabutyloxycarbonyle)terrylène (56ca)



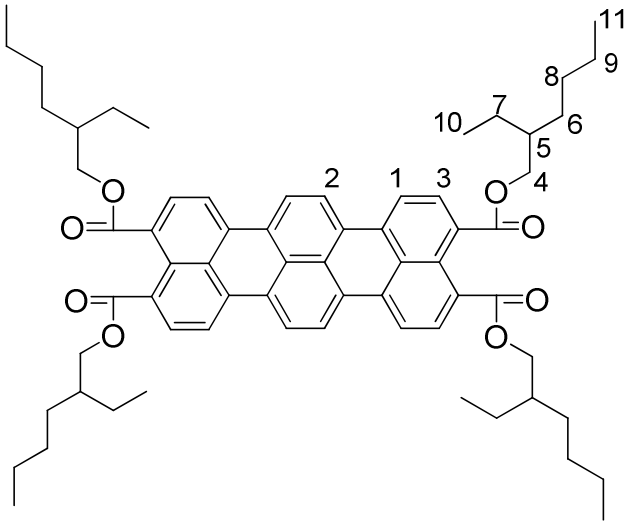
520 mg du di-malonyle **55c** broyé (1,00 mmol) est ajouté à 10,52 g d'hydroxyde de potassium fondu à 240°C sous agitation dans un creuset métallique. La réaction étant exothermique, la température du mélange monte jusqu'à 270°C, puis une température de 240°C est conservée pendant 2heures. La masse noire obtenue est laissée revenir à température ambiante puis dissoute en ajoutant 400mL d'eau pour donner une solution violette. 200mL d'une solution d'eau de javel à 9% est ensuite ajoutée goutte à goutte à température ambiante et le mélange est agité pendant une heure. L'eau de javel résiduelle est neutralisée par 50 g de dithionite de sodium, après quoi le terrylène obtenu est précipité par l'ajout de 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%. La poudre violette-bleue

foncée (terrylène-3,4;11,12-tétracarboxydianhydride) obtenue est filtrée, séchée sous vide, puis portée à 60°C dans un mélange de 1-butanol (10,00 g ; 135 mmol), de 1-bromobutane (16,00 g ; 87,7 mmol), d'acétonitrile (100 g) et de DBU (5,0 g ; 107,7 mmol) pendant 3h. La solution est ensuite acidifiée à température ambiante avec 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%, et le produit final est extrait par l'ajout de 500mL de $CHCl_3$. La phase organique obtenue est séchée sur Na_2SO_4, filtrée et le produit désiré est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; $CHCl_3$/Ethanol 99 :1), puis recristallisé dans le 1-butanol pour donner 80 mg d'une poudre violette (0,10 mmol ; Rendement = 10%).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,30 (s, 4H, H_1) ; 8,25 (d, 4H , 8,0Hz, H_2) ; 8,04 (d, 4H, 8,0Hz, H_3) ; 4,33 (t, 8H, 7,2Hz, H_4) ; 1,77 (quintuplet, 8H, 7,2Hz, H_5) ; 1,51 (sextuplet, 8H, 7,2Hz, H_6) ; 0,98 (t, 12H, 7,2Hz, H_7).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 168,8 ; 133,5 ; 130,3 ; 130,0 ; 129,4 ; 128,8 ; 127,6 ; 122,6 ; 119,9; 65,3; 30,7 ; 19,3 ; 13,9.

3,4,11,12-(tétra(2-éthylhexyle)oxycarbonyle)terrylène (56cb)



Ce composé est obtenue d'une manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de (**56ca**) en remplaçant le 1-butanol et le 1-bromobutane par du bromure de 2-éthylhexane et par du 2-éthylhexan-1-ol (Rendement=10%).

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,05 (d, 4H, 8,0Hz, H_1) ;7,98 (s, 4H, H_2) ; 7,95 (d, 4H , 8,0Hz, H_3) ; 4,27 (septuplet, 8H, 7,2Hz, H_4) ; 1,77 (septuplet, 4H, 7,2Hz, H_5) ; 1,57-1,31 (m, 32H, H_6 à H_9) ; 0,98 (t, 12H, 7,2Hz, H_{10}) ; 0,91 (t, 12H, 7,2Hz, H_{11}).

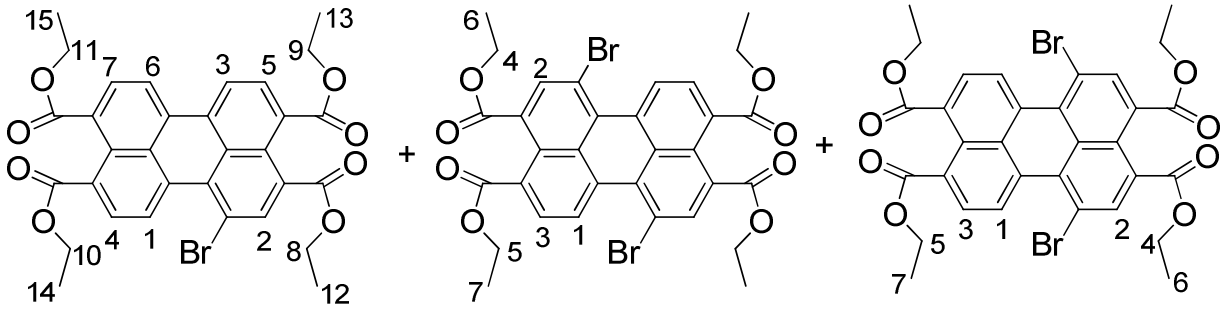
V.4. Extension latérale du cœur pérylène

V.4.1. Bromation du pérylène

1-bromo-3,4,9,10-tétra(éthoxycarbonyle)pérylene (57)

+1,6-dibromo-3,4,9,10-tétra(éthoxycarbonyle)pérylene (63a)

+1,7-dibromo-3,4,9,10-tétra(éthoxycarbonyle)pérylene (63b).



10,0 g de pérylène tétraester (**2a** ; 18,5 mmol), 10,0 g de carbonate de potassium (72,4 mmol), 10mL de Br_2 (195 mmol) et 150mL de CH_2Cl_2, sont mélangés à température ambiante pendant 7h. On ajoute ensuite goutte à goutte à 0°C et avec précaution 1L d'une solution aqueuse de dithionite de sodium (0,2M) pour neutraliser le brome résiduel. La phase organique est récupérée et la phase aqueuse est lavée 3x avec 100mL de CH_2Cl_2. Les phases organiques sont regroupées, séchées sur Na_2SO_4, filtrées et enfin évaporées. Malgré une faible différence de polarité sur CCM, on obtient après purification par colonne de chromatographie (SiO_2, gradient de CH_2Cl_2/Acétone 99:1 jusqu'à CH_2Cl_2/Acétone 98:2) trois fractions (respectivement de la plus polaire à la moins polaire) :

3,4 g d'un mélange jaune 85:15 de **63a**/**63b** (4,86 mmol ; Rendement = 23% de **63a** et 3% de **63b**).

2,9 g d'une poudre jaune-orangée de monobromopérylènetétraester (**57** ; 4,68 mmol ; Rendement = 25%).

3,4 g d'une poudre orange de pérylène tétraester non-réagit (**2a** ; 6,29 mmol ; Rendement = 34%).

1-bromo-3,4,9,10-tétra(éthoxycarbonyle)pérylene :

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,10 (d, 1H, 8,0Hz, H_1) ;8,30 (s, 1H, H_2) ; 8,20 (m, 2H, H_3 & H_4) ; 8,07 (m, 3H, H_5 à H_7) ; 4,38 (m, 8H, H_8 à H_{11}) ; 1,40 (m, 12H, H_{12} à H_{15}).
Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : δ(ppm) = 168,4 ; 168,3 ; 168,2 ; 167,1 ; 137,4 ; 132,6 ; 132,5 ; 132,2 ; 131,7 ; 130,8 ; 130,7 ; 130,3 ; 130,22 ; 130,16 ; 130,0 ; 129,5 ; 129,4 ; 128,0 ; 127,32 ; 127,30 ; 122,6 ; 121,6 ; 118,6 ; 61,8 ; 61,6 ; 61,54 ; 61,52 ; 14,10 (4 carbones).

1,6-dibromo-3,4,9,10-tétra(éthoxycarbonyle)pérylene :

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,89 (d, 2H, 8,0Hz, H_1) ;8,28 (s, 2H, H_2) ; 8,07 (d, 2H , 8,0Hz, H_3) ; 4,39 (q, 4H, 7,2Hz, H_4) ; 4,38 (q, 4H, 7,2Hz, H_5) 1,41 (t, 6H, 7,2Hz, H_6) ; 1,40 (t, 6H, 7,2Hz, H_7).
Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 167,9 ; 167,0 ; 136,7 ; 131,7 (2 carbones) ; 131,1 ; 130,4 ; 130,3 ; 129,1 ; 127,6 ; 126,4 ; 118,7 ; 62,0 ; 61,7 ; 14,1 (2 carbones).

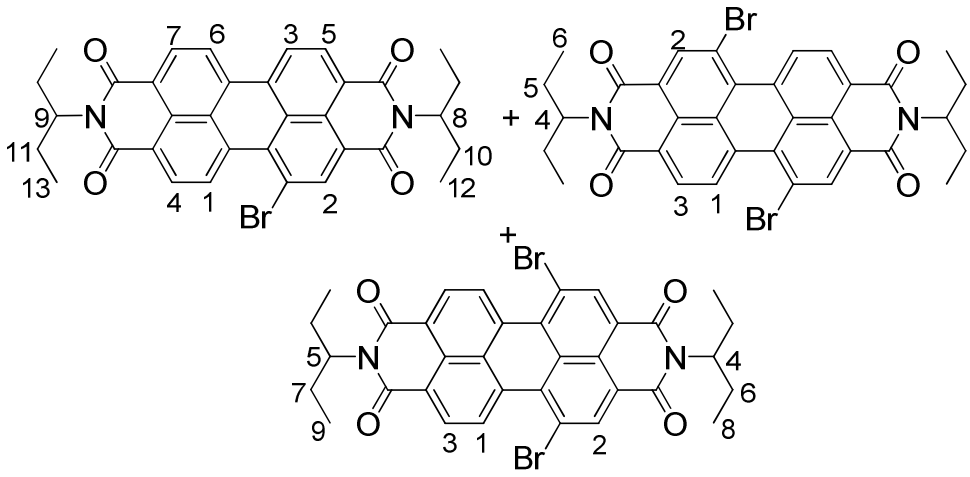
1,8-dibromo-3,4,9,10-tétra(éthoxycarbonyle)pérylene :

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 8,96 (d, 2H, 8,0Hz, H_1) ; 8,31 (s, 2H, H_2) ; 8,09 (d, 2H , 8,0Hz, H_3) ; 4,39 (m, 8H, H_4 & H_5) ; 1,43 (m, 12H, H_6 & H_7).
Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 168,2 ; 166,7 ; 137,0 ; 136,8 ; 130,8 ; 130,7 ; 129,9 ; 129,2 ; 129,0 ; 127,7 ; 127,1 ; 119,6 ; 61,8 ; 61,6 ; 14,2 (2 carbones).

N,N'-di(1-éthylpropyle)-1-bromopérylene-3,4;9,10-tétracarboxydiimide (60)

+ N,N'-di(1-éthylpropyle)-1,6-dibromopérylene-3,4;9,10-tétracarboxydiimide (64a)

+ N,N'-di(1-éthylpropyle)-1,7-dibromopérylene-3,4;9,10-tétracarboxydiimide (64b).



6,26 g de **3b** (renvoi ; 11,8 mmol), 4,0 g de carbonate de potassium (28,9 mmol), 10,0mL de Br_2 (195 mmol) et 200 g de CH_2Cl_2, sont mélangés à 40°C (température du bain d'huile) pendant 4 jours. On ajoute ensuite goutte à goutte à 0°C et avec précaution 1L d'une solution aqueuse de dithionite de sodium (0,2M) pour neutraliser le brome résiduel. La phase organique est récupérée et la phase aqueuse est lavée 3x avec 100mL de CH_2Cl_2. Les phases organiques sont regroupées, séchées sur Na_2SO_4, filtrées et enfin évaporées. Malgré une faible différence de polarité sur CCM, on obtient après purification par colonne de chromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2) trois fractions (respectivement de la plus polaire à la moins polaire) :

2,0 g d'un mélange rouge 85: 15 de **64a**/**64b** (2,9 mmol ; Rendement = 21 % de **64a** et 4 % de **64b**). 7 recristallisations consécutives dans le 1-butanol après 30 minutes permettent de récupérer l'isomère **64a** pur mais avec beaucoup de perte en produit.

4,5 g d'une poudre rouge de **60** (7,38 mmol ; Rendement = 63 %).

N,N'-di(1-éthylpropyle)-1-bromopérylene-3,4;9,10-tétracarboxydiimide:

Spectroscopie RMN ^1H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,78 (d, 1H, 8,4Hz, H_1) ;8,91 (s, 1H, H_2) ; 8,68 (m, 3H, H_3 à H_5) ; 8,61 (m, 2H, H_6 & H_7) ; 5,03 (m, 2H, H_8 & H_9) ; 2,23 (m, 4H, H_{10a} & H_{11a}) ; 1,91 (m, 4H, H_{10b} & H_{11b}) ; 0,90 (t, 6H, 7,2Hz, H_{12}) ; 0,89 (t, 6H, 7,2Hz, H_{13}).

N,N'-di(1-éthylpropyle)-1,6-dibromopérylene-3,4;9,10-tétracarboxydiimide:

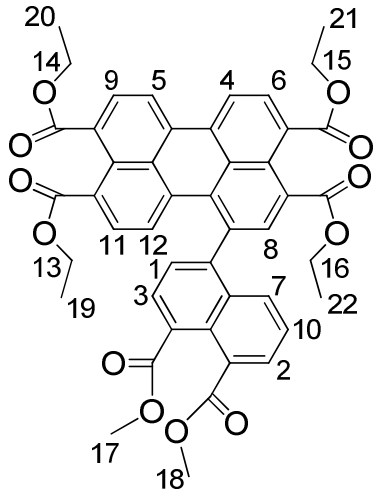
Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,48 (d, 2H, 8,4Hz, H_1) ;8,90 (s, 2H, H_2) ; 8,67 (d br, 2H , 8,4Hz, H_3) ; 5,03 (m, 2H, H_4) ; 2,23 (m, 4H, H_{5a}) 1,91 (m, 4H, H_{5b}) ; 0,90 (t, 12H, 7,2Hz, H_6).

N,N'-di(1-éthylpropyle)-1,8-dibromopérylene-3,4;9,10-tétracarboxydiimide:

Spectroscopie RMN ^{1}H : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 9,49 (d, 2H, 8,4Hz, H_1) ;8,90 (s, 2H, H_2) ; 8,67 (d br, 2H , 8,4Hz, H_3) ; 5,05 (m, 2H, H_4) ; 2,24 (m, 4H, H_{5a}) 1,91 (m, 4H, H_{5b}) ; 0,92 (t, 12H, 7,2Hz, H_6).

V.4.2. Réactions de Suzuki

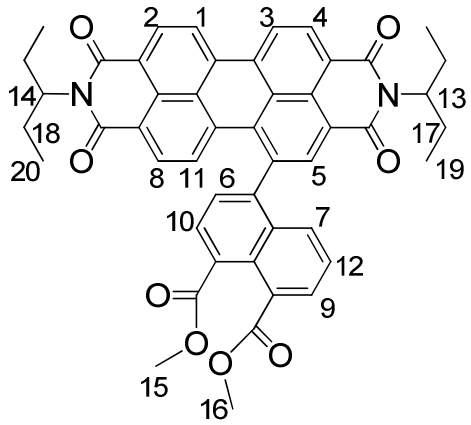
1-((1,8-diméthoxycarbonyle)napht-4-yle)-3,4,9,10-tétra(éthoxycarbonyle)pérylene (58)



Sous atmosphère d'argon est mélangé 0,830 g de **57** (1,34 mmol), 0,720 g de naphtalène boronique diester **52** (1,94 mmol), 0,620 g de carbonate de potassium (24,70 mmol) dans 150mL de toluène, 75mL d'eau et 20mL d'éthanol préalablement dégazés. Après l'ajout de 0,150 g de $Pd(PPh_3)_4$ (0,13 mmol), la réaction est portée 4 jours à 80°C, puis 50mL d'eau et 300mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés. La phase organique est récoltée (la phase aqueuse est préalablement lavée deux fois avec 50mL de CH_2Cl_2), séchée sur Na_2SO_4, filtrée, évaporée, filtrée sur silice (CH_2Cl_2/Acétone 985:15) et enfin recristallisée deux fois dans le 1-butanol pour donner 713 mg d'une poudre jaune-orange qui est un mélange 6 :1 du produit **58**/**59** (0,911 mmol ; Rendement = 68%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta(ppm)$ = 8,36 (d, 1H, 7,6Hz, H_1) ; 8,32 (d, 1H, 8,0Hz, H_2) ; 8,15 (d, 1H, 8,0Hz, H_3) ; 8,08 – 8,01 (m, 3H, H_4 à H_6) ; 7,95 (d, 2H, 7,6Hz, H_7) ; 7,87 (s, 1H, H_8) ; 7,47 (d, 1H, 7,6Hz, H_9) ; 7,43 (t, 1H, 7,6Hz, H_{10}) ; 7,35 (d, 1H, 7,6Hz, H_{11}) ; 7,31 (d, 1H, 7,6Hz, H_{12}) ; 4,39 (q, 2H, 7,2Hz, H_{13}) ; 4,33 (q, 2H, 7,2Hz, H_{14}) ; 4,32 (q, 2H, 7,2Hz, H_{15}) ; 4,25 (q, 2H, 7,2Hz, H_{16}) ; 3,97 (s, 3H, H_{17}) ; 3,95 (d, 3H, H_{18}) ; 1,37 (t, 3H, 7,2Hz, H_{19}) ; 1,36 (t, 3H, 7,2Hz, H_{20}) ; 1,34 (t, 3H, 7,2Hz, H_{21}) ; 1,30 (t, 3H, 7,2Hz, H_{22}).

N,N'-di(1-éthylpropyle)-1-((1,8-diméthoxycarbonyle)napht-4-yle)pérylene-3,4;9,10-tétracarboxydiimide (61)



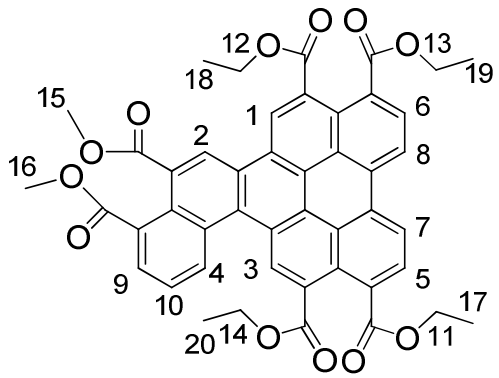
Sous atmosphère d'argon est mélangé 2,300 g de **60** (3,77 mmol), 2,990 g de **52** (8,08 mmol), 3,500 g de carbonate de potassium (25,3 mmol) dans 300mL de toluène, 150mL d'eau et 50mL d'éthanol préalablement dégazés. Après l'ajout de 0,970 g de $Pd(PPh_3)_4$ (0,84 mmol), la réaction est portée 3 jours à 80°C, puis 100mL d'eau et 500mL de CH_2Cl_2 sont ajoutés. La phase organique est récoltée (la phase aqueuse est préalablement lavée deux fois avec 100mL de CH_2Cl_2), séchée sur Na_2SO_4, filtrée, évaporée, filtrée sur silice (CH_2Cl_2/Acétone 98:2) et enfin recristallisée deux fois dans le méthanol pour donner 2,50 g du produit désiré pur sous forme d'une poudre rouge (3,24 mmol ; Rendement = 86%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta(ppm)$ = 8,74 (m, 2H, H_1 & H_2) ; 8,68 (m, 2H, H_3 & H_4) ; 8,47 (s, 1H, H_5) ; 8,15 (d, 1H, 7,6Hz, H_6) ; 8,07 (d , 1H, 7,6Hz, H_7) ; 7,92 (d, 1H, 8,0Hz, H_8) ; 7,87 (d, 1H, 8,0Hz, H_9) ; 7,58 (d, 1H, 7,6Hz, H_{10}) ; 7,49 (d, 1H, 8,0Hz, H_{11}) ; 7,41 (dd, 1H, 8,0Hz, 7,6Hz, H_{12}) ; 5,04 (m, 1H, 7,2Hz, H_{13}) ; 4,96 (m, 1H, 7,2Hz, H_{14}) ; 3,99 (s, 3H, H_{15}) ; 3,98 (s, 3H,

H_{16}) ; 2,20 (m, 4H, H_{17a} & H_{18a}) ; 1,89 (m, 4H, H_{17b} & H_{18b}) ; 0,91 (t, 6H, 7,2Hz, H_{19}) ; 0,84 (t, 6H, 7,2Hz, H_{20}).

V.4.3. Produits cyclisés

1,16-di(méthoxycarbonyle)-6,7,12,13-tétra(éthoxycarbonyle)phénanthro[ghi,1,2,3,4]pérylène (59a)



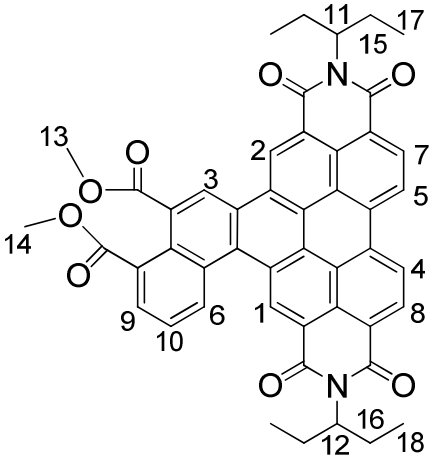
Le mélange des produits **58** et **59** obtenu (911 mg) est porté à reflux dans le toluène (250ml) avec un grain d'I_2 (10 mg) sous forte irradiation lumineuse (lampe halogène 400W) pendant 3h. 2 g de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-benzo-1,4-quinone (DDQ) est ajouté et le mélange réactionnel est maintenu à reflux pour 3h supplémentaires. Le volume de toluène est ensuite réduit à quelques mL par évaporation sous vide puis le produit désiré est obtenu par précipitation en ajoutant 300mL de méthanol. Il est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 : CH_2Cl_2/acétone 97 :3 enlève les impuretés tandis que CH_2Cl_2/acétone 95 :5 permet de récupérer le produit désiré), puis recristallisé dans le 1-butanol (difficile à dissoudre complètement). On obtient ainsi 700 mg d'une poudre jaune (0,90 mmol ; Rendement = 67% sur deux étapes).

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta(ppm)$ = 9,56 (s, 1H, H_1) ; 9,53 (s, 1H, H_2) ; 9,51 (s, 1H, H_3) ; 9,21 (d, 1H, 8,0Hz, H_4) ; 9,12 (m, 2H, H_5 & H_6) ; 8,61 (d, 1H, 8,0Hz, H_7) ; 8,55 (d, 1H, 8,0Hz, H_8) ; 8,26 (d, 1H, 7,2Hz, H_9) ; 7,93 (dd, 1H, 8,0Hz, 7,2Hz, H_{10}) ; 4,54 (q, 2H, 6,8Hz, H_{11}) ; 4,53 (q, 2H, 6,8Hz, H_{12}) ; 4,49 (q, 2H, 6,8Hz, H_{13}) ; 4,42 (q, 2H, 6,8Hz, H_{14}) ; 4,07 (s, 3H, H_{15}) ; 4,03 (s, 3H, H_{16}) ; 1,53 (t, 3H, 6,8Hz, H_{17}) ; 1,50 (t, 3H, 6,8Hz, H_{18}) ; 1,48 (t, 3H, 6,8Hz, H_{19}) ; 1,40 (t, 3H, 6,8Hz, H_{20}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 169,4 ; 168,7 ; 168,6 (2carbones) ; 168,5 ; 168,0 ; 135,8 ; 133,3 ; 132,9 ; 132,3 ; 132,0 ; 130,9 ; 130,6 ; 130,5 ; 130,2 ; 129,9 ; 129,8 ; 129,7 ; 129,5 ; 129,1 ; 128,85 ; 128,80 ; 128,4; 127,4 ; 127,2 ; 126,9 ; 126,59 ; 126,55 ; 126,4 ; 126,3 ; 126,0 ; 125,6 ; 124,9; 124,8 ; 123,9 ; 122,1 ; 61,9 ; 61,7 (2carbones) ; 61,6 ; 52,5 ; 52,4; 14,35 ; 14,25 ; 14,21 ; 14,1.

Température de clarification : 246°C

N,N'-di(1-éthylpropyle)-1,16-di(méthoxycarbonyle)phénanthro[ghi,1,2,3,4]périlène-6,7;12,13-tétracarboxydiimide (62a)



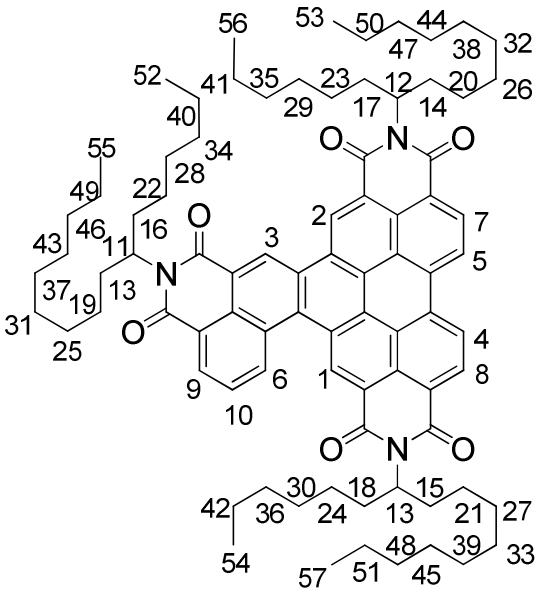
Un mélange de 1,4 g du naphtylpérylène diimide-diester (**61**) (1,81 mmol), 108 mg d'I_2 (0,425 mmol), 150mL de toluène puis 1 g de DDQ (4,41 mmol) sont traités d'une manière analogue à la méthode utilisée pour la synthèse de (**59a**). On obtient après purification par deux colonnes de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2/Acétone 98,5 :1,5) 1,10 g d'une poudre orange (1,43 mmol ; Rendement = 79%).

Spectroscopie RMN ^{1}H : (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta(ppm)$ = 10,23 (s, 1H, H_1) ; 10,21 (s, 1H, H_2) ; 9,63 (s, 1H, H_3) ; 9,34 (m, 2H, H_4 & H_5) ; 9,11 (m, 3H, H_6 à H_8) ; 8,29 (d, 1H, 7,2Hz, H_9) ; 8,55 (t, 1H, 7,2Hz, H_{10}) ; 5,20 (m, 2H, H_{11} & H_{12}) ; 4,11 (s, 3H, H_{13}) ; 4,05 (s, 3H, H_{14}) ; 2,37 (m, 4H, H_{15a} & H_{16a}) ; 2,03 (m, 4H, H_{15b} & H_{16b}) ; 0,998 (t, 6H, 7,2Hz, H_{17}) ; 0,995 (t, 6H, 7,2Hz, H_{18}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 169,1 ; 168,2 ; 165,2 à 163,6 (br ; 4 carbones) ; 133,6; 133,5 (br) ; 133,3 ; 133,1 (2carbones) ; 130,8 ; 130,5 ; 130,3 (2carbones) ;

129,7 (br) ; 129,5 ; 129,4 ; 128,8 (br) ; 127,5 ; 127,4 ; 127,2 ; 127,0 ; 126,83 ; 126,76 (2carbones) ; 126,6 ; 126,1 ; 125,7 (2carbones); 124,5 ; 124,1 ; 123,9 ; 123,3 (2carbones) ; 122,4 (br) ; 57,9 ; 57,8 ; 52,6 ; 52,4; 25,0 ; 24,9 ; 11,3 ; 11,2.

N,N',N''-tri(1-hexyldécyle)phénanthro[ghi,1,2,3,4]pérylène-1,16;6,7;12,13-hexacarboxytriimide (65)



200 mg de l'hexaester **59** (4,16 mmol), 5,00 g d'imidazole et 0,355 g de 7-hexadécylamine (**24d**) sont mélangés pendant 16 heures à 180°C. Le mélange est laissé revenir à température ambiante puis est ajouté successivement 30mL d'eau, 400mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,1M) à 0°C et enfin 500mL de CH_2Cl_2. La phase organique est récupérée (la phase aqueuse est préalablement lavée trois fois avec 100mL de CH_2Cl_2), séchée sur Na_2SO_4, filtrée et évaporée. Le produit obtenu est purifié par colonne de chromatographie (SiO_2 ; CH_2Cl_2/Acétone 98,5 :1,5) et 2 recristallisation dans le 1-butanol pour laisser 120 mg d'une gomme rouge (0,154 mmol ; Rendement = 37%)

Spectroscopie RMN ^1H : (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta(ppm)$ = 10,38 (s br, 1H, H_1) ; 10,35 (s br, 1H, H_2) ; 10,33 (s br, 1H, H_3) ; 9,38 (m, 3H, H_4 à H_6) ; 9,11 (m, 2H, H_7 & H_8) ; 8,87 (m, 1H, H_9) ; 8,21 (t br,

1H, 7,2Hz, H_{10}) ; 5,30 (m, 3H, H_{11} à H_{13}) ; 2,34 (m, 6H, H_{15a} à H_{20a}) ; 1,94 (m, 6H, H_{15b} à H_{20b}) ; 1,46 à 1,10 (m, 66H, H_{21} à H_{51}) ; 0,83 à 0,75 (m, 18H, H_{52} à H_{57}).

Spectroscopie RMN ^{13}C : (400 MHz, $CDCl_3$) : $\delta(ppm)$ = 165,0 (br); 164,9 (br) ; 164,8 (br) ; 163,92 (br) ; 163,87 (br) ; 163,7 (br) ; 134,7 (br, 2 carbones); 134,09 (br) ; 134,06 (br) ; 133,5 (br) ; 133,2 ; 133,1 ; 130,7 (br) ; 130,4 (br) ; 130,1 ; 128,53 ; 128,45 (br) ; 128,40 ; 128,3 ; 128,2 ; 128,0 ; 127,5 (3carbones) ; 127,0 ; 126,9 (2carbones) ; 124,9 ; 124,4 ; 124,2 ; 123,63 (2 carbones) ; 123,59 ; 123,46 (br) ; 122,8 (br) ; 122,7 (br) ; 122,1 (br) ; 55,1; 55,0 ; 32,5; 31,8; 31,8 ; 29,6; 29,3; 27,0 ; 22,6 ; 14,0.

[132] J. Kelber, H. Bock, O. Thiebaut, E. Grelet, H. Langhals, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, **4, 707–712.**
[133] I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, R. Mamy, H. Allouchi, C. Courseille, M. Cotrait, H. Bock, *ChemPhysChem*, **2001**, **7 (2), 448-452.**
[134] J. Kelber, M.F. Achard, B. Garreau de Bonneval, H. Bock, *Chem A Eur. J.*, **2011**, **early view online.**
[135] A. McKillop, A.G. Turrell, D.W. Young, E.C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102 (21), 6504–6512.**
[136] G.P. Ellis, T.M. Romney-Alexander, *Chem. Rev.*, **1987**, **87, 779–794.**
[137] S. Demming, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1988**, **121, 225-230.**
[138] S. Alibert-Fouet, S. Dardel, H. Bock, M. Oukachmih, S. Archambeau, I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, *ChemPhysChem*, **2003, 9(4), 983-985.**
[139] H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, **365-380.**
[140] S.T. Hodgson, P.A. Procopiou, M.V. Vinader Brugarolas, *International patent number* : **WO 2007/071691**
[141] N. Buffet, *Thèse de l'Université Bordeaux 1*, **2008**.
[142] J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1972**,**1622.**
[143] H.G. Rule, S.B. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1937**, **1761-1763.**
[144] X. Qian, Y. Xiao, *Tetrahedron Letters*, **2002**, **43, 2991-2994.**

Conclusion générale

Les dérivés arène-carboxyliques sont des matériaux intéressants dans le but d'obtenir une cellule solaire organique efficace. En effet, ils présentent à la fois des propriétés électroniques modulables en fonction de la structure chimique, une tendance aux larges plages de températures de présence d'une mésophase colonnaire grâce aux interactions π et dipôle-dipôle et souvent un alignement homéotrope au contact de surfaces polaires telles que l'ITO ou le verre. Au cours de cette thèse nous nous sommes attelés à synthétiser des dérivés arène-carboxyliques cristallins liquides colonnaires à température ambiante avec des températures de clarification accessibles et des propriétés électroniques suffisamment complémentaires pour pouvoir constituer des jonctions donneur-accepteur.

Dans un premier temps nous avons développé une nouvelle méthode de synthèse pot-unique efficace pour obtenir des imido-diesters de pérylène, qui présentent un comportement accepteur comparé aux tétraesters de pérylène synthétisés au laboratoire préalablement à cette thèse. La saponification sélective des groupements esters nous a permis d'accéder à des dérivés avec différentes longueurs de chaînes et étudier les propriétés mésomorphes des matériaux obtenus. Deux d'entre-eux présentent une phase cristalline liquide colonnaire stable à température ambiante. Le comportement accepteur de ces imido-diesters, comparé aux tétraesters correspondants, est toutefois insuffisant dans l'optique d'une utilisation dans un dispositif, et les études en film mince ouvert ont révélé des difficultés pour obtenir un alignement homéotrope.

La méthodologie développée pour obtenir des tétraesters et des imido-diesters cristallins liquides colonnaires à température ambiante a ensuite été appliquée, et améliorée par l'introduction de chaînes amines racémiques α-ramifiées, pour la synthèse de benzo[ghi]pérylène hexaesters, diimide-diesters et triimides cristallins liquides colonnaires à température ambiante. Le dérivé hexaester présentant uniquement une phase cristalline liquide colonnaire monotrope, nous avons développé avec succès une méthode de synthèse régio-sélective d'un tétraester de benzo[ghi]pérylène, qui présente une phase cristalline liquide colonnaire stable à température ambiante et un point de clarification accessible. L'étude des propriétés électroniques de ces quatre types de benzo[ghi]pérylène à révélé un caractère donneur pour les hexaesters et les tétraesters comparé aux diimide-diesters et aux triimides. Les valeurs des marches entre les orbitales LUMO des donneurs et des accepteurs

se trouvent aux alentours de 0,6 eV décrits comme optimum pour une bonne séparation de charges dans un dispositif photovoltaïque organique. Un phénomène de transfert de charge a également pu être observé à l'état cristallin-liquide colonnaire entre le tétraester donneur et les accepteurs que sont le diimide-diesters et le triimide.

Dans le but d'obtenir des dérivés absorbants à de plus grandes longueurs d'ondes, nous avons en parallèle cherché à allonger le cœur aromatique pérylène de manière longitudinale en assemblant des briques pyrènes et/ou naphtalène. Nous avons de cette manière pu obtenir un grand nombre d'oligo-naphtalènes et de naphtyle-pyrènes différents et nous avons pu mettre en place la synthèse d'un tétraester de terrylène par une cyclisation dans le KOH fondu du di-malonyleternaphtyl. Cependant, ce matériau n'a pas montré de comportement mésogène, malgré ses chaînes latérales ramifiées. De plus la méthodologie de synthèse utilisée pour obtenir le chromophore final n'est pas efficace pour des précurseurs plus longs que le ter-naphtyle ou le naphtyle-pyrène.

Devant ces difficultés, nous nous sommes proposés d'agrandir le cœur aromatique pérylène de manière latérale : dans sa baie. Nous avons ainsi pu mettre au point une méthode de synthèse de dérivés hexaester, diimide-diester et triimide de phénanthro[1,2,3,4,ghi]pérylène via un couplage de Suzuki et une photo-cyclisation qui présentent de bon rendements. Les niveaux LUMO des matériaux obtenus se trouvent être similaires à ceux des benzo[ghi]pérylènes obtenus et décrits comme optimum pour une bonne dissociation des charges. La bande interdite plus faible observée par rapport aux benzopérylènes permet en même temps d'obtenir des différences plus grandes des niveaux d'énergie HOMO entre donneur et accepteur en choisissant un couple donneur/accepteur mixte phénanthro[1,2,3,4,ghi]pérylène/benzo[ghi]pérylène. De cette manière, on pourra renforcer la séparation des charges par une marche suffisante entre niveaux HOMO, similaire à la marche entre niveaux LUMO déjà réalisée dans les couples de deux benzopérylènes.

En somme, nous montrons avec cette thèse que des couples donneur-accepteur colonnaires à température ambiante peuvent être obtenus, avec des propriétés suffisamment complémentaires pour prévoir des dissociations d'excitons en charges séparées à leur jonction dans des cellules solaires.