université de BORDEAUX

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

Par Debi Gordone BILAMBI

Synthèse de la dithiénonaphtyridine, un analogue soufré et azoté du pyrène, et étude de ses dérivés comme matériaux à faible bande interdite

Sous la direction de : Dr. Yohann NICOLAS
(Co-directeur : Pr. Thierry TOUPANCE)

Soutenue le lundi 29 septembre 2025 à 9h

Membres du jury :

Mme VIGNAU Laurence	Professeur, Bordeaux INP	Présidente
Mme LARTIGAU-DAGRON Christine	Maitre de conférences, Université de Pau	Rapporteur
M. ACHELLE Sylvain	Professeur, Université de Rennes	Rapporteur
M. NICOLAS Yohann	Maitre de conférences, Bordeaux INP	Directeur de thèse
M. TOUPANCE Thierry	Professeur, Université de Bordeaux	Co-directeur
M. LECLERC Nicolas	Chargé de recherche, Université de Strasbourg	Examinateur

Remerciement

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude au Pr. Thierry TOUPANCE pour m'avoir donné l'opportunité de faire une thèse au sein du groupe Chimie Moléculaire et Matériaux de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux. Sa rigueur scientifique, sa bienveillance et sa disponibilité ont été des piliers essentiels tout au long de mes travaux de recherche. Qu'il reçoive ici toute ma reconnaissance pour l'appui précieux qu'il m'a offert lors de l'écriture de ce manuscrit, pour chaque mot, chaque idée, patiemment sous son regard averti.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance au Dr Yohann NICOLAS pour l'accompagnement dont j'ai bénéficié au cours de mes trois années de thèse. Sa passion pour le domaine, son expertise et son expérience ont été des atouts majeurs pour identifier et résoudre les difficultés rencontrées durant mon travail. Grâce à son encadrement et sa bienveillant, j'ai pu progresser, dépasser mes limites et explorer de nouvelles pistes de recherche. Je lui suis également reconnaissant pour la liberté qu'il m'a accordée ainsi que pour son soutien constant, y compris dans les moments plus complexes du projet. J'ai énormément appris de lui, tant sur le plan académique qu'humain. Son humilité et sa joie de vivre ont été, et resteront, une source d'inspiration et une référence pour moi à l'avenir. Je le remercie vivement pour son précieux soutien lors de la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie le Pr. Sylvain ACHELLE, le Dr Nicolas LECLERC, le Pr. Laurence VIGNAU et le Dr Christine LARTIGAU-DAGRON d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à tout le groupe C2M de l'ISM. Tout d'abord, je remercie particulièrement les « collègues doctorants » : Camille, Chloé, Dalila, Axelle, Rand et Ugo. Ces trois années passées ensemble ont été, pour ma part, géniales et inoubliables à tous les points de vue.

Je tiens à remercier Quentin pour la qualité des échanges et du travail réalisé ensemble, que ce soit au laboratoire ou lors de moments informels. Nos discussions scientifiques, philosophiques et parfois même métaphysiques ont été particulièrement enrichissantes.

Par ailleurs, je tiens à exprimer ma gratitude envers les ATER et post-doctorant·es : Chady, Riva, Miquel, Aymen, Houda, Damin Lee, Imane, Emma et Hemant, dont la présence et le soutien ont grandement contribué à l'ambiance du groupe.

De plus, j'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres permanents de C2M, et tout particulièrement à Guillaume pour son aide précieuse et sa disponibilité constante. Enfin,

je n’oublie pas les stagiaires – Amelie, Idra, Lukas, Ludo, Hawraa, Grace, Axel, et tant d’autres – qui ont assuré une atmosphère conviviale au sein du laboratoire.

Je remercie du fond du cœur celui qui m’a donné force, patiente, sagesse et foi pour mener à bien ce travail.

J’adresse ma profonde gratitude à mon père qui a toujours cru en moi, à ma mère pour son affection et sa tendresse, ainsi qu’à l’ensemble de ma famille, tant proche qu’éloignée.

À Nzang Mintsa Rosalie, ma collègue préférée de mbaya, merci pour ces trois années de thèse passées à nous soutenir mutuellement avec force et bienveillance. Ta présence a été un pilier précieux dans cette aventure exigeante.

Je remercie mes tantes Catherine et Jeannine pour leur soutien constant pendant ces trois années difficiles et leur aide précieuse face aux problèmes rencontrés.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Patrick Naïsso, Pierre Essono, leurs familles ainsi qu’à Alain et Stewart pour le soutien qu’ils m’ont apporté.

Et enfin, je souhaite particulièrement remercier LOBA, MEKO-MEKO, SIMA BIANG et LWEMBA-LWEMBA mes amis d’enfance qui ont toujours été là pour moi. Tout simplement Merci !

Table des matières

I. L'électronique organique : introduction 9

I.1. Quelques définitions 11

I.2. Les dispositifs avec des matériaux FBI 13

I.2.1. Cellules photovoltaïques organiques 13
I.2.2. Détecteurs infrarouges 17
I.2.3. Transistors organiques à effet de champ 18

I.3. Les semi-conducteurs organiques 20

I.3.1. Évolution des structures chimiques des polymères 20
I.3.2. Relations structure-propriétés 24
I.3.3. Autres propriétés des chaînes latérales sur les propriétés des polymères semi-conducteurs. 33

I.4. Trois polymères π-conjugués modèles 34

I.4.1. Généralités sur la synthèse des polymères π-conjugués 35
I.4.2. Poly(3-alkylthiophène)s : Synthèse, structure et propriété 36
I.4.3. Synthèse de la poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) 40
I.4.4. Synthèse de la poly(2,3-dialkylthiéno[3,4-b]pyrazine) 41

I.5. Objectifs 42

II. Synthèse et réactivité du dithiénonaphthyridine (DTN) 45

II.1. Synthèse du DTN-NH 47

II.1.1. Synthèse du 4,4'-dibromo-3,3'-bithiophène (1) et 3,3'-bithiophène (1') 48
II.1.2. Synthèse du 2,2',4,4',5,5'-hexabromo-3,3'-bithiophène (2) 48
II.1.3. Synthèse du 2,2',4,4'-tétrabromo-3,3'-bithiophène (3) 49
II.1.4. Synthèse de l'acide 4,4'-dibromo[3,3'-bithiophène]-2,2'-dicarboxylique (4) 51
II.1.5. Synthèse du 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophènecarboxamide (5) 52
II.1.6. Formation du cycle : synthon clé DTN-NH 53

II.2. Réactivité du DTN-NH 55

II.2.1. Synthèse du DTN dichloré 56
II.2.2. Synthèse du DTN dibromé 58
II.2.3. Synthèse du DTN difluoré 58
II.2.4. Synthèse du dérivé triflate du DTN 59
II.2.5. Méthode de purification de DTN-NH 60
II.2.6. O-Alkylation du DTN N-H 61

II.3. Réactivité de la position en *α* du cycle thiophène au sein des DTNs O-alkylés 64

II.3.1. Déprotonation 64
II.3.2. Bromation par substitution électrophile aromatique (SEAr) 65

III. Synthèse des oligomères du DTN 67

III.1. Synthèse du dimère DTN-OC6 70

III.1.1. Couplage par transfert catalytique de Kumada (KCTP) 70
III.1.2. Couplage de Negeshi 71
III.1.3. Méthode de réduction par le nickel(0) 71
III.1.4. Couplage de Suzuki 72
III.1.5. Méthode par activation de liaison C-H 73

III.2. Synthèse des oligomères DTN O-C9 74

III.2.1. Méthode de réduction par le nickel(0) 74
III.2.2. Méthode par activation de liaison C-H 76

III.3. Synthèse du polyDTN-OC6 par voie chimique 77

III.4. Synthèse du polyDTN-OC6 par voie électrochimique 78

IV. Propriétés structurales et électroniques en solution et à l'état solide du DTN et de ses dérivés 81

IV.1. Calculs théoriques des propriétés électroniques des molécules en solution. ... 83

IV.1.1. Choix de la méthode de modélisation 83
IV.1.2. Modélisation de la thiénopyrazine 85
IV.1.3. Modélisation du DTN 88
IV.1.4. Modélisation du DTN-Alkyle 91
IV.1.5. Modélisation du DTN-OAlkyle 94

IV.2. Étude des propriétés optiques en solution 98

IV.2.1. Étude des propriétés optiques sur les monomères et dimères 98
IV.2.2. Purification du mélange d'oligomères et étude de leurs propriétés optiques 102

IV.3. Étude des propriétés électrochimiques. 105

IV.3.1. Voltampérométrie cyclique 105
IV.3.2. Propriétés spectroélectrochimiques 107

IV.4. Études des propriétés structurales à l'état solide 112

IV.4.1. Détermination expérimentale de la géométrie de dérivés du DTNs 112
IV.4.2. Structure cristalline du DTN dichloré (7) 113
IV.4.3. Structure cristalline du DTN-OC6 (12) 114
IV.4.4. Structure cristalline du Triflate DTN (10) 115
IV.4.5. Structure cristalline du Br_2-DTN-OC6 116
IV.4.6. Bilan 117

V. Conclusion 119

VI. Partie expérimentale 125

VI.1. Matériels, appareillages et méthodes 127

VI.2. Synthèse 130

VII. Bibliographie 167

VIII. Annexes 185

VIII.1. Annexe 1 : Spectres d'absorbance UV-Vis non normalisés des composés ... 187

VIII.2. Annexe 2 : Donnés de la GPC préparative avec recyclage et les spectres de masse des différentes fractions 187

VIII.3. Annexe 3 : Autres structures cristallographiques du DTN 193

VIII.4. Annexe 4 : Données cristallographiques 194

Introduction générale

Le silicium est actuellement incontournable dans le domaine de l'électronique. Par exemple, les circuits intégrés présents sur les cartes de divers équipements qui nous entourent en contiennent. Cependant, depuis deux décennies, des composés organiques semi-conducteurs sont venus concurrencer le silicium et d'autres matériaux inorganiques dans certains domaines tels que celui de l'affichage grâce à la technologie de matrice active à diodes électroluminescentes organiques (AMOLED). Dans les cellules solaires commerciales, le silicium est aussi très présent mais conduit à certains inconvénients dont les matériaux organiques pourraient s'affranchir facilement comme leur méthodes de fabrication énergivores, leur processus de mise en forme de faible vitesse et leur densité élevée.[1] Dans le domaine des cellules solaires, des études prospectives[2] et expérimentales ont montré que des polymères de faibles bandes interdites (FBI) sont nécessaires à l'obtention de meilleurs rendements photovoltaïques.[3]

Un premier chapitre expose les principes fondamentaux de l'électronique organique et l'intérêt des matériaux FBI. A travers d'exemples, les outils de conceptions des systèmes π-conjugués sont expliqués pour aboutir à la présentation d'une nouvelle structure aromatique – le dithiénonaphtyridine (DTN) – constituée de cycles fusionnés de thiophènes donneurs et pyridines accepteurs. La suite du document détaille, pour la première fois, la synthèse ainsi que les propriétés photophysiques, et electroniques du DTN et de ses dérivés.

Dans le second chapitre, l'étude explore les méthodes de préparation du synthon clé DTN-NH, puis sa réactivité à travers des réactions usuelles de la chimie des systèmes π-conjugués. Ainsi, les dérivés halogénés, triflates et O-alkylés ont été obtenus et les optimisations des conditions réactionnelles ont été discutées. L'amélioration des protocoles de synthèses, la régioselectivité des réactions et le choix des chaines alkyles ont conduit à des unités monomères suffisamment pures et solubles pour envisager la formation de polymères π-conjugués pour l'électronique organique.

Dans le troisième chapitre, la synthèse des oligomères et polymères des dérivés DTN O-alkylés sont présentées en explorant diverses méthodes telles que le couplage réducteur au nickel(0), l'activation de liaison C-H catalysée au palladium, le couplage de Suzuki et la polymérisation électrochimique, mettant en évidence les défis liés à la solubilité et à la réactivité des monomères. Les dimères du DTN ont été obtenus avec des succès ainsi que leur dérivé bromé. Ces méthodes ont aussi abouti à la formation de mélanges d'oligomères (de 2 à 7 unités)

solubles. Par électrochimie, les monomères ont aussi été couplés pour conduire à un matériau insoluble à partir du dérivé de DTN portant des chaînes *n*-hexyles.

Dans le dernier chapitre, les composés ont été caractérisées et étudiés via la spectroscopie d'absorption UV-vis, la voltampérométrie cyclique, les calculs TD-DFT et la diffraction des rayons X sur monocristaux. Les potentiels redox obtenus par voltampérométrie cyclique et les bandes d'absorption déterminées par UV-vis s'accordent avec les résultats des calculs DFT. De plus, la discussion à partir des résultats obtenus sur les oligomères et polymères montre le pouvoir prédictif de la méthode d'extrapolation basée sur l'exploitation des données de seulement 3 oligomères est efficace. Enfin, l'homopolymère de DTN conduit bien à produire un matériau FBI.

Ainsi, ces résultats constituent une base solide pour concevoir de nouveaux matériaux π-conjugués à partir de DTN.

I. L’électronique organique : introduction

L'électronique organique[1] désigne une branche de l'électronique utilisant des matériaux carbonés comme semi-conducteurs actifs, à la place de matériaux inorganiques comme les oxydes métalliques ou le silicium. Par extension, ces matériaux organiques font aussi partie de ce champ disciplinaire lorsqu'ils sont conducteurs. Ces composés, des polymères ou des petites molécules, sont constitués de chaînes carbonées avec alternance de liaisons simples et doubles nommés alors système π-conjugué qui sert de support au transport de charges électriques. Ce domaine a émergé avec la découverte de la conductivité électrique dans un polymère π-conjugué, le trans-polyacétylène (PA), par Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa.[4] Cette découverte leur a valu le prix Nobel de chimie en 2000.[5]

L'électronique organique représente un secteur en pleine expansion. Selon les analyses récentes d'IDTechEx, le marché de l'électronique organique a atteint 31,7 milliards de dollars en 2020 et est projetée à croître jusqu'à 74 milliards de dollars d'ici 2030,[6] témoignant de son essor continu. Ces matériaux, qu'ils soient des polymères conducteurs ou des molécules organiques π-conjuguées, tirent parti des propriétés électroniques et structurales uniques du carbone. En effet, la facilité de solubiliser ces matériaux dans des solvants, leur faible densité et leurs propriétés mécaniques permettent de concevoir des dispositifs électroniques légers, flexibles, modulables, dont la fabrication est peu couteuse.

Ainsi, ces matériaux ont ouvert la voie à des avancées marquantes dans le domaine de l'électronique organique, favorisant le développement de nombreuses applications technologiques telles que les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les transistors à effet de champ organiques (OFET), les capteurs ou encore les dispositifs électrochromes.

I.1.Quelques définitions

Concernant les propriétés de conductivité, trois catégories majeures de matériaux sont à distinguer selon la théorie des bandes : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants. Les semi-conducteurs se caractérisent par une conductivité électrique intermédiaire entre celle des matériaux conducteurs et celle des matériaux isolants, résultant des niveaux d'énergie et du remplissage de leur bande de valence et de leur bande de conduction ce qui influence directement leur capacité à transporter des charges. Ces propriétés les rendent particulièrement adaptés à des applications nécessitant un contrôle précis des flux électroniques en fonction de stimuli extérieur. Dans le cadre de la théorie des bandes, la bande interdite est souvent appelée « gap » par anglicisme. Ce terme désigne l'écart énergétique entre le haut de la bande de valence (BV) et le bas de la bande de conduction (BC). Les isolants se distinguent par une large bande

interdite (>3 eV),[1] empêchant tout transfert électronique de la BV à la BC. En revanche, les semi-conducteurs présentent un gap plus restreint, ce qui permet aux électrons de franchir cette barrière énergétique sous l'effet d'une excitation thermique ou radiative. Ainsi, le semi-conducteur se comporte comme un isolant à une température de 0 K et dans l'obscurité, alors qu'il peut devenir conducteur sous irradiations électromagnétiques ou par activation thermique. À l'opposé, les métaux se caractérisent par l'absence de bande interdite, permettant ainsi une superposition ou un chevauchement partiel des bandes de valence et de conduction (Figure I. 1). À l'échelle moléculaire, cet écart est assimilé à la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) et l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

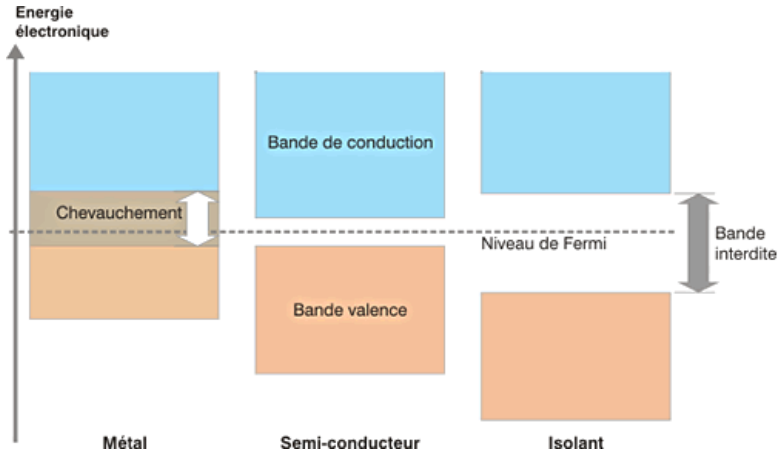


Figure I. 1 : Représentation dans le modèle de bandes des différents types de matériaux : Conducteur (métal), semi-conducteur et isolant.[7]

Afin de classer les semi-conducteurs organiques, les termes de faible bande interdite (FBI) et de « low band gap » (LBG) sont utilisés. Une définition pionnière de ce qualificatif a été proposée par Martin Pomerantz[8] qui a établi la bande interdite du polyacétylène (1,5 eV) comme référence en-dessous de laquelle un matériau est dit de faible bande interdite. Lorsque cet écart correspond à une transition optique, le matériau absorbe alors dans le domaine du proche infrarouge.

Les semi-conducteurs organiques (OSCs) sont aussi classés en fonction de la nature des charges portées. Ainsi, lorsque les porteurs concernent majoritairement des charges négatives et la bande de conduction, le matériau est dit de type–n ou accepteur. A l'inverse, lorsque les porteurs concernent majoritairement des charges positives et la bande de valence, le matériau est qualifié de type–p ou donneur.

Les prochains paragraphes abordent l'intérêt et l'intégration des matériaux à faible bande interdite dans trois dispositifs électroniques distincts : les cellules solaires, les détecteurs infrarouges et les transistors à effet de champ.

I.2. Les dispositifs avec des matériaux FBI

I.2.1. Cellules photovoltaïques organiques

Les cellules solaires organiques (OPVs) sont des dispositifs qui exploitent l'effet photovoltaïque, rapporté pour la première fois par Alexandre Edmond Becquerel en 1839. Cet effet suit le principe par lequel la lumière absorbée dans un matériau semi-conducteur génère un potentiel électrique et des charges libres qui peuvent ensuite être collectées pour produire un courant. Au sein des dispositifs OPVs, il est produit par une jonction formée entre deux semi-conducteurs organiques de nature différente (donneur et accepteur), le tout pris en sandwich entre deux électrodes distinctes. Les dispositifs les plus souvent rapportés sont constitués d'un mélange hétérogène des deux matériaux appelé une hétérojonction en volume (BHJ).

Le processus électronique du fonctionnement des OPVs implique plusieurs étapes photophysiques et de transport de charge (figure I.2) : l'absorption d'un photon et la création d'une paire électron-trou nommée exciton, suivi de la diffusion de cet exciton jusqu'à ce qu'il atteigne une jonction, puis la dissociation de cet exction en porteurs de charge libres, et enfin, le transport de ces charges libres jusqu'aux électrodes où elles seront collectées.

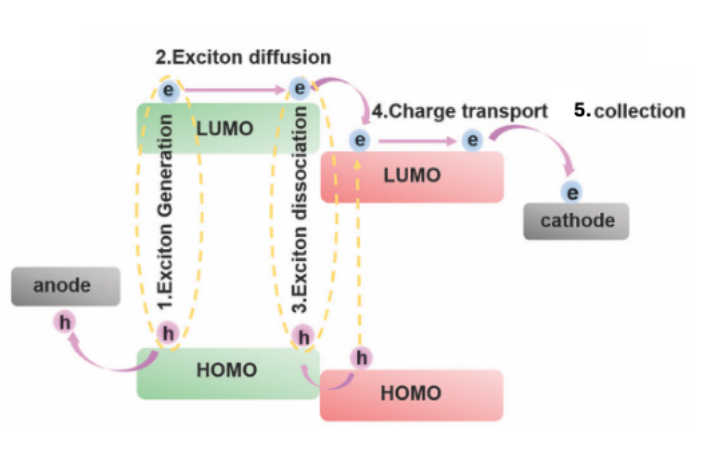


Figure I. 2 : Schéma bilan des mécanismes de conversion des photons en électricité dans un dispositif OPV.

- **L'absorption photonique** est réalisée par l'un des matériaux organiques qui constitue la jonction. Une absorption efficace requiert des chromophores, colorants ou autres systèmes π-conjugués possédant une forte capacité d'absorption dans les régions visibles

et proche infrarouge (NIR)[9] pour obtenir un rendement de conversion élevé de l'énergie solaire parvenant à la surface de la terre

- **La diffusion de l'exciton** ou autrement appelée diffusion d'une paire électron-trou est facilité par la faible constante diélectrique des matériaux organiques. Elle permet à cette énergie d'atteindre une jonction ou autrement dit l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. L'exciton au sein d'un semi-conducteur organique diffère par sa durée de vie limitée par rapport aux matériaux utilisés dans les cellules solaires inorganiques. Elle est de l'ordre de quelques centaines de picosecondes.[8] Cette courte durée de vie, directement liée à l'énergie de liaison élevée (Eb) des excitons dans ces matériaux, impose une rencontre rapide avec la jonction ce qui correspond à une longueur de diffusion typiquement comprise entre 5 et 20 nm.[10]

- **La dissociation de l'exciton** à l'interface donneur-accepteur produit des porteurs libres de charge négatives et positives (électrons et trous). Sans cette étape, l'exciton se recombine par des processus de fluorescence ou de relaxations vibrationnelles, régénérant ainsi les matériaux à leur à son état fondamental. Cette dissociation est facilitée par le décalage énergétique (offset) entre les niveaux d'énergie des orbitales frontières (HOMO et LUMO) du donneur et de l'accepteur, ainsi que par les interactions moléculaires à l'interface.[11]

- **Le transport des porteurs de charge libres,** les électrons via la phase acceptrice et les trous via la phase donneuse, est dirigé vers deux électrodes différentes en fonction de leur nature. Cette différentiation implique aussi une ségrégation des phases des deux matériaux en adéquation avec la position des électrodes. En effet, dans l'idéal, l'anode doit être seulement au contact du matériau de type-p afin de récolter les trous et éviter les recombinaisons entre l'électrode et les électrons de la phase acceptrice. De plus, un transport de charge efficace nécessite des matériaux possédant une mobilité élevée, qui est fortement influencée par l'organisation moléculaire (empilement, interactions intermoléculaires) dans la phase solide.[12–14]

- **La collecte des charges** s'effectue par le transfert de celle-ci dans des matériaux conducteurs formant les électrodes. Ainsi, ils pourront être utilisés par un circuit externe. Ce transfert passe par une interface entre deux matériaux. Les propriétés

électroniques et physicochimiques du matériau d'électrode influencent aussi la qualité de la collecte et la stabilité du dispositif.

Depuis les années 1950, les cellules solaires inorganiques conventionnelles, notamment celles basées sur le silicium cristallin, ont été industrialisées, atteignant des rendements de conversion de puissance (PCE) certifiés par le NREL (National Renewable Energy Laboratory, Colorado, Etats-Unis)[15] de 26%. Au cours des dernières décennies, des progrès remarquables ont été réalisés dans le domaine des dispositifs OPVs via différentes technologies comme les cellules solaires tout organiques, les cellules à colorant (dye-sensitized solar cells) et celles à pérovskite hybride organique-inorganique.

Dans le détail, les cellules solaires organiques sont devenues des alternatives potentielles aux cellules solaires traditionnelles au regard de l'évolution des rendements répertoriés par le NREL (Figure I. 3). Pour les cellules solaires organiques, les PCEs peuvent atteindre 19 % avec une bonne stabilité.[16] Tandis que les PCEs obtenus à partir de cellules solaires à colorant ont atteint jusqu'à 15 %.[17] Depuis leur découverte en 2012,[18] les cellules solaires à pérovskite ont suscité un intérêt mondial et des rendements de conversion de puissance (PCE) remarquablement élevés, supérieurs à 26 %, ont été atteints en quelques années[19] (figure I.3).

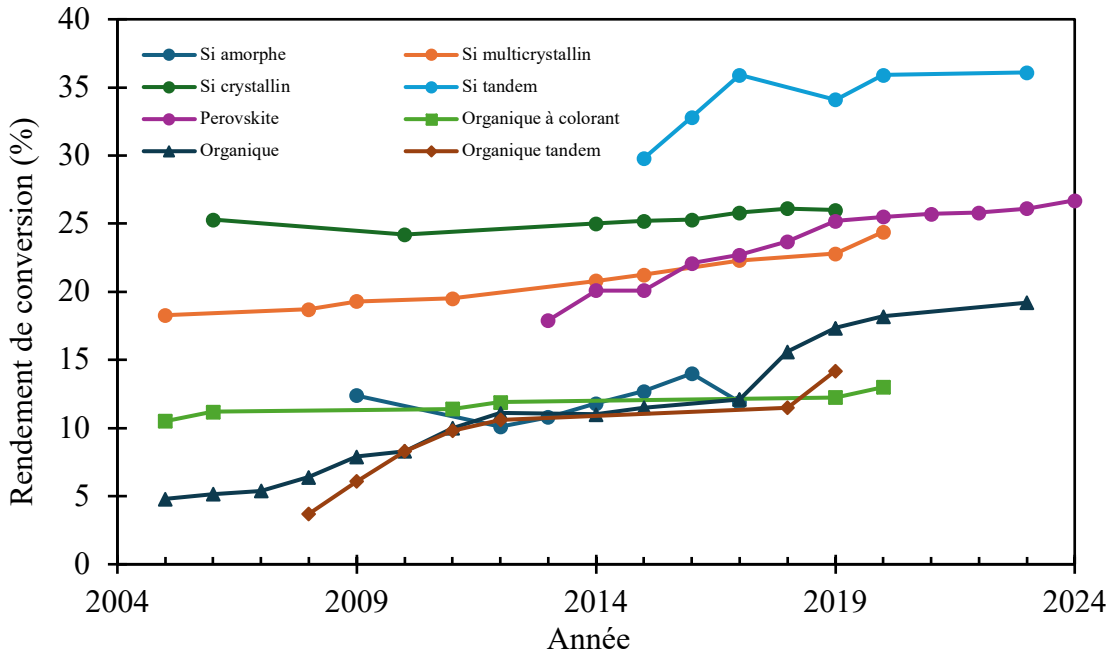


Figure I. 3 **: Évolution historique des rendements de cellules photovoltaïques par technologie** (de 2004 à 2024)

Malgré leurs nombreux atouts, tels que leur flexibilité, leur faible densité, leur semi-transparence et leur potentiel de fabrication à faible coût grâce à des procédés en solution (impression, enduction), les cellules solaires organiques (OPVs) demeurent peu présentes sur le marché par rapport aux technologies solaires conventionnelles comme celles à base de silicium cristallin. Le principal défi réside dans leur rendement de conversion énergétique, encore inférieur à 20 % dans les conditions du laboratoire, et significativement plus faible pour des dispositifs à large échelle ou sur de grandes surfaces. Par ailleurs, leur faible stabilité dans les conditions opérationnelles réelles représente un obstacle majeur à leur commercialisation : les matériaux organiques sont sujets à des processus de dégradation photochimique sous l'effet de la lumière (en particulier des UVs), ainsi qu'à l'oxydation et à l'hygroscopie, nécessitant des stratégies d'encapsulation sophistiquées et onéreuses pour prévenir ces phénomènes. Ces altérations favorisent une diminution progressive des performances au cours du temps. Enfin, la mise en œuvre à l'échelle industrielle, impliquant la reproductibilité des couches minces et l'optimisation des coûts de production, demeure un défi technologique à surmonter pour un développement commercial à grande échelle.

Au-delà de ces considérations de recherche en développement, une amélioration des rendements est attendue et a été réalisée avec l'emploi de cellules solaires tandem comprenant des matériaux de faible bande interdite.[3,20,21] En effet, d'une part, une partie faible mais non négligeable du rayonnement solaire arrivant à la surface de la terre est située au-delà de 1.5 eV (800 nm) correspondant à la bande interdite des matériaux classés parmi les faibles gap (Figure I.4).

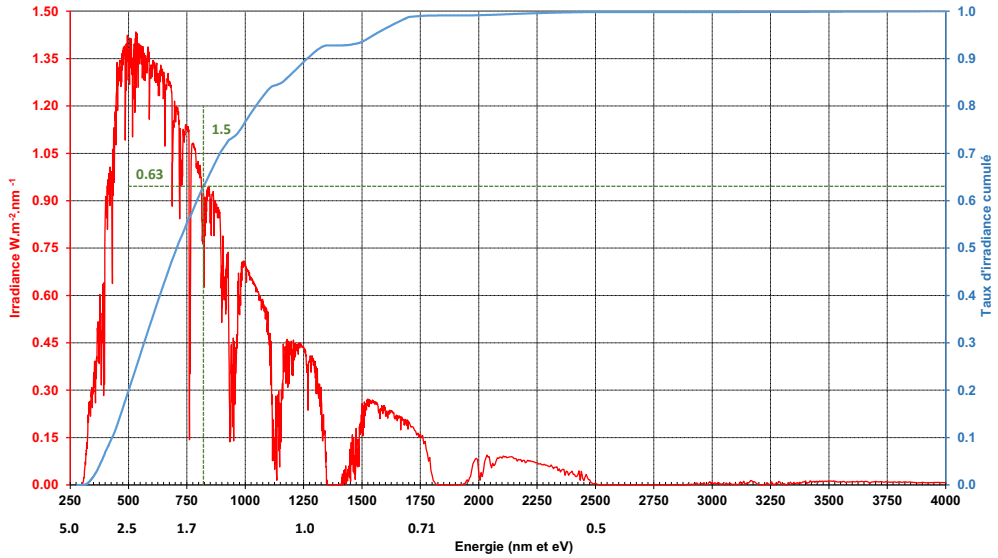


Figure I. 4 Spectre solaire AM1.5 (ASTM G-173 à 37°)

D’autre part, un rendement de 100% requiert de récupérer la totalité de l’énergie du photon absorbé qu’il soit de haute énergie dans l’ultra-violet ou de faible énergie dans le proche infra-rouge. Or, un dispositif simple transforme au mieux chaque photon en une unique charge d’un potentiel proche de la bande interdite du matériau ayant le plus faible gap. Autrement dit, alors qu’un photon absorbé à 500 nm pourrait délivrer une charge associée à un potentiel de 2.5 eV, il ne fournira que l’équivalent d’un potentiel de 1 eV si l’un des matériaux absorbe jusqu’à 1250 nm. Les études théoriques montrent qu’un des matériaux d’une cellule tandem doit posséder un gap entre 1,3 et 1,5 eV[22] eV afin que la cellule exploite au mieux l’énergie solaire perçue à la surface du globe.

I.2.2. Détecteurs infrarouges

Les détecteurs infrarouges à base de semi-conducteurs organiques représentent une alternative émergente aux détecteurs à matériaux actifs inorganiques traditionnels tels que ceux en HgCdTe ou InGaAs. Leur développement s'inscrit dans la continuité des progrès réalisés depuis les années 1990 dans le domaine de l'électronique organique, d'abord avec les diodes électroluminescentes (OLEDs), puis avec les cellules photovoltaïques organiques (OPVs). Le principe de détection repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par un matériau organique semiconducteur à faible bande interdite, entraînant la génération d'excitons. Ces excitons sont ensuite dissociés en charges libres au niveau d'une hétérojonction donneur/accepteur, typiquement composée de polymères conjugués ou de petites molécules organiques, permettant la collecte du signal électrique.[23,24] Même si le principe de fonctionnement de tels détecteurs est identique à celui des cellules solaires, les performances recherchées sont différentes. Par exemple, le domaine d’absorption ne concerne que l’infra-rouge, les énergies des photons mises en jeu radiatives étant plus faibles, la sensibilité (rapport signal sur bruit) est la grandeur primordiale par rapport au rendement, la réponse doit être stable.

Bien que les performances actuelles en termes de sensibilité, de vitesse de réponse et de stabilité soient inférieures à celles des technologies inorganiques, les détecteurs organiques offrent des avantages notables, notamment leur flexibilité mécanique, leur faible coût de production, leur compatibilité avec des substrats souples et leur possibilité de fonctionnement à température ambiante. Ces caractéristiques rendent les capteurs organiques particulièrement attractifs pour des applications telles que la détection biomédicale, l'imagerie IR ou encore les capteurs portables (figure I.5). Malgré les défis liés à leur stabilité chimique et à leur durabilité,

les semi-conducteurs organiques présentent un potentiel important dans le domaine de l'infrarouge à moyen terme.

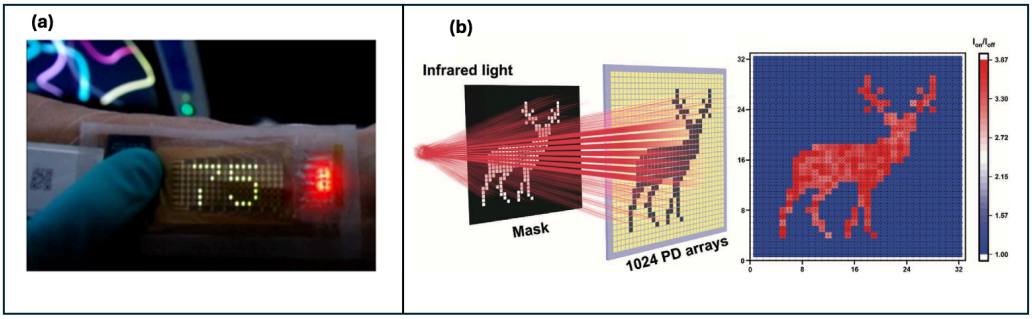


Figure I. 5 : (a) Patch de soins de santé (PSS) semblable à la peau qui affiche la fréquence cardiaque en temps réel sur un écran OLED[25], (b) schéma de principe de l'imagerie par capteur d'image multipixel[26].

Par définition, ce type de dispositif requiert des matériaux de faible bande interdite.

I.2.3. Transistors organiques à effet de champ

Les transistors organiques à effet de champ (OFETs) représentent une technologie essentielle dans le domaine des semi-conducteurs organiques. Les progrès au sein de cette technologie sont étroitement liés à l'amélioration des matériaux semi-conducteurs organiques (OSCs). Tout d'abord, les OFETs permettent la mesure de la mobilité des porteurs de charge dans certaines conditions de champ électrique. Par ailleurs, ces dispositifs sont cruciaux pour les circuits intégrés en raison de leur capacité à fonctionner comme éléments de commutation, offrant une différenciation marquée du courant entre leurs états ON et OFF en fonction de l'application d'un potentiel. Le concept original de ces dispositifs a été introduit par l'ingénieur austro-hongrois Julius Lilienfeld en 1925.[27] Ce n'est qu'en 1986 que le premier transistor à effet de champ organique à l'état solide a été fabriqué en utilisant un film mince de polythiophène, affichant une mobilité d'environ 10^{-5} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.[28] Après trois décennies, le développement des stratégies de conception moléculaire, ainsi que l'optimisation des technologies de purification et des processus de fabrication des dispositifs, ont permis une augmentation significative de la mobilité dans les transistors organiques à effet de champ. Au laboratoire, la mobilité des trous a atteint 40 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$,[29] tandis que la mobilité des électrons a progressé jusqu'à 27,8 $cm^2 V^{-1}s^{-1}$.[30]

Les OFETs sont des dispositifs électroniques tripolaires comprenant des électrodes de source, de drain et de grille. Le fonctionnement des OFETs à grille inférieure avec contacts supérieurs, qui sont couramment utilisés (figure I.6) peut être décrit ainsi : la conductivité du

canal reliant la source et le drain de l'OFET est modulée par les champs électriques induits par l'électrode de grille.

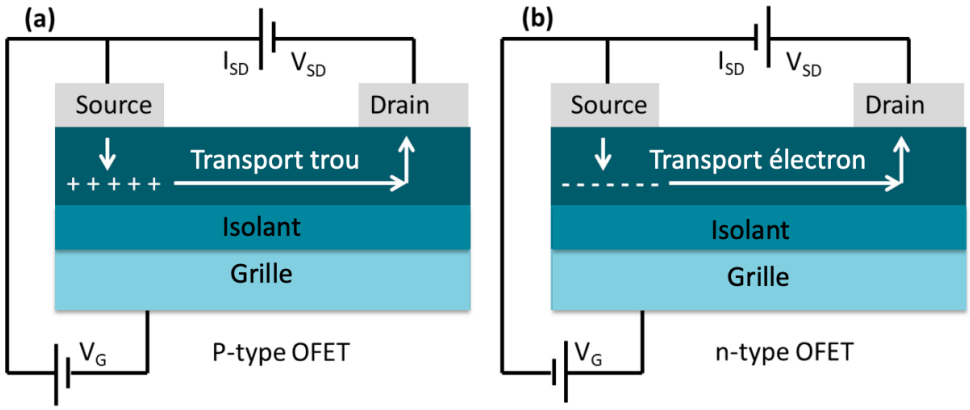


Figure I. 6 : Dispositifs à architecture de type p (a) et de type n (b) avec grille inférieure et contacts supérieurs.

Comme indiqué dans la Figure I.6 (a), lorsqu'une faible tension négative grille-source (V_G) est appliquée aux OFETs de type p, les trous commencent à s'accumuler dans la couche de semi-conducteur organique. L'application d'une autre tension entre la source et le drain engendre le déplacement des trous, ce qui augmente significativement le courant dans la couche de semi-conducteur organique, mesuré par le courant drain-source (I_{SD}). Un petit changement de V_G entraîne ainsi une grande variation de I_{SD}, faisant du transistor un amplificateur en électronique moderne. De manière similaire aux OFETs de type p, le transport des porteurs de charge dans les OFETs de type n est illustré dans la Figure I.6 (b). Les performances des OFET dépendent principalement de deux paramètres : i) la mobilité des porteurs de charge μ et ii) le rapport I_{on}/I_{off} qui correspond au rapport du courant I_{SD} lorsque le transistor est en fonctionnement ou bien à l'arrêt.

L'utilisation de transistors de type-p et n permet de créer des circuits plus efficaces et de nouvelles fonctions comme des oscillateurs.[31] Au premier abord, deux matériaux sont donc requis, l'un donneur pour constituer l'OFET de type p et l'autre accepteur pour former l'OFET de type n.[30] Idéalement, un seul matériau possédant les deux caractéristiques permettrait de simplifier la mise en oeuvre des circuits. Ce type de matériaux doit posséder une HOMO relativement haute et une LUMO suffisamment basse. Au regard des niveaux des meilleurs matériaux pour OFETs, la LUMO doit être comprise entre -3.8 et -4.4 eV [32–35] et la HOMO entre -4,9 et -5.5 eV. [36–41] Ainsi, les matériaux de faible bande interdite possèdent ce premier prérequis.

I.3. Les semi-conducteurs organiques

Au-delà de considération électronique comme la largeur de la bande interdite, les semi-conducteurs organiques sont classés en deux familles : les polymères et les petites molécules. Les polymères semi-conducteurs présentent des problématiques distinctes liées à leur nature macromoléculaire et à leur polymolécularité. En effet, un polymère est toujours composé d'une distribution de molécules aux masses molaires variées. Néanmoins, les matériaux moléculaires et polymères partagent des approches similaires en matière de stratégie de conception de leur structure pour l'optimisation de leurs propriétés électroniques.

Premièrement, un historique exposera l'évolution des structures π-conjuguées associée à des propriétés clés des matériaux polymères. Puis, différentes relations fondamentales entre structures moléculaires et propriétés seront développées.

I.3.1. Évolution des structures chimiques des polymères

L'évolution des matériaux semi-conducteurs organiques s'est faite par étapes, marquées par des générations successives, chacune caractérisée par des avancées dans la structure chimique, la synthèse, la performance électronique et les applications. Ces générations se distinguent principalement par les efforts d'amélioration des propriétés des matériaux, qui ont permis d'étendre leur utilisation dans divers domaines technologiques.

I.3.1.1. Première génération

C'est dans les années 1970 que Shirakawa et coll.[42] ont présenté une étude détaillée sur la synthèse des polymères conducteurs organiques, notamment le polyacétylène. Leur travail s'est concentré sur le polyacétylène, en mettant en évidence l'impact de l'exposition des films de polyacétylène à des vapeurs de chlore, de brome ou d'iode sur leur conductivité électrique. Cette conductivité a été significativement augmentée, passant de 10^{-9} S/cm pour le cis-polyacétylène et de 10^{-5} S/cm pour le trans-polyacétylène non modifié, jusqu'à atteindre 38 S/cm lorsque le trans-polyacétylène a été exposé à des vapeurs de diiode, soulignant ainsi l'importance des interactions chimiques et structurales dans l'optimisation des propriétés électroniques des polymères.

Les auteurs ont clairement identifié l'impact futur de leurs travaux en affirmant que le polyacétylène pourraient être les "précurseurs d'une nouvelle classe de polymères organiques dotés de propriétés électriques qui peuvent être modulées sur une large gamme par dopage chimique. Cette vision a ouvert la voie à une nouvelle famille de matériaux qui sera désignée sous le terme « polymères semi-conducteurs de première génération ». Cette première

génération de semi-conducteurs organiques regroupe des polymères aux structures très simples composés d'un unique motif de répétition, généralement un des aromatiques les plus simples et les plus accessibles[43–47] tel que le benzène, le furane, le thiophène ou le pyrrole (Schéma I.1).

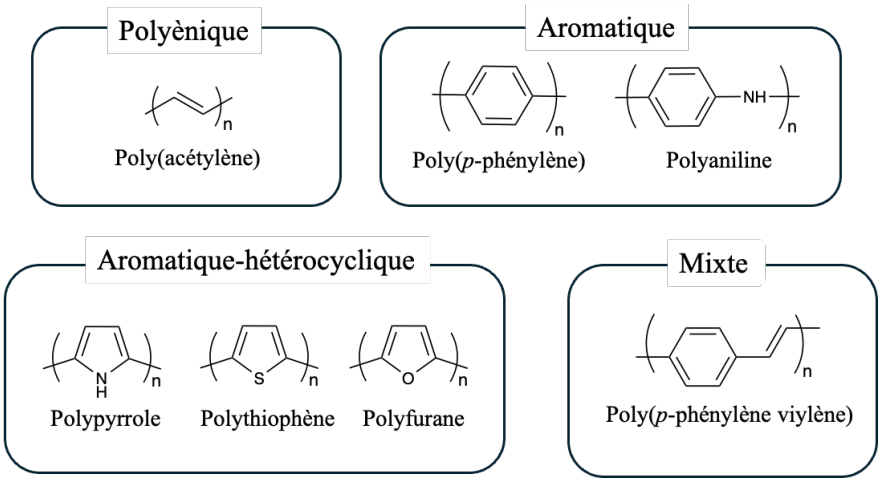


Schéma I. 1 : Exemple des polymères semi-conducteurs de première génération

Le polythiophène, en tant que membre des polymères conjugués, occupe une position centrale dans le cadre des recherches ultérieures. Cependant, ses performances électroniques sont limitées par la simplicité inhérente à sa structure chimique.

I.3.1.2. Deuxième génération

La deuxième génération de polymères semi-conducteurs, qui a été développée des années 1980 au début des années 2000, marque le début de l'ingénierie moléculaire dans ce domaine, en réponse aux limites de solubilité des polymères de première génération. Les chercheurs ont commencé à utiliser des motifs aromatiques plus complexes et à y greffer des groupements influençant leurs propriétés physico-chimiques. Une innovation majeure fut l'introduction des chaînes latérales alkyle ou alcoxy le long du squelette polyaromatique afin d'améliorer la solubilité des matériaux et de pouvoir ainsi élaborer des dispositifs par voie liquide pour des applications par exemple en électronique imprimée.

Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT), développé en 1987 par les équipes de Wudl et Heeger,[48] est devenu un polymère de référence grâce à sa simplicité, sa solubilité élevée et sa forte mobilité de trous. Cette période a également vu l'exploration de structures plus complexes obtenues à partir de divers comonomères introduits dans des ratios variés, y compris l'alternance d'unités, ainsi que l'utilisation de structures aromatiques plus originales comme le polydiacétylène[49] ou le polythiazole.[50] La recherche s'est alors concentrée sur la compréhension

fine du lien entre les structures moléculaires et les propriétés macroscopiques, en examinant l'influence des groupements électrodonneurs/attracteurs, des hétéroatomes et de la planéité du système π-conjugué, avec le développement de modèles théoriques pour prédire les propriétés électroniques.

Ces matériaux de Deuxième Génération, à l'instar de la Première Génération, sont intrinsèquement anisotropes. Les interactions inter-chaînes sont nettement plus faibles que les interactions intra-chaînes, ce qui est à l'origine de leur solubilité et de leur utilisation au sein d'encres (Schéma I.2). Cette anisotropie a été démontrée à l'échelle macroscopique pour plusieurs matériaux de Première et Deuxième Génération.

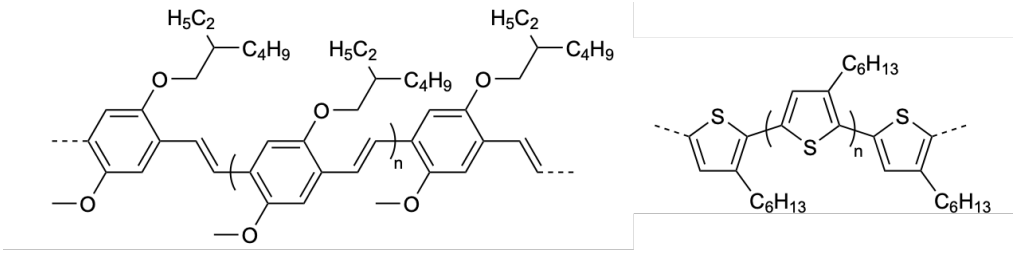


Schéma I. 2 : Exemple des polymères semi-conducteurs de deuxième génération

En résumé, la deuxième Génération a permis de transformer les polymères semi-conducteurs en matériaux plus pratiques et applicables, facilitant ainsi leur utilisation dans diverses applications telles que les dispositifs photovoltaïques organiques et les transistors à effet de champ. Les bases de l'électronique imprimée ont été posées, ouvrant la voie aux avancées de la Troisième Génération, qui s'intéresse à des structures moléculaires encore plus complexes.

I.3.1.3. Troisième génération

L'évolution des polymères semi-conducteurs a mené à une Troisième Génération de matériaux, se caractérisant par des structures moléculaires plus complexes et un plus grand nombre d'atomes dans l'unité de répétition par rapport aux générations précédentes. Cette progression va au-delà de la simple solubilité et processabilité qui définissaient la Deuxième Génération.

La troisième génération de polymères semi-conducteurs, initialement développée aux alentours de 2005-2010 et toujours en évolution, se distingue par une optimisation approfondie des structures électroniques des matériaux. Cette phase a été marquée par l'adoption systématique de copolymères alternés, reposant sur une alternance contrôlée de motifs

électrodonneurs (D) et électroattracteurs (A). Cette configuration permet un ajustement précis des niveaux d'énergie des orbitales frontières (HOMO et LUMO), crucial pour concevoir des propriétés électroniques spécifiques. Par ailleurs, la diversification des motifs des monomères, intégrant des cycles hétéroaromatiques riches en soufre ou azote, a considérablement élargi les possibilités structurales, favorisant un empilement π (π-stacking) efficace et une conjugaison électronique renforcée (Schéma I.3). Pour améliorer la solubilité, l'utilisation de longues chaînes aliphatiques est devenue courante.[51] Cette génération a également vu l'adoption de nouvelles méthodes de polymérisation, telles que les couplages de Stille ou de Suzuki, offrant un meilleur contrôle et réduisant les défauts structuraux. De plus, l'emploi de terpolymères (trois unités monomères distinctes) a commencé à se développer pour affiner encore davantage l'ajustement des niveaux d'énergie.

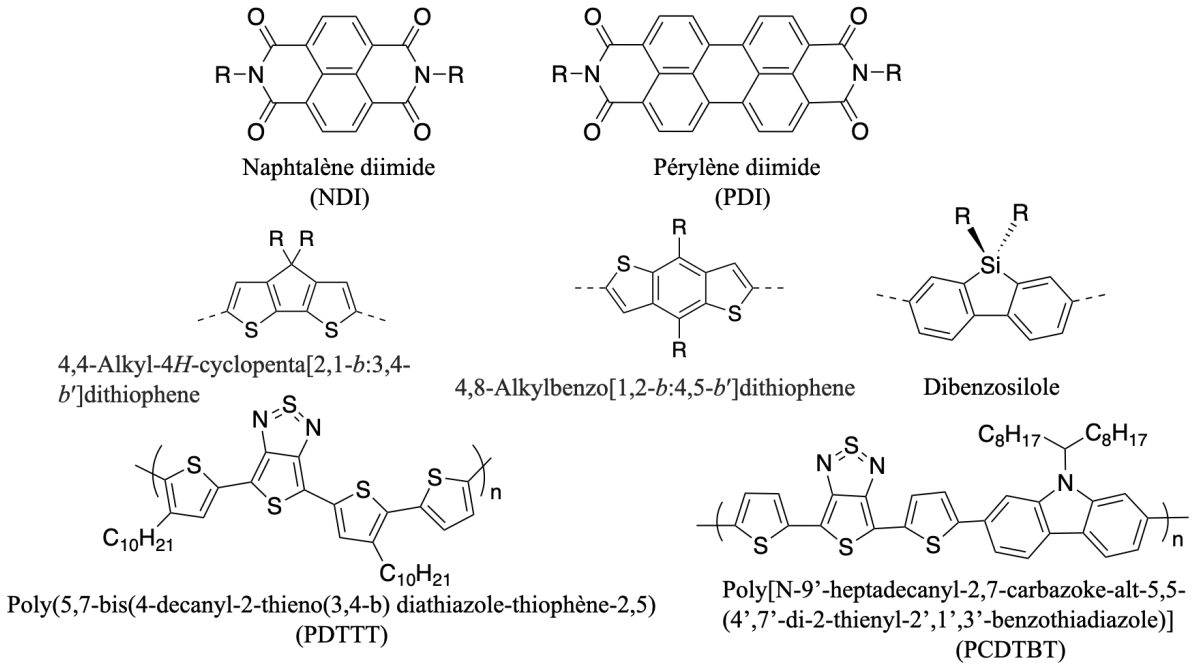


Schéma I. 3 : Structures moléculaires de certains motifs et polymères semi-conducteurs de troisième génération[52].

Parmi les exemples les plus significatifs de cette génération, on retrouve les polymères hautement ordonnés et cristallins tels que le poly(5,7-bis(4-décanyl-2-thiéno(3,4-b) diathiazole-thiophène-2,5) (PDTTT),[52] ainsi que la classe en expansion des copolymères basés sur l'alternance de motifs donneurs et accepteurs. Les copolymères bithiophène-accepteur, développés par Konarka,[53] et les copolymères polycarbazole-accepteur, élaborés par Leclerc et coll,[54,55] illustrent particulièrement bien les avancées dans la structuration électronique et l'amélioration des propriétés optoélectroniques de ces matériaux.

Ainsi la recherche sur ces matériaux de Troisième Génération pour l'OPV se concentre sur plusieurs axes clés :

- Le développement de polymères semi-conducteurs stables. Un exemple probant est le PCDTBT (Schéma I.3), qui présente une stabilité thermique remarquable, même à des températures élevées sous azote (jusqu'à 350 °C) ou dans l'air (jusqu'à 150 °C)[56]. Sa stabilité est attribuée à son potentiel d'ionisation élevé, c'est-à-dire avec une HOMO profonde en énergie (environ -5,5 eV),[54–56] ce qui le rend intrinsèquement stable envers l'oxydation.

- L'objectif de concevoir des cellules solaires BHJ avec une efficacité quantique interne approchant 100%. Des progrès significatifs ont été réalisés avec des matériaux comme le PCDTBT et le $PC_{70}BM$, atteignant des rendements de conversion de puissance (PCE) certifiés de 6% sous illumination AM 1.5G. Ces polymères de troisième génération visent également à avoir des bandes interdites plus petites (Eg ≈ 1,2–1,3 eV) pour une meilleure collecte du spectre solaire, et des énergies HOMO plus profondes pour augmenter la tension de circuit ouvert (Voc) et améliorer la stabilité du polymère.[52]

- La fabrication de photodétecteurs à haute détectivité. Des photodétecteurs à base de polymères de troisième génération, traités en solution et fonctionnant à température ambiante, ont démontré des détectivités supérieures à 10^{12} Jones sur une très large gamme spectrale, de 300 nm à 1450 nm,[57] surpassant ou égalant les performances des photodétecteurs inorganiques comme le Si ou l'InGaA.

La Troisième Génération de polymères semi-conducteurs représente donc une avancée significative dans le domaine des matériaux organiques, offrant des propriétés ajustables grâce à des approches d'ingénierie moléculaire. Ces innovations ont ouvert la voie à des applications variées, notamment dans les cellules photovoltaïques, les transistors et les photodétecteurs, consolidant ainsi leur rôle clé dans le développement de l'électronique organique moderne et imprimée.

I.3.2. Relations structure-propriétés

Les polymères semi-conducteurs actuellement en usage appartiennent majoritairement à la troisième génération. En complément des stratégies évoquées dans l'historique ci-dessus, cinq

concepts et outils de modification structurale pour réduire la bande interdite sont détaillés ci-après.

I.3.2.1. Alternance de Longueur de Liaison (BLA)

Dans les systèmes polyaromatiques conjugués, l'état fondamental non dégénéré se décrit par deux formes mésomères extrêmes : une structure aromatique où les électrons π sont partiellement localisés au sein du cycle aromatique et une structure quinoïde résultant de la conversion simultanée d'une double liaison en une simple liaison et inversement par rapport à la forme aromatique, comme illustré sur le Schéma I.4.[58] La forme aromatique est ainsi généralement énergétiquement plus stable, tandis que la forme quinoïde possède une bande interdite plus faible.[59] Dans les deux formes mésomères, les doubles et simples liaisons sont définies et localisées sur la structure carbonée. La délocalisation du système π s'entend comme l'indifférenciation entre simple et double liaison. Théoriquement, un polyacétylène possédant un système π parfaitement délocalisé ne comprendrait que des liaisons d'ordre 1.5. Ainsi, la réduction des différences de longueur de liaison (BLA) peut être vu comme un indicateur ou un objectif pour réduire la bande interdite. En corollaire, un équilibre entre la forme aromatique et quinoïde est à rechercher.

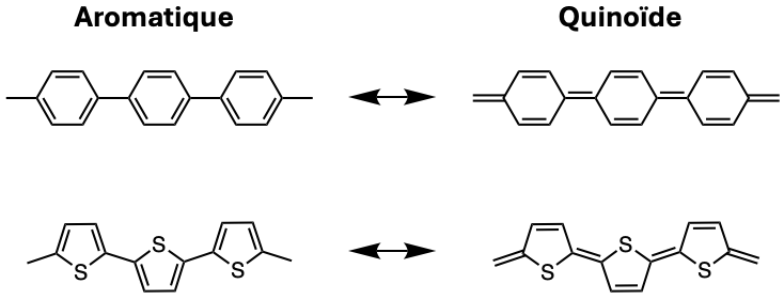


Schéma I. 4 : Formes mésomères : aromatiques et quinoïdes.

I.3.2.2. Stabilisation de la forme quinoïde

Sachant que la plupart des composés synthétisés dans la littérature possèdent de nombreux cycles aromatiques, la première approche utilisée par les chercheurs pour l'ajustement des niveaux d'énergie, consiste à stabiliser la structure mésomère quinoïde par rapport à la forme aromatique. Dans ce contexte, la fusion de deux cycles aromatiques constitue stratégie pour l'élaboration de polymères semi-conducteurs à faible bande interdite (LBG). Dans le détail, cette méthodologie joue avec les effets structuraux de la stabilisation aromatique qui permet de réduire simultanément l'alternance de longueur des liaisons (BLA) et de minimiser la stabilisation aromatique. Les exemples référence sont illustrés par le polythiophène (TP) et le

polyisothianaphtène (PITN), comme présenté sur le schéma I.5. Le polythiophène affiche une bande interdite modérément réduite (2,0 eV),[58,60] dont la balance entre les formes doit être en faveur de la structure aromatique. Toutefois, l'introduction d'un cycle benzénique, caractérisé par une énergie d'aromaticité supérieure (151 kJ/mol pour le benzène contre 126 kJ/mol pour le thiophène) augmente le caractère double de la liaison [c] entre les deux cycles. Ainsi, la structure quinoïde le long de la chaîne principale de (PITN) est favorisée comparativement à ce qui est attendu pour le polythiohène. Cette explication permet de rationnaliser la diminution significative de la bande interdite jusqu'à 1 eV pour le PITN[61] comparativement au polythiophène.

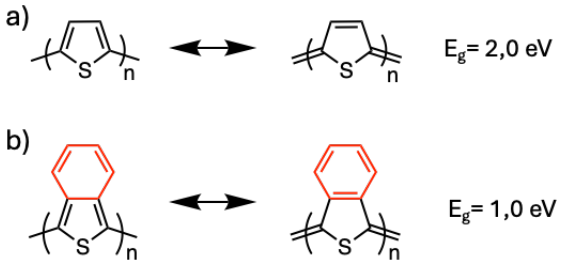


Schéma I. 5 : Stratégies de fabrication de polymères à faible bande interdite. (a) Structures de résonance aromatique (à gauche) et quinoïde (à droite) du polythiophène. (b) Stabilisation de la structure de résonance quinoïde.

I.3.2.3. Approche Donneur-Accepteur

L'un des progrès majeurs apportés par la troisième génération de polymères semi-conducteurs est précisément la possibilité de contrôler les niveaux HOMO et LUMO du polymère, via un choix judicieux de ses unités monomères. Introduite pour la première fois par Havinga et coll.,[62] cette méthode est basée sur l'alternance régulière d'unités donneuses (D) riches en électrons et d'unités acceptrices (A) pauvres en électrons le long du squelette conjugué.[63,64]

La position des niveaux HOMO et LUMO et la bande interdite du polymère résultant sont déterminées par une hybridation des orbitales frontières des unités donneuses et acceptrices (Schéma I.6). Le niveau de la HOMO du polymère final sera largement dépendant de celui de la HOMO de l'unité donneuse tandis que la LUMO sera principalement contrôlée par le monomère accepteur ce qui a pour conséquence de réduire la bande interdite. D'autres outils conceptuels permettent aussi de rationnaliser la baisse de la bande interdite dans ces structures. Par exemple, la forme mésomère D^+-A^- est mieux stabilisée que la forme D-A dans ces structures comparativement à des homopolymères (Schéma I.6). Cette propriété a conduit à

nommer ce type de structure « push-pull ». Ainsi, l'ordre des liaisons est modifié conduisant à une baisse de l'alternance des longueurs de liaison (BLA). Enfin, cette stratégie peut aussi être comprise comme un moyen d'augmenter la nature quinoïde de ces structures.

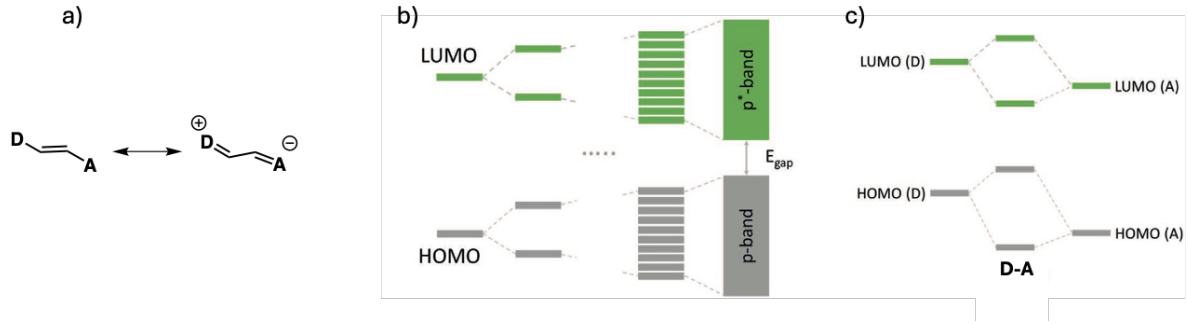


Schéma I. 6 : a) Effet donneur-accepteur ; b) effet de la longueur de conjugaison sur la bande interdite d'un semi-conducteur organique ; c) hybridations de niveaux d'énergie dans les copolymères D–A.

Quelques exemples du développement réussi de polymères donneur-accepteur sont présentés sur le schéma I.7. La classe de polymères Si-PCPDTBT, composée en alternance d'unités cyclopentadithiophène riches en électrons et d'unités benzothiadiazole (BTD) déficientes en électrons, a été presentée par Mühlbacher et coll.[65] Diverses substitutions différentes au niveau des unités donneuses et acceptrices ont été explorées pour optimiser les propriétés du matériau pour leur application dans les cellules solaires organiques.

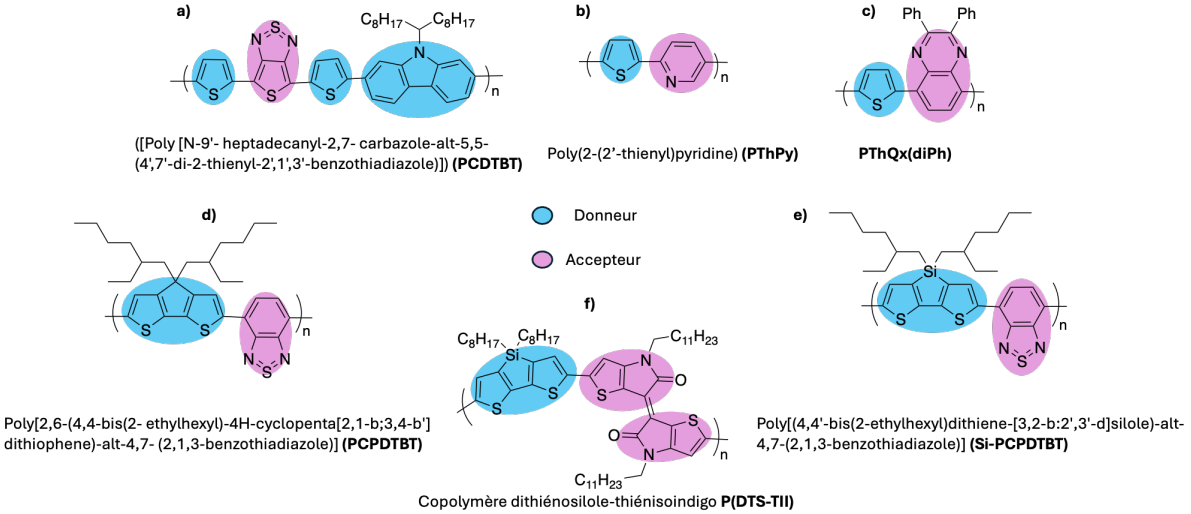


Schéma I. 7 : Stratégies pour fabriquer des polymères à faible bande interdite : Approche donneur(bleu)-accepteur(rose), a) copolymère donneur-accepteur conçu par Leclerc et coll.,[54] b) donneur- accepteur conçu par Yamamoto et coll.,[66] c) donneur- accepteur conçu par Yamamoto et coll.,[67] d) donneur-accepteur conçu par Brabec et coll.[68] et e) donneur-accepteur conçu par Yang et coll.,[69] f) copolymère donneur-accepteur conçu par Brymora et coll.[70]

Bien que les unités aromatiques présentes dans ces copolymères soient souvent classées dans une des deux catégories (Schéma I.8), aucune frontière rigide ne sépare ces deux familles. En effet, certaines structures sont dites ambivalentes, pouvant agir comme des motifs électrodonneurs ou électroattracteurs selon leur environnement électronique (fusion de cycle, ajout de substitutants, nature des autres monomères, etc.…). Par exemple, le thiazole, pris isolément, se comporte comme un donneur d'électrons modéré en raison de ses niveaux d'énergie. En revanche, lorsqu'il est intégré sous forme de paires fusionnées (thiazolothiazole) ou non fusionnées (bithiazole), il est considéré comme un électroattracteur, modifiant ainsi ses propriétés électroniques et sa capacité à influencer les bandes interdites des matériaux semi-conducteurs.[71]

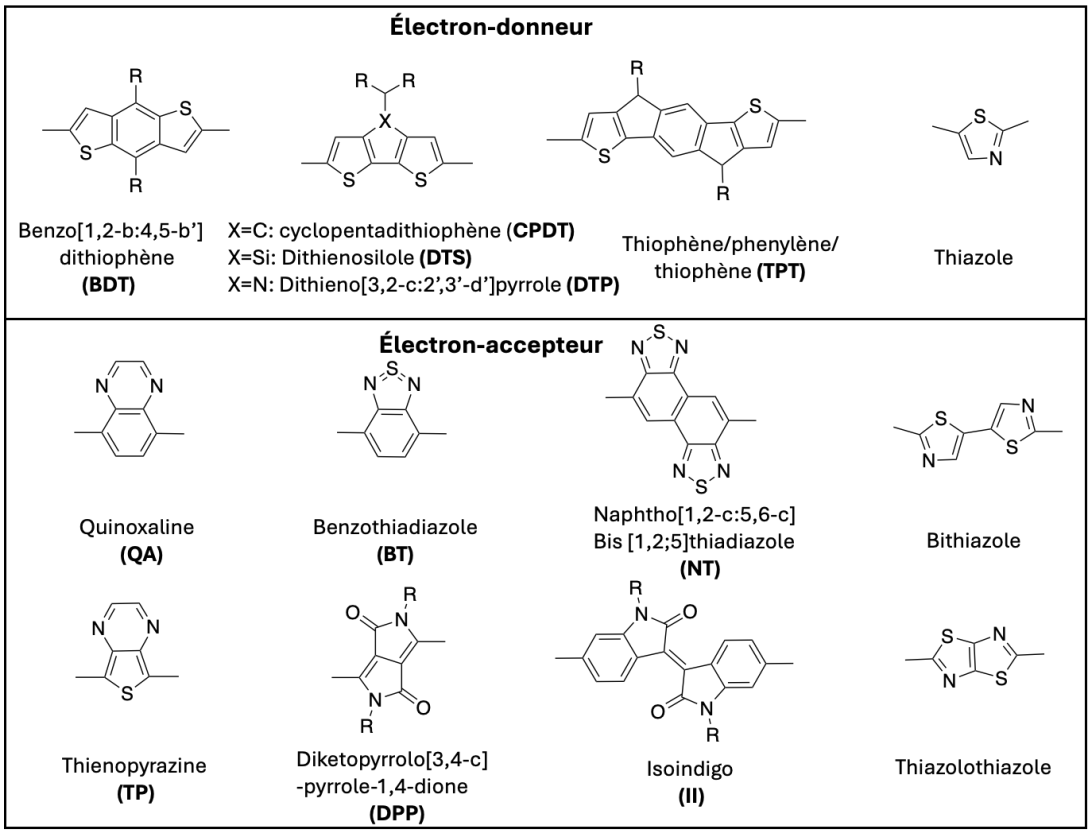


Schéma I. 8 : Différents donneurs et accepteurs d'électrons efficaces pour la construction des copolymères D–A.

I.3.2.4. Fusion des cycles aromatiques

La délocalisation des orbitales π est indispensable dans la conception de polymères semi-conducteurs de faible bande interdite. Celle-ci est améliorée en parallélisant les interactions des

orbitales π et, par conséquent, en inscrivant dans un plan les cycles aromatiques adjacents. L'exemple ultime d'un plan continu d'orbitales π conjuguées est le graphène dans lequel tous les cycles benzéniques fusionnés.[72,73] Dans ce matériau, la bande interdite est supprimée. Même si les polymères discutés dans cette étude sont par nature constitués de chaines linéaires contrairement au graphène ce qui conduira à l'ouverture de la bande interdite (distorsion de Peierls), la stratégie d'aplanissement de la structure π-conjuguée reste opportune.

Par conséquent, une première stratégie pour réduire le gap consiste à utiliser des unités monomères constituées de plusieurs cycles aromatiques fusionnés afin d'éviter les torsions entre ces cycles (Schéma I.9). Par exemple, la fusion des cycles et l'aplanissement des structures réalisées à l'aide d'un carbone sp^3 comme dans l'exemple du poly(cyclopentadithiophène) (Schéma I.8) déplace le maximun de la bande d'absorption en solution de 450 nm à 650 nm comparativement au P3HT illustrant la baisse de la bande interdite.[74,75]

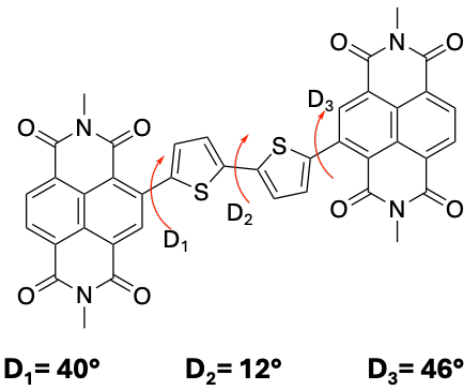
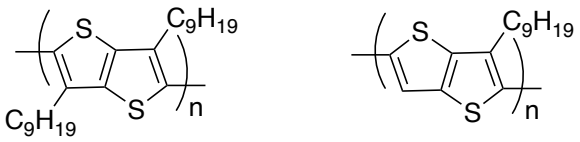


Schéma I. 9 : Exemples de copolymère à base de NDI et du polythiophène avec indication des angles dièdres calculés par DFT[76].

En effet, au-delà de l'intérêt d'améliorer la planéité au sein du monomère, cette approche permet aussi d'éloigner les groupes aliphatiques de la liaison entre monomères qui est en libre rotation. Plus précisément, la substitution de ce type de positions en β d'un cycle thiophènique induit une gêne stérique qui elle-même provoque des torsions autour de cette liaison. Comme les chaines aliphatiques sont indispensables pour apporter la solubilité dans les polymères polyaromatiques plans, l'utilisation de monomères plus étendus comme des unités polycycliques fussionnées permet de mettre à l'écart ces groupes encombrants des liaisons en libre rotation impliquées dans la conjugaison (Schéma I.10).



λ_{max}= 359 nm λ_{max}= 447 nm

Schéma I. 10 : Effet du nombre de chaînes alkyles autour de la liaison simple du poly(thiéno[3,2-b]thiophène) sur l'absorption UV-Visible

La famille des thiénothiophènes illustre bien ce propos[77] en permettant de comparer des environnements structuraux identiques autour de cette liaison. Ainsi, le maximum de la bande d'absorption en solution varie grandement en fonction de la régiorégularité ou du nombre de substituant porté par le motif thiénothiophène démontrant le rôle prédominant de la gêne stérique. Puis comparé au P3HT, l'utilisation de ce cœur fusionné change peu les spectres en solution et à l'état solide montrant les limites de cette stratégie.[71] Si la même comparaison avec le composé qui ne possède pas de chaines alkyles en β du cycle thiophène, est faite, alors l'aplanissement de la structure entre deux thiophènes a un fort impact sur les spectres en solution. Par contre à l'état solide, le P3HT qui est plan dans ces conditions, possède une bande interdite identique au poly(cyclopentadithiophène). Par conséquent et pour conclure, la planéité du système π–conjugué est indispensable à l'obtention d'une faible bande interdite qui peut être obtenue à l'état solide si la gêne stérique reste contenue.

I.3.2.5. Les interactions intramoléculaires non covalentes

Certaines interactions non covalentes sont une autre approche prometteuse pour améliorer la planéité et la rigidité des molécules organiques. Par exemple, les interactions non covalentes, telles que celle entre le soufre et l'azote (S···N), le soufre et l'oxygène (S···O) et le soufre et le fluor (S···F), sont utilisées comme des verrous conformationnels non covalents pour rigidifier la structure et sont une aide à l'obtention de structures planes.[78,79]

Dans le détail, Yu et coll.[80] ont démontré que l'introduction de l'interaction soufre-azote agissait comme un verrou conformationnel non covalent dans un petit accepteur moléculaire, améliorant significativement ses performances photovoltaïques. De même, Xia et coll.[81] ont observé des effets similaires avec l'interaction soufre-oxygène dans des polymères conjugués donneurs-accepteurs (Schéma I.11). Ces études théoriques ont également corroboré que les interactions non covalentes peuvent améliorer la planarité des polymères conjugués et des petits accepteurs moléculaires.

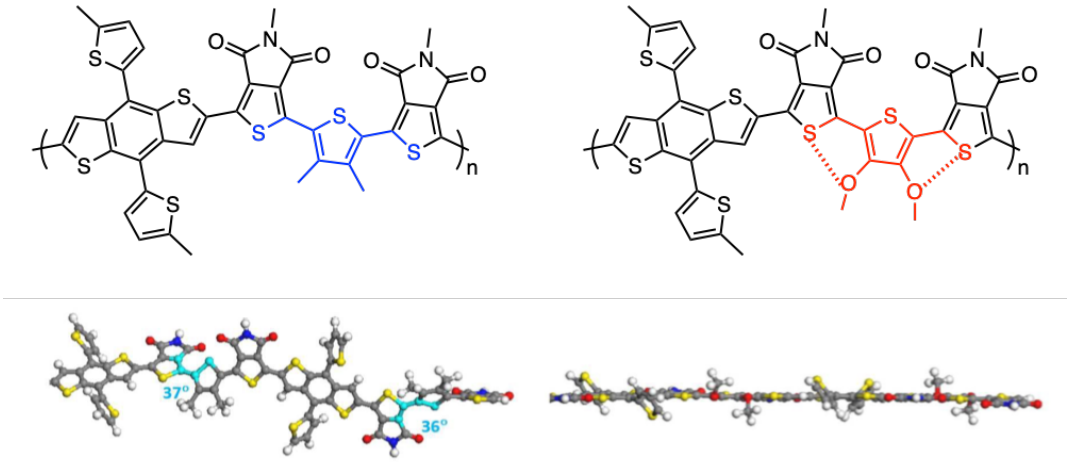


Schéma I. 11 : Exemple de l'impact des interactions S-O sur la planéité et la rigidité d'un copolymère.[81]

Bien que des études antérieures se soient avant tout focalisées sur la fonction de ces interactions non covalentes en tant que leviers de contrôle conformationnel, en 2021, Liu et coll.[82] soulignent que celles-ci peuvent également affecter directement les propriétés électroniques intrinsèques des polymères conjugués planaires, indépendamment de leur influence structurale.

Les résultats de ces études, basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ont démontré que, au-delà du contrôle conformationnel, l'introduction de ces interactions (S···N, S···O, S···F, O···N, O···F et N···F) non covalentes intramoléculaires entraîne une diminution des bandes interdites et une augmentation des taux de transfert de trou pour la majorité des polymères examinés (Schéma I.12). L'interaction soufre-azote (S···N) s'est avérée être celle ayant l'effet le plus prononcé. Elle peut réduire la bande interdite jusqu'à -0,15 eV et augmenter le taux de transfert de trous de l'ordre de 10^2 à 10^7 fois.[82]

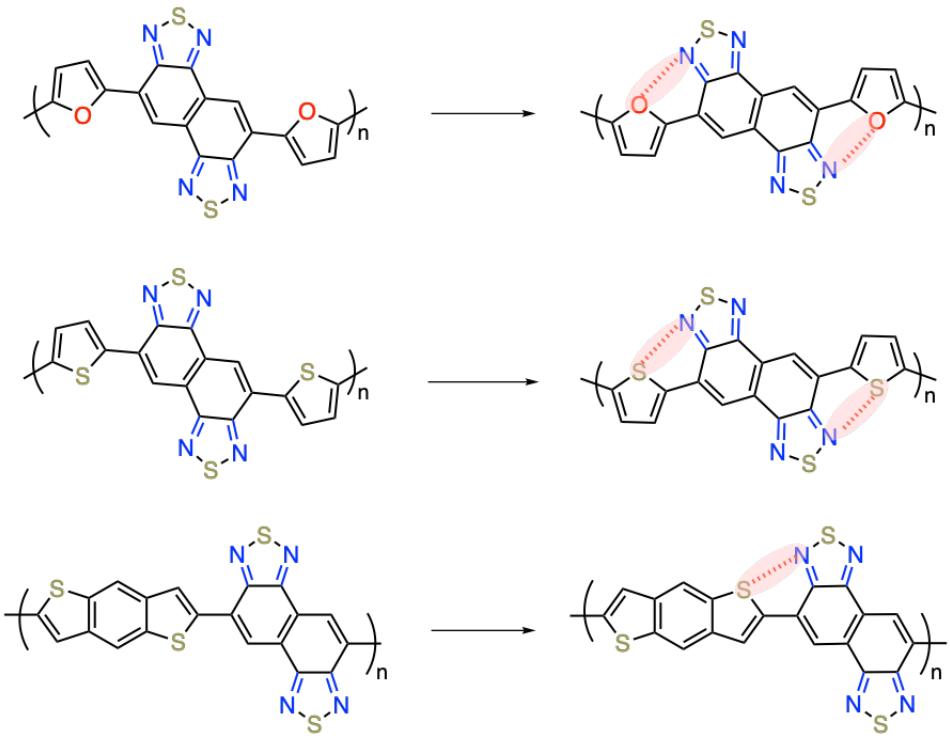


Schéma I. 12 : Trois structures polymères avec interaction oxygène-azote ou soufre-azote.[81]

Le mécanisme fondamental à l'origine de ces modifications directes réside dans la redistribution de charge intramoléculaire induite par ces interactions non covalentes. Dans le cas de l'interaction S···N, l'atome de soufre du fragment thiophène tend à perdre des électrons, tandis que l'atome d'azote pyridinique en gagne. Cette redistribution de charge se propage le long de la chaîne carbonée du polymère et est la plus significative pour le couple soufre-azote par rapport aux autres paires non covalentes étudiées. Comme l'illustre le schéma I.13, cela stabilise la structure quinoïde, ce qui, à son tour, conduit à la réduction des bandes interdites.

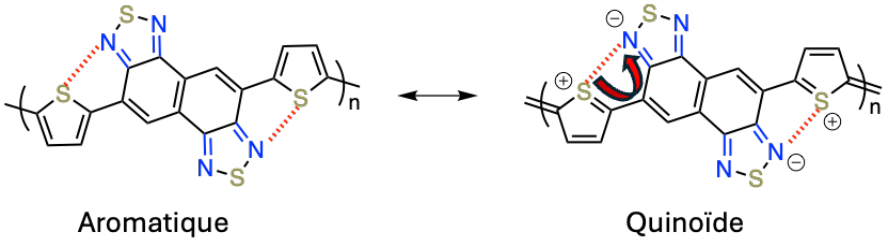


Schéma I. 13 : Mécanisme de redistribution de charge intramoléculaire induite par ces interactions non covalentes.[82]

Les résultats de calculs théoriques concordent avec les observations expérimentales. Par exemple, les polymères P3TEA et P3TAE, qui diffèrent uniquement par la position de leurs chaînes latérales, présentent des propriétés électroniques et des performances en cellules

solaires organiques distinctes. Le P3TEA, disposant d'une bande interdite plus étroite et d'un transfert de charge plus rapide, montre ainsi des performances supérieures (Schéma I.14).

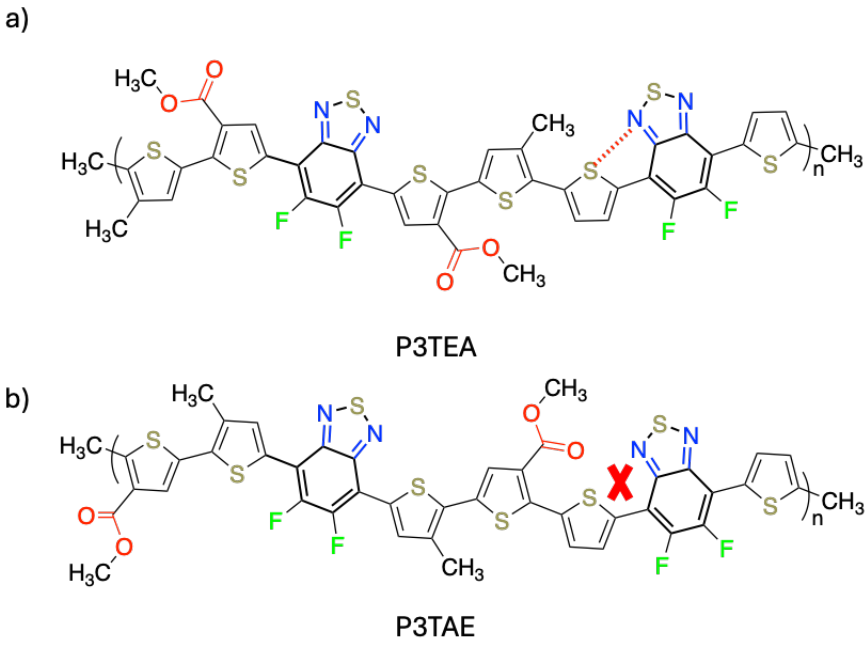


Schéma I. 14 : Deux polymères plans, P3TEA et P3TAE, ne différant que par la position des chaînes latérales carboxyles[83].

I.3.3. Autres propriétés des chaînes latérales sur les propriétés des polymères semi-conducteurs.

Traditionnellement, l'introduction de chaînes latérales vise principalement à accroître la solubilité des polymères conjugués en augmentant l'encombrement stérique, limitant ainsi l'agrégation intermoléculaire liée aux différentes interactions π. Au-delà de cet aspect, les chaînes latérales jouent un rôle déterminant sur de multiples propriétés physico-chimiques [5,84,85] la stabilité du matériau en jouant un rôle d'encapsulant, la capacité d'auto-organisation sous forme de fibre, la stabilisation de la macrostructure du matériau, etc… Selon leur longueur, leur ramification ou leur nature chimique, elles impactent la conformation du squelette conjugué, induisant des torsions qui modulent l'étendue de la délocalisation π et, par conséquent, les caractéristiques optoélectroniques du matériau. De plus, leur disposition spatiale influe aussi sur le degré d'ordre à l'état solide, modulant l'empilement π-π[86,87], ainsi que l'orientation des domaines supramoléculaires[88–90], deux paramètres essentiels pour optimiser la mobilité des porteurs de charge[91]. L'ensemble de ces effets est intimement lié à la structure, à la position et à la stéréochimie des chaînes latérales substituant le motif π-conjugué.

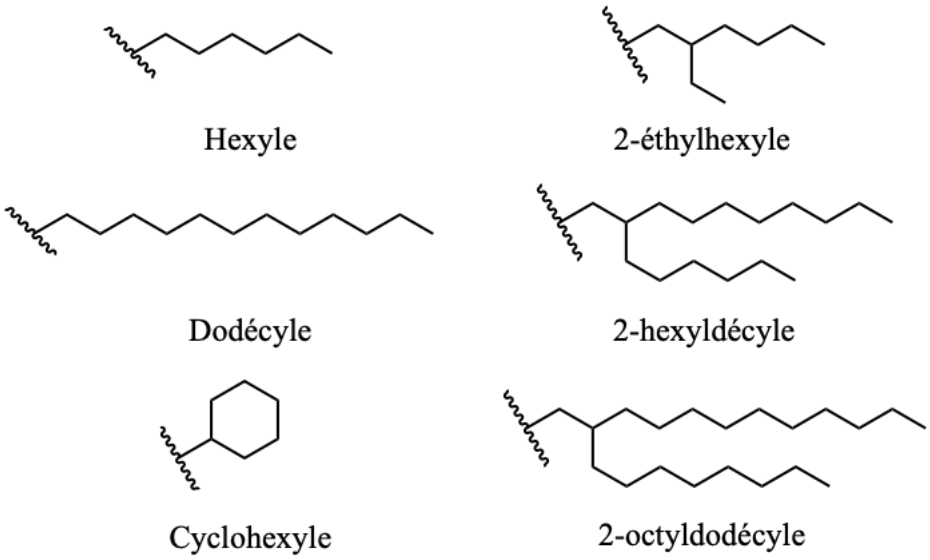


Schéma I. 15 : Groupes alkyles les plus fréquemment utilisés pour accroitre la solubilité des polymères et modifier l'empilement.[92]

Les chaînes alkyles, qu'elles soient linéaires, ramifiées (par exemple le 2-octyldodécyle) ou cycliques (Schéma I.15), sont couramment ajoutées sur les polymères conjugués afin de moduler la miscibilité et l'organisation supramoléculaire des domaines donneurs et accepteurs dans les hétérojunctions[92,93]. L'introduction de chaînes latérales à stéréochimie définie permet d'augmenter la cristallinité du matériau via une meilleure cohérence de l'empilement moléculaire.[94,95] Par ailleurs, l'utilisation de chaînes latérales π-conjuguées ou aromatiques permet d'élargir la bande d'absorption du matériau afin qu'il recouvre mieux une large part du spectre solaire[11,12]. L'incorporation de motifs comportant des hétéroatomes[96–100] tels que l'oxygène, le soufre, les fonctions ester et cétones, les chaînes polyéthylènes glycols (PEG) ou polysiloxanes) peut contribuer à la rigidification conformationnelle par effet verrou comme expliqué plus haut, mais aussi peut augmenter la polarisabilité et, selon la nature du substituant, améliorer la mobilité des porteurs de charge dans la matrice polymère[101].

I.4. Trois polymères π-conjugués modèles

Après une présentation des généralités sur la synthèse des polymères π-conjugués, dans ce sous-chapitre, d'autres aspects des polymères π-conjugués sont détaillés. Trois polymères modèles nous serviront de fil conducteur pour les exposer.

- Les polymères contenant des unités thiophènes sont les plus courants dans la littérature dont le P3HT est le polymère emblématique des premières études sur les hétérojunctions en volume pour cellules photovoltaïques organiques. Ils représentent des exemples pertinents pour décrire les principales méthodes de synthèse des polymères organiques

semiconducteurs de par la diversité des approches employées les concernant. De plus, de nombreuses variations structurales (variation de la nature des fonctions, masses molaires, régiorégularité, etc…) ont été effectuées sur le polythiophène substitué en position 3.

- L'EDOT est facilement électropolymérisable et montre des propriétés électrochromes.
- Enfin, les bandes interdites les plus étroites sont atteintes avec les polythiénopyrazines.

I.4.1. Généralités sur la synthèse des polymères π-conjugués

La synthèse des polymères π-conjugués fait appel à diverses méthodes, principalement divisées en deux grandes familles : les polymérisations par étapes et celles en chaine. Une autre classification est possible en séparant les réactions impliquant des mécanismes radicalaires des autres.

Certaines polymérisations par étapes intègrent des réactions de couplage catalysées par des métaux de transition,[102] telles que les réactions de Suzuki-Miyaura, de Stille, de Heck ou de Negishi. Ces processus impliquent généralement l'utilisation de précurseurs halogénés et organométalliques, associés à des catalyseurs à base de nickel ou de palladium, pour former de multiples liaisons C-C entre carbones hybridés sp^2 ou sp. Le choix du précurseur organométallique (dérivés du bore, de l'étain, du zinc, etc…) définit la réaction mise en jeu. Notons que le développement de ces réactions a été salué par le prix Nobel de chimie 2010, attribué à Suzuki, Heck et Negishi.[103–106] Toutefois, ces méthodes peuvent engendrer des résidus métalliques et des distributions de masses molaires élevées dans les produits finaux. Ces mêmes mécanismes élémentaires impliquant des intermédiaires organométalliques, peuvent aussi conduire à des polymérisations en chaîne comme le cas des synthèses des poly(3-alkylthiophène)s régioréguliers. L'hétéroarylation directe, alternative plus récente, limite l'emploi de précurseurs organométalliques et réduit la quantité de catalyseur nécessaire, ce qui améliore l'aspect environnemental de la synthèse.[107,108] Historiquement, les réactions de condensation de Wittig et de Knoevenagel ont permis aussi de former un squelette π-conjugué via des pont vinylènes.[109,110]Enfin, des polymères ont été dernièrement obtenus par condensation entre des amines et des aldéhydes créant des liens imines entre cycles aromatiques.[111–114]

En parallèle, les polymérisations radicalaires, telles que l'électropolymérisation ou la polymérisation oxydante, permettent d'obtenir certains polymères comme le poly(3,4-

éthylènedioxythiophène) (PEDOT),[115] très utilisé industriellement. Dans le cas de l'électropolymérisation, le polymère se forme directement sur l'anode du dispositif électrochimique, ce qui facilite la mise en forme du matériau.

I.4.2. Poly(3-alkylthiophène)s : Synthèse, structure et propriété

En ce qui concerne les synthèses poly(3-alkylthiophène)s[116,117] la première voie reportée est la **polymérisation oxydante** qui repose sur l'utilisation d'un oxydant tel que le **chlorure ferrique**[118,119] **($FeCl_3$)** pour initier la réaction entre les monomères de thiophène. Ce procédé permet de produire des chaînes polymères conjuguées, dont la longueur et la régularité peuvent être modulées en ajustant les conditions de réaction (solvant, température, concentration). Cette méthode est simple et adaptée à la production en masse. Cependant, elle consomme beaucoup de fer qui est difficile à retirer complètement du matériau. Celui-ci contient alors des impuretés et des défauts structuraux liés à l'oxydant résiduel préjudiciable pour les propriétés semi-conductrices.

Les polymères obtenus par cette méthode sont caractérisés par leur nature "irrégulière", signifiant que les couplages entre les monomères de thiophène se produisent sans contrôle régiochimique strict. Dans le cas des 3-alkylthiophènes, trois couplages sont majoritairement observés. Ils correspondent aux différents couplages possibles entre positions α. Ils engendrent 4 agencements sous forme trimère détectable par RMN ^1H (Schéma I.16).

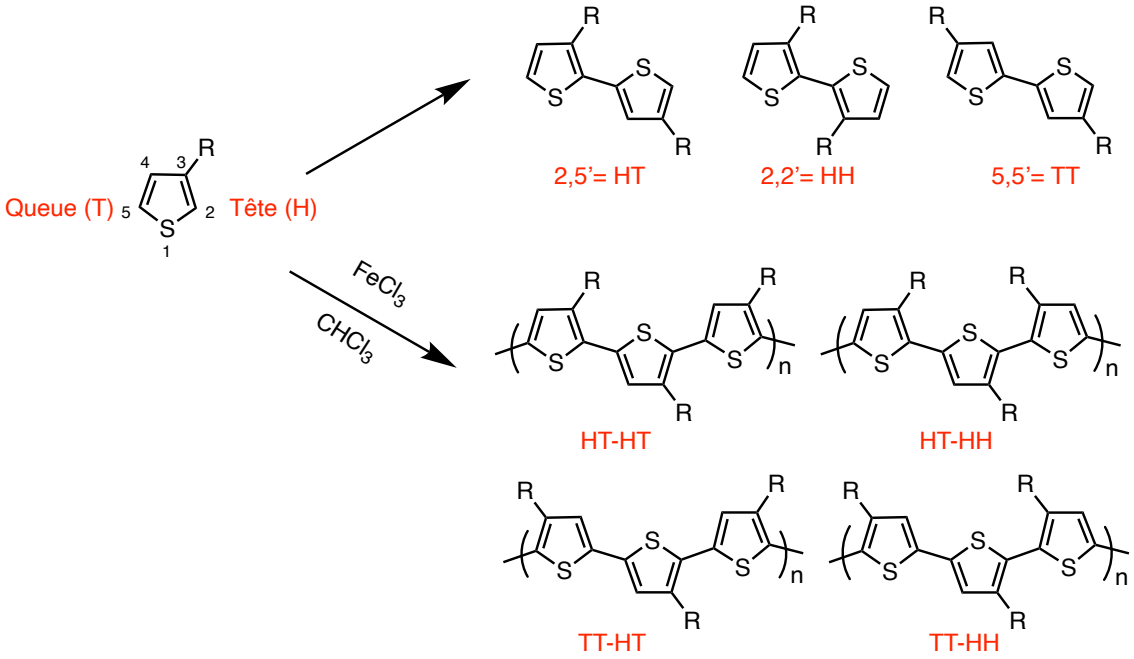


Schéma I. 16 : Couplages régiochimiques possibles dans les PAT.[120,121]

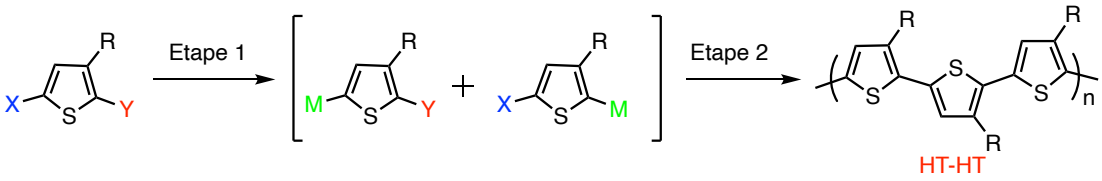
Généralement, les échantillons de PATs synthétisés avec $FeCl_3$ contiennent entre 50 % et 70 % de couplages HT-HT, bien que des améliorations aient permis d'atteindre 84 % HT-HT pour le poly(3-octylthiophène) (POT).[122] Leurs masses molaires moyennes en nombre (Mn) varient typiquement de 30 kDa à 300 kDa et les rendements sont généralement compris entre 75 et 80 %[123]. Un inconvénient majeur de la méthode au $FeCl_3$ est sa variabilité et le manque de reproductibilité, même dans des conditions de réaction identiques, ce qui a conduit à des études d'optimisation.[124] Malgré ces limitations et la présence potentielle d'impuretés, la méthode au $FeCl_3$ reste la plus simple pour préparer les polythiophènes et leurs dérivés.

La première synthèse de poly(3-alkylthiophène) (PATs) régioréguliers présentant un couplage tête-à-queue (HT) a été décrite par McCullough et Lowe au début des années 1990.[120,125] Cette méthode repose sur une métallation sélective du 2-bromo-3-alkylthiophène à l'aide de diisopropylamide de lithium (LDA), générant un intermédiaire organolithien régiospécifique stable à basse température. Après traitement avec du bromure de magnésium, on obtient le 2-bromo-5-(bromomagnésio)-3-alkylthiophène, qui se révèle stable même à des températures plus élevées et peut être polymérisé en présence de faibles quantités de $Ni(dppp)Cl_2$, selon le protocole de couplage de Kumada. Bien que monotope, ce procédé est composé de plusieurs étapes conduisant à des PATs avec une régiorégularité quasi parfaite de couplage HT-HT. Les polymères produits présentent des masses molaires moyennes en nombre (Mn) typiques compris entre 20 kDa et 40 kDa. La croissance du polymère suit un mécanisme en chaine ce qui conduit à une dispersité voisine de 1,4 et des rendements allant de 44 à 69 % pour les fractions solubles dans le chloroforme.[126] Cette régiorégularité accrue se traduit par un décalage vers le rouge de l'absorption maximale en spectroscopie UV-visible, signe d'une longueur de conjugaison plus importante (jusqu'à 40 cycles thiophène pour le HT-poly(3-dodécylthiophène) (HT-PDDT), contre seulement 7 pour un polymère irrégulier). De plus, les PATs régioréguliers manifestent une auto-organisation supramoléculaire, phénomène absent dans les polymères irréguliers, ce qui se traduit une importante modification de leur spectre d'absorption à l'état solide et par des conductivités électriques nettement supérieures : jusqu'à 1000 S/cm pour le HT-PDDT dopé à l'iode,[127] avec des valeurs courantes entre 100 et 200 S/cm,[121] et même 5500 S/cm pour certains dérivés méthacrylés.[128]

Une autre approche pour la synthèse des poly(3-alkylthiophènes) tête-à-queue (PATs HT) a été développée par Rieke et coll..[129,130] Cette méthode repose sur l'utilisation du zinc de Rieke, un composé hautement réactif, auquel est ajouté du 2,5-dibromo-3-alkylthiophène pour obtenir quantitativement un mélange d'isomères organozinciques. Le choix du catalyseur s'avère

crucial : l'utilisation de $Ni(dppe)Cl_2$ (nickel) permet d'obtenir un PAT (HT) régiorégulier, tandis que l'emploi de $Pd(PPh_3)_4$ (palladium) conduit à un polymère entièrement régio-aléatoire. Une variante de cette méthode consiste à faire réagir du 2-bromo-3-alkyl-5-iodothiophène avec le zinc de Rieke afin de générer sélectivement un seul régioisomère qui est ensuite polymérisé dans des conditions similaires. L'absence de risque d'échange métal-halogène constitue un avantage, bien que des conditions cryogéniques soient nécessaires, la proportion d'isomères dépendant de la température. Les polymères ainsi obtenus affichent une régularité structurale et des propriétés comparables à celles issus de la méthode de McCullough, avec des masses molaires moyennes (Mn) entre 24 kDa et 34 kDa, une dispersité autour de 1,4 et des rendements avoisinant 75 % après précipitation et extraction au Soxhlet. La méthode de Rieke se distingue par sa tolérance aux groupes fonctionnels. Les PATs (HT) produits présentent également des conductivités électriques élevées après dopage, jusqu'à 1000 S/cm, et même 1350 S/cm en moyenne pour le HT-PBT, avec un pic maximal reporté à 2000 S/cm.[129,130]

Une méthode complémentaire, la polycondensation par transfert catalytique de Kumada (KCTP)[131,132] est utilisée pour obtenir des poly(3-alkylthiophènes) régioréguliers. Comparativement aux méthodes de Rieke et McCullough décries précédemment, la KCTP n'exige ni conditions cryogéniques ni usage de métaux réactifs comme le zinc activé. Cette technique fait appel à une catalyse au nickel qui permet de contrôler l'étape de propagation de la polymérisation, d'obtenir une régularité stéréochimique élevée de la chaîne, tout en maintenant des conditions opératoires modérées avec une bonne tolérance aux groupes fonctionnels présents sur les monomères. Dans cette méthode, le 3-alkyl-2,5-dibromothiophène est traité avec un équivalent d'organomagnésien commercial, ce qui conduit à un mélange de 3-alkyl-2-bromo-5-bromomagnésiothiophène et de 3-alkyl-2-bromo-5-bromomagnésiothiophène dans un ratio de 85 : 15.[133] Ce ratio reste constant quelles que soient la durée de la réaction, la température ou le réactif de Grignard utilisé. À l'instar de la méthode de Rieke, l'utilisation du 3-alkyl-2-bromo-5-iodothiophène au lieu du 3-alkyl-2,5-dibromothiophène permet d'obtenir exclusivement un régioisomère. Après la formation de cet organomagnésien, la polymérisation se déroule in situ par couplage de Kumada en utilisant le $Ni(dppp)Cl_2$. De façon générale, ce procédé fourni des P3ATs avec une régiorégularité supérieure à 99 %, grâce à des effets thermodynamiques et cinétiques. Les masses molaires typiques obtenues varient entre 20 kDa et 35 kDa avec une dispersité faible (entre 1,2 et 1,4).[131]



Méthodes	X, Y	Étape 1	M	Étape 2
McCullough	Br, H	1) LDA/THF, -60°C, 40min 2) $MgBr_2$ ou $ZnCl_2$, Et_2O, - 60°C à -40°C, 40 min	MgBr, ou ZnCl	$Ni(dppp)Cl_2$, 5 à 25°C, 18h
Rieke	Br, Br I, Br	Zn*/THF, -78°C à TA, 4h	ZnBr, Zn	$Ni(dppp)Cl_2$, 0°C à TA, 24h
KCTP	Br, Br I, Br	R'MgX'/THF, TA ou reflux, 1h	MgX	$Ni(dppp)Cl_2$, TA ou reflux, quelques heures

Tableau I. *1* : Méthodes de McCullough, Rieke et KCTP pour la synthè*se de PATs regioréguliers.*

L'électropolymérisation**,** quant à elle, consiste à appliquer un potentiel électrique à une solution contenant du thiophène et un électrolyte,[134,135]ce qui génère des radicaux cationiques capables de se coupler pour former le polymère. Cette méthode permet de déposer directement le polythiophène sur une électrode sous forme de film mince, avec un bon contrôle de l'épaisseur et de la morphologie. Elle est particulièrement utile pour les applications en capteurs,[136] électrochromisme,[137] dispositifs optoélectroniques, batterie et supercapaciteurs.[138]

A côté de ces techniques de synthèses largement référencées, d'autres méthodes par couplage catalysé par des intermédiaires organométalliques ont été utilisées pour former les poly(3-alkylthiophène)s. En effet, les premiers essais de couplage avec le Ni(0) de polymérisation par étape a été réalisé par T. Yamamoto et coll.[139] sur les dérivés dihalogénés. Les polymères obtenus ne sont pas régioréguliers. Les dernières avancées de la catalyse organométallique ont aussi inspiré de nouvelle méthode de synthèse de ce polymère. Par exemple, le mécanisme par activation de la liaison C-H a permis d'obtenir des poly(3-alkylthiophène)s régioréguliers et d'étudier l'impact des chaines aliphatiques à nombre impair de carbone sur les performances en cellules photovoltaïques.[140]

I.4.3. Synthèse de la poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)

Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT ou PEDT) peut être obtenu selon différentes voies synthétiques, principalement la polymérisation chimique et la polymérisation électrochimique, chacune conférant au matériau des propriétés de conductivité et de stabilité remarquables. La polymérisation chimique est généralement mise en œuvre par oxydation du monomère 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) en présence de chlorure ferrique ($FeCl_3$) anhydre dans un solvant polaire aprotique comme l'acétonitrile (Schéma I.17).[141,142] Cette approche conduit à la précipitation du PEDOT sous forme de poudre noire dont la conductivité électrique, mesurée sur des pastilles pressées, varie typiquement de 10^{-4} à 1 S/cm. Cette conductivité est liée au degré d'oxydation du PEDOT comme c'est aussi le cas du polyacétylène. À l'état neutre le PEDOT est peu conducteur ; il le devient lorsqu'il est chargé positivement. Il est intéressant de noter qu'une élévation de la température du milieu réactionnel, par exemple lors d'un chauffage à reflux dans le benzonitrile, permet d'accroître sensiblement la conductivité du polymère : après 2 h de réaction, une conductivité de 19 S/cm est atteinte, puis 31 S/cm suite à 6 h de polymérisation.[141]

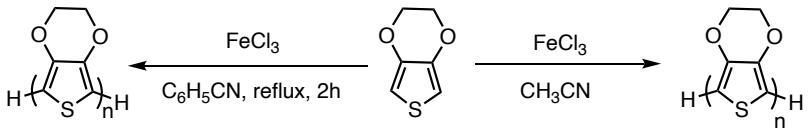


Schéma I. 17 : Synthèse du PEDOT à partir du $FeCl_3$.

Le PEDOT peut être également synthétisé efficacement par électropolymérisation. Cette méthode très performante permet la production d'une grande variété de matériaux conducteurs. Cette technique s'applique aux alkylènedioxythiophènes, dont l'EDOT, le monomère le plus étudié. Un avantage notable de l'électropolymérisation de l'EDOT est sa faisabilité dans des électrolytes aqueux avec de bons rendements et des conductivités élevées, ce qui n'est pas possible avec d'autres dérivés du thiophène.[141] Elle peut également être réalisée dans des solvants organiques comme l'acétonitrile, souvent en présence de sels tels que l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ($TBAPF_6$).

Le processus d'électropolymérisation de l'EDOT se déroule facilement, même lorsque de faibles concentrations en monomère ou de faibles potentiels de polymérisation sont utilisés. Le potentiel d'oxydation de l'EDOT est d'environ 1,1 V (vs Ag/AgCl). La polymérisation peut être

mise en œuvre par balayage de potentiel (par exemple, entre -0,9 V et 1,25 V) ou à potentiel constant par exemple, 1,07 V[143] (chronoampérométrie). Les films de PEDOT obtenus par voie électrochimique présentent des conductivités remarquables : des granulés pressés atteignent des valeurs allant de 1 à 100 S/cm, et des films de poly(éthylènedioxythiophène perchlorate) sur des électrodes en platine peuvent atteindre une conductivité de 200 S/cm[144]. Une propriété essentielle du PEDOT est sa stabilité exceptionnelle. Les films préparés électrochimiquement conservent leurs conductivités inchangées après un stockage à 120 °C pendant 1000 heures dans une atmosphère de laboratoire. Le PEDOT présente également un faible potentiel redox et change de couleur du bleu foncé au bleu transparent lors du dopage. Le comportement redox du PEDOT est complexe et a été expliqué par la présence de plusieurs processus redox au sein du matériau.[145–147] En effet, les spectres d'absorption des films de PEDOT subissent deux changements à deux potentiels différents. Deux espèces (le polaron et le bipolaron) sont couramment associé à ces spectres bien qu'une étude récente[146] propose une nouvelle interprétation. Associé au poly(styrènesulfonate) (PEDOT :PSS), le matériau devient dispersible ce qui permet de le déposer par des méthodes d'impression. Il est alors sous une forme oxydée et sert de conducteur dans de nombreux dispositifs électroniques[148] ($0.01 < \sigma < 4000$ S.cm^{-1}). Le changement de son spectre d'absorption en fonction d'un potentiel électrique lui permet de s'intégrer dans des dispositifs électrochromes.[149–151]

Ces méthodes de synthèse soulignent la flexibilité et l'adaptabilité du processus de fabrication et de dépôt du PEDOT, permettant d'optimiser ses propriétés pour un large éventail d'applications.

I.4.4. Synthèse de la poly(2,3-dialkylthiéno[3,4-b]pyrazine)

Le poly(2,3-dialkylthiéno[3,4-b]pyrazine) a été proposé pour la première fois en 1990 comme un polymère à faible bande interdite, avec une valeur théorique de 0,70 eV,[152,153] soit moins de la moitié de celle du polythiophène (2 eV).[154] Cependant, la première synthèse du poly(2,3-dihexylthiéno[3,4-b]pyrazine) a été réalisée en 1992 par polymérisation oxydante, mettant en jeu $FeCl_3$ comme oxydant dans le chloroforme ($CHCl_3$) à 50 °C. Cette approche, illustrée sur le schéma I.18, a permis l'obtention du polymère souhaité à partir du monomère dialkylé via un mécanisme de couplage oxydant. Le polymère obtenu sous la forme d'une poudre bleu-noir foncée est soluble dans plusieurs solvants organiques comme le $CHCl_3$, ce qui permet sa mise en forme par voie liquide. Par cette méthode, le matériau présente une bande interdite de 0,95 ± 0,10 eV,[155] ainsi qu'une une faible conductivité.[155] Cependant ces auteurs

soulignent la présence d'impuretés de fer chélaté par les atomes d'azotes pour expliquer les propriétés éloignées de celles attendues.

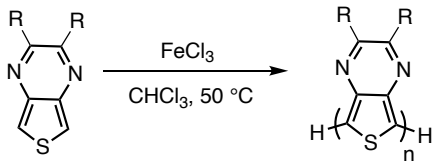


Schéma I. 18 : Synthèse de la polythiénopyrazine à partir du $FeCl_3$

L'électropolymérisation s'est imposée comme une alternative intéressante à la polymérisation oxydante, notamment pour pallier aux difficultés d'élimination des impuretés métalliques dans ces polymères. Cette approche a permis d'obtenir, à partir de monomères dialkylés présentant un potentiel d'oxydation relativement faible, des films de polythiéno[3,4-b]pyrazine hautement conjugués et uniformes. Les conditions optimales requièrent des potentiels de polymérisation maintenus aussi bas que possible (environ 1,4 V vs Ag/AgCl),[156] favorisant ainsi la croissance contrôlée du film polymère. Les matériaux obtenus, déposés sur électrodes de platine ou sur lames ITO transparentes, se caractérisent par leur aspect bleu-noir brillant et se prêtent parfaitement à l'étude de leurs propriétés optiques à l'état solide. L'analyse électrochimique révèle la présence de deux processus d'oxydation successifs à -0,090 V et +0,090 V, valeurs nettement inférieures à celles observées pour les polythiophènes[153,157] classiques ou même les polyisothianaphtènes[154], traduisant une conjugaison électronique renforcée du squelette polymère. En particulier, la bande interdite optique du poly(2,3-diméthylthiéno[3,4-b]pyrazine) électropolymérisé atteint 0,77 eV,[156] soit une valeur significativement inférieure à celle de son analogue dihexylé préparé par voie chimique (0,95 eV)[156] et très proche de la prédiction théorique (0,70 eV).[156] Ainsi, l'électropolymérisation permet d'accéder à des matériaux dont les propriétés électroniques surpassent celles des polymères synthétisés par oxydation chimique, ouvrant la voie à des applications avancées dans le domaine des semi-conducteurs organiques. Ces résultats montrent aussi l'intérêt d'associer un cycle pyrazine sur la liaison [c] du thiophène pour réduire la bande interdite.

I.5.Objectifs

Les polyalkylthiophènes,[158] avec une bande interdite d'environ 2 eV,[60] sont parmi les polymères les plus étudiés dans le domaine de l'électronique organique. Cependant, certaines applications nécessitent de plus faible bande interdite et la capacité d'absorber dans

l'infrarouge. Dans ce contexte, ces travaux de doctorat visent à synthétiser un polymère organique inspiré de la structure du polyalkylthiophène (Schéma I.19 A), intégrant des monomères soufrées et azotées de structures π-isoélectroniques au pyrène (Schéma I.19 B).

Le monomère envisagé, le dithiéno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine (DTN), comprend des cycles thiophènes donneurs et des cycles pyridines accepteurs,[66] facilitant ainsi un effet « push-pull » qui devrait réduire la bande interdite par rapport à celle du pyrène (Schéma I.19). De surcroît, la structure inclut un cycle pyridine fusionné sur la liaison [c] du thiophène, ce qui devrait renforcer son caractère π et diminuer l'alternance des longueurs de liaisons (BLA : « Bond Length Alternation »). Une faible BLA est associée à une bande interdite réduite, comme cela a été démontré par des études sur le polyisothianaphtène.[159] L'interaction soufre-azote (S···N) entre les unités monomères du futur homopolymère garantira sa planéité[160] gage aussi d'une plus grande délocalisation. Par ailleurs, cette approche permet l'utilisation d'un monomère unique et symétrique lors de la polymérisation. Ainsi, contrairement aux polyalkylthiophènes qui nécessitent des voies de synthèses spécifiques afin de garantir leurs régiorégularités et ainsi améliorer la cristallinité des matériaux, de nombreuses méthodes de synthèses de l'homopolymère de DTN sont envisageables tout en garantissant une grande régularité de la structure du polymère. Ce cœur DTN autorise aussi l'ajout de deux substituants pour apporter de la solubilité aux matériaux sur des positions qui ne peuvent pas induire de torsions entre les monomères. Dans le détail, l'espacement entre les substituants proposés dans le schéma I. 19 est proche de celui des polyalkylthiophènes régioréguliers. En amont de la recherche d'une voie de synthèses de ce cœur, une étude en modélisation a été menée dont les résultats sont discutés dans le chapitre IV. Les simulations des propriétés électroniques réalisées avec des modèles DFT ont montré qu'un polymère intégrant cette unité monomère présenterait une bande interdite inférieure à 1,05 eV en adéquation avec l'objectif d'obtenir des matériaux de faible bande interdite.

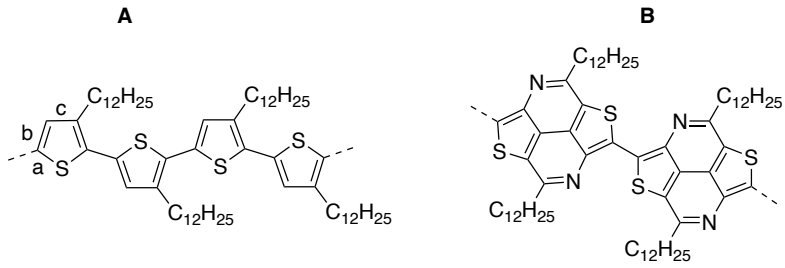


Schéma I. 19 : Structure d'un poly(3-alkylthiophène-2,5-diyl) (A) et d'un poly(4,8-dialkylDTN-2,6-diyl) (B)

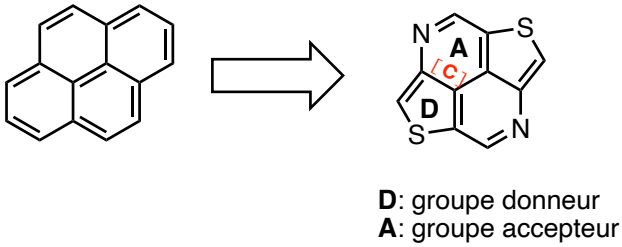


Schéma I. 20 : Structure du cœur aromatique (DTN)

Le premier objectif de ce travail a consisté à synthétiser le dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine-2,6(3H,7H)-dione (DTN-NH), qui est à notre connaissance le premier exemple de dérivé DTN décrit (Schéma I.20). Puis, la réactivité de ce synthon clé, a été explorée, notamment, avec l'ajout de chaînes alkyles pour augmenter sa solubilité. Les monomères O-alkylés (Schéma I.21) ont alors fait l'objet d'étude de polymérisation. Pour terminer, les caractérisations structurales et électroniques, les modélisations des monomères et des polymères ont été effectuées et discutées.

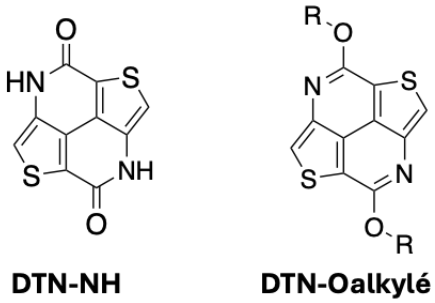


Schéma I. 21 : Monomères DTN-NH et DTN-Oalkylé.

II. Synthèse et réactivité du dithiénonaphthyridine (DTN)

Introduction

Après avoir introduit le domaine de l'électronique organique et examiné les stratégies de conception des composés à faible bande interdite, ce chapitre se focalise sur la synthèse et la caractérisation du motif central DTN-NH. Nous mettons également en lumière l'étude de sa réactivité via ses dérivés halogénés, triflates et alkoxy, ouvrant la voie à la fonctionnalisation sélective de ce nouveau noyau hétéroaromatique.

II.1. Synthèse du DTN-NH

La voie de synthèse envisagée pour préparer ce cœur aromatique s'est inspirée de plusieurs réactions de la littérature. Le composé DTN-NH peut être considéré comme constitué de deux unités thiophènes liées en position β auxquelles des fonctions amides sont ajoutées afin de former des cycles pyridinones. La fermeture des cycles pyridinones peut être réalisée par un couplage organométallique de type Ullman[161,162] ou Buchwald-Hartwig,[163] tandis que les fonctions amides sont obtenues à partir d'acide carboxylique en passant par un chlorure d'acide. Enfin, des étapes de lithiation en position α suivi de l'ajout d'un électrophile (H^+, CO_2) et celles de bromation électrophile doivent permettre de placer aux positions désirées les fonctions acides carboxyliques et les bromes. A partir de cette analyse rétrosynthétique (Schéma II.1), nous détaillons, dans ce chapitre, les différentes étapes de synthèse de ce cœur moléculaire et sa chimie.

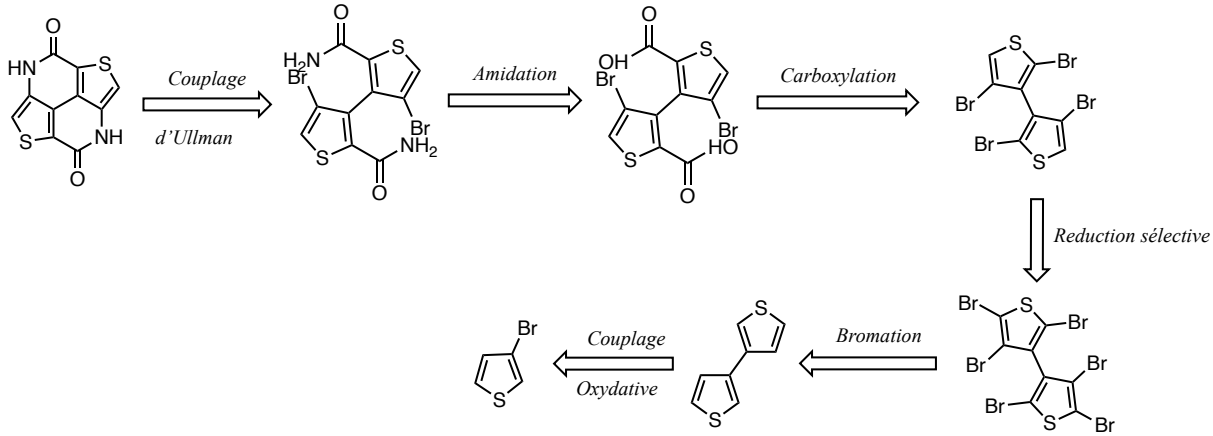


Schéma II. 1 : Analyse rétro-synthétique du dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine-2,6(3H,7H)-dione (DTN N-H)

II.1.1. Synthèse du 4,4'-dibromo-3,3'-bithiophène (1) et 3,3'-bithiophène (1')

La formation de la liaison 3,3' du bithiophène peut être réalisée soit à partir du 3,4-dibromothiophène, soit à partir du 3-bromothiophène. Tout d'abord, l'utilisation de 3,4-dibromothiophène a été explorée. Dans ce cas, la première étape de la séquence réactionnelle est une réaction de couplage oxydant afin d'obtenir le 4,4'-dibromo-3,3'-bithiophène. Cette réaction est bien décrite dans la littérature.[164,165] Ce couplage s'effectue en deux étapes : le brome en position β du soufre a été d'abord échangé avec le lithium à l'aide du n-butyllithium (n-BuLi) pour former un intermédiaire à basse température, puis le lithien résultant a été engagé dans une réaction d'homocouplage oxydatif en présence de $CuCl_2$ (Schéma II.2). Ce couplage est dit oxydant du fait que le cuivre est réduit de l'état d'oxydation II à un état d'oxydation 0, tandis que la liaison carbone-lithium devient une liaison carbone-carbone. Toutefois, le rendement de cette réaction est limité à des valeurs comprises entre 30 et 53 % après purification, ce qui nous a conduit à remplacer le 3,4-dibromothiophène par le 3-bromothiophène dont le rendement de formation de la liaison 3,3' est plus élevé (84 %) (Schéma II.3).

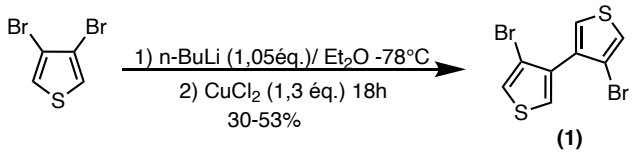


Schéma II. 2 : Formation du 4,4'-dibromo-3,3'-bithiophène

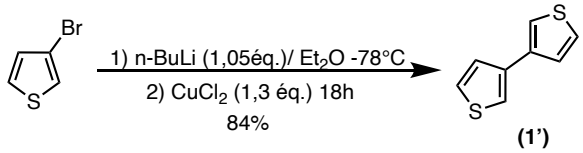


Schéma II. 3 : Formation du 3,3'-bithiophène

II.1.2. Synthèse du 2,2',4,4',5,5'-hexabromo-3,3'-bithiophène (2)

Le 3,3'-bithiophène obtenu lors de l'étape précédente a été engagé dans une réaction de bromation en utilisant un excès de dibrome (Br_2) en phase liquide dans le chloroforme à 50°C. Le fort caractère donneur du thiophène facilite la substitution électrophile aromatique sur toutes

les positions hydrogénées sans avoir recours à un acide de Lewis. Un dispositif permettant de piéger l'excès de Br_2 et le bromure d'hydrogène produit (HBr) qui est un gaz incolore toxique, hautement corrosif et qui forme des fumées blanches au contact de l'humidité. Leur destruction a été effectuée avec une base réductrice (solution de thiosulfate de sodium).[166] Après purification, le composé hexabromé (**2**) a été obtenu avec un rendement de 76%. La bromation a aussi été effectuée sur le 4,4'-dibromo-3,3'-bithiophène **(1)**. Une différence de vitesse de réaction a été observée entre ces deux réactions de bromation (Schéma II.4). Elle est plus rapide sur le composé déjà bromé en β. De plus, la bromation du 3,3'-bithiophène s'effectue en deux étapes de cinétiques différentes. Un premier composé intermédiaire est rapidement obtenu après 1h de réaction puis la molécule finale est formée lentement après une nuit d'agitation à température ambiante. La réaction plus rapide sur le 4,4'-dibromo-3,3'-bithiophène s'explique par la plus grande réactivité des positions en α des thiophènes vis-à-vis des substitutions électrophiles aromatiques.

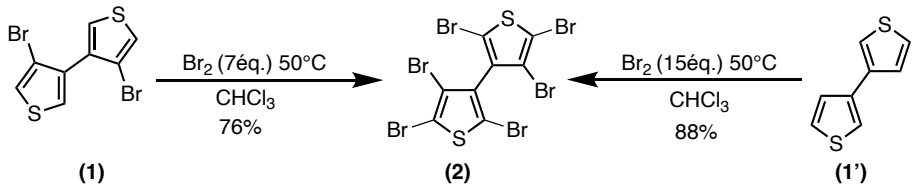


Schéma II. 4 : Bromation du 4,4'-dibromo-3,3'-bithiophène et du 3,3'-bithiophène

Les deux voies de synthèse sont efficaces. Cependant, en prenant en compte le coût des matériaux, le rendement des étapes et les procédures de purification, la voie à partir du 3-bromothiophène a été privilégiée.

II.1.3. Synthèse du 2,2',4,4'-tétrabromo-3,3'-bithiophène (3)

Le 2,2',4,4'-tétrabromo-3,3'-bithiophène **(3)** est décrit dans la littérature[167] comme un dérivé du thiophène très stable contrairement à d'autres isomères de positions. Il a été préparé à l'aide d'une réaction de lithiation régiosélective. Les bromes en position 5 et 5' du soufre du composé **(2)** ont été échangés avec un lithien, tel que le *n*-BuLi, dans l'hexane à une température de -78°C dans du diethylether (Et_2O). Puis, une hydrolyse de l'intermédiaire dilithié a conduit à la formation du composé tétrabromé **(3)** avec des rendements très variables de 20 à 40 % (Schéma II.5). La régioséléctivité observée en α au cours de cette réaction est celle communément décrite pour les thiophènes comme dans les premiers travaux menés par Gronowitz.[168] Dans le contexte des composés 3,3'-bithiophènes, la réactivité des positions α 5,5' d'une part et 2,2' d'autre part est à différentier. Ce défi a été relevé par les travaux de

Kansson et son équipe,[167] qui ont mis en évidence que les positions 5,5' sont plus réactives pour le composé hexabromé.

Lors des différentes synthèses de ce composé, de nombreux problèmes ont été rencontrés. Tout d'abord, la faible solubilité du composé **(2)** dans le diéthyléther (Et_2O) entraîne des difficultés pour consommer rapidement et totalement le produit en suspension. Le remplacement du Et_2O par le tétrahydrofurane (THF) permet de travailler à partir d'une solution limpide du produit de départ avant l'ajout de *n*-BuLi. Ainsi, le suivi de réaction a été plus facile à mettre en œuvre tout comme l'optimisation des autres paramètres de la réaction conduisant à de meilleurs rendements en tétrabromobithiophène **(3)** (de 40% à 70%). Cette optimisation a révélé l'importance du temps de réaction entre le *n*-BuLi et le composé **(2)**. En effet, après les deux premiers échanges halogène-métal, les temps de réaction longs (> 30 mn) favorisent des déplacements de l'atome de lithium via de nouveaux échanges halogène-métal comme cela a été décrit pour les thiophènes polybromés.[169] En plus des isomères de position **(3'')**, le mélange peut aussi contenir les composés pentabromés **(3')** ou tribromés résultant par exemple de la présence d'eau résiduel et d'un ajout non-stoechiométrique de *n*-BuLi. Notons que tous ces composés possèdent des facteurs de rétention (Rf) très proches les uns des autres en chromatographie sur silice ainsi que des solubilités similaires. Cela a conduit à des difficultés de purification autant par chromatographie que par recristallisation et, ainsi, qu'à des rendements après purification bien plus faibles que ceux estimés à partir du brut réactionnel. Par conséquent, les conditions expérimentales optimales suivantes ont été déterminées pour atteindre un haut taux de conversion en composé souhaité **(3)** et facilitant ainsi sa purification : i) la concentration exacte du *n*-BuLi employé doit être préalablement déterminée par la méthode de titrage ; ii) le solvant et toute la verrerie doivent être rigoureusement anhydres ; iii) le produit de départ doit être totalement soluble ; iv) le temps de réaction entre le composé bromé et le *n*-BuLi doit être court (< 30 min). Enfin, il mérite d'être mentionné que les impuretés issues de cette réaction ont été recyclées en les faisant réagir avec du dibrome en excès pour obtenir de nouveau l'hexabromobithiophène **(2)** pouvant alors être réinvesti dans une nouvelle synthèse de composé **(3)**.

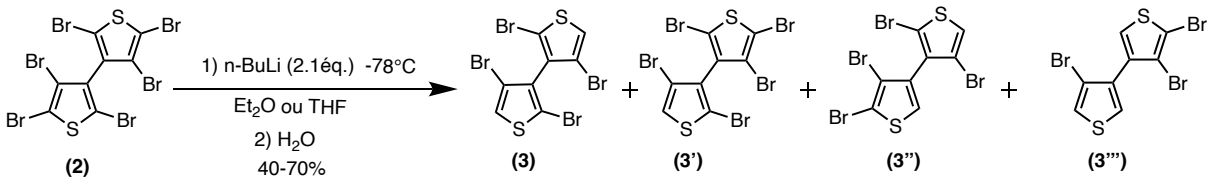
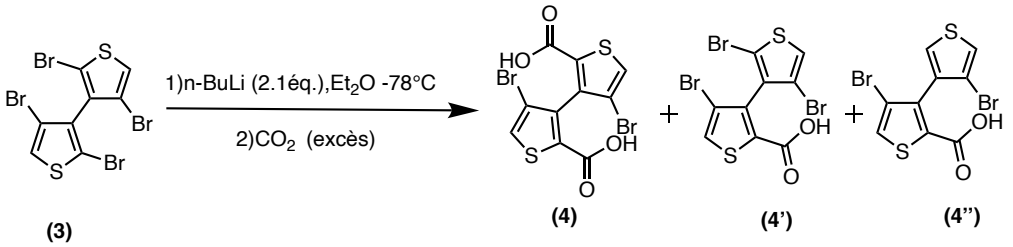


Schéma II. 5 : Action du n-butyllithium sur l'hexabromobithiophène.

II.1.4. Synthèse de l'acide 4,4′-dibromo[3,3′-bithiophène]-2,2′-dicarboxylique (4)

L'étape suivante a consisté à faire réagir le tétrabromo-bithiophène **(3)** avec le *n*-BuLi et le dioxyde de carbone pour obtenir le diacide carboxylique **(4)**. Après un échange halogène-métal sur les positions 2 et 2', l'intermédiaire lithié a réagi avec un excès de carboglace. Le proton conduisant à la formation de l'acide carboxylique est apporté par une solution aqueuse acide en fin de réaction (Schéma II.6) permettant la précipitation et l'isolation du composé à partir de la phase aqueuse. Le composé **(4)** a été obtenu avec un rendement de 88%.

La synthèse du diacide a été optimisée lors des différentes réactions. Ces améliorations portaient sur la méthode d'addition de la glace carbonique après l'échange brome-lithium[170]. Lors des premiers essais, la glace carbonique a été introduite directement dans le milieu réactionnel, sans traitement préalable et le produit final a été isolé par recristallisation. Le rendement de cette réaction varie alors entre 25 et 60 % associé à la formation de trois composés : le monoacide avec trois atomes de brome qui est souvent majoritaire **(4')**, le monoacide avec deux atomes de brome en position 4 et 4' du 3,3'-bithiophène **(4'')** et le diacide ayant des atomes de brome en position 4 et 4' **(4)**. Ainsi, Pour favoriser la formation du produit souhaité **(4)**, la glace carbonique a préalablement été lavée à l'aide de THF anhydre sur un verre fritté sous atmosphère inerte puis a été introduite directement dans le milieu réactionnel sous flux d'argon. La méthode de purification a en outre été modifiée, en remplaçant la purification par recristallisation par une purification par chromatographie flash sur phase de silice inverse (C18). L'utilisation de méthanol/eau/acide formique comme éluant conduit alors à une poudre blanche **(4)** avec un rendement de 88%.



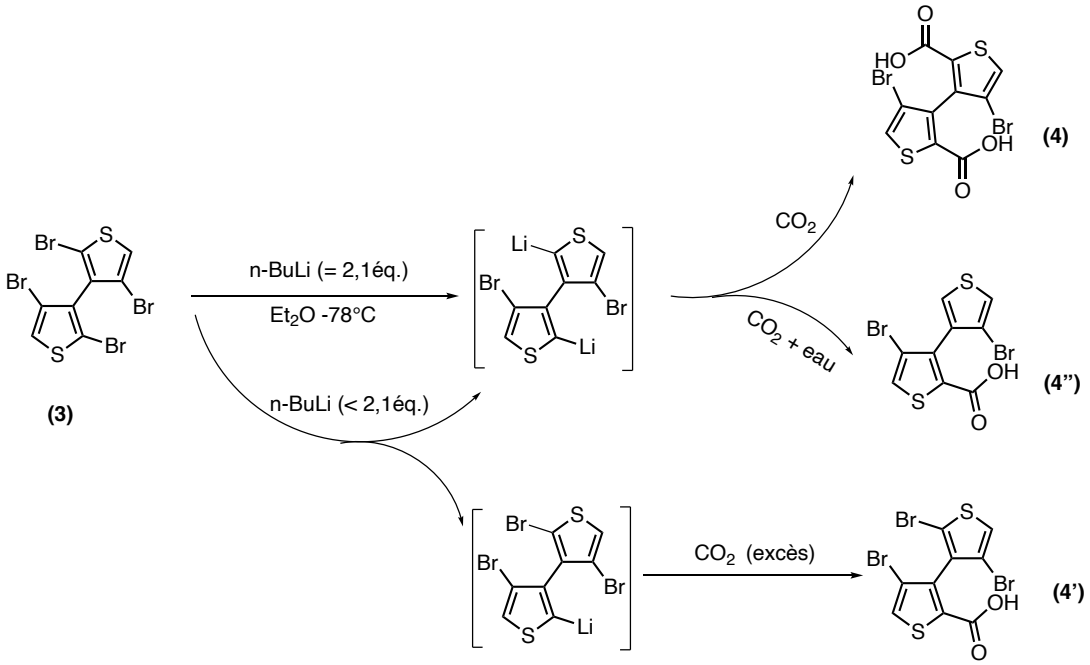


Schéma II. 6 : Chemin réactionnel probable conduisant aux différents produits carboxylés.

II.1.5. Synthèse du 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophènecarboxamide (5)

L'avant-dernière étape de notre séquence réactionnelle conduisant au DTN-NH consiste à fonctionnaliser les positions 2,2' du composé **(4)** en y introduisant la fonction amide. Cette réaction n'est pas décrite dans la littérature. Le composé diamide **(5)** a été préparé selon une procédure classique d'amidification passant par un chlorure d'acide intermédiaire.[171] Le diacide précédemment synthétisé a été mélangé avec du chlorure de thionyle et quelques gouttes du diméthylformamide (DMF). Le chlorure de thionyle en excès a ensuite été éliminé par double distillation avec du toluène, puis le milieu réactionnel a été versé sur de l'hydroxyde d'ammonium à 28% (Schéma II.7). Les fonctions amides modifient fortement les propriétés physico-chimiques du composé **(5)**, qui est soluble dans des solvants polaires aprotiques contrairement aux molécules précédentes. Le composé (**5)** a été obtenu avec un rendement de 87%.

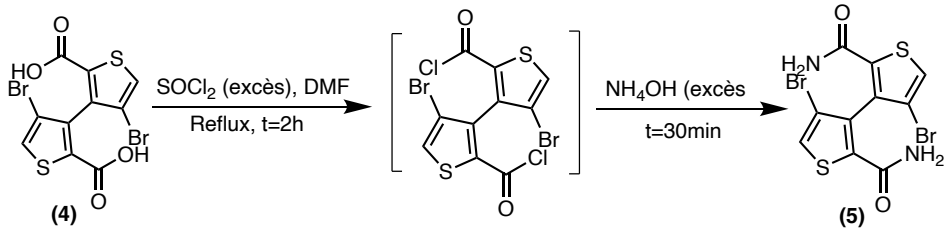


Schéma II. 7 : Réaction d'amidification de l'acide 4,4'-dibromo[3,3'-bithiophène]-2,2'-dicarboxylique.

II.1.6. Formation du cycle : synthon clé DTN-NH

La dernière étape a consisté à utiliser une réaction de couplage organométallique catalytique inspirée des travaux de Chen Wei[172] pour former le DTN-NH **(6')** pouvant exister sous la forme tautomère **(6)**. Cette synthèse a été réalisée en cyclisant le diamide précédemment synthétisé **(5)** avec le carbonate de césium (Cs_2CO_3) dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant et du cuivre (I) comme catalyseur (Schéma II.8). Ce synthon clé (dérivé de DTN) est le premier analogue de pyrène obtenu. Il doit permettre la synthèse d'une grande diversité de monomère. Après purification, le composé a été obtenu avec un rendement variant de 86 et 96 %. Les analyses de Résonance Magnétique Nucléaire ^{1}H et ^{13}C et de spectrométrie de masse du composé **(6')** ont confirmé sa structure et sa pureté organique. Cependant, la poudre obtenue présente une coloration brune qui ne correspond pas aux propriétés optiques attendues selon des calculs théoriques de type DFT.

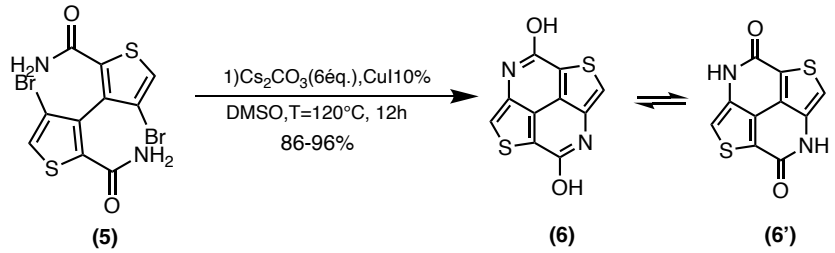


Schéma II. 8 : Synthèse du DTN-NH.

De manière à optimiser cette étape et améliorer la pureté du composé final isolé, l'iodure de cuivre a été remplacé par le thiophène-2-carboxylate de cuivre (I) comme catalyseur,[173] et une activation micro-ondes[174,175] (puissance de 0 à 300 W) pendant 1 h a été utilisée à la place d'une activation thermique classique pendant 12h (Schéma II.9). Ainsi, une poudre de couleur jaune a été obtenue avec un rendement quantitatif. La coloration du produit peut être expliquée par la présence d'atomes de cuivre chélatés par les atomes d'azotes et d'oxygènes, formant ainsi des complexes organométalliques.

Des analyses par RMN HSQC ^{1}H-^{15}N et spectroscopie infrarouge ont été réalisées pour déterminer la forme prédominante entre les tautomères **(6)** et **(6')**. En solution dans le DMSO-d_6, le spectre RMN HSQC ^{1}H-^{15}N montre une corrélation entre le proton à 11,50 ppm et l'azote

à 138 ppm indiquant que l'atome d'azote est lié à un proton (Figure I.7a). De plus à l'état solide, le spectre FT-IR montre d'une part une bande intense à 1625 cm^{-1} correspondant aux modes vibrationnels d'élongation C=O d'une fonction amide et d'autre part des bandes en dentelles entre 3300 et 2700 cm^{-1} caractéristiques de la formation de liaisons hydrogènes (Figure I.7b). Ainsi, les analyses montrent que la forme amide **(6')** prédomine en solution et à l'état solide.

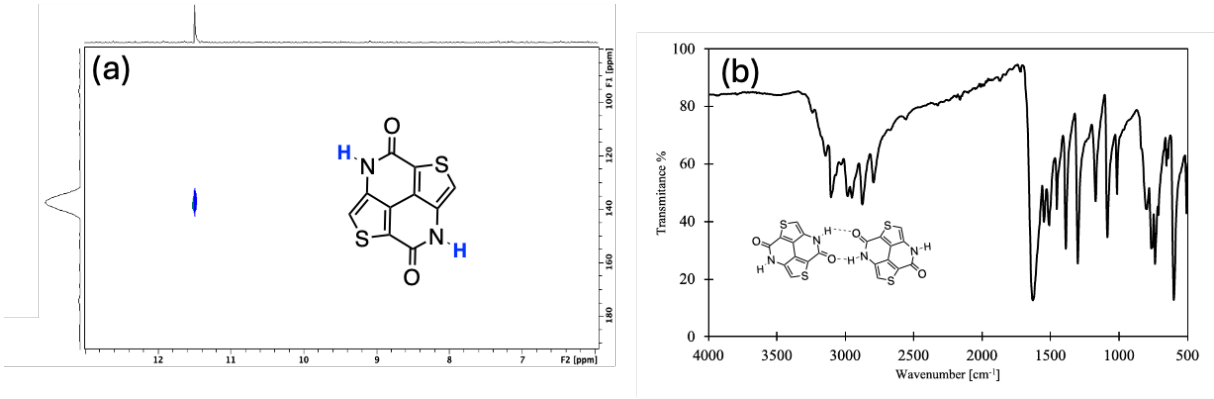


Figure I. 7 : (a) Spectre RMN HSQC ^{1}H-^{15}N du DTN-NH, (b) Spectre FT-IR à l'état solide du DTN-NH

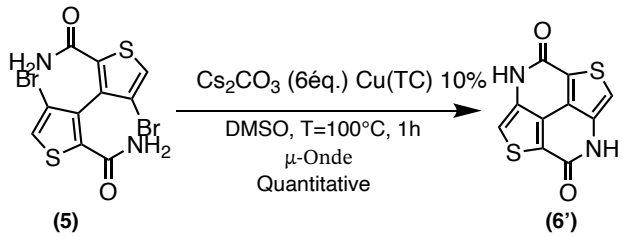


Schéma II. 9 : Synthèse du DTN-NH via une réaction assistée par micro-ondes.

Les résultats obtenus peuvent être interprétés en proposant le mécanisme réactionnel suivant (Schéma II.10). Ainsi, la réaction catalytique est susceptible d'être initiée par la coordination de l'amide du composé **(5)** par l'atome de Cu (I) du catalyseur via l'abstraction de protons par la base (le carbonate de césium (Cs_2CO_3)), conduisant à la formation du complexe **A**. L'addition oxydante intramoléculaire du complexe **A** produit des espèces Cu (III) (complexe **B**). L'élimination réductrice suivante forme le composé **C** et régénère les espèces Cu (I), complétant ainsi le cycle catalytique.

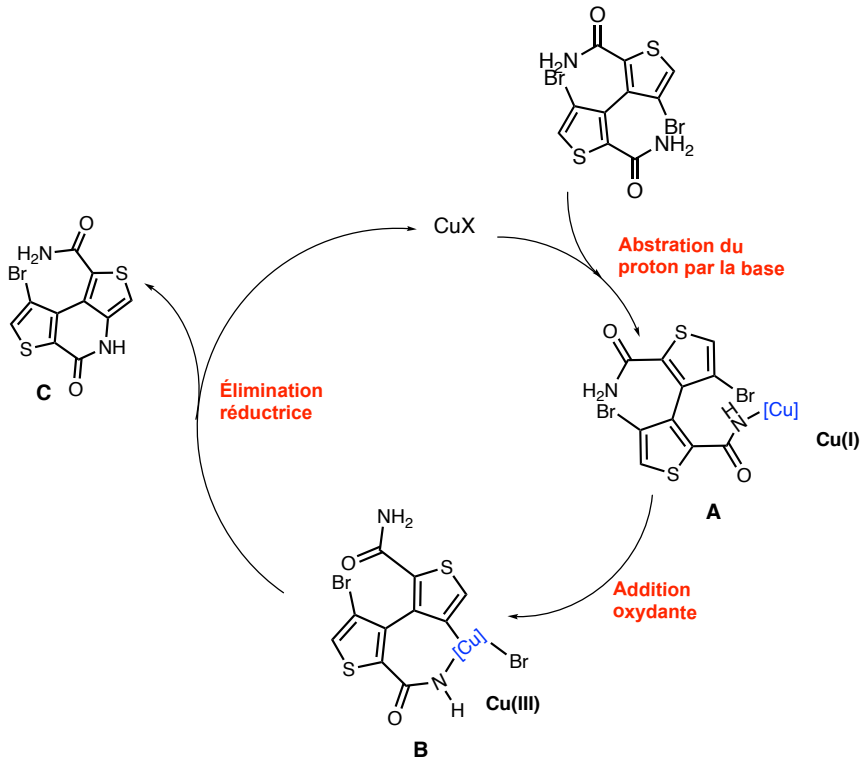


Schéma II. 10 : Mécanisme proposé pour la formation du DTN-NH avec X = Cl).

Le synthon clé DTN-NH **(6')** a été obtenu via une séquence réactionnelle en six étapes avec un rendement global de 45 % à partir du 3-bromothiophène. Dans cette séquence, les deux derniers intermédiaires représentent des composés nouvellement caractérisés, dont le DTN-NH **(6')** se distingue par sa structure polycyclique analogue au pyrène incorporant un motif thiophène en tant que donneur π et une unité pyridine jouant le rôle d'accepteur π. Les analyses spectroscopiques, notamment la RMN et l'IR, ont confirmé la prépondérance de la forme amide en solution et à l'état solide, fournissant des informations précieuses sur les propriétés structurales du composé. Ces résultats constituent une base prometteuse pour la conception de monomères DTNs fonctionnels variés.

II.2. Réactivité du DTN-NH

Une fois le synthon clé DTN-NH obtenu, l'étape suivante a consisté à ajouter des chaînes alkyles à cette molécule afin d'améliorer sa solubilité dans des solvants organiques courants. Afin, d'obtenir des composés alkylés ou O-alkylés par des réactions de substitution nucléophile aromatique ou des couplages organométalliques, la fonctionnalisation du squelette du DTN avec des groupes chlorés, bromés, fluorés et triflates a été envisagée en effectuant une revue de la littérature et une analyse détaillée de chaque réaction. De même, la réactivité du DTN-NH vis-à-vis de la O-alkylation par substitution nucléophile d'ordre 2 a été explorée.

II.2.1. Synthèse du DTN dichloré

Cette réaction est très sensible aux conditions. Elle nécessite des conditions anhydres et de travailler sous atmosphère inerte. Trois agents chlorants ont été employés pour synthétiser le produit cible, à savoir le chlorure de thionyle ($SOCl_2$), le trichloroacétonitrile (Cl_3CCN) et le trichlorure de phosphoryle ($POCl_3$).

Le $SOCl_2$ est couramment utilisé comme agent de chloration pour transformer les alcools ou les acides carboxyliques en dérivés chlorés. Les travaux de Wang Jian[176] ont été une source d'inspiration dans ce domaine, notamment en ce qui concerne la chloration des hydroxy aza-arènes par le $SOCl_2$ pour produire des aza-arènes chlorés. Cependant, ce réactif n'a pas permis d'obtenir le DTN dichloré désiré (Schéma II.11).

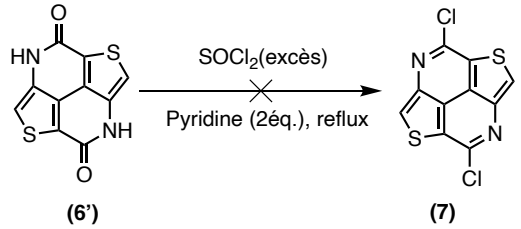


Schéma II. 11 : Chloration du DTN-NH avec le $SOCl_2$.

Le Cl_3CCN associé à la triphénylphosphine (PPh_3) s'avère efficace pour des composés tels que la 2-hydroxypyridine,[177] dont la structure est similaire à celle du tautomère (6) du DTN-NH. [21]Le mécanisme conduit à former un intermédiaire aromatique pauvre en électron (phosphonium) qui subira alors une substitution nucléophile aromatique de la part de l'ion chlorure. Malgré ces similitudes, la molécule cible n'a cependant pas pu être observée (Schéma II.12). L'apport en électron des atomes de soufre ou la faible solubilité du DTN-NH pourrait être à l'origine du résultat.

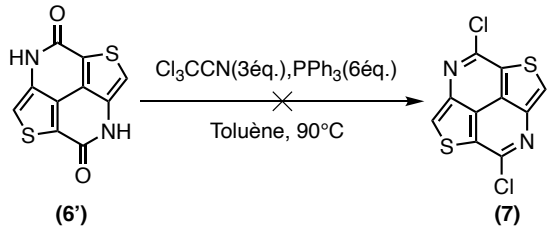


Schéma II. 12 : Chloration du DTN-NH avec le Cl_3CCN.

Lors des synthèses utilisant le $POCl_3$,[178] plusieurs paramètres ont été étudiés, comme indiqué dans le tableau II-1. Ce tableau présente les essais de réaction réalisés avec différentes

bases et solvants, consignant les températures et les réactivités observées, exprimées en pourcentages et en traces de produit. La réactivité et le rendement varient selon le choix de la base et du solvant. Par exemple, l'utilisation de diisopropylethylamine (DIPEA) avec du 1,4-dioxane ou du chlorobenzène produit uniquement des traces de produit, soulignant ainsi l'importance d'optimiser les conditions de réaction. Lorsque de la tri-n-propylamine est employée dans du toluène à 100 °C, seules des traces de produit sont détectées. Avec le DIPEA et du toluène à 105 °C, le rendement atteint 20 % et le composé **(7)** peu soluble a été purifié sur colonne chromatographique de silice (Schéma II.13). Le contrôle de la température à 5°C près, l'utilisation d'une base très encombrée ainsi que d'un solvant apolaire semble nécessaires à l'obtention du produit. Notons que ni le produit de départ ni le produit d'arrivée ne sont solubles dans le milieu réactionnel, rendant difficile le suivi de la réaction et son optimisation.

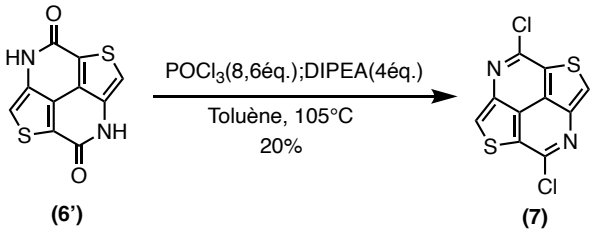


Schéma II. 13 : Chloration du DTN N-H avec le $POCl_3$.

Base	Solvant	Temp. (°C)*	Réact.
-	$POCl_3$	Reflux	0%
Pyridine	$POCl_3$	Reflux	0%
PPh_3	Toluène	90	0%
n-Pr_3N	Toluène	100	Traces
DIPEA	Toluène	105	20%
DIPEA	Toluène	Reflux	0%
DIPEA	1,4-Dioxane	Reflux	Traces
DIPEA	Chlorobenzène	150	Traces

*Tableau II. 1: Chloration du DTN-NH en utilisant le trichlorure de phosphoryle. * Température du bain d'huile.*

La structure du composé **(7)** a été confirmée par spectrométrie de masse et par diffraction des rayons X sur monocristal. Il s'agit donc du premier analogue π-isoélectronique du pyrène dont la structure sera décrite plus en détails dans le chapitre IV.

II.2.2. Synthèse du DTN dibromé

La méthode de synthèse du DTN dibromé est basée sur les travaux menés par Yoshiaki et coll. concernant la bromation des hydroxyhétéroarènes. Cette approche utilise le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) comme agent bromant, le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) comme agent déshydratant et oxophile avec pour solvant du toluène[179] (Schéma II.14). Comme dans les réactions précédentes, un intermédiaire phosphoré du DTN pauvre en électron devrait se former qui subirait par la suite l'attaque nucléophile d'un ion bromure. L'optimisation des conditions opératoires a conduit à diminuer la température du milieu à 100°C afin d'éviter la dégradation des composés. Cependant, une incertitude subsiste concernant la nature de la molécule obtenue. En effet, après un premier essai conduisant à des spectres RMN ^{1}H et de spectrométrie de masse en accord avec la structure bromée **(8)**, les essais suivants ont échoué sans qu'une explication de ces échecs puisse être avancée.

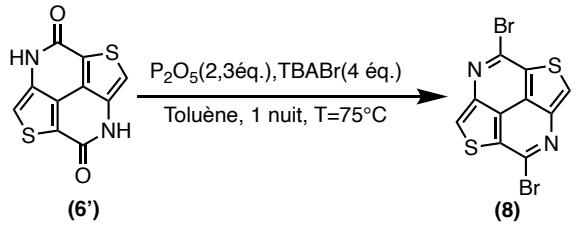


Schéma II. 14 : Tentatives de formation DTN dibromé.

II.2.3. Synthèse du DTN difluoré

Yanagida et coll. ont étudié la fluoration de divers composés organiques, tels que la 2-pyridinone, en utilisant du perfluoropropène-2-yl-2-pentène (PMP) en présence de bases et de catalyseurs divers.[180] Ces auteurs démontrent que le PMP est efficace pour la fluoration sélective, offrant ainsi une méthode pratique pour la synthèse de composés fluorés. Cependant, les tentatives de synthèse de dérivés fluorés de DTN avec le PMP n'ont pas été concluantes. Une alternative utilisant le fluorure de tétrabuthylammonium (TBAF), par analogie avec la réaction de bromation antérieure, a également échoué (Schéma II.15).

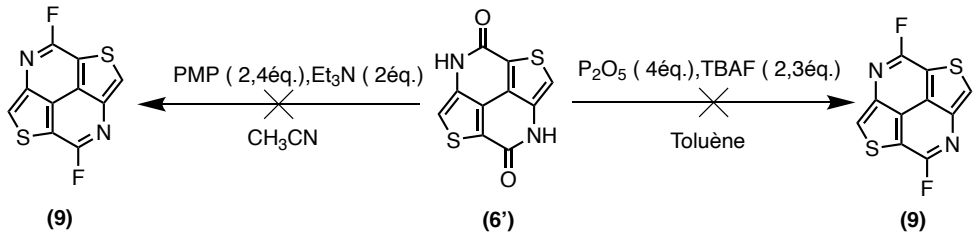


Schéma II. 15 : Tentatives de formation du DTN fluoré

II.2.4. Synthèse du dérivé triflate du DTN

La méthode de synthèse pour obtenir le dérivé triflate du DTN est usuelle[181] (Schéma II.16). Bien que cette synthèse soit relativement simple et directe, la purification complète du dérivé triflate du DTN a été difficile du fait de sa faible solubilité et de l'obtention de deux isomères de constitution **(10)** et **(10')** (40% de rendement). Après purification, les spectres RMN ^{1}H et ^{19}F du produit obtenu présentent, outre les signaux attendus pour le composé **(10)** (δ_{1H} = 8,47 ppm et δ_{19F} = - 72.45 ppm), deux signaux supplémentaires (δ_{1H} = 8,62 et 8,08 ppm et δ_{19F} = - 72,39 et – 71,40 ppm) d'un composé minoritaire, ce qui suggère la présence d'un isomère de position non-symétrique (**10'**) du composé. La structure du composé **(10)** a, pour sa part, été confirmée par spectrométrie de masse et par diffraction des rayons X sur monocristal (structure décrite dans le chapitre IV).

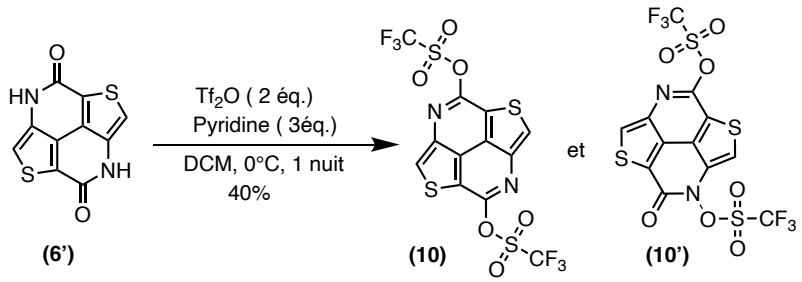


Schéma II. 16 : Formation du dérivé triflate du DTN.

La synthèse des dérivés halogénés et triflate du DTN en position 4 et 8 a permis d'explorer diverses méthodes de chloration, de bromation, de fluoration et de triflation avec différents degrés de succès. Ces différentes synthèses contribuent à approfondir notre compréhension des processus de fonctionnalisation chimique de ce nouveau cœur aromatique. Toutefois, la faible solubilité des produits de départ et d'arrivée dans les mélanges réactionnels permettant l'obtention des composés souhaités ont fortement limité la capacité d'analyse de ces réactions et leur optimisation. Une autre explication peut aussi être avancée pour expliquer les faibles rendements ou les échecs de certaines réactions. En effet, l'apport en électron du soufre dans

le DTN pourrait élever le niveau LUMO comparativement aux dérivés de la 2-pyridinone pris pour exemple dans la littérature, et limiter les réactions d'halogénation passant par une étape de substitution nucléophile aromatique. A l'inverse, la triflation qui suit un mécanisme d'addition nucléophile du DTN-NH sur un réactif très électrophile a rapidement conduit aux produits désirés. Au total, seuls les dérivés dichlorés et ditriflates du DTN ont été isolés et caractérisés jusqu'à présent. Ils présentent une stabilité de quelques jours dans les conditions ambiantes. Les rendements faibles de ces composés ainsi que les nombreux sous-produits des réactions ont soulevé des interrogations concernant la pureté réelle du produit de départ, le DTN-NH. Par conséquent, le paragraphe suivant concerne la purification du DTN-NH via l'addition puis l'élimination d'un groupement protecteur, le tert-butoxycarbonyle (Boc), qui apportera de la solubilité à l'intermédiaire. Le choix de cet intermédiaire a aussi été guidée par la similitude du mécanisme d'addition du Boc avec celui du trifyle.

II.2.5. Méthode de purification de DTN-NH

Bien que les analyses de RMN ^{1}H et ^{13}C et de spectrométrie de masse aient confirmé la pureté du composé **(6'),** la coloration brune ou jaune du composé obtenu est inhabituelle pour ce type de structure. Par ailleurs, les calculs théoriques de type TD-DFT anticipent un composé incolore. Enfin, une analyse par HPLC en phase inverse avec détecteur UV a révélé la présence d'impuretés en faibles quantités tout en confirmant que le produit majoritaire n'absorbe que dans la gamme ultraviolette. Diverses tentatives de purification ont été réalisées sans succès, notamment par extraction au Soxhlet, par extraction au Soxhlet couplée à une phase absorbante de silice, ou par chromatographie flash à haute température. Lors d'un dernier essai, un groupement protecteur des amines, le tert-butoxycarbonyle (Boc), a été ajouté au DTN **(6')** afin d'améliorer sa solubilité et de faciliter la purification en modifiant sa structure physico-chimique (Schéma II.17). La structure du composé **(11)** a été confirmée par RMN ^{1}H et ^{13}C, spectrométrie de masse et diffraction des rayons X sur monocristal (voir Annexe 3).

Les chaînes alkyles ont pour rôle d'augmenter la distance entre les plans conjugués des molécules afin d'affaiblir les interactions π-π, réduire la densité d'empilement et, ainsi, augmenter la solubilité dans des solvants organiques. Après déprotection, le DTN-NH **(6')** obtenu présente une couleur blanche. Le produit ainsi purifié génère moins de sous-produits lors des réactions de chloration ou de formation du triflate.

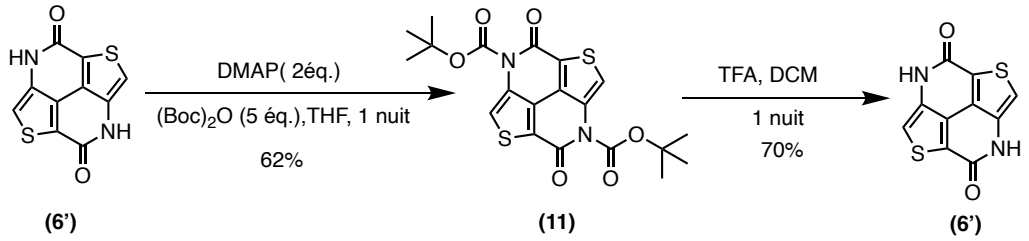


Schéma II. 17 : Protection et déprotection du DTN-NH pour sa purification

II.2.6. O-Alkylation du DTN N-H

Suite à la synthèse des dérivés chlorés et triflates du DTN, il a été envisagé d'engager ces composés fonctionnalisés dans des réactions de substitutions nucléophiles aromatiques ou des couplages organométalliques pour obtenir des dérivés alkylés ou O-alkylés en position α de l'azote. Toutefois, en raison des rendements limités des réactions de fonctionnalisation précédentes, cette approche a été rapidement abandonnée au profit de stratégie de synthèse en une seule étape à partir du DTN-NH.

La réaction d'O-alkylation a été privilégiée par rapport à l'alkylation, en raison de l'abondante documentation concernant les réactions d'O-alkylation sur les pyridinones.[182–185] Ainsi, cet ensemble de travaux a conduit à prioriser cette approche pour le DTN-NH. Le DTN-NH **(6')** a subi une réaction de substitution nucléophile dans des conditions usuelles (DMSO comme solvant polaire aprotique, iodoalcane comme halogénoalcane, carbonate de césium comme base) résultant en la formation de plusieurs produits solubles élués par chromatographie sur couche mince (CCM) (Schéma II.18). La présence d'un mélange de produits N-alkylés et O-alkylés est probable et souvent reportée dans la littérature.

Après purification sur colonne, les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C ainsi que le spectre de masse du produit majoritaire révèlent que la double alkylation a bien eu lieu mais sans pour autant permettre l'identification de la structure exacte. Afin de lever cette ambiguïté, une analyse RMN HMBC ^{1}H-^{15}N a été réalisée. Deux corrélations ^{2}J et ^{3}J ont été observées entre les protons apparaissant respectivement à 4,20 ppm et 1,82 ppm et le signal de l'atome d'azote à 150 ppm, indiquant que la N-alkylation est la réaction majoritaire plutôt que l'O-alkylation souhaitée.

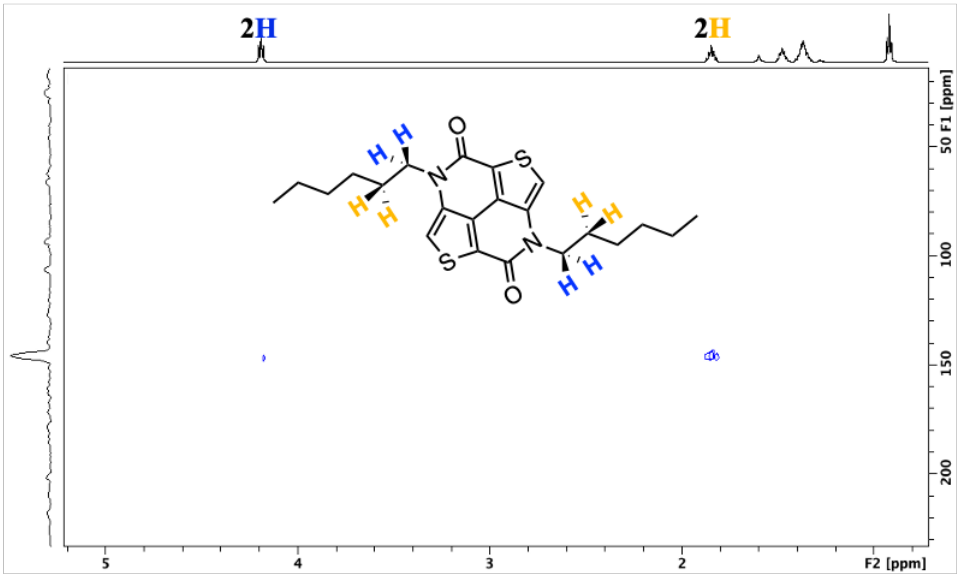


Figure I. 8 : Spectre RMN HMBC ^{1}H-^{15}N du DTN N-C6 ***(12)***

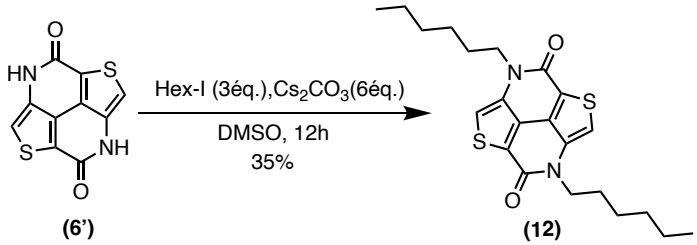


Schéma II. 18 : Formation du DTN N-C6 ***(12)***

En dehors de l'influence de la structure des analogues de la pyridinone sur l'alkylation, les recherches menées par Phillip et coll.[186,187] démontrent que divers facteurs peuvent influencer le site d'alkylation de la 2- pyridinone, soulignant l'importance du cation, du solvant, du groupe partant et de la structure de l'halogénure d'alkyle. L'étude montre que les solvants polaires tels que le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'éthanol ainsi que les sels de métaux alcalins favorisent généralement l'alkylation sur l'azote dans les réactions avec les halogénures d'alkyle. Cela correspond à la formation, dans notre cas, d'un composé DTN N-alkylé plutôt qu'O-alkylé et montre que la structure DTN-NH se comporte comme la 2-pyridinone vis-à-vis d'une substitution nucléophile d'ordre 2 (SN_2).

Pour favoriser exclusivement une O-alkylation, il a été nécessaire de remplacer le carbonate de césium (Cs_2CO_3) par du carbonate d'argent (Ag_2CO_3) et de substituer le DMSO par du toluène, un solvant apolaire, ou encore d'éliminer le solvant du milieu (Schéma II.19). Cette réaction s'effectue à la surface du sel d'argent solide, en particulier dans des solvants non polaires ou dans un milieu sec, ce qui est typique d'une réaction en phase hétérogène propre au sel d'argent.[187,188]

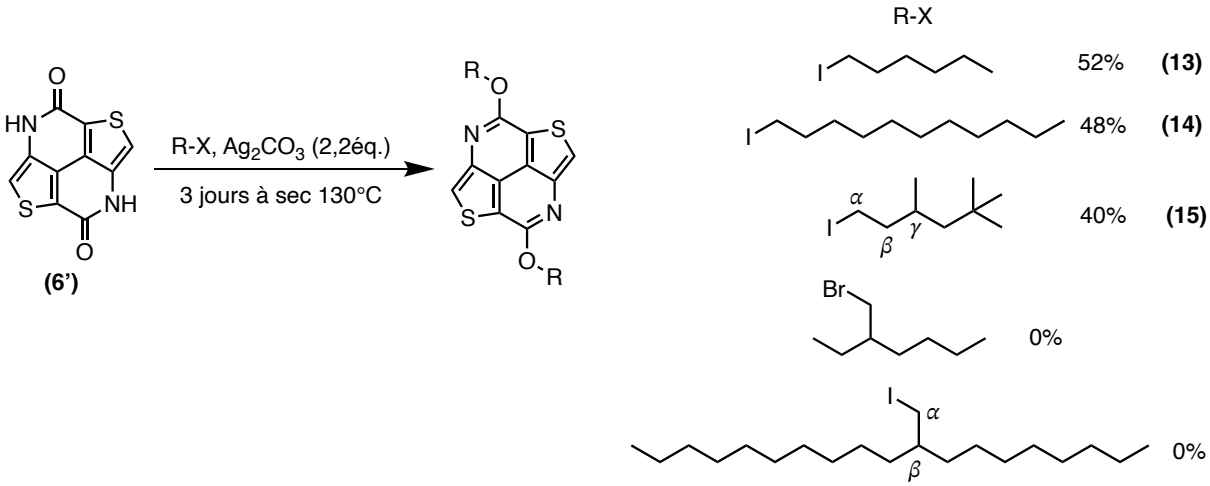


Schéma II. 19 : O-alkylation du DTN-NH avec un sel d'argent

La structure de l'halogénure d'alkyle influence sa réactivité ainsi que la solubilité des produits résultants de la réaction d'O-alkylation. Dans le détail, plus la chaîne alkyle est ramifiée, plus la solubilité du composé augmente. Tout d'abord, une SN_2 a été tentée avec un bromoalcane ramifié (le bromure de 2-éthylhexyle) sans succès. Ensuite, des réactions d'alkylation ont été effectuées avec succès en utilisant différents iodures d'alkyle à chaîne linéaire tels que l'iodohexane et l'iodododécane. Cela est cohérent avec les connaissances sur la réactivité des halogénures d'alkyle lors des SN_2 qui suit l'ordre I > Br > Cl.

L'introduction d'une chaîne ramifiée s'est avérée plus compliquée. Une réaction a tout d'abord été effectuée avec le 9-(iodométhyl)nonadécane, un composé possédant une chaîne ramifiée, dont la ramification est située en position β par rapport à l'atome d'iode. Cette réaction n'a pas abouti, probablement en raison de la proximité de la ramification par rapport au site de substitution.

Nous avons ensuite cherché à introduire une chaîne 3,5,5-triméthylhexyle présentant une ramification en position γ du site de substitution ainsi qu'une seconde ramification à son extrémité. De plus, cette chaîne est chirale du fait du carbone asymétrique en position γ. Ces propriétés structurales ont été choisies pour augmenter l'encombrement stérique et le désordre dans le but de maximiser la solubilité. Tout d'abord, le 1-iodo-3,5,5-triméthylhexane a été synthétisé au laboratoire. Ce composé a été obtenu avec un rendement de 70 % à partir du 3,5,5-triméthyl-1-hexanol et du diiode en solution dans un mélange de diéthyl éther et d'acétonitrile dans une proportion de 5/1.[189] Puis, la réaction d'O-alkylation a conduit au composé désiré **(15)** avec un rendement de 40 %. Ainsi, l'encombrement stérique du groupe alkyle est un facteur déterminant sur la réactivité.

Les études menées sur la synthèse des dérivés O-alkylés du DTN-NH ont mis en lumière l'importance cruciale de l'encombrement stérique, de la nature du solvant et de la réactivité des halogénures d'alkyle dans la réussite des réactions d'O-alkylation. Les résultats obtenus jusqu'à présent enrichissent significativement notre compréhension des processus de fonctionnalisation chimique de ce nouveau cœur aromatique.

II.3. Réactivité de la position en α du cycle thiophène au sein des DTNs O-alkylés.

II.3.1. Déprotonation

Tout d'abord, l'acidité des hydrogènes α dans le thiophène et le benzothiophène est largement documentée dans la littérature[190] ce qui permet des déprotonations régiosélectives. Dans le DTN et par analogie avec les métallations ortho-orientées, les cycles pyridines dotés de doublets libres portés par les atomes d'azote peuvent accroître l'acidité de cette position α en stabilisant le cation lithium lors d'une déprotonation avec un organolithien. En effet, le lithium se coordonne préférentiellement aux atomes de soufre et d'azote par des effets électrostatiques.[191] Cependant, les tentatives de synthèse du composé dimère DTN par couplage oxydatif, ainsi que celles visant à obtenir un dérivé stannique à partir d'un intermédiaire lithié, n'ont pas abouti (Schéma II.20). Deux hypothèses peuvent être avancées : soit il n'y a pas eu déprotonation sélective en position α du soufre par action du *n*-BuLi sur le DTN O-alkylé, empêchant ainsi la formation d'un intermédiaire stabilisé ; soit la déprotonation et la formation de l'intermédiaire lithié ont bien eu lieu, mais la seconde étape ne se réalise pas. De nouvelles tentatives devront être réalisées avec d'autres électrophiles (I_2, RI, Me_3SiCl, etc…) ou via un échange halogène-métal à partir d'un dérivé bromé en α du DTN. Un suivi par RMN est aussi envisageable.

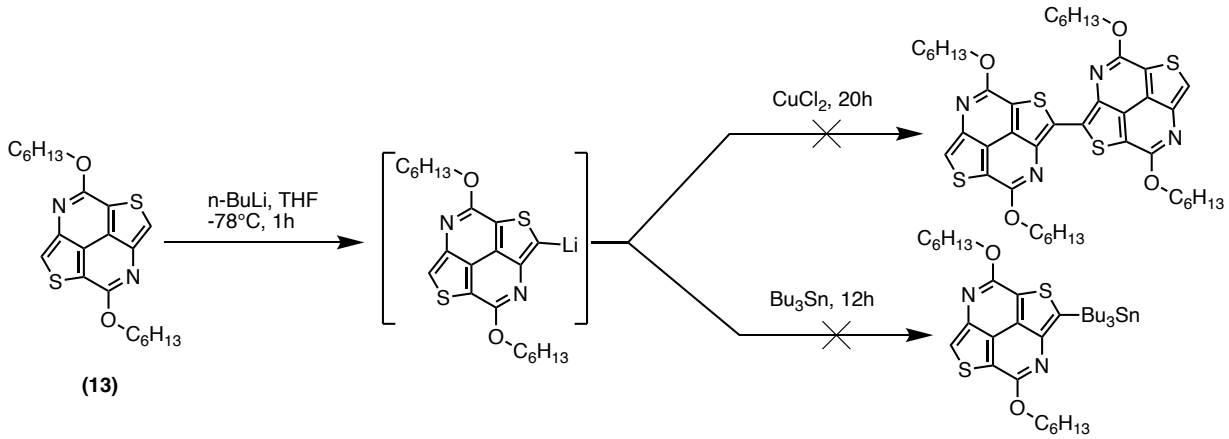


Schéma II. 20 : Réaction de couplage oxydant et synthèse de précurseurs pour couplage de Stille.

II.3.2. Bromation par substitution électrophile aromatique (SEAr)

Le choix de la synthèse des dérivés monobromés et dibromés du DTN repose sur leur potentiel pour diverses réactions de couplage futures, ce qui est essentiel et habituel pour la synthèse des oligomères et polymères π-conjugués.

II.3.2.1. Synthèse du DTN O-alkylé monobromé

La bromation à l'aide de N-bromosuccinimide (NBS) constitue une méthode efficace et sélective pour introduire un atome de brome au sein des molécules aromatiques.[192] Pour synthétiser un dérivé bromé de DTN destiné à des réactions de couplage catalytique, les DTNs O-alkylés ont été mis en réaction avec un équivalent de NBS dans du chloroforme à 0 °C. Les principaux produits obtenus sont des DTNs O-alkylés monobromés, avec des rendements envoisinant 80% (Schéma II.21). Cela constitue une sélectivité élevée de la mono-substitution vis-à-vis de la double -substitution comparativement à ce qui est fréquemment observé avec les dérivés thiophéniques. Contrairement à la synthèse du 2,2',4,4'-tétrabromo-3,3'-bithiophène **(3)** (Schéma II.5), dont la séparation s'avère quasiment impossible en chromatographie en phase normale en raison de la faible polarité des différents dérivés bromés du 3,3'-bithiophène, la présence des atomes d'azote et d'oxygène permet la purification par cette méthode. Cependant, la purification par chromatographie flash (éluant pentane/CH_2Cl_2, 7/3) conduit à une solution initialement jaune qui devient rouge en quelques minutes. Afin d'améliorer la pureté ou d'augmenter les quantités engagées, la purification a été tentée sur phase de silice phase inverse et par recristallisation, sans succès. L'évaporation immédiate des solutions obtenues en sortie de chromatographie permet d'obtenir le produit pur **(16)** pour chaîne *n*-hexyle et **(17)** pour chaîne 3,5,5-triméthylhexyle dont les structures ont été confirmées par RMN ^1H et ^{13}C, et par spectrométrie de masse. Une seconde séparation par chromatographie des produits présents dans les solutions rouges permet d'isoler majoritairement le produit souhaité et quelques milligrammes d'un produit rouge. Des analyses par RMN ^1H et par spectrométrie de masse de ce produit rouge suggèrent que le composé est le dimère comportant des atomes de brome aux extrémités α, probablement formé suite à une réaction de photo-oxydation à l'air.

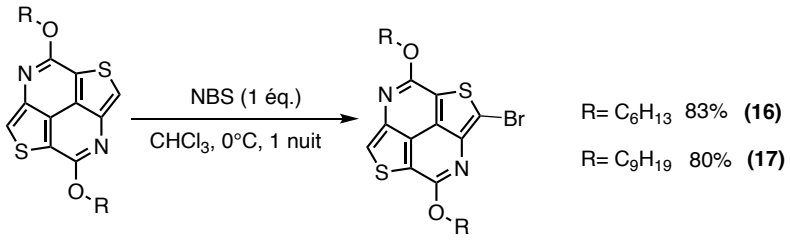


Schéma II. 21 : Formation du DTN O-alkylé monobromé.

II.3.2.2. Synthèse du DTN O-alkylé dibromé

Pour obtenir les dérivés DTNs O-alkylés dibromés, le DTN-OC9 a été mis en présence de deux équivalents de NBS dans du chloroforme à 0 °C pendant une nuit (Schéma II.22). Après purification, le composé désiré Br_2-DTN-OC9 **(18)** a été isolé avec un rendement de 88%. Sa structure a été confirmée par RMN ^1H et ^{13}C, spectrométrie de masse et diffraction des rayons X sur monocristal (structure décrite dans le chapitre IV).

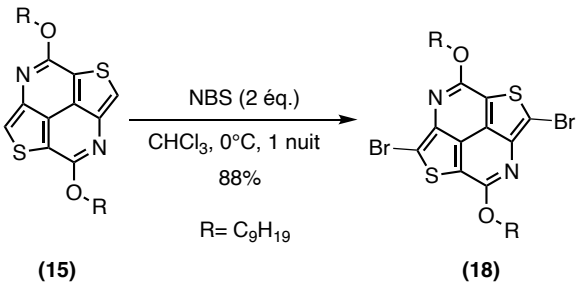


Schéma II. 22 : Formation du DTN-O-alkylé dibromé.

Conclusion

En résumé, ces travaux ont permis la synthèse et la caractérisation d'un nouveau noyau aromatique, le dithiéno[2,3,4-de: 2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine (DTN), ainsi que des dérivés halogénés, triflates et alkoxy du DTN. Les différentes étapes de synthèse, allant de l'homocouplage oxydatif catalytique au couplage d'Ullmann, ont été soigneusement détaillées et optimisées pour maximiser les rendements et la pureté des produits DTNs obtenus. La stratégie de synthèse adoptée, s'appuyant sur des réactions bien documentées dans la littérature, a abouti à l'obtention de 11 nouveaux composés dont 10 ayant pour cœur aromatique le DTN. Ainsi, ces composés et l'étude de leur réactivité ouvrent la voie vers de nombreuses modifications de structure afin de les adapter à des dispositifs en électronique organique. Enfin, les premiers DTNs solubles ont été obtenus par O-alkylation et sont susceptibles d'entrer dans la composition de polymère π-conjugués. L'obtention d'oligomères et de polymères à partir de ces DTNs solubles fait l'objet du prochain chapitre.

III. Synthèse des oligomères du DTN

Introduction

Le chapitre précédent a détaillé la synthèse des différents monomères monobromés et dibromés des DTN O-alkylés. Ce troisième chapitre est dédié à l'obtention d'oligomères des DTNs O-alkylés et des polymères.

Les oligomères sont généralement décrits comme de courtes chaînes de quelques unités monomères se situant à mi-chemin entre les monomères et les polymères. Ces structures intermédiaires présentent des propriétés prometteuses pour la recherche et les applications dans le domaine de l'électronique organique.[193] Leurs structures qui peuvent être monodisperses, leur plus grande solubilité à nature de monomères identiques et leurs propriétés électroniques modulables en font des matériaux de choix pour l'électronique organique. Ils jouent un rôle significatif dans l'optimisation des cellules solaires organiques (OSC) en raison de leur longueur de chaine ajustable qui influence le gap électronique et l'absorption de lumière, permettant ainsi un meilleur recouvrement avec le spectre solaire.[193]

Dans le cadre d'oligomères de DTNs O-alkylés, les interactions non covalentes soufre-azote (S···N) intramoléculaires entre deux unités monomères devraient garantir la planéité des oligomères π-conjugués et influencer les propriétés électroniques, particulièrement dans le contexte des cellules solaires organiques. Les travaux de Bin et coll.[160] ont montré que l'effet majeur de l'interaction S···N sur l'énergie de la bande interdite et les taux de transfert de trous est attribué à la redistribution de charge intramoléculaire qu'elle induit. Le soufre perd des électrons tandis que l'azote en gagne, et cette redistribution se produit le long du squelette carboné π-conjugué.[160,194,195]

Les principales méthodes utilisées pour la synthèse de ces composés sont similaires à celles utilisées pour d'autres oligomères π-conjugués : le couplage de Kumada, le couplage de Suzuki, le couplage par activation de liaison C-H, le couplage oxydatif ainsi que des méthodes électrochimiques pour l'obtention de polymères.[103,105,106] Dans ce chapitre, nous aborderons les particularités des synthèses des oligomères par ces méthodes afin d'analyser ultérieurement leurs propriétés optiques et électroniques. Deux types d'approches ont été adoptés pour former la liaison C-C, mettant en jeu soit un couplage oxydatif, soit une réaction de réduction d'un halogénure d'aryle (Schéma III.1).

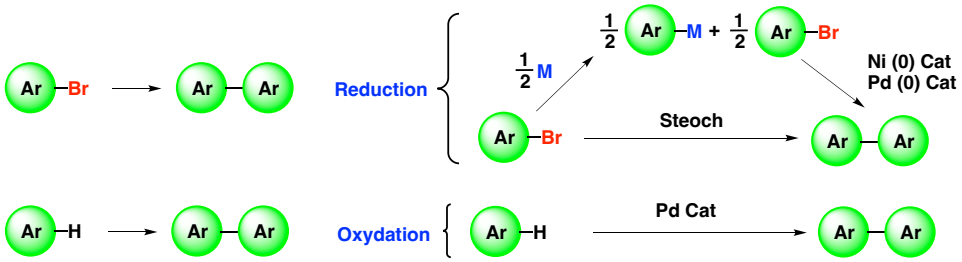


Schéma III. 1 : Réactions de couplage catalytique ou stoechiométrique d'oxydation et de réduction

III.1. Synthèse du dimère DTN-OC6

III.1.1. Couplage par transfert catalytique de Kumada (KCTP)

La tentative de synthèse du dimère DTN-OC6 en utilisant le DTN-OC6 monobromé comme réactif principal selon la méthode de KCTP a été réalisée. Un demi équivalent de magnésium a été utilisé pour former le réactif de Grignard dans le THF anhydre, puis le [1,2-Bis(diphénylphosphino)éthane]dichloronickel (II), Ni(Dppe)Cl_2) a été ajouté comme catalyseur (Schéma III.2). Cependant, à l'issue de la réaction, aucune trace du dimère attendu n'a été détectée. Les analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) ont révélé uniquement la présence des réactifs accompagnée d'un faible pourcentage de sous-produits non identifiés. Ainsi, la première étape qui consiste en la formation du réactif de Grignard n'a pas eu lieu. Les essais ayant été effectués sur de faibles quantités ce qui peut être critique pour la formation d'un réactif de Grignard, des synthèses engageant de plus grandes quantités devront être menées pour certifier l'impossibilité de former l'organomagnésien intermédiaire à partir de DTNs O-alkylés monobromés **(16)**.

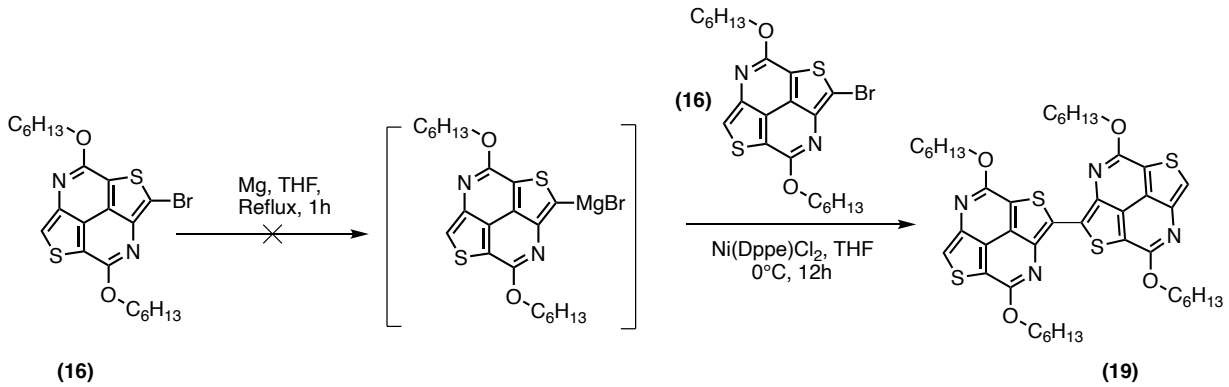
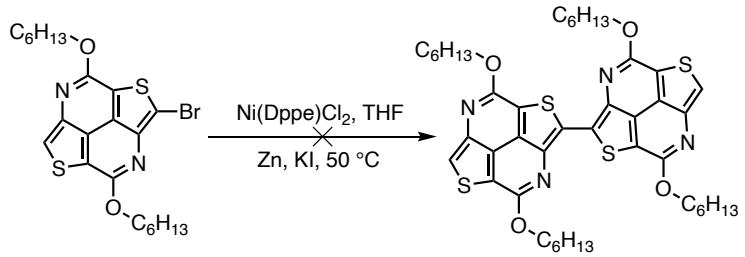


Schéma III. 2 : Tentative de synthèse du dimère par la méthode de GRIM.

III.1.2. Couplage de Negeshi

Suite à l'échec de la réaction précédente, une méthode s'inspirant du couplage de Negeshi catalysée au nickel a été explorée.[196] Toujours à partir de DTN-OC6 monobromé, la réaction a été mise en œuvre avec le [1,2-Bis(diphénylphosphino)éthane]dichloronickel(II) en présence de zinc comme agent réducteur, et de l'iodure de potassium (KI) dans du THF anhydre à 50°C pendant 2 heures.[197] Aucune formation du dimère attendu n'a été observée (Schéma III.3), le produit de départ n'ayant pas été consommé.

Ces observations divergent des rendements généralement élevés rapportés dans la littérature ainsi que des exemples présentés dans les sources concernant d'autres halogénures d'aryle dans des conditions similaires.[198,199] L'absence de produit de couplage dans notre cas pourrait suggérer une réactivité insuffisante du Br-DTN-OC6 dans les conditions employées vis-à-vis du magnésium et zinc métallique. Afin de savoir si l'étape d'addition oxydante du nickel est possible sur ce substrat DTN, des conditions stœchiométriques sont employées dans le paragraphe suivant.



(16) **(19)**

Schéma III. 3 : Réaction de couplage catalytique de réduction

III.1.3. Méthode de réduction par le nickel(0)

Les travaux de Semmelhack et coll.[200] décrivent l'utilisation du bis(1,5-cyclooctadiène)nickel(0) [$Ni(COD)_2$] dans du DMF comme alternative au cuivre dans l'homocouplage réducteur des halogénures d'aryle. L'avantage majeur de ce réactif est que la réaction de couplage peut être réalisée à température ambiante ou à une température proche de celle-ci[200]. Cette réaction de couplage médiée par une quantité stœchiométrique de $Ni(COD)_2$ implique une addition oxydante en première étape suivie de transmétallation et d'élimination réductrice (Schéma III.5)

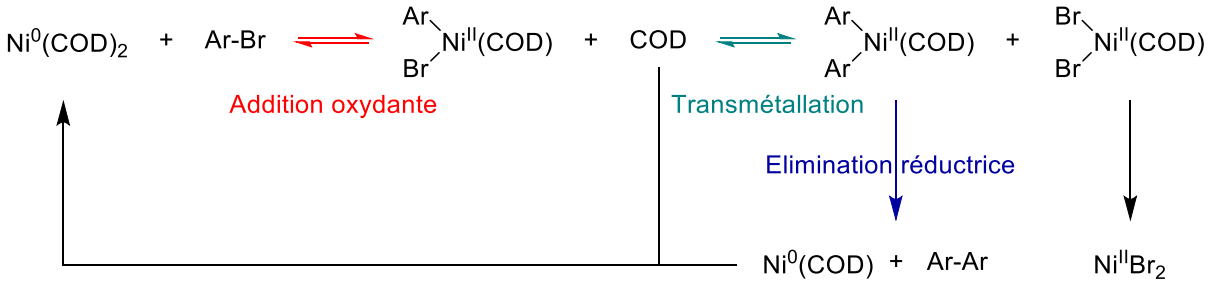


Schéma III. 5 : Mécanisme possible de l'homocouplage médié par Ni(COD)₂

L'homocouplage du Br-DTN-OC6 a été réalisé avec succès en utilisant le Ni(COD)₂ et de la bipyridine (bpy) dans le diméthylformamide (DMF) à une température de 60°C pendant 12 heures (Schéma III.4). Le dimère du DTN-OC6 (*di*DTN-OC6) a été obtenu avec un rendement de 80 %. Lors du traitement de cette réaction, le dimère s'est révélé peu soluble, probablement en raison des fortes interactions π entre les molécules.

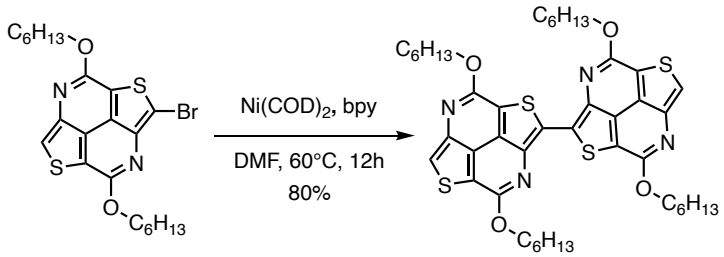


Schéma III. 4 : Réaction d'homocouplage médié par un complexe du nickel(0)

Lors de la conversion du DTN-OC6 monobromé en dimère, la formation d'une liaison carbone-carbone à la place de deux liaisons carbone-brome constitue une réduction du produit DTN de départ et une oxydation du nickel au regard de l'équation bilan bien qu'il ne s'agisse pas d'une réduction directe avec un mécanisme en une seule étape. Cette réaction est donc la première réduction de DTN (schéma III.1) à conduire au couplage.

III.1.4. Couplage de Suzuki

En raison du coût élevé du Ni(COD)₂ sur le marché des produits chimiques et de son utilisation stœchiométrique dans la réaction de couplage précédente, d'autres réactions classées aussi comme des réductions mais catalytiques ont été essayées. La réaction de Suzuki développée par Suzuki et coll. en 1979[105,106] qui consiste en une réaction de couplage croisée entre un dérivé boronique et des halogénures organiques tels que les iodures ou les bromures d'aryles en présence d'un catalyseur au palladium et d'une base, a été adaptée à notre homocouplage.[103,104,201] Cette réaction a été mise en œuvre en faisant réagir le Br-DTN-OC6 avec 0,5 équivalent de bis(pinacolato)dibore (B_2Pin_2) en présence du ter-butylate de potassium

(t-BuOK) comme base, de l'acétate de palladium et de bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether (DPEphos) comme ligand. Le mélange réactionnel, dépourvu de solvant, a été maintenu à 110°C pendant 18 heures sous atmosphère inerte (Schéma III.4). Le composé recherché n'a pas pu être obtenu, cependant, le dimère monobromé (Br-*di*DTN-OC6) a été obtenu avec un rendement de 20 %. Sa structure a été confirmée par RMN ^{1}H et ^{13}C et spectrométrie de masse.

Nous formulons l'hypothèse qu'une activation C-H a eu lieu lors de cette réaction. Par exemple, la synthèse de ce dimère pourrait résulter dans un premier temps de la formation d'un dérivé boronique du DTN via un couplage catalysé au palladium entre l'espèce bromé et le diborane, lequel réagirait ensuite avec le Br-DTN-OC6 sur sa position C-H en α, conduisant ainsi à la formation d'une liaison carbone-carbone entre les DTNs et à la présence d'un brome en bout de chaine. D'autres combinaisons de réaction catalysée au palladium avec l'activation d'une liaison C-H peuvent être envisagée. Cette réaction n'a pas été étudiée plus en profondeur. Cependant à la suite de ces observations, d'autres stratégies de synthèse d'homocouplage oxydatif via l'activation de liaison C-H catalysée au palladium offrant une voie plus directe que celle employée précédemment ont alors été étudiées.[107,202,203]

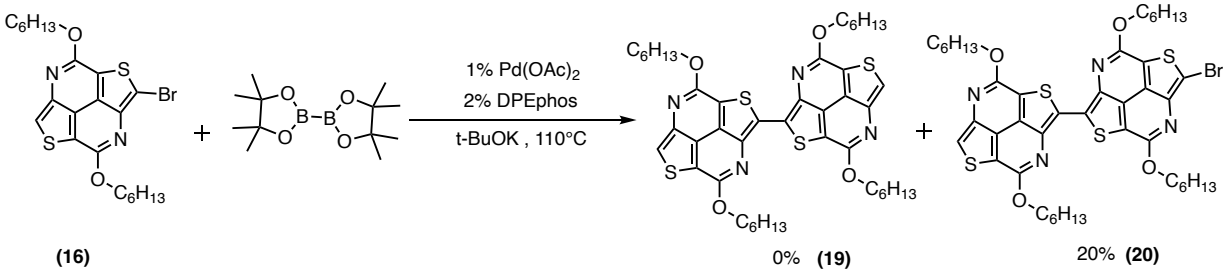


Schéma III. 4 : Couplage de Suzuki-Miyaura médié par DTN-OC6 boré.

III.1.5. Méthode par activation de liaison C-H

Cette nouvelle stratégie repose sur le couplage des liaisons carbone-hydrogène adjacentes à l'atome de soufre du thiophène du Br-DTN-OC6, catalysé par le palladium en présence de fluorure d'argent(I) qui joue un rôle crucial en tant qu'activateur dans la réaction et qu'agent oxydant. Un avantage notable de cette approche est que la réaction d'homocouplage C-H doit se produire sans affecter la liaison C-Br. Ceci est particulièrement intéressant car les oligomères obtenus possèderaient des liaisons C-Br terminales, qui peuvent ensuite être utilisées pour d'autres réactions de couplage catalysées par des métaux de transition, permettant ainsi une plus grande flexibilité et variété dans la synthèse d'oligomères. Cette réaction a été réalisée avec

succès, produisant le dimère dibromé attendu (Br_2-*di*DTN-OC6) avec un rendement de 83 % (Schéma III.5). La solubilité de ce composé est légèrement supérieure à celle des deux autres dimères (non bromé et monobromé) synthétisés précédemment. Ainsi, la présence de deux atomes de brome réduit les interactions d'empilement π entre les noyaux aromatiques en raison de leur large volume comparé à l'hydrogène. Sa structure a été confirmée par RMN ^{1}H et ^{13}C, et par spectrométrie de masse.

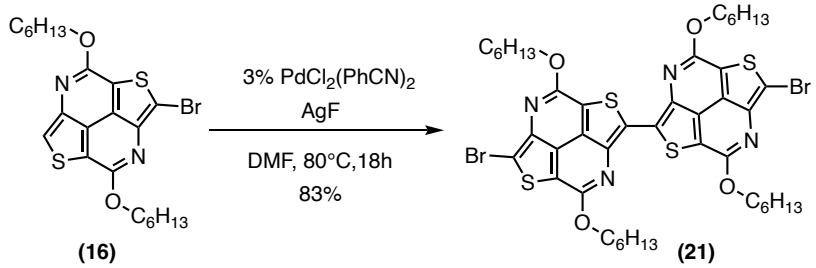


Schéma III. 5 : Synthèse de dimères DTN-OC6 dibromés par réaction d'homocouplage via l'activation de liaison C-H.

III.2. Synthèse des oligomères DTN O-C9

La synthèse des dimères de DTN-OC6 a révélé certaines limites en termes de solubilité des oligoDTNs comportant des chaînes hexyles linéaires. Afin de surmonter ce problème de solubilité, il a été décidé de synthétiser des oligomères de masse moléculaire plus élevée à partir du monomère possédant une chaîne alkyle *3,5,5-triméthylhexyle*. Cette chaine possède trois carbones de plus que la chaine hexyle précédente, est ramifiée en deux positions et possède un centre chiral, autant de propriétés qui devraient perturber les empilements et interactions moléculaires π. Les réactions de couplage exposées ci-après incluent le couplage réducteur médié par $Ni(COD)_2$ ainsi que le couplage mettant en jeu l'activation de liaison C-H catalysée par le palladium(0). Ces deux méthodes sont assimilables à des réactions de polymérisation par étape.

III.2.1. Méthode de réduction par le nickel(0)

Dans le but d'obtenir un mélange d'oligomères, trois équivalents du Br-DTN-OC9 ont été mis à réagir avec un équivalent du Br_2-DTN-OC9 et cinq équivalents du $Ni(COD)_2$ dans du DMF à 60 °C pendant 12h sous atmosphère inerte (Schéma III.8). Puis, du méthanol a été ajouté au milieu réactionnel pour éliminer les liaisons C-Ni et précipiter les oligomères. Le produit

brut n'a pas pu être purifié par chromatographie sur colonne, que ce soit sur phase directe ou inverse, car aucun des produits ne migre sur CCM, probablement en raison des interactions entre les atomes d'azote du DTN et la silice, ainsi que de la masse moléculaire élevée des oligomères (> 1000 g.mol^{-1}), inadéquat pour une séparation sur gel de silice conventionnelle (taille des particules 40-63 µm, taille des pores 60 Å).

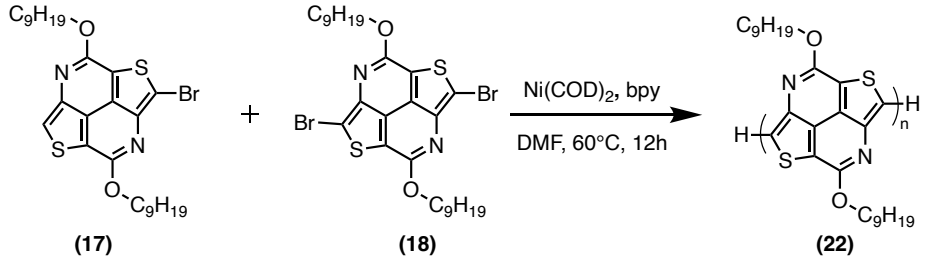


Schéma III. 6 : Synthèse des oligomères par réaction de couplage médiée par le nickel(0).

Dans un premier temps, le produit brut a été analysé par chromatographie par perméation de gel (GPC) au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO, UMR 5629, Coll. Pr. Cyril Brochon et Dr. Mélanie Bousquet) afin de caractériser les différents oligomères qu'il pourrait contenir. La chromatographie a été calibrée par des références de polystyrène et réalisée dans le THF avec une détection UV-visible à barrette de diodes. Le chromatogramme enregistré présente quatre pics indiquant ainsi la présence d'au moins quatre populations de masses moléculaires différentes (Figure III.1A). La présence de pics qui se suivent couvrant une large gamme de masses moléculaires est caractéristique d'un mélange d'oligomères dans lequel la différence de taille entre chaque oligomère est d'une unité et dont le mécanisme réactionnel doit conduire à une forte dispersité (polymérisation par étapes). Le pic (d) possède un temps de rétention (t_R = 17, 8 min) proche de celui du monomère avec la chaîne hexyle. De plus, ce pic est visible à 375 nm mais pas à 489 nm (Figure III.1B). En référence au spectre d'absorption des monomères et de dimères (Figure IV.10 et Figure IV.12), ce pic est attribué au monomère. De même, le pic (c) correspondrait au dimère. Les masses moyennes extraites de la courbe de calibration avec des échantillons standardisés de polystyrène et du chromatogramme conduisent aussi à des valeurs cohérentes avec cette attribution. Bien que le motif en pics successifs concorde avec celui attendu, les masses molaires des pics (a) et (b) ne correspondent pas à celles du trimère et du tétramère, respectivement (Tableau III.1). Si nous conservons notre hypothèse sur le mécanisme réactionnel, cette incohérence pourrait provenir d'une différence structurale importante entre les références en polystyrène et nos composés de structure π-conjugué. En effet, les *oligo*DTNs risquent de former une structure linéaire, plane

et rigide à cause des interactions soufre-azote entre monomères tandis que le polystyrène est connu pour former des structures en pelote.

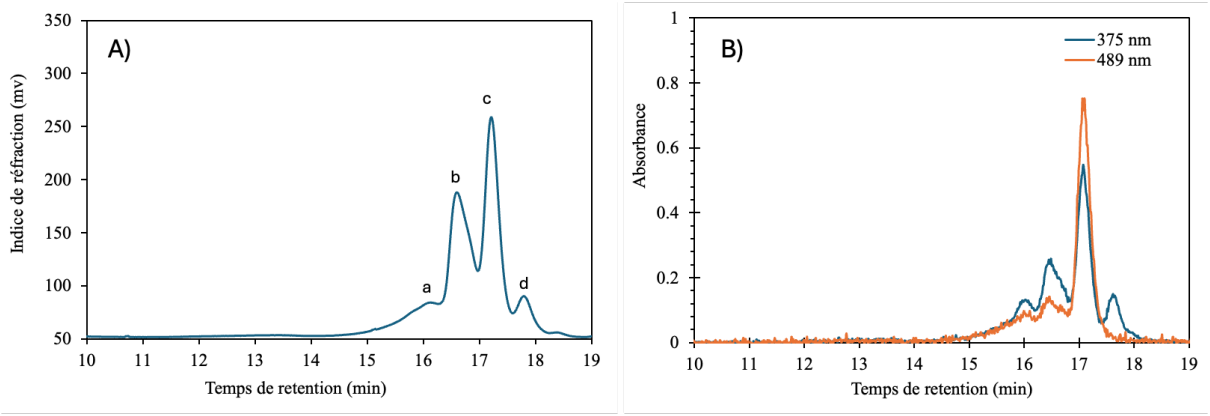


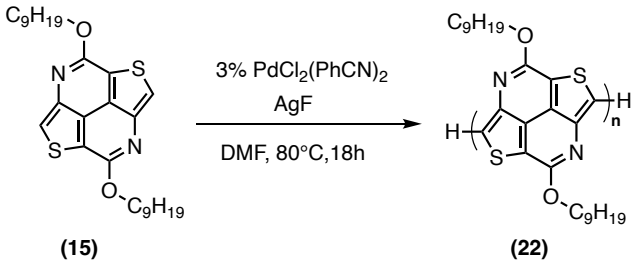
Figure III. 1 : Chromatogramme GPC du mélange d'oligomères obtenu par couplage réducteur médié par $Ni(COD)_2$.

Échantillon	Pics	t_R (min)	M_w [a] ($g.mol^{-1}$)	M_n [b] ($g.mol^{-1}$)	M [c] ($g.mol^{-1}$)	n [d]
Produit brut	a	16,2	3751	3700		
	b	16,6	1991	1940		
	c	17,2	1016	1000	998,49	2
	d	17,8	529	521	500,25	1
DTN-OC6		18,08	347	339	416,16	1

Tableau III. 2 : Attribution des pics des chromatogrammes. a) Masses molaires moyennes en masse (M_w, équivalent polystyrène),b) masses molaire moyenne en nombre (Mn, équivalent polystyrène) déduites des analyses GPC du mélange d'oligomères obtenu par couplage réducteur médié par $Ni(COD)_2$, c) Masse molaire attendue en fonction de n, d) Nombre d'unité DTN répétée.

III.2.2. Méthode par activation de liaison C-H

Un mélange d'oligomères a également été obtenu par la méthode de couplage par activation C-H catalysée au palladium, afin d'éviter la présence d'atomes de brome résiduel aux extrémités des oligomères (Schéma III.9). L'analyse par chromatographie de perméation de gel (GPC) du produit brut a révélé des résultats similaires à ceux obtenus sur le mélange issu de la réaction de réduction sur Ni(0). L'analyse en spectrométrie de masse réalisée par la méthode MALDI a permis d'identifier les masses molaires du dimère, du trimère et du tétramère dans le mélange ce qui est bien en accord avec les résultats par GPC.



(15) **(22)**

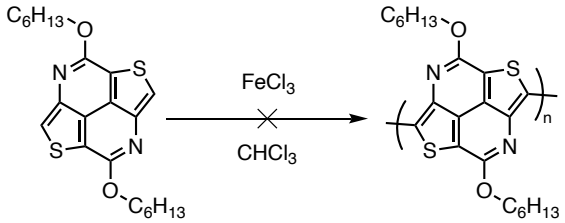
Schéma III.9 : Synthèse d'oligomères via une réaction d'activation de liaison C-H catalysée au palladium(0).

Ces résultats montrent la pertinence de ses conditions opératoires pour former des oligomères de taille variée avec des terminaisons H en une seule étape. Cela ouvre aussi une voie vers la polymérisation chimique du DTN. Enfin, l'analyse de ce dernier échantillon et la séparation des oligomères seront poursuivies dans le chapitre IV.

III.3. Synthèse du polyDTN-OC6 par voie chimique

L'objectif suivant vise à synthétiser le polymère par une autre réaction d'oxydation du DTN-OC6. En suivant une méthode usuelle et similaire à celle décrite par Barbarella et al.,[204] la réaction s'effectue en présence de chlorure ferrique ($FeCl_3$). Le mécanisme procède ici par une étape de substitution électrophile aromatique.

Le DTN-OC6 a été mélangé à du $FeCl_3$ dans du chloroforme sur une période d'environ 20 minutes, sous atmosphère inerte et à température ambiante. Dans un premier temps, le rapport molaire $FeCl_3$/monomère était d'environ 4:1, ce qui est comparable aux conditions utilisées dans la littérature (Schéma III.10).[204] L'agitation a été maintenue pendant 1 heure après l'addition complète du monomère. La réaction a été suivie par CCM en utilisant un mélange hexane : toluène (50 :50) comme éluant. Après 1 heure, la CCM n'a montré aucune disparition significative du réactif de départ ni l'apparition de nouveaux produits colorés ou révélés sous lumière UV. Un excès de $FeCl_3$ a ensuite été ajouté dans le milieu réactionnel et l'agitation a été poursuivie pendant 1 heure supplémentaire. La réaction a été suivie par CCM avec le même éluant que précédemment, et aucun nouveau produit n'a été observé. Nous supposons que la fonction pyridine du DTN est un poison pour la réaction en apportant ses doublets libres à l'acide $FeCl_3$. Comme dans le cas de la substitution aromatique de la pyridine, des ions pyridiniums se forment désactivant le cycle vis-à-vis d'un électrophile.



(13) (23)

Schéma III. 7 : Polymérisation chimique médiée par $FeCl_3$.

III.4. Synthèse du polyDTN-OC6 par voie électrochimique

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la synthèse du polyDTN-OC6 par voie chimique en utilisant du $FeCl_3$ n'a pas fonctionné. De plus, le polymère attendu devrait être insoluble. Pour y remédier, la polymérisation électrochimique présente l'avantage de pouvoir former des films de matériaux insolubles sur un substrat conducteur utilisé comme électrode. Dans un premier temps, la polymérisation électrochimique du polyDTN-OC6 a été réalisée selon des protocoles décrits par Gurunathan et al.,[205] par voltampérométrie cyclique.

Le monomère a été solubilisé dans une solution de CH_2Cl_2 contenant 0,3 M d'électrolyte support (tétrabutylammonium hexafluorophosphate, $TBAPF_6$), puis les voltamogrammes ont été enregistrés en utilisant une électrode de platine comme électrode de travail dans la gamme de potentiel 0-1,4 V par rapport au Ag/AgCl (3M) avec une vitesse de balayage de 20 mV/s (50 cycles). Le premier cycle (Figure III.2A) montre un pic d'oxydation irréversible commençant à 1 V (réf. Ag/AgCl) correspondant à la formation d'un radical cation. Les cycles suivants montrent une augmentation du courant sur tous les cyclovoltamogrammes (Figure III.2B). Cela correspond au dépôt d'un matériau électroactif sur l'électrode de travail. Comme cela a été montré dans le cas du monomère 3,4-Ethylènedioxythiophène (EDOT)[206] qui possède des positions non substituées en α du soufre, les radicaux cations sont couplés rapidement pour produire des espèces oligomèriques ou polymèriques. Ces cyclovoltamogrammes suggèrent donc que du polyDTN-OC6 a été synthétisé et déposé sur l'électrode de travail.

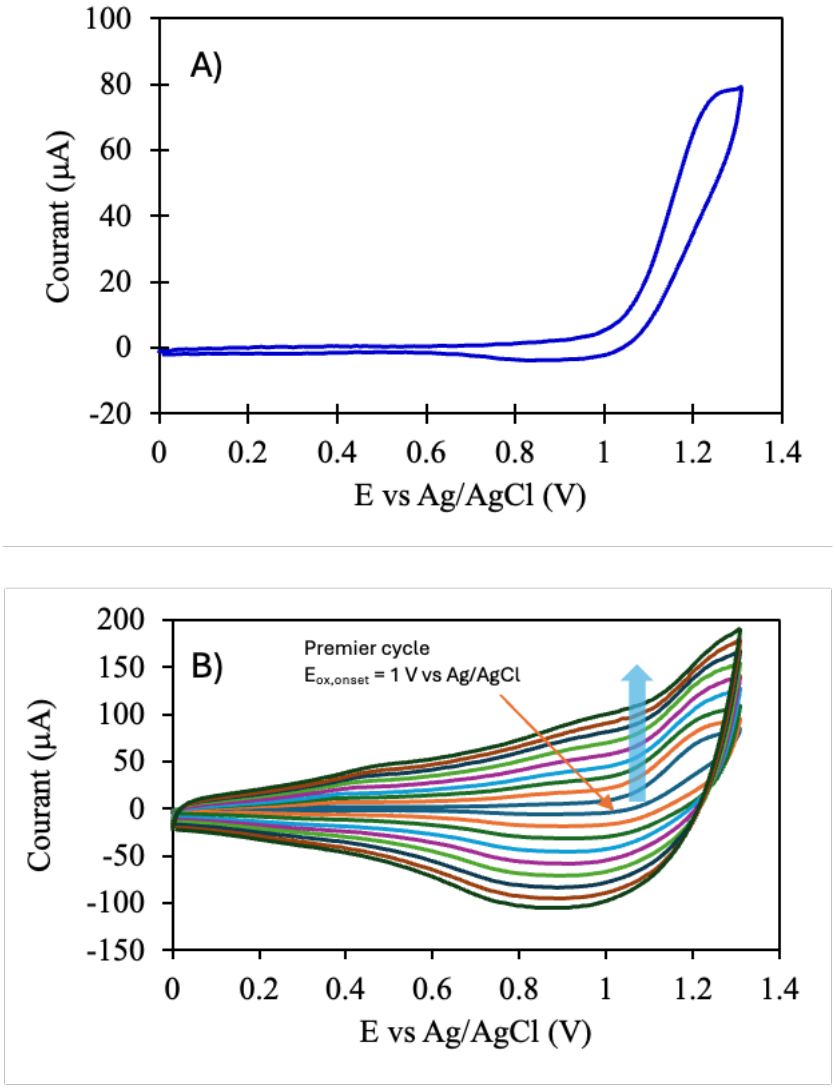


Figure III. 3 : A) 1er cycle ; B) Électropolymérisation du DTN-OC6. Conditions : 5 mM de DTN-OC6 dans 0.3 M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$, électrode de travail en Pt, vitesse de balayage = 20 mV/s.

Dans un milieu sans monomère, la réponse du PolyDTN-OC6 obtenu par dépôt électrochimique a été enregistrée (Figure III.3) par voltampérométrie cyclique. Un début d'oxydation avec une rupture de pente franche du polymère n'est pas observé contrairement à ce qui est rapporté lors de l'électropolymérisation d'une solution d'EDOT.[207] Dans le cas du polyEDOT, le début d'oxydation est observé à -0,4 V.[208] Toutefois, le courant du pic oxydatif augmente de manière progressive en fonction du potentiel avec notre matériau indiquant qu'il se charge progressivement. Des analyses complémentaires en électrochimie et spectroélectrochimie sont présentées dans le chapitre IV afin de déterminer le potentiel d'oxydation et le spectre d'absorption du matériau.

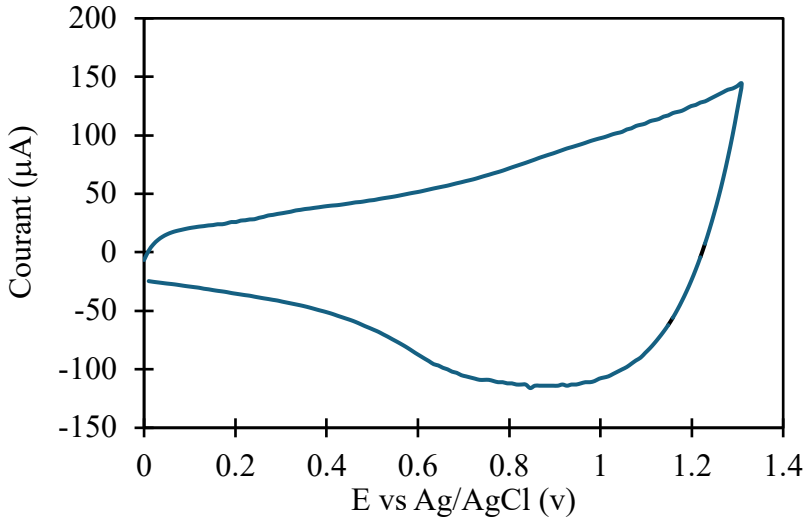


Figure III. 4 : Réponse électrochimique du polyDTN-OC6. Conditions : 0.3 M TBAPF6/CH_2Cl_2, électrode de travail en Pt, vitesse de balayage = 20 mV/s.

Conclusion

Les diverses tentatives de synthèse des dimères et d'oligomères du DTN-OC6 et du DTN-OC9 ont révélé plusieurs défis, principalement liés à la solubilité des produits formés et à la réactivité du monomère. Les méthodes employées, incluant le couplage réducteur au nickel (0) et l'activation de liaison C-H catalysée au palladium (0), ont permis l'obtention de dimères diversement fonctionnalisés par des bromes, et des oligomères solubles du DTN. Même si la voie chimique oxydative par le $FeCl_3$ n'a pas permis d'obtenir de polymères du DTN-OC6, l'électropolymérisation a permis d'obtenir un premier polyDTN sous forme de film. Ce matériau insoluble a fait l'objet d'une étude complémentaire qui est exposée dans le chapitre suivant.

En perspective, les efforts futurs devront porter sur l'optimisation des protocoles de synthèse et l'investigation de nouvelles méthodes catalytiques pour obtenir des rendements en dimère proche de 100%, condition sine qua non pour synthétiser un homopolymère de haute masse molaire. De plus, d'autres méthodes de purification seront à employer afin d'exploiter pleinement le potentiel des composés DTNs.

IV. Propriétés structurales et électroniques en solution et à l'état solide du DTN et de ses dérivés

Introduction

Dans ce chapitre, les propriétés électroniques et les structures à l'état solide des analogues soufrés et azotés du pyrène, solubles, synthétisés au chapitre précédent sont décrites afin d'établir des relations entre la structure de ces molécules, leurs propriétés optoélectroniques et leur empilement moléculaire à l'état solide. La compréhension de ces relations passe par une approche intégrée combinant caractérisation expérimentale (structure cristalline aux rayons X sur monocristaux, spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence, voltampérométrie cyclique) et modélisation théorique (théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en solution et à l'état solide.

Dans ce contexte, les propriétés optiques et électrochimiques des composés en solution ont été étudiées afin d'estimer les niveaux d'énergie de l'orbitale de haute énergie occupée (HOMO) et de l'orbitale de basse énergie vacante (LUMO). Parallèlement, des informations supplémentaires concernant l'énergie et la distribution électronique de ces orbitales frontières ont été modélisées avec des outils de chimie théorique, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les structures cristallographiques de la plupart des nouveaux composés ont ensuite été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristaux, ce qui a permis de dégager les grandes tendances d'empilement moléculaire en fonction de la structure de ces molécules.

D'autre part, une étude en modélisation par la DFT a été menée sur les homooligomères du DTN afin de connaitre l'influence des substituants sur les énergies des orbitales frontières et des transitions optiques. Ce travail a été complété par des mesures expérimentales effectuées sur des homooligomères et homopolymères de DTNs O-alkylés par spectroélectrochimie, spectroscopie UV-Vis, chromatographie par perméation de gel et spectrométrie de masse pour établir une méthode prédictive de leurs propriétés électroniques.

IV.1. Calculs théoriques des propriétés électroniques des molécules en solution.

IV.1.1. Choix de la méthode de modélisation

Les calculs théoriques ont été réalisés pour obtenir des informations complémentaires aux données expérimentales provenant des études spectroscopiques et électrochimiques. Ils viennent enrichir la discussion. Dans le cadre de cette étude, les modèles ont été appliqués tout d'abord aux monomères avant d'être étendus aux oligomères.

Ils ont permis de poursuivre trois objectifs qui correspondent aussi à trois étapes de calcul :

- premièrement, optimiser la géométrie des structures moléculaires individuelles,

- puis déterminer l'énergie des orbitales frontières et des principales transitions optiques, et les distributions électroniques qui leur sont associées,

- et, enfin, extrapoler les propriétés électroniques des structures à l'infini pour évaluer les propriétés électroniques des polymères correspondants.

Au sujet de cette dernière étape, l'extrapolation constitue une méthode essentielle pour prédire les propriétés optiques des polymères π-conjugués en étudiant au préalable de manière théorique ou expérimentale les propriétés d'oligomères de tailles croissantes. Ici, cette approche a été appliquée aux énergies de transition (verticales et adiabatiques). Ces valeurs théoriques de transition ont été calculées pour des oligomères dont le choix de la méthode de chimie quantique est discuté ultérieurement. Pour effectuer l'extrapolation, une régression linéaire entre les énergies de transition et l'inverse du nombre d'unités répétées est couramment rapportée dans la bibliographie.[209–213] Toutefois, pour les oligomères plus longs, cette approche ne reproduit pas correctement l'évolution des propriétés en surestimant la diminution de l'énergie de transition. Ainsi, l'emploi de fonctions d'ajustement non linéaires sont nécessaires. Plus précisément, dans les travaux de Torras et coll. en 2012,[214] la précision de ces fonctions d'extrapolation est évaluée en considérant l'effet de saturation avec la longueur de la chaîne et l'influence de la polarité du milieu.[214,215] Les résultats indiquent que le modèle de l'oscillateur couplé de W. Kuhn[216] (équation 1) offre les meilleures prédictions avec un minimum de données.

$$E_N = E_1\sqrt{1 - D_K cos(\frac{\pi}{N+1})} \quad (1)$$

Cet ajustement non linéaire est établi à partir d'un modèle simple à deux paramètres, basé sur un modèle d'oscillateurs couplés, permettant de mieux tenir compte de la saturation des propriétés avec la longueur de la chaîne. Pour ce modèle, N se réfère soit au nombre de doubles liaisons du plus court chemin dans le squelette, soit au nombre d'unités répétitives constituant l'oligomère et E_1 comme l'énergie de transition d'un monomère formel. Dans ce travail, nous avons défini N comme étant le nombre d'unités répétitives en accord avec la publication de Torras et coll en 2012[214] et de nos propres essais.

Bien que cette méthode ait un fort potentiel prédictif, la fiabilité des prévisions des propriétés finales expérimentales issue de cette extrapolation dépend aussi fortement des choix effectués aux deux premières étapes de la modélisation.

Ainsi, un travail bibliographique à propos des modèles utilisés en électronique organique associé à l'application de ceux-ci sur une famille de composés cibles dont des données expérimentales sont accessibles a été mené pour construire notre méthode. Le motif choisi est celui de la thiénopyrazine qui présente un environnement structurel similaire à celui du DTN autour de la liaison qui couple les monomères entre eux dans le cas d'homopolymère. Précisément, le point commun entre les deux structures réside dans la position relative des soufres et des azotes qui doivent conduire à des interactions chalcogènes[217] S···N.

Les optimisations géométriques ont pour objectif de localiser un ou plusieurs minima sur la surface d'énergie potentielle, permettant ainsi la prédiction des structures d'équilibre des systèmes moléculaires. Les calculs d'optimisation géométrique de l'état fondamental ont été réalisés par la méthode M062X avec pour base 6-31+G (d,p), reconnue comme étant pertinente pour l'évaluation des propriétés électroniques des systèmes π-conjugués et fréquemment utilisée par la communauté scientifique.[218–221] Cette méthode est reconnue dans le cadre de la simulation des propriétés optiques des colorants comme permettant de réduire l'écart entre données expérimentales et valeurs théoriques pour des structures très différentes. Ainsi, cette méthode est assez versatile et adéquate lorsque des structures inconnues sont explorées bien que d'autres pourraient s'avérer plus spécifiquement adaptées à la famille de molécules étudiée. Pour tenir compte de l'environnement autour des molécules en solution, la contribution du solvant a été intégrée en utilisant le modèle du continuum polarisable (IEF-PCM). Cette méthode a été utilisée pour obtenir les structures les plus stables des oligomères (avec un nombre d'unités monomères n compris entre 2 et 7).

IV.1.2. Modélisation de la thiénopyrazine

Lorsque cette méthode est appliquée à la thiénopyrazine, des torsions entre monomères apparaissent pour les oligomères impairs. Dans le détail, les angles dièdres les plus grands se situent au centre de ces oligomères (Figure IV.1). Ce résultat n'était pas attendu eu égard à l'interaction chalcogène S···N [14] qui devait constituer une force motrice puissante pour aplanir la structure. Aucune corrélation entre ces angles, les distances S-N ou encore la longueur de la liaison entre monomères n'a pu être établie ce qui aurait permis de proposer une explication à partir des trois interactions suivantes : la liaison π, l'interaction chalcogène S···N et la gêne

stérique. De nouvelles études en modélisation sont nécessaires à une compréhension plus fine de cette observation.

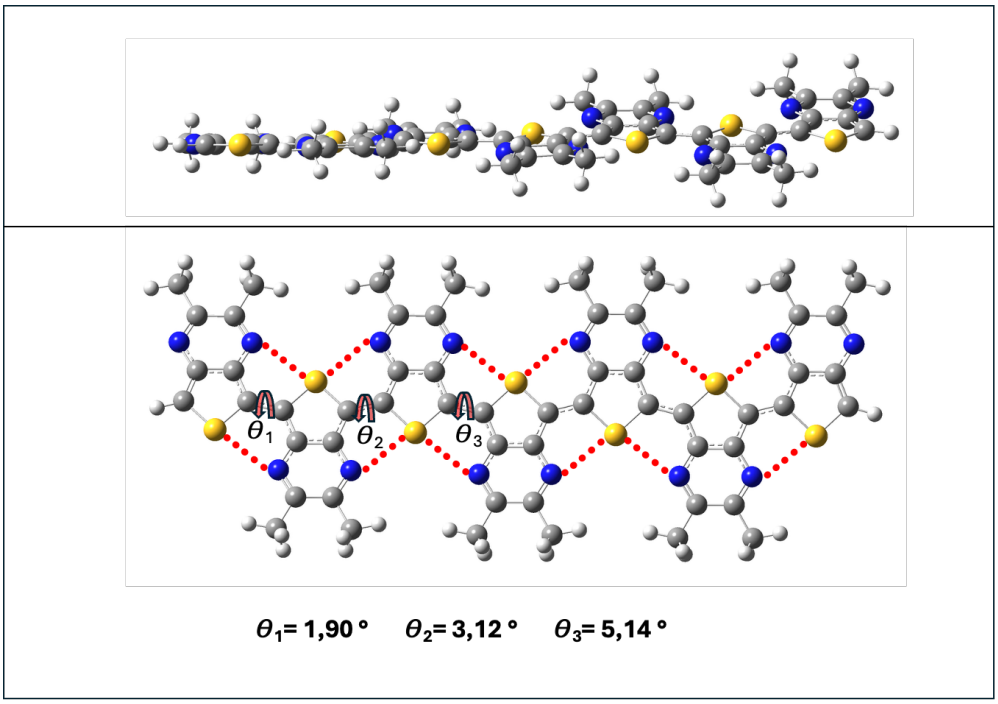


Figure IV. 1 : Géométries de l'état fondamental optimisées par M062X/6-31G (d, p) de l'heptamère de la thiénopyrazine.

Après l'optimisation géométrique des oligomères de la thiénopyrazine, les énergies de transition verticale ($S_0 \rightarrow S_1$) ont été calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) avec la méthode B3LYP/6-31+G dans le dichlorométhane. Bien que cette méthode a tendance à surestimer les gains en énergie liés à la conjugaison π, elle est la plus fréquemment utilisée par la communauté scientifique de l'électronique organique pour évaluer les énergies des orbitales frontières des matériaux organiques. Sur nos composés modèles, les niveaux d'énergie LUMO (E_{LUMO}) décroissent tandis que les niveaux HOMO (E_{HOMO}) croissent avec l'allongement des oligomères. Ainsi, l'énergie de la bande interdite (ou « gap ») diminue avec l'ajout de motifs indiquant une conjugaison π efficace entre les monomères et peu affectée par l'augmentation de l'angle dièdre. La transistion $S_0 \rightarrow S_1$ suit la même tendance.

Dans la littérature,[222] le monomère présente comme bande d'absorption de plus faible énergie, une bande liée au transfert de charge typiquement observée pour les composés « push-pull ». Par contre à partir du dimère, la bande la plus décalée dans le rouge correspond à une transition π-π* simple.

La relation entre longueur de la chaine π-conjuguée et la bande interdite décrite plus haut peut être visualisée dans un graphique reportant l'énergie de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ en fonction de l'inverse du nombre d'unités répétées (voir Figure IV.2). Pour les oligomères de courte longueur (de 2 à 7), une relation linéaire croissante est observée. Comme indiqué dans la partie introductive, cette relation n'est pas pertinente pour les oligomères de plus grande taille. Ainsi, une régression a été effectuée avec l'équation de Kuhn à partir des valeurs de transition $S_0 \rightarrow S_1$ pour les oligomères. Une convergence des données apparait suffisante ($R^2 > 0,995$ et $\Delta E_{N=\infty} <$ 0,05 eV) lorsque le monomère et le dimère sont retirés de l'algorithme de régression (Figure IV.2). Ainsi en ne prenant en compte que les oligomères de 3 à 7 unités de répétition, la valeur de la transition pour N à l'infini ($E_{N=\infty}$), souvent assimilée à la bande interdite du polymère, atteint 0,62 eV, tandis que la valeur D_K représentative de la qualité de la conjugaison entre système π est de 0.97. Pour cette dernière, une valeur de 1 correspondrait à une délocalisation parfaite et à la fermeture de la bande interdite.

Cette procédure de simulation conduit à une valeur proche du gap optique (0,7 eV) du polythiénopyrazine obtenu par électropolymérisation sous forme de film sur ITO.[217] Cela valide donc l'approche développée, et nous avons choisi de conserver cette méthode pour les travaux de modélisation suivants.

Molécules	**E_{LUMO} (eV)**	**E_{HOMO} (eV)**	**ΔE_{Gap} (eV)**	**$\Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ (eV)**
TP	-2,24	-6,35	4,11	3,58
***di*TP**	-2,70	-5,47	2,77	2,38
***Tri*TP**	-2,93	-5,07	2,14	1,83
***Tétra*TP**	-3,08	-4,84	1,76	1,50
***Pent*TP**	-3,17	-4,69	1,52	1,30
***Hexa*TP**	-3,24	-4,59	1,35	1,15
***Hept*TP**	-3,29	-4,52	1,23	1,05

Tableau IV. 1 : Niveau d'énergie HOMO et LUMO des molécules thiénopyrazine et le $\Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ B3LYP/6-31+G(d,p) avec modèle continuum polarisable IEF-PCM (solvant : dichlorométhane). ΔE_{Gap} : écart d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO).

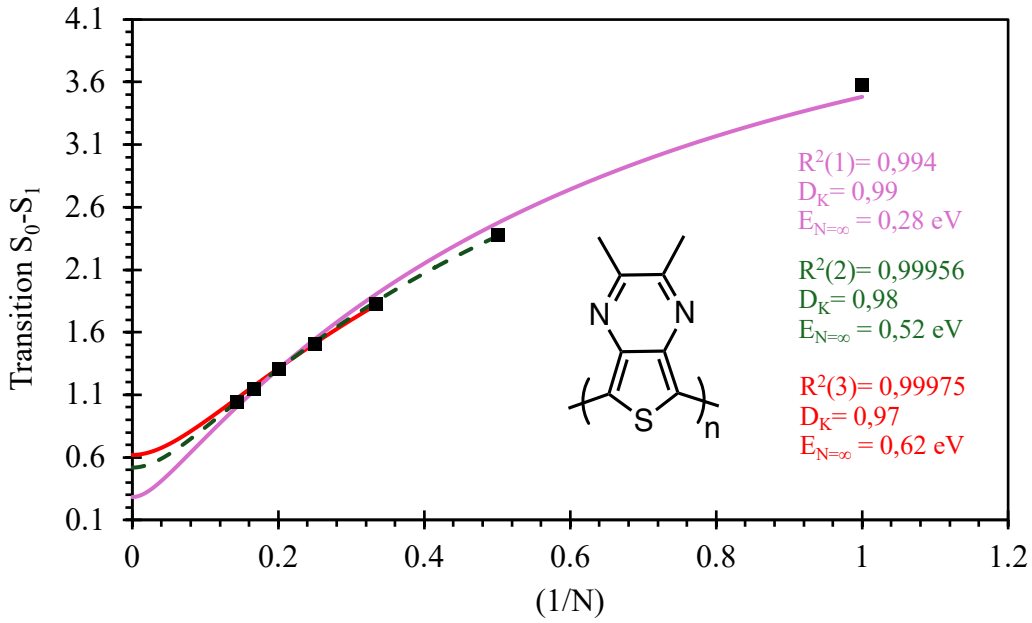


Figure IV. 2: Énergie de transition des oligomères thiénopyrazine en fonction de 1/N, calculée au niveau TD-DFT sur des géométries optimisées M062X avec pour base 6-31+G (d,p), Régression selon le modèle de Kuhn pour N = 1 à 7 (rose), N= 2 à 7 (vert) et N = 3 à7 (rouge).

IV.1.3. Modélisation du DTN

L'optimisation géométrique initiale du monomère DTN révèle une architecture entièrement plane. L'analyse des paramètres structuraux met en évidence une distance de liaison de 1,37 Å entre les deux unités thiophène, caractéristique d'un caractère de liaison π délocalisée, contrairement à la représentation kékuléenne classique impliquant une liaison simple. De plus, la liaison [c] du cycle thiophène (Figure IV.3), affiche une longueur de 1,41 Å (contre 1,42 Å dans le thiophène), suggérant une délocalisation électronique supérieure à celle observée dans le thiophène.

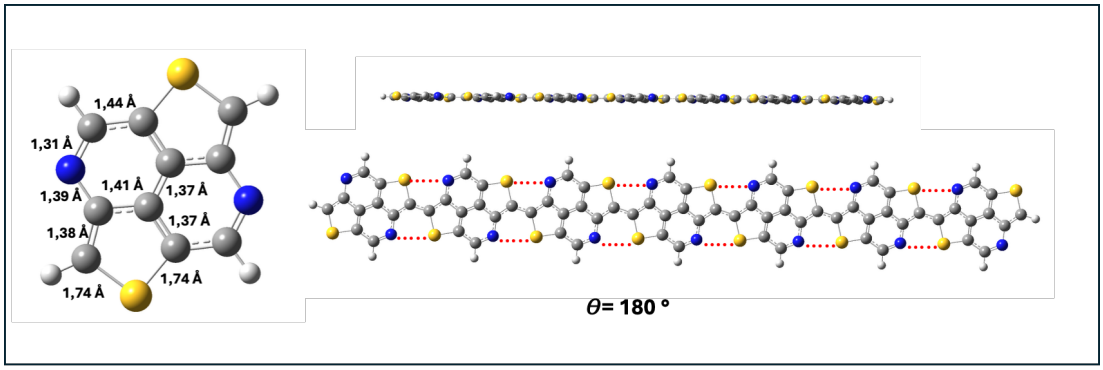


Figure IV. 3 : Géométries de l'état fondamental optimisées par M062X/6-31G (d, p) de l'heptamère du DTN.

Contrairement au motif thiénopyrazine, l'optimisation géométrique des oligomères du DTN conduit à des structures planes pour toutes les tailles. Concernant les propriétés électroniques, la même diminution du gap est observée avec l'allongement des structures moléculaires et l'extrapolation via l'équation de Kuhn conduit à $E_{N=\infty} = 0,64$ eV pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ et un facteur D_K de 0,95 eV (Tableau IV. 2 et Figure IV. 4). Ainsi, nous supposons qu'un polymère du DTN synthétisé dans des conditions qui ont conduit à la polythiénopyrazine décrit plus haut devrait présenter un gap légèrement plus grand.

Molécules	**E_{LUMO} (eV)**	**E_{HOMO} (eV)**	**ΔE_{Gap} (eV)**	**$\Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ (eV)**
DTN	-2,67	-6,04	3,37	3,17
***di*DTN**	-3,27	-5,48	2,21	2,05
***tri*DTN**	-3,53	-5,27	1,74	1,59
***tétra*DTN**	-3,67	-5,15	1,48	1,33
***pent*DTN**	-3,75	-5,10	1,35	1,17
***hexa*DTN**	-3,81	-5,05	1,24	1,06
***hept*DTN**	-3,85	-5,02	1,17	0,98

Tableau IV. 2 : Niveau d'énergie HOMO et LUMO des molécules DTN et le $\Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ -B3LYP/6-31+G(d,p) avec modèle continuum polarisable IEF-PCM (solvant : dichlorométhane). ΔE_{Gap} : écart d'énergie entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO).

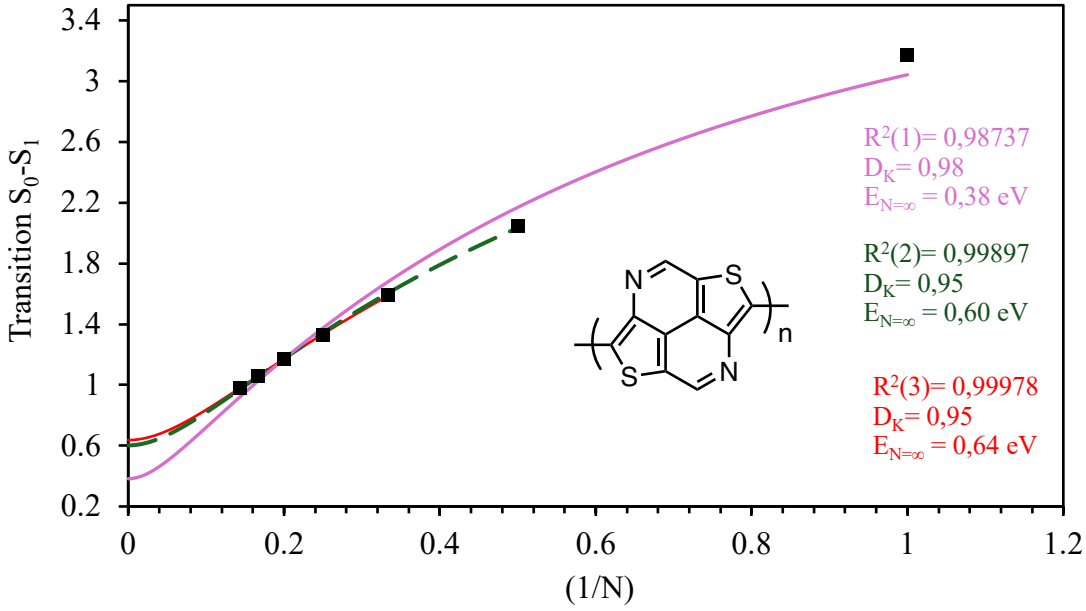


Figure IV.4 : Énergie de transition des oligomères DTN en fonction de 1/N, calculée au niveau TD-DFT sur des géométries optimisées M062X avec pour base 6-31+G (d,p). Régression selon le modèle de Kuhn pour N = 1 à 7 (rose), N= 2 à 7 (vert) et N = 3 à7 (rouge).

Les calculs théoriques permettent également de représenter la distribution électronique dans les orbitales frontières (Tableau IV.3). La densité électronique de la HOMO et de la LUMO du monomère se répartit sur l'ensemble des atomes du squelette. La densité électronique est particulièrement élevée sur la position en α du thiophène dans les deux orbitales frontières. Ce paramètre favorise le couplage entre les monomères. L'autre position envisageable pour une polymérisation, celle en α du cycle pyridine, montre une densité électronique moindre dans la HOMO comparée à la LUMO. Cette différence de densité électronique est plus visible encore sur le dimère. L'effet d'un groupe donneur sur cette position sur l'énergie de la HOMO pourrait alors être limité. Jusqu'au tétramère, la densité électronique est répartie sur l'ensemble de la structure avec une prédominance sur les motifs centraux ce qui est couramment observé pour les oligomères π-conjugués. De plus, elle est quasiment inexistante sur la liaison C-C centrale de DTN.

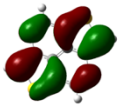
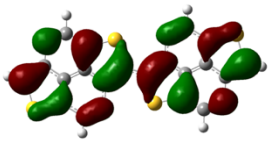
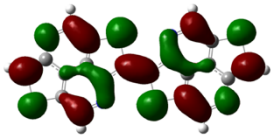
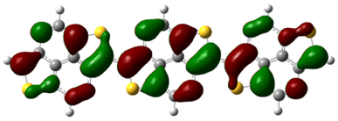
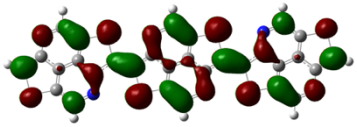
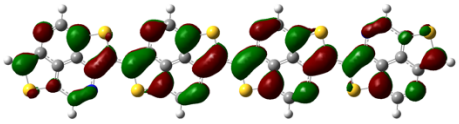
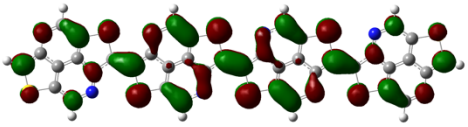
Molécules	HOMO	LUMO
DTN		
***di*DTN**		
***tri*DTN**		
***tétra*DTN**		

Tableau IV. 3 : Représentations des orbitales frontières des oligomères DTN (isovaleur de la surface= 0,02).

IV.1.4. Modélisation du DTN-Alkyle

L'ajout de chaines alkyle longues sur le noyau aromatique est indispensable pour l'obtention d'oligomères solubles. Cependant, pour simplifier le système et raccourcir le temps de calcul tout en tenant compte de la gêne stérique, une chaîne solubilisante courte (éthyle) a été ajoutée. En effet, l'hyperconjugaison, les effets inductifs et la gêne stérique induits par un substituant alkyle n'ont plus d'influence au-delà de deux carbones sur les propriétés électroniques en solution de la majorité des systèmes π conjugués.

La méthode de calcul utilisée est identique à celle employée précédemment pour l'optimisation géométrique du monomère DTN-Et et du dimère DTN-Et. Deux minima locaux existent liés à la rotation de la chaîne alkyle. Les résultats montrent que les structures les plus stables sont celles dont les groupes éthyle sont orientés vers l'atome d'azote (*di*DTN-Et (2), Figure IV. 5). Les différences d'énergie entre les deux conformères (37.87 kJ/mol) est de l'ordre de grandeur des énergies d'interactions entre chaines alkyle.[223] Contrairement au DTN non-substitué, le dimère le plus stable (*di*DTN-Et (2)) présente une torsion de 178,77 degrés entre deux unités monomères (Figure IV.6 et tableau IV.4). Cependant, les énergies en jeu autour de cet angle ($^{+}/_{-}$ 5°) sont extrêmement faibles et donc peu significatives sur les géométries qui seront présentes. (Figure IV.6 avec la variation de l'angle dièdre). Ainsi, la

modélisation sur les oligomères de plus grandes tailles sera poursuivie en répétant la conformation du dimère (2).

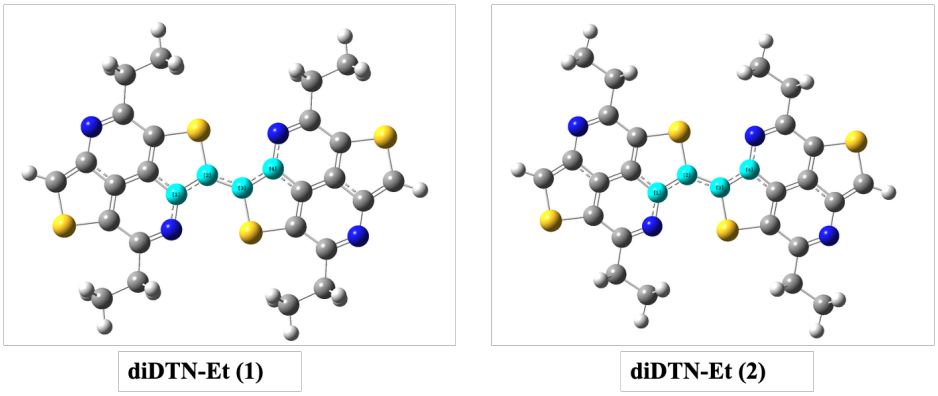


Figure IV. 5: Représentation de deux conformères qui diffèrent de par leur angle dièdre entre le cœur DTN et la chaine alkyle. Les angles dièdres décrits par les atomes en bleu sont répertoriés dans le tableau IV. 4

Molécules	**Energie** (kJ/mol)	**Angle**[a)] **(°)**
***di*DTN-Et** (1)	-7591362,70	180°
***di*DTN-Et** (2)	-7591400,69	178,77°
(1)-(2)	37.87	

Tableau IV. 4 : Énergies et angles dièdres entre unités DTNs pour deux conformères du diDTN-Et. a) décrit dans la figure IV. 5

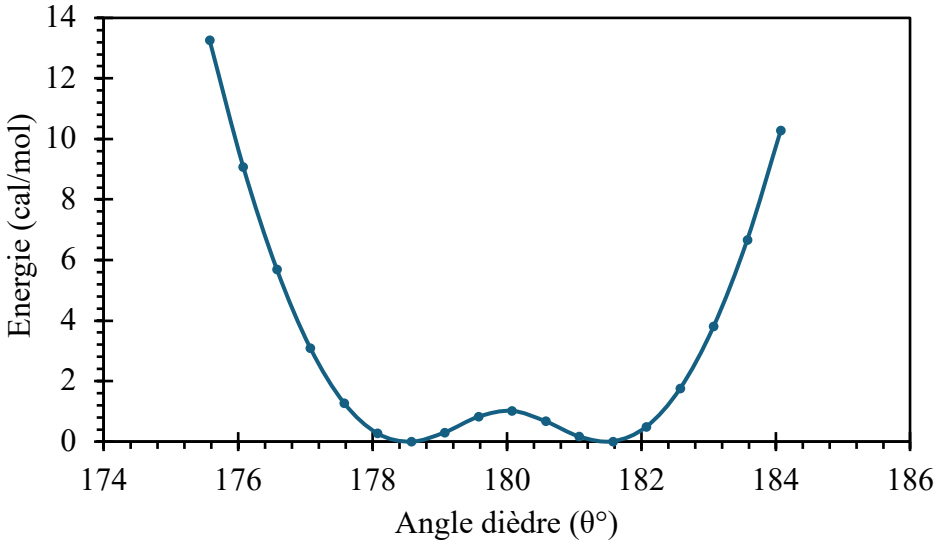


Figure IV. 6: Énergie des différentes structures du diDTN-Et (2) en fonction de la valeur de l'ange dièdre entre unité DTN. A chaque angle une optimisation géométrique a été effectuée.

À la suite de l'optimisation géométrique, des calculs TD-DFT ont été effectués sur les divers oligomères du DTN-Et afin de déterminer leurs énergies de transition $S_0 \rightarrow S_1$ (Tableau IV.5). Ces énergies sont supérieures à celles de leurs homologues DTN. Cette différence peut probablement être attribuée aux torsions entre les noyaux aromatiques qui désalignent les orbitales π, réduisant la conjugaison, limitant ainsi la délocalisation électronique. Ainsi, portée à l'infini, la valeur extrapolée pour le polyDTN-Et est supérieure à celle du polyDTN ($E_{N=\infty}$ = 0,82 eV, c'est-à-dire + 0.18 eV par rapport au polyDTN).

Molécules	**E_{LUMO} (eV)**	**E_{HOMO} (eV)**	**ΔE_{Gap} (eV)**	**$\Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ (eV)**
DTN-Et	-2,46	-5,94	3,48	3.24
***di*DTN-Et**	3,04	-5,34	2,30	2.10
***tri*DTN-Et**	-3,27	-5,12	1,85	1,65
***tétra*DTN-Et**	-3,40	-5,01	1,61	1.41
***pent*DTN-Et**	-3,47	-4,95	1,48	1.26
***hexa*DTN-Et**	-3,52	-4,91	1,39	1.16
***hept*DTN-Et**	-3,56	-4,88	1,32	1.09

Tableau IV. 5 : Niveau d'énergie HOMO et LUMO des molécules DTN-Et et le $\Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ -B3LYP/6-31+G(d,p) avec modèle continuum polarisable IEF-PCM (solvant : dichlorométhane).

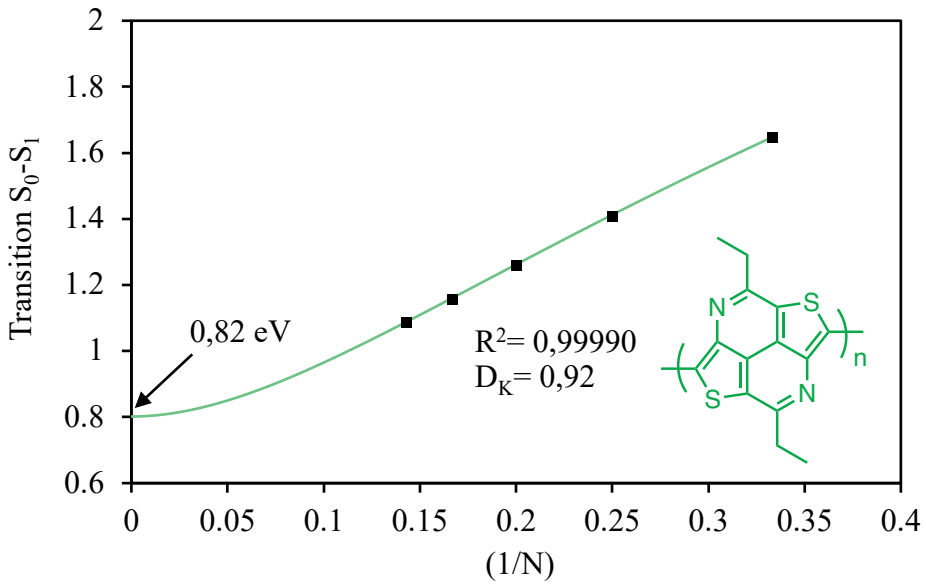
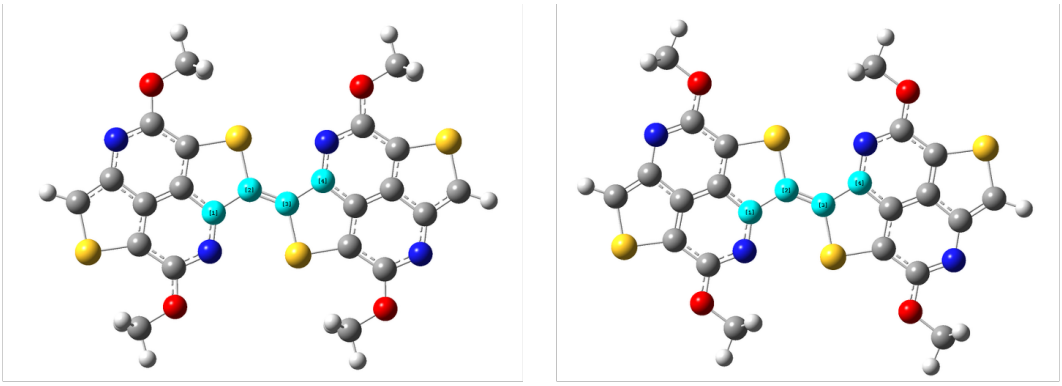


Figure IV. 7 : Énergie de transition des oligomères DTN-Et en fonction de 1/N, calculée au niveau TD-DFT sur des géométries optimisées M062X avec pour base 6-31+G (d,p),

IV.1.5. Modélisation du DTN-OAlkyle

Pour ce calcul, des chaines éthyle ont été remplacées par des chaînes méthoxy afin de diversifier les groupes solubilisants et de tenir compte de la faisabilité en synthèse organique. Ces molécules ont été optimisées géométriquement en appliquant les méthodes préalablement établies. Les résultats des calculs montrent que les conformères les plus stables sont ceux dont les groupes méthoxy sont orientés vers les atomes d'azote (*di*DTN-OMe (2)), comme pour les oligomères du DTN-Et. Toutefois, les oligomères DTN-OMe (Tableau IV.6 pour les dimères) présentent des structures planes, contrairement aux oligomères DTN-Et (Figure IV.8 et Tableau IV.5). Les longueurs de liaison entre l'oxygène et le DTN varient en fonction de leur position dans le dimère. Les positions extérieures conduisent à de plus grandes longueurs, et donc une moindre participation des doublets libre de l'oxygène au système π-conjugué, ce qui est cohérent avec la moindre densité électronique sur les unités DTN extérieures observée dans les orbitales frontières des oligoDTNs.



diDTN-OMe (1) **diDTN-OMe (2)**

Figure IV. 8 : Représentation de deux conformères qui diffèrent de par leur angle dièdre entre le cœur DTN et la chaine méthoxy. Les angles dièdres décrits par les atomes en bleu sont répertoriés dans le tableau IV. 6

Molécules	Energie (kJ/mol)	Angle[a)] (°)
***di*DTN-OMe** (1)	-7968213.66	180°
***di*DTN-OMe** (2)	-7968289.88	180°
(1)-(2)	-76.22	

Tableau IV. 6 : Énergies et angles dièdres entre unités DTNs pour deux conformères du diDTN-OMe. a) décrit dans la figure IV. 8

Les valeurs HOMO et LUMO calculées sont rassemblées dans le tableau IV.7. Ce tableau indique que l'introduction d'un groupe méthoxy sur ce nouveau cœur aromatique permet de moduler les niveaux d'énergie, en particulier celui de la LUMO. En commençant par le cas du monomère, l'ajout du méthoxy au DTN augmente fortement le niveau LUMO (+ 0.33 eV vs DTN) et peu le niveau HOMO (+ 0.05 eV vs DTN). Bien que le groupe méthoxy est habituellement qualifié de donneur dans la littérature, l'effet sur la HOMO est très faible pour cette substitution sur le DTN. Le substituant alkyle bien qu'étant considéré comme moins donneur qu'un méthoxy augmente plus le niveau HOMO (+0.10 eV vs DTN). Par conséquent d'autres explications que la faible densité électronique sur cette position doivent être envisagées pour expliquer cette observation. Par exemple, la géométrie d'un système aromatique est affectée à la fois par la stabilisation issue de la délocalisation et par celle issue de la résonance. De nombreuses études tendent à quantifier l'énergie de résonance des différentes structures aromatiques (benzène à 151 kJ/mol, pyridine se situe entre 96,2 et 180 kJ/mol). Bien que les différences entre ces énergies aient été mesurées pour certains couples d'isomères de constitution pour des pyridines et des pyridinones (exemple : 2-méthoxypyridine versus *N*-2-méthylpyridinone), les valeurs absolues n'ont pas été rapportées pour la 2-méthoxypyridine ou la 2-méthylpyridine ce qui aurait pu servir de point de comparaison avec la pyridine. Toutefois, le consensus scientifique estime qu'une grande part de l'énergie de résonance associée à la pyridine est conservée. Par conséquent, nous pouvons conserver l'hypothèse selon laquelle une baisse modérée de l'énergie de résonance est associée à l'ouverture de la bande interdite relativement au motif non-substitué.[223–226]

Comme pour les autres oligomères de DTN, l'évolution des énergies de transition $S_0 \rightarrow S_1$ en fonction de 1/N, calculées au niveau B3LYP/6-31+G, est présentée dans la figure IV.9 en tenant compte de 5 oligomères (N = 3 à 7). L'extrapolation du polyDTN-OMe donne une valeur d'environ 1,16 eV pour cette transition conduisant au classement suivant : $\Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ (polyDTN) $< \Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ (polyDTN-Et) $< \Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ (polyDTN-OMe).

Pour expliquer cet ordre observable quelle que soit la taille des oligomères, le décalage dans le rouge des bandes d'absorption par transfert de charge lié à l'augmentation d'un effet donneur-accepteur peut être invoqué dans un premier temps. En effet, dans le cas d'une transition optique, l'espèce excitée peut présenter une séparation des charges bien plus importantes que celle ayant lieu à l'état fondamental. La bande est alors appelée bande de transfert de charge et elle se rencontre fréquemment dans les systèmes dit « push-pull ». Cette bande est clairement visible pour la thiénopyrazine qui montre une bande large et

particulièrement décalée vers le rouge pour un composé de faible masse molaire. Si un effet identique se produit dans le DTN, l'ajout d'un groupe donneur tel que le méthoxy sur la position en α du cycle pyridine pourrait amoindrir le caractère attracteur de cette partie du composé et ainsi affaiblir l'effet « push-pull » tout comme le déplacement de la bande d'absorption vers le rouge. Une modélisation comparée de la distribution électronique lié au transfert de charge pour cette transition ainsi que des études par spectroscopie UV-visible en fonction de la polarité des solvants permettrait alors de juger de la pertinence de cette explication qualitative.

Non seulement, les énergies de la transition sont plus élevées pour les oligomères de DTN-OMe, mais la diminution de cette valeur en fonction de l'allongement de la chaîne est moins prononcée. La valeur de la force de couplage entre les monomères qui traduit cette observation est ainsi plus faible (D_K = 0.84). De même, la diminution relative de l'énergie de la bande interdite et de celle de la LUMO avec l'allongement des oligomères est moins abrupte avec ce monomère.

Molécules	**E_{LUMO} (eV)**	**E_{HOMO} (eV)**	**ΔE_{Gap} (eV)**	**$\Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ (eV)**
DTN-OMe	-2,34	-6,00	3,66	3.36
*di*DTN-OMe	-2,88	-5,40	2,52	2,25
*tri*DTN-OMe	-3,10	-5,20	2,10	1,83
*tétra*DTN-OMe	-3,20	-5,11	1,91	1,62
*pent*DTN-OMe	-3,27	-5,06	1,79	1,49
*hexa*DTN-OMe	-3,31	-5,02	1,71	1,42
*hept*DTN-OMe	-3,33	-5,00	1,67	1,37

Tableau IV. 7 : Niveau d'énergie HOMO et LUMO des molécules DTN-OMe et le $\Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}$ -B3LYP/6-31+G(d,p) avec modèle continuum polarisable IEF-PCM (solvant : dichlorométhane).

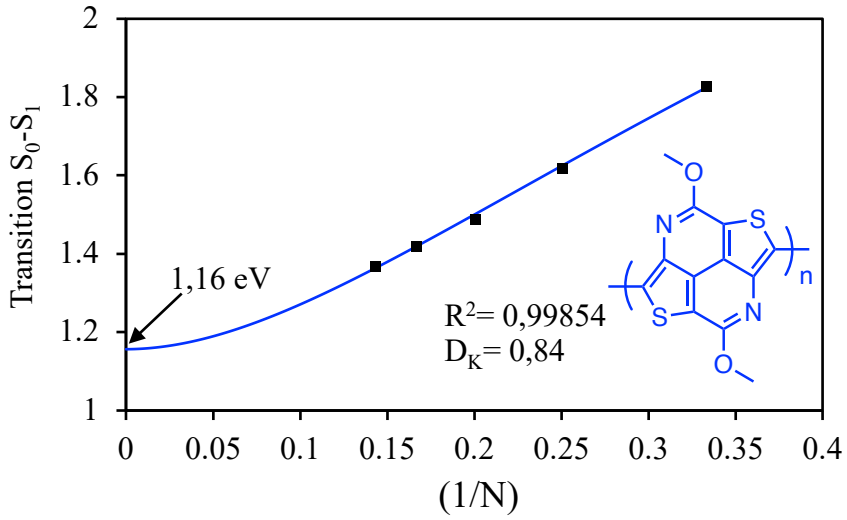
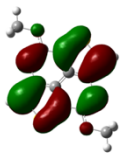
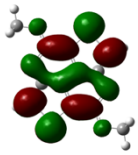
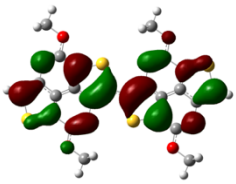
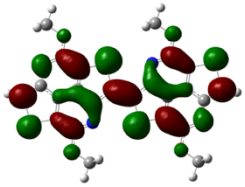
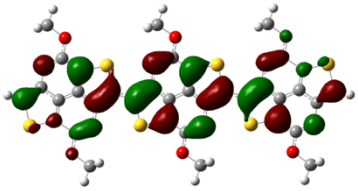
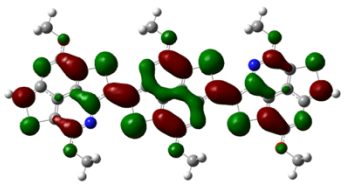


Figure IV. 9 : Énergie de transition des oligomères DTN-OMe en fonction de 1/N, calculée au niveau TD-DFT sur des géométries optimisées M062X avec pour base 6-31+G (d,p),

En ce qui concerne la distribution de la densité électronique dans les oligomères du DTN-OMe, les distributions de densité électronique des HOMO et LUMO sont réparties uniformément sur le noyau aromatique du monomère et du dimère comme dans les autres structures du DTN. Une densité électronique non nulle est également observée sur l'oxygène des groupements méthoxy pour les deux orbitales frontières prouvant leur participation à la conjugaison avec le cœur aromatique. De plus leur participation est plus élevée dans le cas des LUMOs (Tableau IV.8) ce qui est cohérent avec l'effet plus intense observé sur l'évolution des énergies avec l'allongement des oligomères pour les LUMOs comparativement aux HOMOs.

Molécules	HOMO	LUMO
DTN-OMe		
*di*DTN-OMe		
*tri*DTN-OMe		

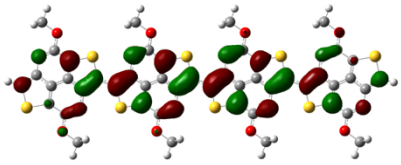
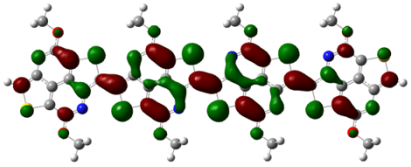
*tétra*DTN-OMe		

Tableau IV. 8 : Représentations des orbitales frontières des oligomères DTN O-Me (isovaleur de la surface = 0,02).

IV.2. Étude des propriétés optiques en solution

IV.2.1. Étude des propriétés optiques sur les monomères et dimères

Pour comparer les valeurs calculées dans le paragraphe précédent aux valeurs obtenues expérimentalement, les nouvelles molécules ont été analysées par spectrométrie d'absorption et d'émission de fluorescence dans l'UV-Visible en solution dans le dichlorométhane. Les données expérimentales pertinentes présentées dans le tableau IV. 9 incluent les longueurs d'ondes de début d'absorption (λ_{onset} (en nm) déterminées comme l'intersection entre la tangente au point d'inflexion de la première bande d'absorption et l'axe des abscisses), sa conversion en eV ($\Delta E_{abs,onset}$) qui sera comparée aux valeurs de la transistion $\Delta E_{S0\rightarrow S1}$ calculées précédemment. Les spectres enregistrés pour les composés DTN-OC6, DTN-OC9 et DTN-OC12 sont superposables comme suggéré par les calculs de type TD-DFT. Ainsi seules les données issues de la molécule DTN-OC12 sont présentées dans le tableau IV.9 pour les composés monomères DTN O-alkylés. Les autres spectres d'absorption UV-Vis des dérivés DTNs sont représentés en annexe 1.

Molécules	**λ_{onset} (nm)**	**$\Delta E_{abs,onset}$ (eV)**	**$\Delta E_{(S0\rightarrow S1)}$ (eV)**	**Δ**
DTN-Cl_2	413	3,00	3,23	0,23
DTN-OC6	403	3,08	3,36	0,28
***di*DTN-OC6**	575	2,16	2,25	0,09
Br-*di*DTN-OC6	583	2,13	2,21	0,08
Br_2-*di*DTN-OC6	591	2,10	2,16	0,06

Tableau IV. 9 : Propriétés optiques des molécules cible en solution dans le dichlorométhane. Les valeurs issues de la modélisation ($\Delta E_{(S0\rightarrow S1)}$) correspondent à des substitutions par OMe en lieu et place de groupe OC_6H_{13}

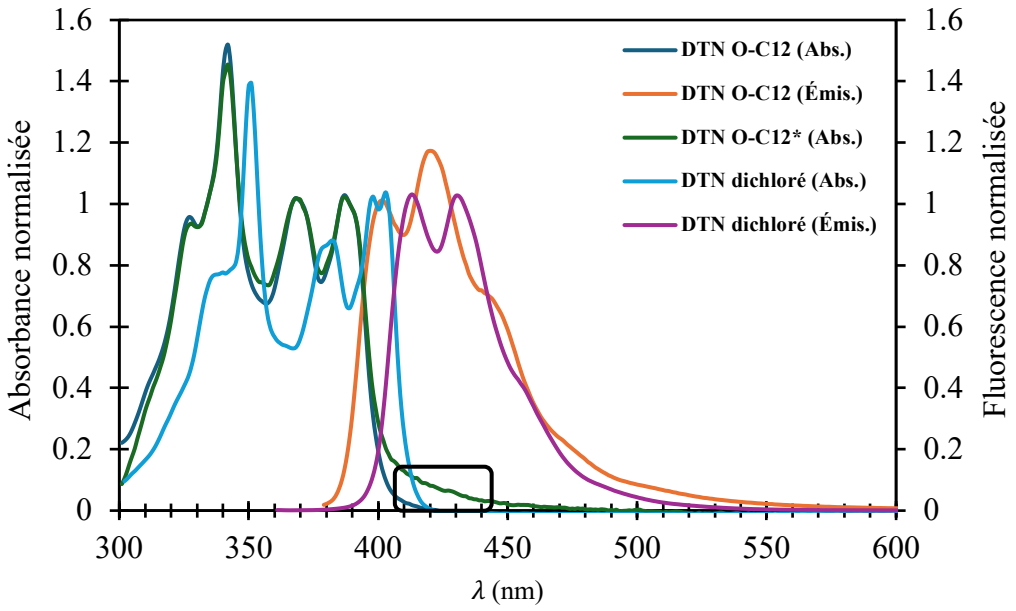


Figure IV. 10 : Spectres UV-Vis (normalisés à 390 et 400 nm) et de fluorescence (normalisés à 400 et 416 nm) des monomères DTN enregistrés dans le dichlorométhane (la référence DTN-OC12 ayant une impureté).*

Les monomères affichent des bandes d'absorption (Figure IV.10), présentant une structure vibronique bien définie, mettant en évidence la rigidité de ce nouveau cœur aromatique. À titre d'exemple, le spectre du composé DTN-OC12 révèle trois bandes d'absorption situées à 389, 371 et 343 nm, accompagnées d'un épaulement à 330 nm. La différence énergétique entre ces trois bandes est d'environ 1300 cm^{-1}, ce qui correspond aux énergies vibrationnelles caractéristiques des systèmes π-conjugués.[227,228] L'ajout de chlore sur les positions 4 et 8 du DTN induit un effet bathochrome des bandes d'absorption conformément aux prévisions du modèle.

Les spectres des composés DTNs O-alkylés présentent parfois une bande d'absorption discrète entre 400 et 450 nm (spectre d'absorbance du DTN O-C12*, voir Figure IV.10). Dans un premier temps, plusieurs études photo-physiques ont été poursuivies pour connaitre l'origine de cette bande. L'étude des spectres d'absorption en fonction de la polarité du solvant a permis d'écarter l'hypothèse de la présence d'une bande de transfert de charge intramoléculaire (ICT) comme observé pour la thiénopyrazine (TP).[222,229–231] De même, l'hypothèse de la formation d'agrégats a été éliminée via une étude par dilution successive. Enfin, en excitant à différentes longueurs d'ondes un échantillon de DTN-OC6 présentant cette bande d'absorption additionnelle (en solution dans dichlorométhane), une modification du spectre d'excitation peut être observée pour des longueurs d'ondes d'excitation allant de 400 à 475 nm (Figure IV.11).

Cela indique la présence d'un autre composé absorbant entre 400 et 450 nm bien que les produits aient été déclarés purs après analyses RMN ^{1}H, RMN ^{13}C et GPC. La mise en œuvre d'un protocole de purification optimisé par chromatographie sur silice, impliquant une augmentation du ratio de phase stationnaire vis-à-vis de la quantité de produit à purifier, a permis d'isoler les composés avec une pureté élevée.

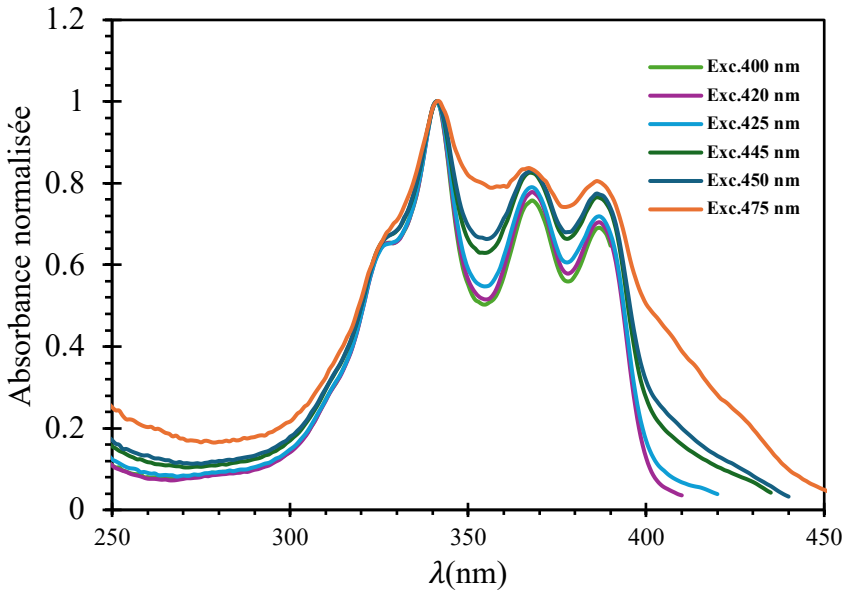


Figure IV. 11 : Spectres d'excitation du DTN-OC6 enregistré dans du dichlorométhane

Les spectres d'émission de fluorescence obtenus à partir des solutions utilisées pour les spectres d'absorption ont été normalisés (Figure IV. 10) et comparés à ces derniers afin d'examiner les structures des composés dans différents états. Les résultats révèlent que tous les composés présentent d'une part un faible écart d'énergie entre la dernière bande d'absorption et la première d'émission (Déplacement de Stokes) et, d'autre part, des structures vibroniques fines autant pour l'absorption que l'émission, témoignant de la faible variation de leur structure moléculaire lors des transitions $S_0 \rightarrow S_1$ et $S_1 \rightarrow S_0$ (Figure IV.10).

Une fois les propriétés optiques des monomères DTN-OAlkyl déterminées, les mêmes études ont été menées sur les dimères correspondants. Comme attendu, les absorptions des dimères DTN présentent un déplacement bathochrome significatif de plus de 160 nm (0.92 eV) de la première bande d'absorption par rapport aux monomères (Figure IV.12 et Tableau IV.9), ce qui est attribuable à l'extension du système de π-conjugué. De plus, l'ajout d'un atome de brome à la molécule entraîne un décalage vers le rouge de 10 nm (0,07 eV), tout en maintenant des structures vibroniques bien définies. Les tendances générales des énergies prédites par des calculs TD-DFT sont en accord avec les valeurs mesurées expérimentalement (Tableau IV.9).

Pour les dimères, l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées diminue fortement. Ceci est probablement dû à l'utilisation de la fonctionnelle B3LYP qui tend à maximiser les effets de la conjugaison.

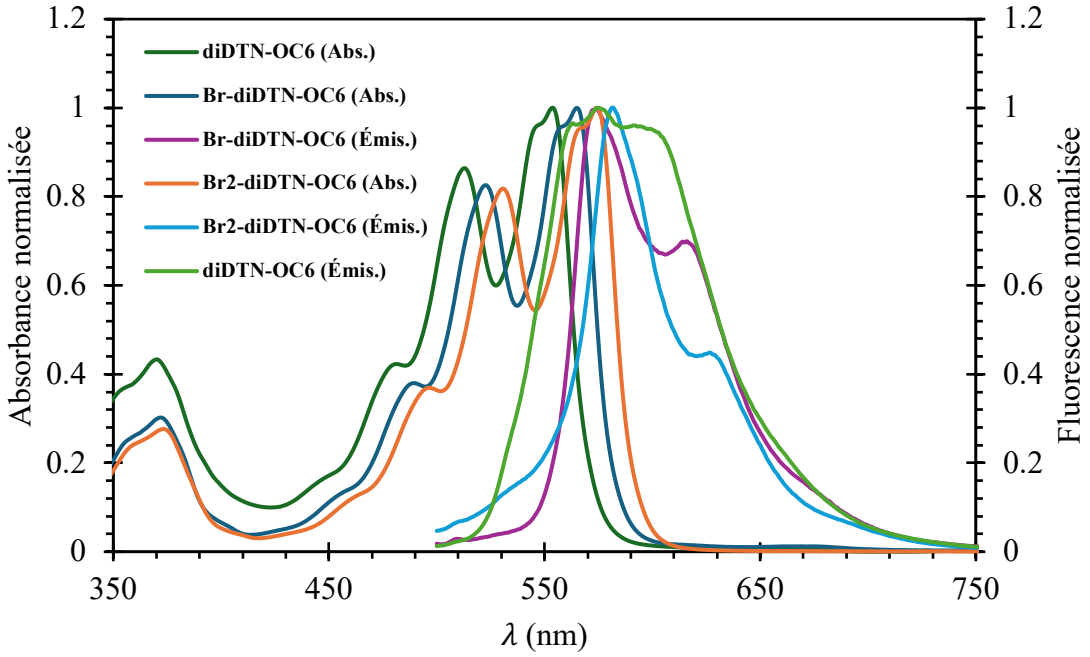


Figure IV. 12 : Spectres d'absorption (partie gauche) et d'émission de fluorescence (partie droite) des différents dimères DTN enregistrés dans le dichlorométhane.

Il mérite d'être souligné que les absorptions des molécules DTNs sont décalées vers le rouge par rapport à leurs analogues thiophène ou EDOT. Les monomères DTN présentent des énergies de transition similaires à celles des dimères ou des trimères de ces dernières ce qui est cohérent avec le premier des paramètres influençant le spectre d'absorption : le nombre d'orbitale ou de doubles liaisons impliquées. En revanche, elles possèdent une énergie de transition presque identique à celle de la thiénopyrazine (TP) qui est composé de deux doubles liaisons de moins que le DTN. Contrairement au DTN, la TP présente une bande ICT. Ce caractère disparait pour le dimère de la TP.

Molécules	λ_{onset} (nm)	
	n = 1	n = 2
H-[th]$_n$-H$^{(a)}$	250	350
H-[EDOT]$_n$-H$^{(b)}$	275	378
H-[TP]$_n$-H$^{(c)}$	405	575
H-[DTN-OC12]$_n$-H$^{(b)}$	403	575

Tableau IV. 10 : Comparaison de la longueur d'onde du seuil d'absorption optique pour différentes séries d'oligomère (th : thiophène, EDOT : 3,4-éthylènedioxythiophène, TP : thiénopyrazine), (a) dans l'hexane[232], (b) dans CH_2Cl_2[233]et (c) dans le $CHCl_3$[222].

IV.2.2. Purification du mélange d'oligomères et étude de leurs propriétés optiques

Afin de pouvoir purifier le mélange d'oligomères obtenu lors des réactions précédemment décrites, la technique de GPC préparative avec recyclage a été utilisée en collaboration avec le Dr. Dario Bassani (Université de Bordeaux, ISM).

Dans cette étude, deux colonnes connectées en série de type JAIGEL-2.5H et JAIGEL-3H, ont été employées présentant des limites d'exclusion respectives de 2 x 10^4 et 7 x 10^4 Mw, ainsi que du chloroforme comme solvant, sous une pression maximale de 10 MPa. Les composés les plus retenus ont réalisé trois cycles. Plusieurs fractions ont été isolées et leurs spectres d'absorption sont présentés dans la figure IV.13. Le chromatogramme obtenu présente des bandes successives (Figure A2.1 voir annexe 2). Comme pour les résultats en GPC analytique (cf. Chapitre III), nous attribuons chaque bande à des produits différant d'une unité monomère. Par conséquent, les fractions isolées 3, 7, 8, 9, 11, 13 et 15 correspondraient majoritairement à des composés allant du monomère à l'heptamère respectivement (Tableau des temps de collecte en annexe 2).

L'analyse par spectrométrie de masse MALDI des fractions ne montre que des pics correspondant respectivement au trimère, au tétramère et au pentamère pour les fractions 11, 9 et 8 (Annexe 2). Bien que le spectre de masse de la fraction 7 révèle un pic caractéristique de l'hexamère, des signaux associés à d'autres oligomères, tels que l'heptamère et l'octamère, ont également été détectés, suggérant une plus grande hétérogénéité dans cette fraction. Cela est

également observé pour les fractions 15 et 13 dont le produit majoritaire est respectivement le monomère pour la fraction 15 et le dimère pour la fraction 13. Concernant la fraction 3, l'analyse par spectrométrie de masse n'a révélé aucun signal (tableau dans l'annexe 2). Ainsi, des analyses supplémentaires, notamment par spectroscopie de RMN ^{1}H et ^{13}C, seront nécessaires pour valider les structures du trimère, du tétramère et du pentamère.

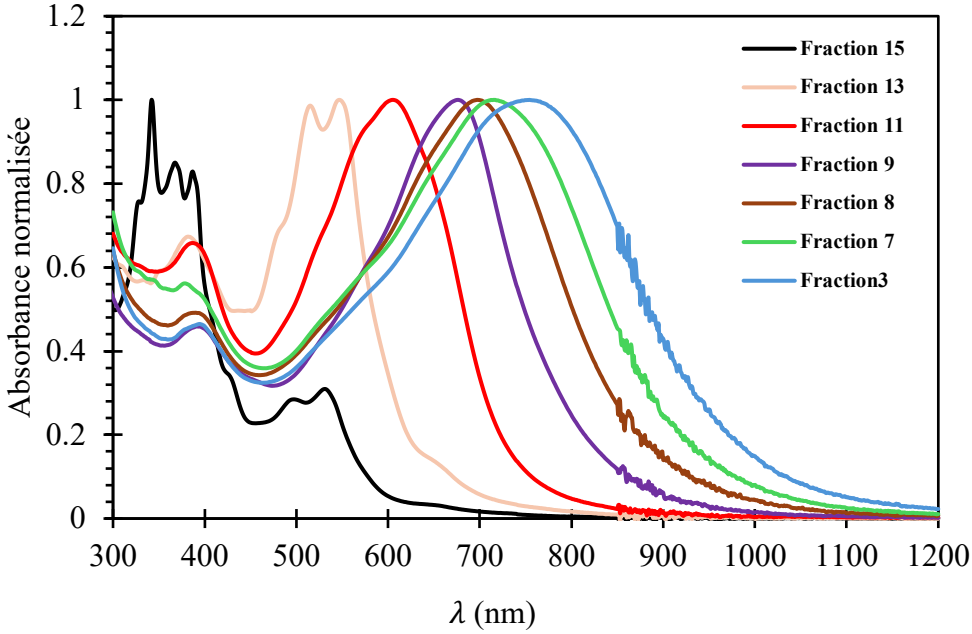


Figure IV. 13 : Spectres d'absorptions des fraction issus de la purification par GPC préparative.

Le seuil d'absorption de chacun de ces oligomères a été déterminé et comparé à l'énergie de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ déterminée par calculs théoriques (Tableau IV.11). Ensuite, comme lors des travaux de modélisation, les valeurs déterminées pour le monomère et le dimère ont été exclues du calcul de la courbe modèle par régression selon le modèle de Kuhn. De plus, seules les valeurs correspondant aux fractions qualifiées de pures au regard de leur spectre de masse ont été prises en compte pour établir la courbe modèle. Ainsi, la régression selon l'équation de Kuhn a conduit à des valeurs de E_1 et D_K, 2,60 eV et 0,82 respectivement. Le gap optique $\Delta E_{abs,onset}$ extrapolé pour le polymère est ainsi de 1,09 eV. Il concorde avec la valeur modélisée ($\mathbf{\Delta E_{(S0 \rightarrow S1)}} = 1{,}16$ eV) avec un écart de seulement 0,07 eV (Figure IV.14). D'après cette équation (Figure IV.14), le nombre d'unité répétée correspondant aux valeurs de $\Delta E_{abs,onset}$ des fractions 7 et 3, est de 6,0 et 7,0 respectivement. Cela est possible aux vues des résultats en chromatographie et spectrométrie de masse. Ces concordances valident les méthodes de modélisation et d'extrapolation du gap optique à partir des oligomères supérieurs au dimère.

n[(a)] H-(DTN-OAlk)n-H	λ_{onset} (nm)	$\Delta E_{abs,onset}$ (eV)	$\Delta E_{(S0\rightarrow S1)}$ (eV)	
RMN, Masse[(b)]				**Composé synthétisés**
1	403	3,08	3,36	**Composé 16**
2	575	2,16	2,25	**Composé 20**
GPC, Masse[(c)]	λ_{onset} (nm)	$\Delta E_{abs,onset}$ (eV)	$\Delta E_{(S0\rightarrow S1)}$ (eV)	**Fractions (GPC)**
3	740	1,68	1,83	**Fraction-11**
4	820	1,51	1,62	**Fraction-9**
5	890	1,39	1,49	**Fraction-8**
Extrapolation [(d)]	λ_{onset} (nm)	$\Delta E_{abs,onset}$		
6,0	935	1,32		Fraction 7
7,0	980	1,27		Fraction 3

Tableau IV. 11 : Propriétés optiques des oligomères en solution dans le dichlorométhane.(a) nombre d'unité dans les oligomères de type H-(DTN-OAlk)n-H ; (b) Déterminé par analyses RMN ^{1}H, ^{13}C et spectrométrie de masse d'échantillon pur ;(c) Attribution réalisée à partir du chromatogramme enregistré lors de la purification par GPC préparative et des spectres de masses. (d) Valeur extrapolée à partir de la courbe obtenue par régression linaire (équation de Kuhn).

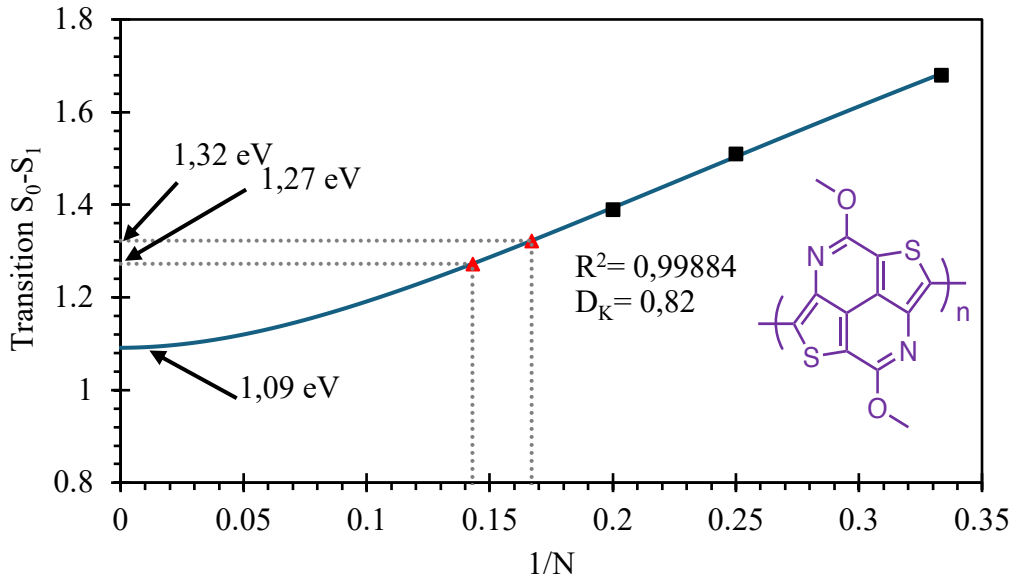


Figure IV. 14 : Prédiction de l'énergie de la transition de plus basse énergie du polyDTN O-C_9H_{19} en solution dans le dichlorométhane.

Les études par spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence ont permis de déterminer la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO pour les différents dérivés du DTN synthétisés. Cependant, pour des applications en dispositifs pour l'électronique organique et l'optoélectronique, la détermination des énergies de la HOMO et la LUMO est nécessaire pour pouvoir associer ces dérivés à des matériaux aux propriétés électroniques adéquates en vue de l'application ciblée. Ceci peut être réalisé en combinant les données de spectroscopie optique avec des données issues de mesures électrochimiques. L'étude des propriétés électrochimiques des dérivés du DTN fait donc l'objet du prochain paragraphe.

IV.3. Étude des propriétés électrochimiques.

IV.3.1. Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique fréquemment utilisée pour analyser les potentiels d'oxydation et de réduction des semi-conducteurs organiques nouvellement synthétisés. Elle permet d'estimer l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des matériaux, tout comme les niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Cette technique est complémentaire à la modélisation pour évaluer les niveaux des bandes de conduction et de valence. Elle repose sur l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes immergées dans une solution contenant le composé étudié, d'un sel de fond pour garantir la conductivité du milieu et d'une électrode de référence. Cette technique nécessitant des concentrations relativement élevées en composé à analyser, seuls les monomères DTNs O-alkylés ont pu être étudiés.

Dans notre étude, la figure IV.15 présente une vague d'oxydation débutant à 1,05 V (par rapport à Ag/AgCl, 3M) bien définie et irréversible. Comme décrit dans le chapitre précédemment, dans la majorité des espèces thiophéniques, l'oxydation est monoélectronique et correspond à la formation de cations radicalaires. De telles oxydations dans les oligothiophènes sans groupe protecteur terminal en position α sont irréversibles en raison du couplage rapide de ces cations radicalaires pour produire des espèces oligomères et polymères d'ordre supérieur. Ainsi, la vague irréversible obtenue pour le DTN-OC6 doit être liée à la polymérisation de ce dernier dans le milieu. L'apparition d'un film bleu sur la surface de l'électrode de travail tend à confirmer cette hypothèse.

Par rapport aux composés thiophéniques pris comme référence dans ce manuscrit, le composé DTN-OC6 présente une oxydation à des potentiels significativement plus faibles que ceux du thiophène (1,05 V vs Ag/AgCl pour le DTN-OC6 contre 2,00 V vs Ag/AgCl pour le

thiophène[234]), de l'EDOT (1,20 V vs Ag/AgCl[235]) et de la TP (1,30 V vs Ag/AgCl [236–238]). Cela indique que le monomère DTN-OC6 est plus riche en électrons que les trois autres composés.

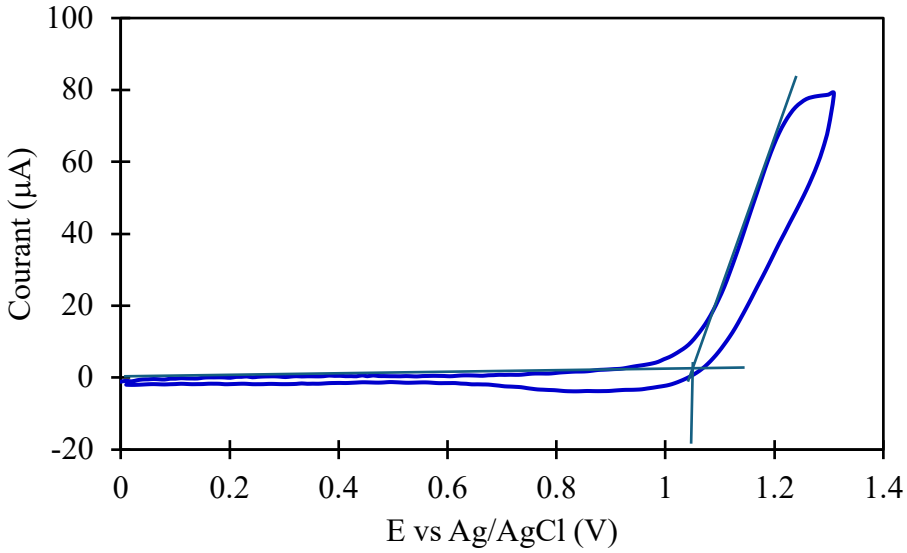


Figure IV. 15 : Voltammogramme du DTN O-C_6 dans le dichlorométhane, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s, du tétrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF) comme électrolyte de support à une concentration de 0,3 M, une électrode de platine de 3mm de diamètre pour électrode de travail dans une gamme de potentiel de 1,4 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (3M).

Des corrélations directes ont été établies pour les composés organiques entre le potentiel d'oxydation, mesuré par rapport à une référence interne tel que le couple ferrocenium/ferrocène (Fc^+/Fc), et l'énergie de la HOMO afin de faciliter une comparaison rapide entre les composés analysés selon différentes méthodologies[239]. En appliquant la formule ci-dessous, qui correspond à la formule la plus fréquemment utilisée dans nos conditions de mesures de potentiel d'oxydation, le niveau HOMO a été estimé à -5,75 eV :

Vague d'oxydation irréversible

$E_{ox\ onset}$ = 1,05 V vs Ag/AgCl

$E_{ox\ onset}$ = 0,65 V vs Fc/Fc^+

$E(HOMO) = -(E_{ox\ onset} + 5{,}1)$ eV = -5,75 eV

La valeur E_{HOMO} déduites de ces mesures électrochimiques est relativement en bon accord avec celle issue des calculs de TD-DFT, i.e. – 6,00 eV. Via l'approximation suivante qui consiste à soustraire le gap optique expérimental, i.e. 3,08 eV, à l'énergie de la HOMO, le

niveau LUMO de ce composé a été ainsi estimé à -2.67 eV. Par conséquent, ce composé peut être qualifié comme possédant une faible affinité électronique et une grande énergie d'ionisation parmi les matériaux π-conjugués.

IV.3.2. Propriétés spectroélectrochimiques

Suite aux expériences de voltampérométrie cyclique ayant révélé la formation d'un composé bleu insoluble sur l'électrode de travail, une électropolymérisation a été réalisée dans une cellule électrochimique en remplaçant l'électrode de travail au platine par une transparente en verre recouvert d'une couche conductrice d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) en présence d'une solution 0,1 M de tétrabutylammonium hexafluorophosphate ($TBAPF_6$) dissous dans du dichlorométhane (DCM). Le composé DTN-OC6, dissous dans l'électrolyte à hauteur de 7,5 mg dans 20 mL, a été utilisé comme monomère. Le montage a été complété par une électrode en or (Au) comme contre-électrode et d'une électrode de référence Ag/AgCl. Un potentiel de 1,5 V a été d'abord appliqué pendant 4 minutes (technique de chronoampérométrie), conduisant à la polymérisation et au dépôt d'un polymère insoluble sous forme de film sur la surface de l'électrode de travail. Puis un autre potentiel de -0,3 V pendant 4 minutes a été appliqué afin de réduire au maximum le polymère dopé. Lors d'études préliminaires, un substrat de verre recouvert d'un film d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) avait été utilisé mais cela a conduit à la délamination du film électrodéposé. Ces problèmes ont été résolus via l'utilisation de substrats d'oxyde d'étai dopé au fluor (FTO). Après le dépôt du polymère sur le verre, le film a été lavé au dichlorométhane et à l'éthanol afin d'enlever les sels de $TBAPF_6$ et le monomère DTN-OC6 résiduel. Un film présentant une teinte bleutée a été obtenu. Après un séchage contrôlé, une analyse par spectroscopie UV-visible a été réalisée pour caractériser les propriétés optiques de ce film.

La figure IV.16 présente deux spectres UV-visible du film DTN-OC6, mettant en évidence les propriétés optiques distinctives de ce matériau. Le premier spectre, enregistré après l'imposition d'un potentiel de 1,5 V par rapport à Ag/AgCl dans une solution exempte de monomère, révèle deux bandes principales centrées à 900 nm et 1500 nm, respectivement. Le deuxième spectre, mesuré après l'application d'un potentiel de -0,3 V par rapport à Ag/AgCl dans les mêmes conditions, montre une première bande avec un seuil d'absorption à 1,05 eV. Cette valeur du gap optique est cohérente avec la valeur de la transition optique $S_0 \rightarrow S_1$ modélisée pour la forme neutre du polymère en solution par calcul TD-DFT (1,16 eV), ainsi qu'avec le gap optique extrapolé des spectres d'oligomère en solution (1.09 eV). Ainsi, cette bande est attribuée au polymère de DTN-OC6 sous la forme neutre. Cette énergie de la bande

interdite du film polyDTN-OC6 (1,05 eV) se rapproche de celle du poly(2,3-dihexylthieno[3,4-b]pyrazine) qui possède une bande interdite de 0,95 eV[217] (pour le film). D'autre part, la bande observée à 1500 nm augmente lorsque le matériau subit une oxidation à 1.5 V vs Ag/AgCl et correspondrait, par conséquent, à une forme oxydée du polymère. Cette analyse UV-visible confirme la formation réussie d'un premier polymère à structure π-conjuguée à partir du DTN, ainsi que sa capacité potentielle à absorber et interagir avec la lumière dans le proche infrarouge comme matériau semi-conducteur. Ces propriétés ouvrent des perspectives intéressantes pour des applications en électronique organique et en optoélectronique.

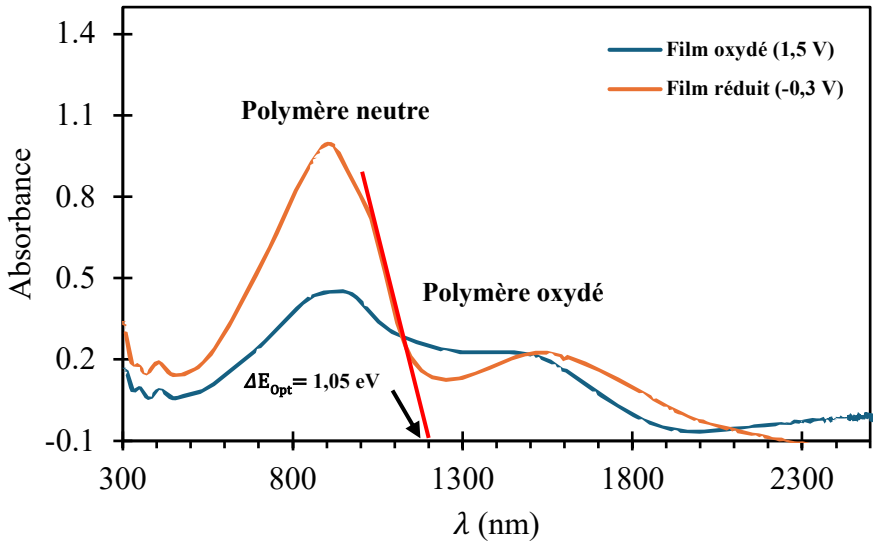


Figure IV. 16 : Spectres UV-visible du film DTN-OC6 a) oxydé (bleu) ; b) réduit (orange).

Après l'analyse UV-visible, les propriétés électrochimiques et optiques des films obtenus par chronoampérométrie ont été approfondies par spectroélectrochimie dans une solution de dichlorométhane ne contenant que le sel de TBAPF (0,1 M). Les voltammogrammes ont été enregistrés dans une fenêtre de potentiel allant de -0,3 V à 1,5 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, avec une vitesse de balayage de 200 mV/s, comme présenté dans la Figure. IV.17. Deux vagues d'oxydation, l'une commençant à 0,2 V, l'autre à 0,8 V vs Ag/AgCl, et une vague retour de réduction à 0,6 V ont été observées.

La première vague d'oxydation (pic anodique) est observée à un potentiel de 0,2 V, correspondant au dopage du polymère avec l'insertion d'anions. Cela devrait entraîner l'augmentation de sa conductivité et modifier son spectre d'absorption (passage du bleu à transparent). La seconde vague à 0,8 V indiquerait qu'une nouvelle espèce oxydée du polymère

se forme. Les deux vagues sont généralement attribuées à la formation de deux espèces oxydées, le polaron et le bipolaron.

La vague retour de la réduction (pic cathodique) observée à un potentiel de 0,6 V est liée au processus de dédopage, où les anions sont expulsés du film, conduisant au retour du polymère à l'état neutre. Cette vague est unique dans le sens retour du cycle contrairement aux processus aller. Les cinétiques des processus retour ne permettent pas dans ces conditions opératoires de confirmer l'hypothèse de la formation de deux espèces oxydées.

Le film peut être cyclé de manière continue entre -0,3 et 1,5 V sans changements significatifs dans le voltammogramme cyclique, ce qui indique une bonne stabilité du film sur cette gamme de potentiel.

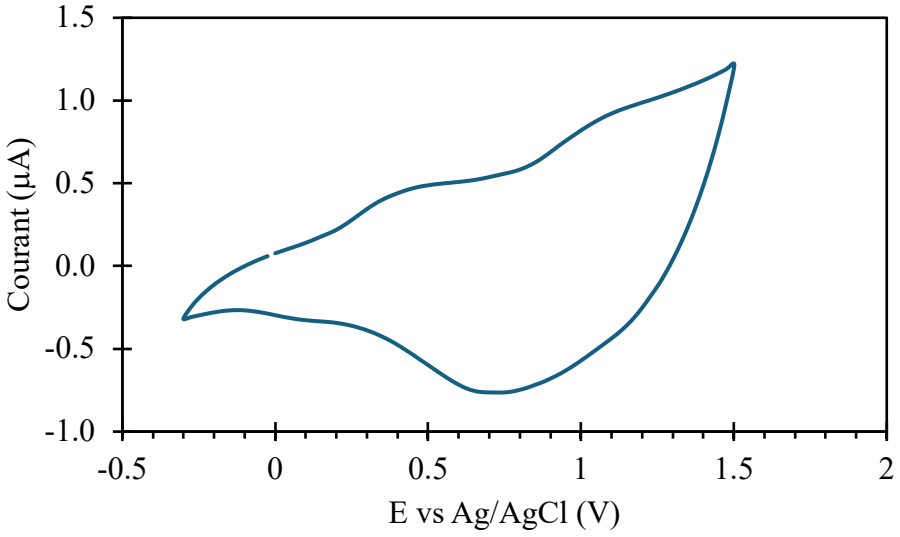


Figure IV. 17 : Voltampérométrie cyclique du film de polymère DTN-OC6

Lors de cette analyse par voltampérométrie cyclique, un changement de coloration du film a été constatée, passant de bleue à transparente lors de l'oxydation du matériau, et retrouvant sa teinte initiale lors de la réduction. De plus, une étude spectroélectrochimique de ce système a été menée par la Dr. Yasmina Al Yaman, collaboratrice au sein de l'équipe de recherche dirigée par le Prof. Cyril Brochon (Université de Bordeaux, LCPO) afin de caractériser les transitions électroniques, leurs implications structurales et d'examiner la nature de son comportement électrochrome.

Pour mener cette analyse, des films de polymères DTN-OC6 ont d'abord été préparés. Ils ont été déposés par la méthode précédemment décrite sur des lames de verre de type FTO,

lesquelles ont servi d'électrodes de travail transparentes. L'expérimentation a été réalisée en utilisant une cellule électrochimique, construite à partir d'une cuvette en quartz, afin de permettre le passage du faisceau lumineux du spectrophotomètre. Cette cellule été configurée avec une électrode de travail transparente (le verre/FTO recouvert du film polymère), une électrode de référence d'Ag/AgCl, une contre-électrode de platine (Pt) et une solution de DCM–$TBAPF_6$ à 0.1 M comme électrolyte support.

La procédure a consisté à placer la cellule électrochimique directement dans le trajet optique du faisceau du spectrophotomètre UV-visible afin d'acquérir les spectres d'absorption électronique des films polymères sous contrôle de potentiel électrochimique. Habituellement[235], l'oxydation d'un matériau électrochrome entraîne la formation de porteurs de charge, initialement des cations radicaux appelés polarons, puis des dications appelés bipolarons à des potentiels d'oxydation plus élevés. La formation de ces porteurs de charge induit l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à des longueurs d'onde plus grandes, tout en provoquant la diminution de la bande d'absorption caractéristique de la transition π–π* de l'état neutre[240].

Au cours de l'oxydation par paliers du polymère (chronoampérométrie), la formation des porteurs de charge a été observée par l'intensification de nouvelles bandes d'absorption à de plus grandes longueurs d'onde. La bande d'absorption caractéristique située à 900 nm a précédemment été associée à l'état neutre du polymère DTN-OC6. À mesure que le potentiel appliqué augmente (de -0,2 à 0,8 V), cette bande diminue progressivement en intensité, tandis qu'une bande émergente autour de 1200 nm apparaît, signalant la formation de polarons. Une oxydation plus avancée (entre 0,8 à 1,4 V) a conduit à l'apparition complète de cette bande, accompagnée de l'émergence d'une nouvelle bande large au-delà de 2000 nm, correspondant à la formation de bipolarons (Figure IV.18 (A)).

Les gammes de potentiels où les principaux changements spectraux se produisent correspondent aux potentiels où les vagues de courant sont observés dans le voltammogramme cyclique (Figure IV.17). Cela montre que les modifications optiques présentées dans la figure IV.18 (A) sont directement liées à la réaction électrochimique générant un courant dans la figure IV.17. A partir des potentiels de 0,2 et 0,8 V ont lieu les changements spectraux les plus intenses de la figure IV.18 (A), marquant le début et la transition majeure du polymère DTN-OC6 de l'état neutre à l'état dopé.

La stabilité électrochimique du film est également corroborée par sa capacité à subir des cycles d'oxydation à divers potentiels suivis de réductions, sans altérations significatives de ses propriétés optiques. Cependant, l'apparition d'un pic d'absorption à 1800 nm après une réduction effectuée à un potentiel de -0,4 V pourrait suggérer la présence de charges piégées au sein de la matrice polymérique (Figure IV.18 B). La forte différence d'absorption dans le visible (de 0,6 à 0,1 à 800 nm) conduit à proposer ce composé comme matériau actif dans des dispositifs électrochromes.

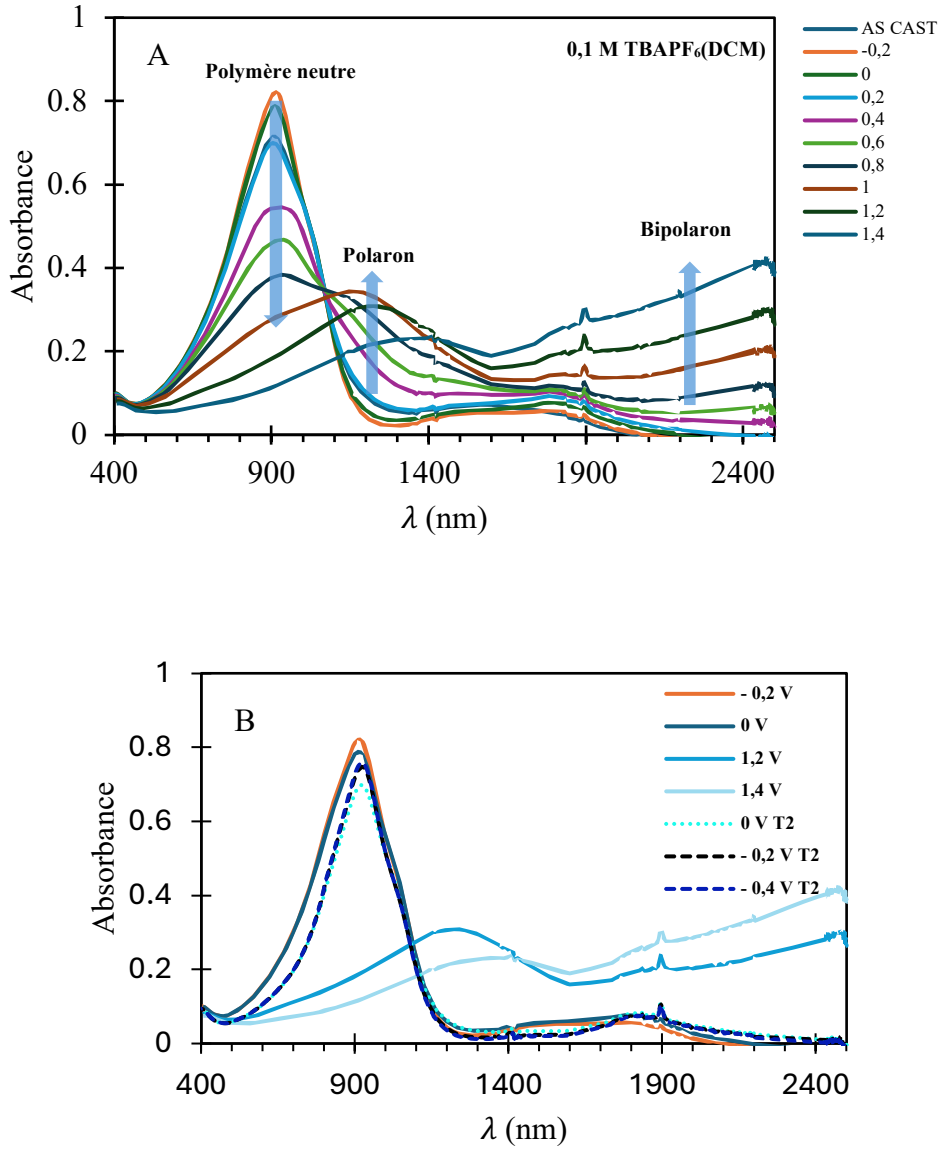


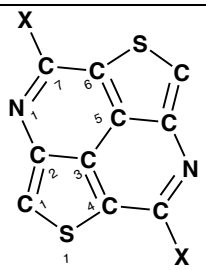
Figure IV. 18 : Spectroélectrochimie du film du polymère DTN-OC6 (A) sur le verre de FTO dans DCM-$TBAPF_6$ (0,1 M) entre -0,2 et 1,4 V, (B) test de stabilité électrochimique du film dans la gamme de potentiel allant de -0,2 à 1,4 V puis de 1,4 à -0,4 V (T2).

IV.4. Études des propriétés structurales à l'état solide

Des monocristaux de plusieurs composés à cœur DTN ont été obtenus par évaporation lente, en utilisant le dichlorométhane ou le chloroforme comme solvant. Aline Lacoudre de l'université de Bordeaux (CESAMO) a extrait les données de diffraction des rayons X (DRX) de ces monocristaux. Pour chaque représentation graphique des empilements moléculaires, les traits en pointillés bleus indiquent les interactions entre molécules lorsque les distances interatomiques sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals (vdW) majorée de 0,1 Å. Pour chaque structure, différentes vues sont présentées dans les pages suivantes, avec des structures supplémentaires disponibles en annexe 3.

IV.4.1. Détermination expérimentale de la géométrie de dérivés du DTNs

Tout d'abord, les résultats de diffraction des rayons X sur monocristaux ont permis de confirmer la structure de chaque composé. Dans une seconde étape, une analyse détaillée du cœur DTN a été effectuée, mettant en lumière ses interactions électroniques et structurelles (Tableau IV.12).



X= Cl (7)

X= OSO_2F_3 (10)

X= C_6H_{13} (13)

Liaisons	Composés						
	7	**10**	**13**	**Pyrazine**[241]	**Pyridine**[242]	**TH**[243]	**TP**[238]
S(1) - C(1)	1,728	1,730	1,734			1,714	1.692
S(1) - C(4)	1,731	1,721	1,726			1,714	1.692
C(1) - C(2)	1,391	1,376	1,377			1,370	1.372
C(2) - C(3)	1,407	1,406	1,409	1,403	1,381	1,423	1,427
C(2) - N(1)	1,394	1,402	1,396	1,339	1,334		1.377
N(1) - C(7)	1,309	1,286	1,318	1,339	1,334		1.307
C(7) - C(6)	1,441	1,435	1,447	1,403	1,381		1.460
C(6) - C(5)	1,376	1,371	1,361		1,378	1,370	
C(5) - C(3)	1,377	1,362	1,371		1,378		

Tableau IV. 12 : Longueurs de liaison expérimentales pour le DTN dichloré (7), le triflate DTN (10), le DTN-OC6 (13), la pyrazine, la pyridine, le thiophène (TH)e et la thiéno[3,4-b]pyrazine (TP).

La caractérisation cristallographique des différentes structures des dérivés DTNs a permis de déterminer les distances interatomiques précises au sein de l'assemblage moléculaire, révélant ainsi les différentes longueurs de liaison entre les atomes de la molécule.

Tout d'abord, les structures cristallographiques des composés **7**, **10** et **12** indiquent que le cœur DTN est plan ce qui est un indice de l'aromaticité de ce cœur. Par ailleurs, l'analyse des longueurs de liaison des dérivés DTN présentées dans le tableau IV.12 et la comparaison avec celles du thiophène parent ainsi que de la TP, montre que l'intégration d'un cycle thiophénique dans les structures DTN modifie significativement ses caractéristiques. Par exemple, dans chaque structure DTN, la liaison [c] du cycle thiophène (C(2)-C(3)) est plus courte que dans le thiophène. Ce paramètre est associé à l'augmentation du caractère quinonoïde au sein des systèmes π-conjugués comprenant des thiophènes, une meilleure délocalisation et à la diminution de la bande interdite. Alors que l'ajout d'un cycle aromatique sur cette liaison est fréquemment décrit comme responsable de cette réduction de longueurs, la liaison C(2)-C(3) dans la thiénopyrazine ne présente pas de variation notable par rapport au thiophène parent[244].

En ce qui concerne le cycle pyridine au sein du DTN, les dérivés DTNs présentent une élongation significative des liaisons C(2)-N(1) ainsi qu'un raccourcissement des liaisons N(1)-C(7) comparativement à la pyridine et la pyrazine. La longueur de la liaisons N(1)-C(7) varie entre 1,286 et 1,318 Å (Tableau IV.12) ce qui correspond à deux valeurs décrites dans la littérature, celle correspondante aux liaisons C=N fortement délocalisées présentes dans la *s*-triazine à 1,315 Å[245] et celle d'une liaison double isolée d'une imine à 1.28 Å (longueur de la liaison simple 1,47 Å). Cette variation des distances de liaison semble dépendre directement du caractère donneur ou accepteur électronique du substituant en C(7), avec un allongement pour les groupes électrodonneurs et un raccourcissement pour les groupes électroactracteurs. Dans ce cycle pyridine, les liaisons C(2)-N(1) et C(6)-C(7) montrent un fort caractère simple. Par conséquent, la partie non-fusionnée du cycle pyridine présente un caractère plus localisé que dans les cycles pyridine, pyrazine et *s*-triazine. Alors que la diminution de la bande interdite est régulièrement associée à une moindre alternance des longueurs de liaison ou encore à ordre de liaison proche de 1.5 pour toutes les liaisons, le DTN présente à la fois un caractère très localisé sur son cycle pyridine et un caractère inverse sur sa partie thiophène.

IV.4.2. Structure cristalline du DTN dichloré (7)

Les dérivés de DTNs dichlorés adoptent un empilement moléculaire en configuration escalier (« 1-D slipped-stack ») avec une distance interplanaire mesurée de 3,42 Å (figure

IV.19), indiquant la présence d'interactions π-π significatives entre les plans aromatiques, devant ainsi favoriser un transfert de charge efficace.

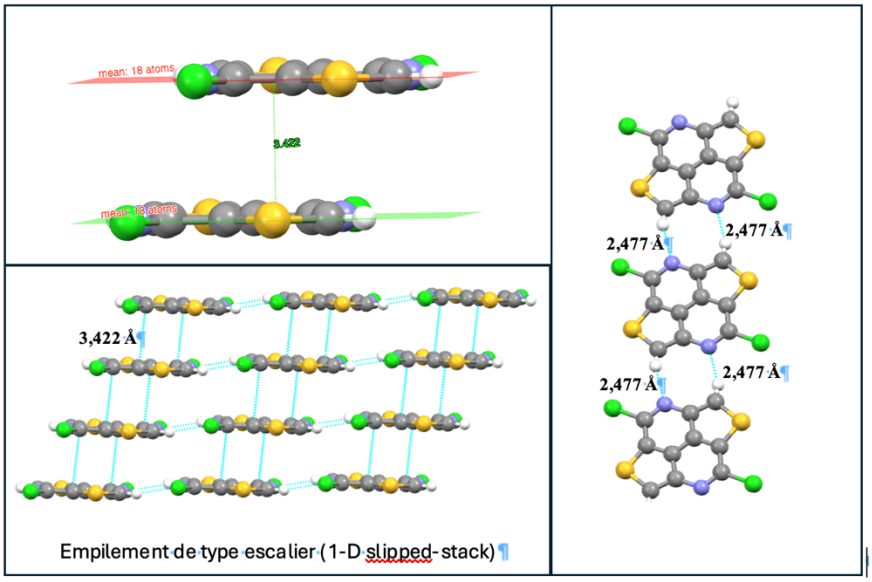


Figure IV. 19 : Représentation de l'empilement moléculaire et des interactions intermoléculaires dans des dimères issus des cristaux du DTN dichloré

De plus, il a été identifié des interactions hydrogène impliquant l'atome d'azote du cycle pyridinique et l'atome d'hydrogène du cycle thiophène d'une molécule adjacente, avec une distance mesurée $d_{N\cdots H}$ de 2,48 Å (Figure IV.19). Ces interactions, caractérisées par des longueurs proches de la somme des rayons de van der Waals et supérieures à 2,2 Å, s'inscrivent dans la catégorie des liaisons hydrogène faibles. Leur énergie de dissociation est comparable à celle des interactions de type van der Waals.[246,247]

IV.4.3. Structure cristalline du DTN-OC6 (12)

L'analyse cristallographique par diffraction des rayons X du DTN-OC6 a confirmé une alkylation spécifique sur l'atome d'oxygène plutôt que sur l'atome d'azote, conformément aux attentes basées sur la réactivité chimique des sites fonctionnels des molécules similaires. Elle confirme également l'orientation de la chaine O-alkyle vers l'atome d'azote plutôt que vers l'atome de soufre, comme prévu par les calculs d'optimisation géométrique de la molécule. L'empilement moléculaire de cette dernière présenté sur la figure IV.20 suit également un arrangement de type escalier avec une distance interplanaire de 3,46 Å. Les interactions faibles de van der Waals apparaissent entre les chaînes alkyle ($d_{H\cdots H}$ = 2,50 Å). Enfin, des liaisons hydrogène faibles sont aussi observées entre deux molécules adjacentes de ce DTN-OC6 ($d_{N\cdots H}$

= 2,38 Å et $d_{C\cdots H}$= 3,00 Å. La liaison $d_{N\cdots H}$ est plus courte que celle du DTN dichloré. Cela peut être interprété comme l'effet du groupe donneur qui enrichit en électron la position azotée induisant une plus forte attraction coulombienne.

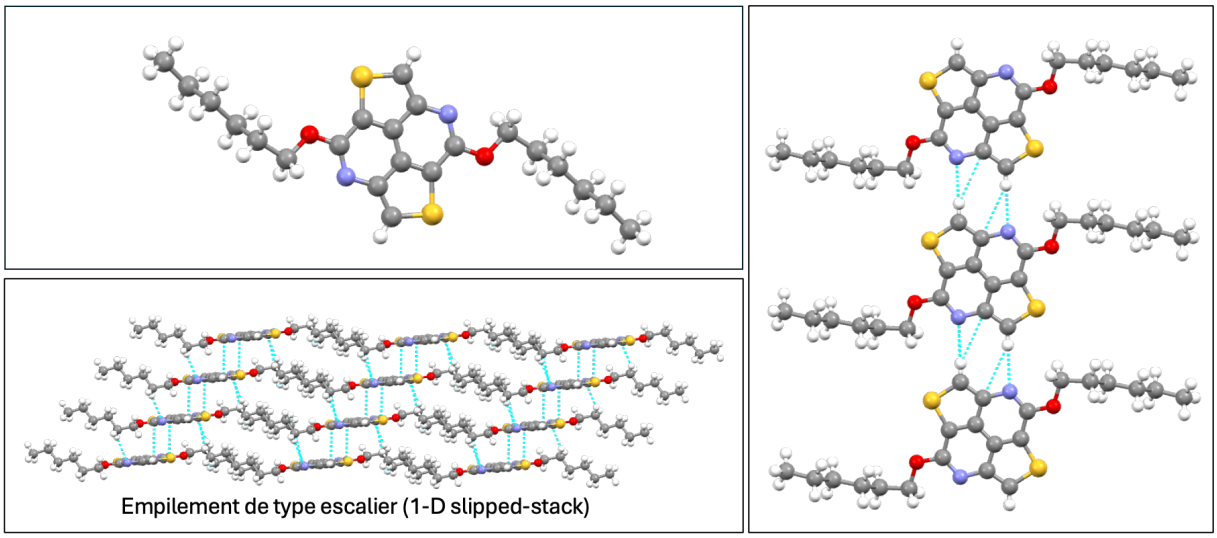


Figure IV. 20 : Représentation de l'empilement moléculaire et des interactions intermoléculaires dans des dimères issus des cristaux du DTN-OC6.

IV.4.4. Structure cristalline du Triflate DTN (10)

D'après la Figure IV.21, le triflate DTN adopte un motif d'empilement en mur de briques (« bricklayer ») avec une distance interplanaire de $d_{\pi\cdots\pi}$= 3,30 Å et des interactions $d_{\pi\cdots F}$= 3,04 Å. Tout d'abord, les interactions π-π entre cœurs aromatiques sont significativement plus fortes dans le triflate DTN que dans les deux composés précédents. Par ailleurs, l'empilement en mur de briques est connu comme pouvant conduire à un transport de charge efficace dans deux directions. De plus, cet arrangement montre l'extension des interactions π-π faciaux entre 6 motifs moléculaires, formant des empilements π dans 3 directions. Cette caractéristique pourrait induire un transport électronique tridimensionnel. Enfin, le motif en mur de briques est l'un des arrangements supramoléculaires envisagés dans la stratégie de conception pour obtenir un transport de charge efficace au sein d'OFETs.

Les liaisons hydrogène sont observées entre des molécules voisines ($d_{N\cdots H}$ = 2,46 Å) comme au sein des deux autres structures cristallographiques. Cette distance augmente et confirme l'explication fournie précédemment.

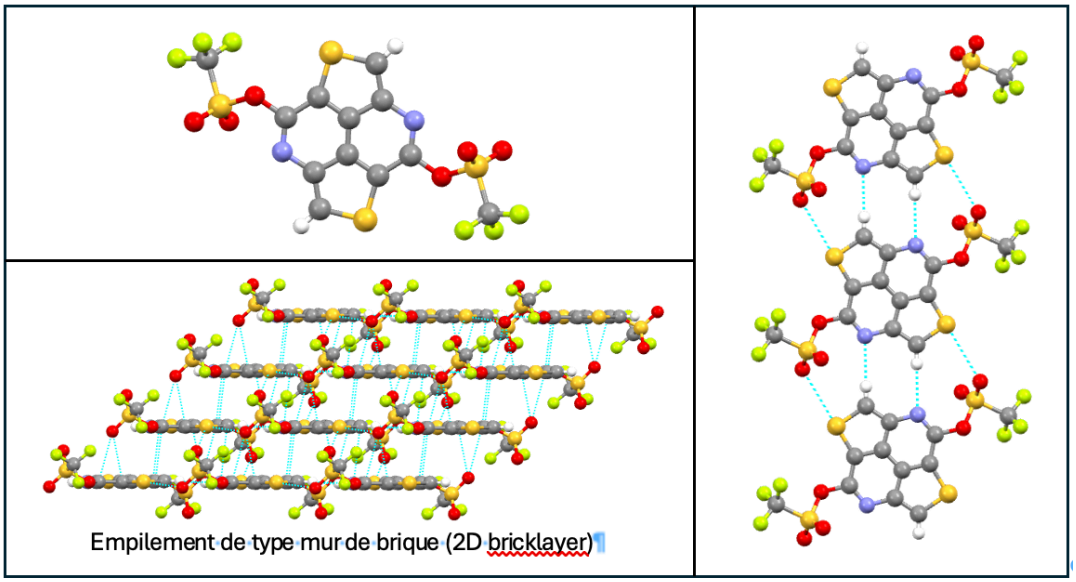


Figure IV. 21 : Représentation de l'empilement moléculaire et des interactions intermoléculaires dans des dimères issus des cristaux du triflate DTN.

IV.4.5. Structure cristalline du Br_2-DTN-OC6

D'après la Figure IV.22, les molécules de Br_2-DTN-OC6 s'organisent à l'état solide selon un arrangement en chevrons décalés, comprenant des contacts π-π « face-face ». La distance entre les cycles π-conjugués parallèles est de 3,47 Å. Cette valeur est couramment observée pour de bons semi-conducteurs organiques (SCOs) et est typique de l'interaction π-π pour un empilement cofacial de cycles thiophéniques. En revanche, le remplacement de l'hydrogène par l'atome de brome supprime les liaisons hydrogène N···H entre molécules. Il convient également de noter que l'empilement en "chevrons décalés" conduit rarement à de bons transports électroniques dans les OFETs du fait d'un faible transport de charge dans deux directions de l'espace. Enfin, des interactions de van der Waals typiques sont observées entre les chaines aliphatiques.

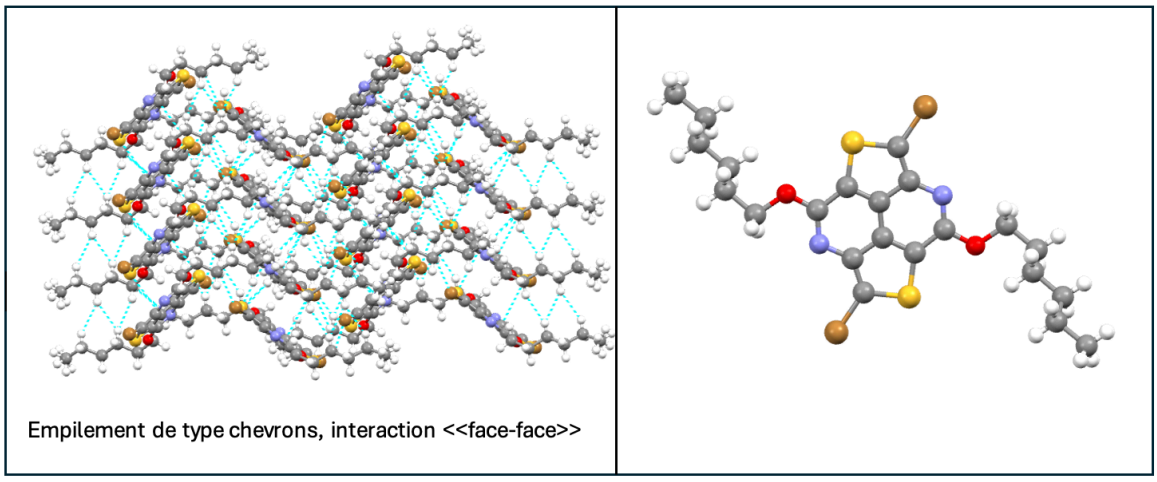


Figure IV. 22 : Représentation de l'empilement moléculaire dans les cristaux du Br_2-DTN-OC6.

IV.4.6. Bilan

Parmi les structures décrites, celle du DTN avec le substituant triflate conduit aux empilement π faciaux les plus denses et suivant de plus nombreuses directions ce qui en fait un bon candidat pour des dispositifs électroniques nécessitant un semi-conducteur possédant un transport de charge élevé. Cependant, ce composé se dégrade à l'état solide rendant difficile des caractérisations supplémentaires du matériau et son intégration dans des dispositifs. Ces différents exemples suggèrent tout de même des voies d'amélioration des empilements et la possibilité d'obtenir un matériau exploitable en dispositif avec un motif DTN unique.

Conclusion

Les études de modélisation moléculaires, par spectroscopie d'absorption optique et d'émission de fluorescence et par diffraction des rayons X sur monocristaux montrent clairement que les dérivés du DTN synthétisés possèdent, en solution comme à l'état solide, des cœurs plans, rigides et avec des longueurs de liaison confirmant le caractère aromatique du cœur DTN et que ce sont effectivement des analogues azotés et soufrés du pyrène. Par ailleurs, l'introduction de groupes solubilisants de type alcoxy améliore non seulement la solubilité mais permet également de moduler les propriétés électroniques et optiques des composés, en réduisant l'effet accepteur de la partie pyridine du DTN et en augmentant les gaps optiques comparativement à un substituant alkyle. Les structures aux rayons X sur les dérivés monomères du DTN ont fourni une meilleure compréhension des interactions supramoléculaires et de leur influence déterminante sur les propriétés physiques et électroniques des matériaux comme par exemple les effets électroniques du substituant en α du

cycle pyridine sur la force des liaisons hydrogène et l'ordre de la liaison C=N dans le DTN. En outre, le composé triflate DTN, et dans une moindre mesure les composés DTN chloré et DTN-OC6, présentent un arrangement moléculaire à l'état solide favorable au transport de charge multidimensionnel ce qui ouvre la voie à des applications potentielles en transistor à effet de champ organique.

Par ailleurs, les propriétés optiques des dimères et oligomères du DTN ont été déterminées expérimentalement et modélisées avec succès, ce qui a permis de valider la méthode d'extrapolation selon le modèle de Kuhn pour prédire les propriétés optiques de polymères dérivés du DTN.

Enfin, les premiers matériaux polymère à base de DTN ont été obtenus par électropolymérisation. Les films préparés sur verre transparent conducteur ont montré des propriétés électrochromes prometteuses tant par les différences de coefficient d'absorption entre les formes neutres et oxydées que par la stabilité des matériaux.

V. Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur l'étude d'un nouveau squelette π-conjugué polycyclique isoélectronique du pyrène présentant un potentiel pour des applications dans le domaine des matériaux à faible bande interdite.

La première partie de ce travail a ainsi été consacrée à la synthèse et à la caractérisation du nouveau motif aromatique, le dithiéno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine (DTN), ainsi que de ses analogues halogénés, triflates et alkoxylés. Les protocoles de synthèse mis en œuvre, incluant l'homocouplage oxydant catalysé jusqu'au couplage d'Ullmann, ont été rigoureusement optimisés afin de maximiser les rendements, la pureté des intermédiaires et des produits finaux à base de DTN. L'approche synthétique, inspirée de la littérature et adaptée pour ce noyau particulier, a permis l'accès à 11 composés inédits, dont 10 arborent le squelette aromatique DTN. L'étude détaillée de leur réactivité ouvre la voie à diverses modifications structurales, essentielles à l'ajustement de leurs propriétés pour des applications en électronique organique. En outre, les premières versions solubles du DTN, obtenues par O-alkylation, représentent des monomères prometteurs pour l'élaboration de polymères π-conjugués.

Ainsi, dans une seconde partie, les dimères et les oligomères issus des motifs O-alkylés soit par une chaine linéaire à 6 carbones ou par une autre ramifiée à 9 carbones (DTN-OC6 et DTN-OC9) ont été synthétisés. Plusieurs limitations synthétiques ont été rencontrées, notamment la faible solubilité des intermédiaires et la réactivité particulière des monomères substitués. La mise en œuvre de stratégies telles que le couplage réducteur à base de Ni(0) ainsi que l'activation de liaison C–H catalysée par le Pd(0) a permis l'obtention de différents dimères bromés et d'oligomères solubles de DTN. En revanche, les tentatives de polymérisation oxydante par le $FeCl_3$ se sont avérées infructueuses pour la formation de polymères DTN-OC6, traduisant la nécessité d'optimiser davantage les conditions réactionnelles pour favoriser la croissance macromoléculaire.

Ensuite, les études des propriétés structurales, optiques et électroniques des dérivés solubles du DTN ont été menées à la fois en solution et à l'état solide. Les relations entre la structure moléculaire, les propriétés optoélectroniques et l'empilement à l'état solide ont été explorées à travers des approches expérimentales (absorption UV-visible, fluorescence, voltampérométrie cyclique, diffraction des rayons X) et théoriques (calculs DFT sur monomères, oligomères et polymères). L'objectif a été de comprendre l'influence des substituants sur les niveaux d'énergie des orbitales frontières et les transitions optiques, en combinant modélisation et caractérisation expérimentale tout en améliorant les méthodes de modélisation.

Les études de modélisation moléculaire, de spectroscopie d'absorption optique et d'émission de fluorescence et de diffraction des rayons X sur monocristaux montrent clairement que les dérivés du DTN synthétisés possèdent, en solution comme à l'état solide, des cœurs plans, rigides et avec des longueurs de liaison confirmant le caractère aromatique du cœur DTN qui peut, dès lors, être qualifié d'analogue soufré et azoté isoélectronique du pyrène. Par ailleurs, l'introduction de groupes solubilisants de type alkoxy améliore non seulement la solubilité, mais permet également de moduler les propriétés électroniques et optiques des composés (ΔE (S0→S1) = 1,16 eV), en réduisant l'effet accepteur de la partie pyridine du DTN et en augmentant les gaps optiques comparativement à un substituant alkyle (ΔE (S0→S1) = 0,82 eV). Les structures aux rayons X sur les dérivés monomères du DTN ont fourni une meilleure compréhension des interactions supramoléculaires et de leur influence déterminante sur les propriétés physiques et électroniques des matériaux, comme par exemple les effets électroniques du substituant en α du cycle pyridine sur la force des liaisons hydrogène intermoléculaire et sur l'ordre de la liaison C=N dans le DTN. En outre, le composé triflate DTN, et dans une moindre mesure les composés DTN chloré et DTN-OC6, présentent un arrangement moléculaire à l'état solide favorable au transport de charge multidimensionnel, ce qui ouvre la voie à des applications potentielles en transistor à effet de champ organique.

Sur le plan photophysique, la caractérisation expérimentale des entités dimériques et oligomériques à motif DTN, couplée à une modélisation fine, a permis de valider l'applicabilité du modèle d'extrapolation de Kuhn pour l'estimation des propriétés optiques des polymères π-conjugués issus du DTN. Cette démarche confirme la pertinence de la corrélation structure–propriété dans la prédiction des comportements électroniques et optiques pour cette nouvelle famille de systèmes aromatiques soufrés et azotés.

Enfin, la génération des premiers matériaux polymères à motif DTN a été réalisée via des procédés d'électropolymérisation sur substrat en verre conducteur. Les films obtenus se distinguent par des propriétés électrochromes notables, caractérisées par des variations marquées des coefficients d'absorption optique entre les états neutre et dopé, ainsi qu'une excellente stabilité structurale et fonctionnelle sous conditions d'oxydation/réduction répétées.

En perspective, les efforts futurs devront porter sur l'optimisation fine des protocoles de synthèse et l'exploration de nouvelles voies catalytiques, nécessaires pour atteindre des rendements quasi quantitatifs, condition indispensable à l'obtention d'homopolymère de masse molaire élevée. Par ailleurs, la synthèse des oligomères de type DTN-OC9 tout comme leur purification par GPC recyclable sont à poursuivre afin de les caractériser par RMN,

voltampérométrie cyclique et spectroscopie UV-visible en solution et en film. Cela permettrait de poursuivre les efforts dans la recherche en modélisation et d'améliorer les outils prédictifs des propriétés électroniques des matériaux. Compte tenu du différentiel de gap optique calculé par TD-DFT entre un poly(DTN-Oalkyle) (1,16 eV) et un poly(DTN-alkyle) (0,82 eV), soit un abaissement de 0,34 eV pour ce dernier, il serait pertinent d'envisager la synthèse ciblée et l'analyse détaillée des propriétés optiques et électroniques de ce dernier polymère afin d'en évaluer la pertinence pour des dispositifs d'électronique organique. Cette valeur de gap est rarement obtenue dans la littérature pour un homopolymère soluble. En termes de variation structurale, l'ajout de groupe accepteur à la place d'une chaîne alkyle pourrait diminuer le gap ou, à minima, abaisserait la bande de conduction du polymère pour le rendre ambipolaire et l'intégrer dans des OFETs.

Pour les matériaux obtenus, ces travaux ouvrent des perspectives notables pour l'ingénierie moléculaire des films électrochromes à base de polymères π-conjugués. Néanmoins, des caractérisations complémentaires telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) seraient nécessaires afin de corréler la structure cristalline, la morphologie et les propriétés optiques et électrochimiques des films obtenus.

VI. Partie expérimentale

VI.1. Matériels, appareillages et méthodes

Réactifs et solvents :

Les produits commerciaux ont été achetés chez Sigma-Aldrich, BDLPharm, Fluorchem ou Fisher et ont été utilisés directement sans purification particulière. Les solvants tels que le dichloromethane, le diéthyléther, le toluène ou le tétrahydrofurane ont été séchés sur zéolithes à l'aide d'un appareil Braun sous atmosphère inerte, afin d'éliminer toute trace d'humidité susceptible d'interférer avec les réactions sensibles à l'eau.

Les chromatographies flash ont été effectuées sur un système BUCHI équipé de cartouches FlashPure EcoFlex, selon les besoins spécifiques de chaque purification. Les cartouches utilisées incluent :

- Silice non modifiée avec une taille moyenne de 50 µm (pore 60 Å) pour les séparations en phase normale.
- Silice C18 avec une taille moyenne de 50 µm sphérique (pore 90 Å) pour les séparations en phase inverse.

Résonance magnétique nucléaire du ^{1}H, du ^{13}C et du ^{19}F :

Les spectres RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{19}F ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker Avance *I* 300, Avance *III* 300 ou Avance *III* 600. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pour les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C et par rapport au Trichlorofluorométhane pour les spectres RMN ^{19}F. Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C ont été calibrés en utilisant les signaux des solvants utilisés. Les constants de couplage J sont données en Hz et les multiplicités sont indiquées en utilisant les abréviations suivantes : s pour singulet, d pour doublet, dd pour doublet de doublet, t pour triplet et m pour multiplet.

Spectrométrie de masse basse et haute resolution :

Les analyses de spectrométrie de masse basse et haute resolution ont été réalisées au Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO, ISM UMR 5255 CNRS) de Bordeaux. Les spectres de masse en mode d'ionisation "Electrospray" ont été enregistrés sur un spectromètre de masse Qexactive (Thermo). L'appareil est équipé avec une source electrospray (ESI) et les spectres ont été enregistrés en mode positif. La tension de "spray" a été maintenue à 3200 V et la temperature du capillaire a été fixée à 320°C. Les échantillons ont été introduits par injection dans une boucle 20 □L sous un flux de méthanol

300 □L/min via une pompe LC. D'autre part, les spectres de masse en mode d'ionisation "desorption de champ" ont été obtenus avec un spectrometer de masse de type "temps de vol" AccuTOF GCV utilisant une source de desorption de champ à une tension de 10 kV. Un ou deux microlitres de solution du compose à analyser ont été deposés sur le fil de la source de 13□m.

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres FTIR ont été enregistrés sur un spectromètre JASCO FT/IR 4600 en mode Réflectance Totale Atténuée (ATR).

Spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence :

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés en solution sur un spectromètre JASCO V-770. Les spectres d'émission de fluorescence ont été enregistrés sur des solutions diluées (typiquement 10^{-6} mol. L^{-1}avec une densité optique inférieure à 0,1 pour le maximum) placées dans des cuves de quartz de chemin optique 1 cm en utilisant une spectrofluorimètre Spex Fluorolog (Horiba Jobin Yvon) ou FP-8550 (JASCO).

Electrochimie :

Les analyses de voltampérométrie cyclique ont été réalisées avec un potensiostat/glavanostat Autolab PGSTAT100 et un système à trois électrodes (électrode de travail : disque de platine (Pt) ou de carbone vitreux de 3 mm de diamètre chacune; contre-électrode : fil de platine (Pt) ; électrode de référence : Ag/AgCl 3M calibrée avec le couple ferrocènium/ferrocène comme référence interne) avec une solution 0.1M d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium comme électrolyte support. Le réacteur est placé sous argon. Le flux d'argon traverse en amont une colonne de solvant identique au solvant de la réaction électrochimique afin de saturer en solvant le gaz entrant. Le couple ferrocènium/ferrocène est mesuré soit directement dans la solution comprenant l'espèce à caractériser soit avant et après l'échantillon.

Diffraction des rayons X sur monocristaux :

Les données cristallographiques ont été acquises au Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO, ISM UMR 5255 CNRS) de Bordeaux sur un

diffractomètre Bruker APEX 2 DUO. Un cristal unique a été monté et immergé dans un courant d'azote gazeux [T = 150(2) K]. Les données ont été collectées à l'aide d'un tube scellé microfoyer de rayonnement Mo Kα (k = 0.71073 Å) sur un diffractomètre KappaCCD. La collecte des données et l'affinement des cellules ont été réalisés avec APEX2 2013.10-0 (Bruker AXS Inc.) et SAINT v8.34A (Bruker AXS Inc.). La réduction des données a été effectuée à l'aide de SAINT v8.34A (Bruker AXS Inc.). La correction de l'absorption a été effectuée à l'aide de l'intégration multibalayage incluse dans SADABS V2012/1 (Bruker AXS). Les solutions de structure ont été trouvées par des méthodes de retournement de charge (SUPERFLIP (Palatinus & Chapuis, 2007) EDMA (Palatinus et al., 2012)) et affinées avec (SHELXL) (G.M. Sheldrick , A short history of SHELX, Acta Crystallographica Section A, 64 (2008), pp. 112-122).

Chromatographie par exclusion stérique (SEC)

L'analyse des oligomères a été réalisée par chromatographie par exclusion de taille (SEC) à l'aide du système Viscotek TDAmax de Malvern Panalytical, équipé d'un détecteur réfractométrique différentiel (RI) et d'un détecteur UV à réseau de diodes. Le solvant utilisé pour l'élution est le tétrahydrofuranne (THF), dans lequel a été ajouté du 1,2,4-trichlorobenzène (1,2,4-TCB) en tant que marqueur de flux. L'analyse a été effectuée à une température constante de 30 °C, avec un débit d'élution de 0,8 $mL \cdot min^{-1}$. La séparation des échantillons a été assurée par un ensemble de colonnes composé d'une colonne de garde PLgel suivie de deux colonnes analytiques PLgel Mixed-C (Agilent Technologies), adaptées à une large gamme de masses molaires. Ce protocole permet une caractérisation précise des polymères en solution, notamment en termes de masse molaire, de distribution de taille et de comportement optique, grâce à la combinaison des détecteurs RI et UV.

Chromatographie préparative par exclusion stérique (SEC) :

Les analyses ont été réalisées avec un système HPLC recyclant LC-5060 Plus II (JAI), équipé d'un injecteur automatique, d'une pompe isocratique, et d'un détecteur UV. Deux colonnes JAIGEL-2.5H et une colonne JAIGEL-3H ont été utilisées en série (limites d'exclusion : 2×10^4 et 7×10^4 Da), remplies d'une phase stationnaire de polystyrène/divinylbenzène. Le chloroforme stabilisé a servi de solvant mobile, sous une pression maximale de 10 MPa.

VI.2. Synthèse

Les noms des molécules seront exprimés en anglais dans les titres.

Procédure générale pour le séchage de la glace carbonique.

Sous un flux continu d'argon, environ 75 g de glace carbonique sous forme de bâtonnets ont été introduits dans un verre fritté sous atmosphère inerte de 250 mL préalablement séché, à l'aide d'un entonnoir à poudre. Environ 100 mL de THF anhydre ont ensuite été ajoutés dans le même récipient sous atmosphère inerte. La glace carbonique a été entièrement immergée dans le solvant, puis le mélange a été filtré sous vide tout en maintenant le flux d'argon. Après élimination du THF par filtration sous vide, les bâtonnets de glace carbonique obtenus ont été transférés rapidement dans le ballon à fond rond destiné à la réaction (tel que décrit dans la procédure de synthèse de l'acide 4,4′-Dibromo[3,3′-bithiophène]-2,2′-dicarboxylique **(4)**), au moyen d'un entonnoir à poudre.

NB : Pour éviter une accumulation dangereuse de pression, le ballon de réaction a été laissé ouvert à l'air libre après l'ajout de glace sèche.

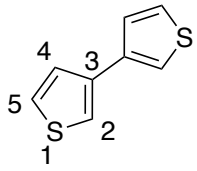
Appareil microonde

La synthèse a été réalisée dans un bicol sous un flux continu d'argon, à l'aide d'un four à micro-ondes Milestone StartSYNTH d'une puissance de 1200 W et une fréquence de 2450 MHz. Il permet une distribution homogène des micro-ondes dans la cavité, assurant une montée en température rapide et uniforme.

Méthode de chauffage

Dans l'ensemble des protocoles expérimentaux, le chauffage est généralement effectué à l'aide d'un bain d'huile, permettant un contrôle précis et homogène de la température. Il est important de noter que la température indiquée dans les réactions correspond à celle du bain d'huile, et non à celle du milieu réactionnel lui-même. Ce mode de chauffage est privilégié pour sa stabilité thermique et sa compatibilité avec les montages classiques de synthèse organique. Cependant, une exception a été faite lors de la synthèse du 4,4'-dibromo-2,2'-bithiophenecarboxamide (5**)**, où le chauffage a été réalisé à l'aide d'une calotte chauffante en aluminium.

3,3'-bithiophene **(1')**



Formule chimique: $C_8H_6S_2$
Masse moléculaire: 165,99 g/mol

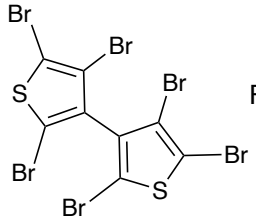
Sous atmosphère inerte (N_2), le *n*-butyllithium (69 mL ; 160 mmol; 2,33 mol/L) a été additionné goutte à goutte au 3-bromothiophène (25 g ; 153 mmol) dans 150 mL de diéthyl éther anhydre refroidi à –78°C. Après 1h30 min d'agitation à -78 °C, le chlorure de cuivre (II) (26,22 g; 195 mmol) a été ajouté en deux fois en 10 minutes. Le mélange réactionnel est laissé revenir lentement à température ambiante et agité 20h à cette même température. Le milieu réactionnel a été filtré sur verre fritté, puis le résidu a été rincé abondamment avec du dichlorométhane. Ensuite, le filtrat a subi une seconde filtration sur célite avec du dichlorométhane. Après concentration des filtrats, un solide marron clair apparait. Le produit a été lavé au méthanol puis séché à 70 °C sous vide pour conduire à 10,49 g de poudre blanche (Rdt = 84%).

RMN ^{1}H (300 MHz, Acétone d6) : δ 7,66 (dd, ^{4}J = 2,6 Hz ; ^{4}J = 1,65 Hz ; 2H ; H_2), 7,52-7,48 (m, 4H, H_4 et H_5).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 137,34 ; 126,34 ; 126,22 ; 119,82.

HRMS, FI+(eiFI) (m/z) calculé pour $[C_8H_6S_2]^{\bullet+}$: 165,99109, trouvé : 165,99120 (Δ = 0,66 ppm).

2,2',4,4',5,5'-hexabromo-3,3'-bithiophene **(2)**



Formule chimique: $C_8Br_6S_2$
Masse moléculaire: 639,63 g/mol

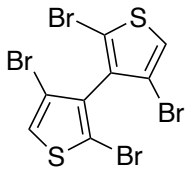
Dans un montage comprenant un tricol relié en série à un flacon de garde et un piège rempli d'une solution concentrée de thiosulfate de sodium, 3,5 g (21 mmol) de 3,3'-bithiophène ont été dissous dans du chloroforme (50 mL). Après avoir placé le milieu sous un flux d'argon, le

dibrome (10,25 mL; 200 mmol) a été ajouté précautionneusement à l'aide d'une seringue à température ambiante. Le milieu réactionnel a ensuite été chauffé à 50 °C. Après une nuit d'agitation sous azote, du méthanol a été ajouté dans le milieu réactionnel, jusqu'à l'obtention d'un précipité blanc. Une filtration suivie successivement d'un lavage au méthanol, par une solution aqueuse saturée au thiosulfate de sodium, à l'eau puis au méthanol une seconde fois, a fourni 10,07 g d'un solide blanc (Rdt = 76%).

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 135,66 ; 115,52 ; 113,73 ; 110,70.

HRMS, FI+(eiFI) (m/z) calculé pour $[C_8Br_6S_2]^{\bullet+}$: 640,45615, trouvé : 640,45585 (Δ = 0,46 ppm).

2,2',4,4'-Tetrabromo-3,3'-bithiophene **(3)**



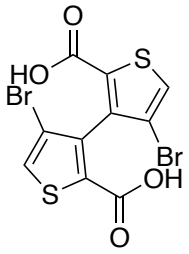
Formule chimique: $C_8H_2Br_4S_2$
Masse moléculaire: 477,63 g/mol

Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de n-BuLi (13,27 mL; 33 mmol; 2,5 mol/L) a été additionnée goutte à goutte à une solution du composé **2** (10 g; 16 mmol) dans du THF anhydre (250 mL) refroidi à -78 °C. Après 30 minutes d'agitation à cette température, l'eau est ajouté au milieu réactionnel. La phase est ensuite extraite à l'éther diéthylique. Une fois, la phase organique séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous vide, le produit est passé sur un lit de silice avec du pentane. Enfin, après concentration, le solide blanc est lavé avec de l'hexane. Le filtrat est repris pour une recristallisation dans l'hexane. L'ensemble des résidus conduisent à 5 g d'un solide blanc (Rdt = 70%). Le dernier filtrat qui contient un mélange de dérivés bromés du 3,3'-bithiophène est évaporé afin d'être réengagé dans une réaction de bromation de toutes les positions.

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7,40 (s, 2H)

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) **:** δ 135,03 ; 123,17 ; 114,33 ; 111,66.

4,4′-Dibromo[3,3′-bithiophene]-2,2′-dicarboxylic acid (**4)**



Formule chimique: $C_{10}H_4Br_2O_4S_2$
Masse moléculaire: 409,79 g/mol

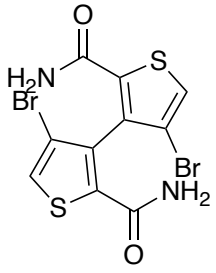
Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de n-BuLi (7 mL; 17,5 mmol ; 2,5 mol/L) a été additionnée goutte à goutte à une solution de 2,2',4,4'-Tetrabromo-3,3'-bithiophene **3** (4 g; 8,3 mmol) dans du diéthyléther anhydre (250 mL) refroidi à -78 °C. Après 10 minutes d'agitation à cette température, du dioxyde de carbone sous forme de glace préalablement séchée[170] a été ajouté en excès dans le mélange réactionnel puis le milieu a été laissé revenir à température ambiante. La réaction a été poursuivie jusqu'à l'arrêt du dégagement du CO_2. Après l'ajout d'eau, les phases sont séparées. Puis, une solution de chlorure d'hydrogène (HCl) 1 N a été versée dans la phase aqueuse pour donner un précipité blanc. Ce précipité a été ensuite purifié par chromatographie flash sur phase de silice inverse (C18). L'utilisation de méthanol/eau/acide formique (50/50/0,05) comme éluant a conduit à 3 g d'une poudre blanche (Rdt = 88%).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 7,98 (s, 2H)

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 160,70 ; 140,41 ;128,60 ; 113,35.

HRMS, FTMS – p ESI (m/z) calculé pour $[C_{10}H_4O_4Br_2S_2]^{\bullet+}$: 408,78450 ; trouvé : 408,78367 (Δ = -2,03 ppm).

4,4'-dibromo-2,2'-bithiophenecarboxamide **(5)**



Formule chimique: $C_{10}H_6Br_2N_2O_2S_2$
Masse moléculaire: 407,82 g/mol

1 g (9,27 mmol) du composé diacide précédent (**4**) a été traité avec du chlorure de thionyle 20 mL en excès en présence de diméthylformamide (trois gouttes) à reflux pendant 2h. Après retour à la température ambiante et installation du dispositif de distillation, le chlorure de thionyle a été première éliminé par distillation. Une seconde distillation a ensuite été réalisée après l'ajout d'environ 10 mL de toluène. Le résidu a été versé dans une solution concentrée d'hydroxyde d'ammonium (20 mL) puis agité durant 30 min conduisant à la formation d'un précipité. Ce précipité a été ensuite filtré, lavé à l'eau et à l'éther de pétrole pour fournir 0,96 g d'un solide blanc (Rdt = 96%).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO d_6): δ 8,00 (s, 2H); 7,57 (s, 2H) et 7,27 (s, 2H).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO d_6) **:** δ 162,49 ; 137,49 ; 135,54 ; 126,78 ; 113,10.

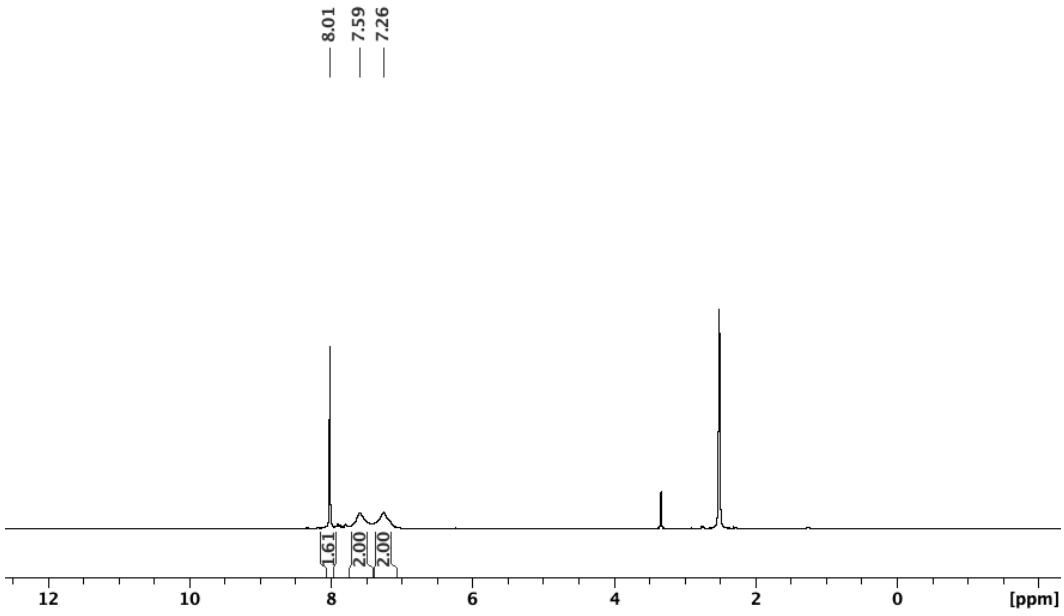


Figure V. 1 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{10}H_6Br_2N_2O_2S_2$ (300 MHz, DMSO d_6).

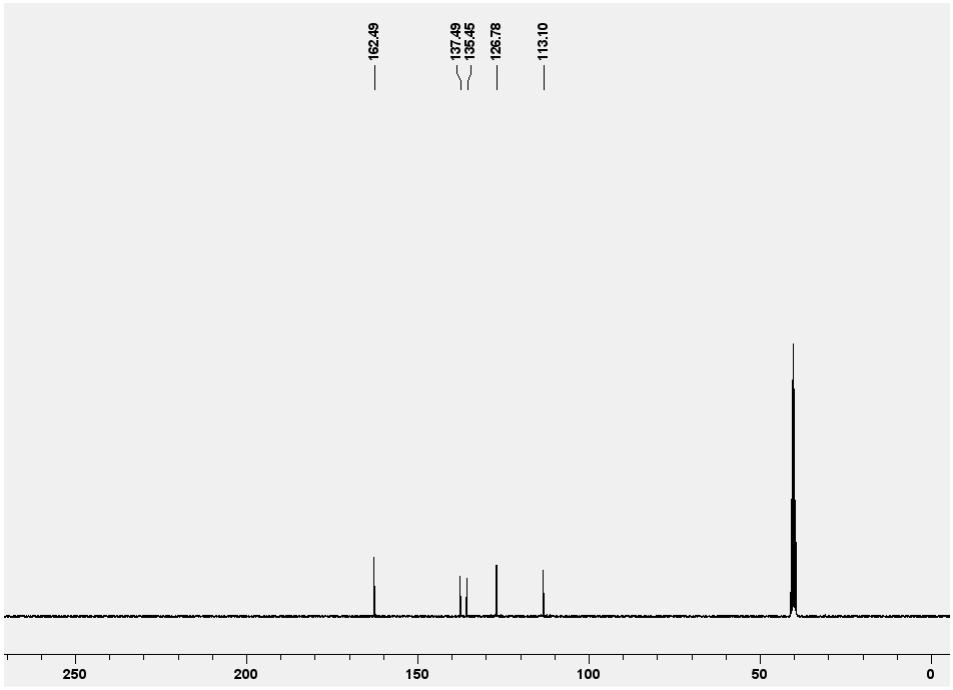
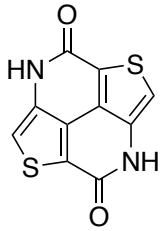


Figure V. 2 : Spectre RMN ^{13}C de $C_{10}H_6Br_2N_2O_2S_2$ (75 MHz, DMSO d_6).

Dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine-4,8(3H,7H)-dione **(6')** **(DTN-NH)**



Formule chimique: $C_{10}H_4N_2O_2S_2$
Masse moléculaire: 248,27 g/mol

Dans un bicol de 500 mL, ont été ajoutés du thiophène 2-carboxylate de cuivre(I) (0,025 g ; 0,131 mmol), du carbonate de césium (25,83 g ; 79,27 mmol) et du composé **5** (5,39 g ; 13,21 mmol) dissous dans 200 mL de diméthylsulfoxyde. Pendant cinq minutes, sous un flux d'argon, le mélange a été irradié avec une source microondes de puissance 300 W afin d'atteindre une température de 120°C. Cette température a été maintenue constante sous agitation magnétique vigoureuse durant 40 minutes. Une fois le temps écoulé et retour à la température ambiante, le mélange réactionnel a été filtré sur du coton, et le filtrat repris par une solution d'acide chlorhydrique concentrée jusqu'à obtenir un pH=1 au papier pH. Le précipité jaune formé a été

isolé par filtration puis séché à 85 °C sous vide pour conduire à 3,19 g d'une poudre jaune (rdt = 97%).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO d_6) : δ 11,50 (s, 2H) et 7,40 (s, 2H).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO d_6) : δ 160,30; 135,40; 130,79 ; 122,24 et 111,44.

HRMS, FTMS +p ESI (m/z) calculé pour $[C_{10}H_3N_2O_2S_2]^{\bullet+}$: 246,96414 ; trouvé : 246,96387 (Δ = -1,10 ppm).

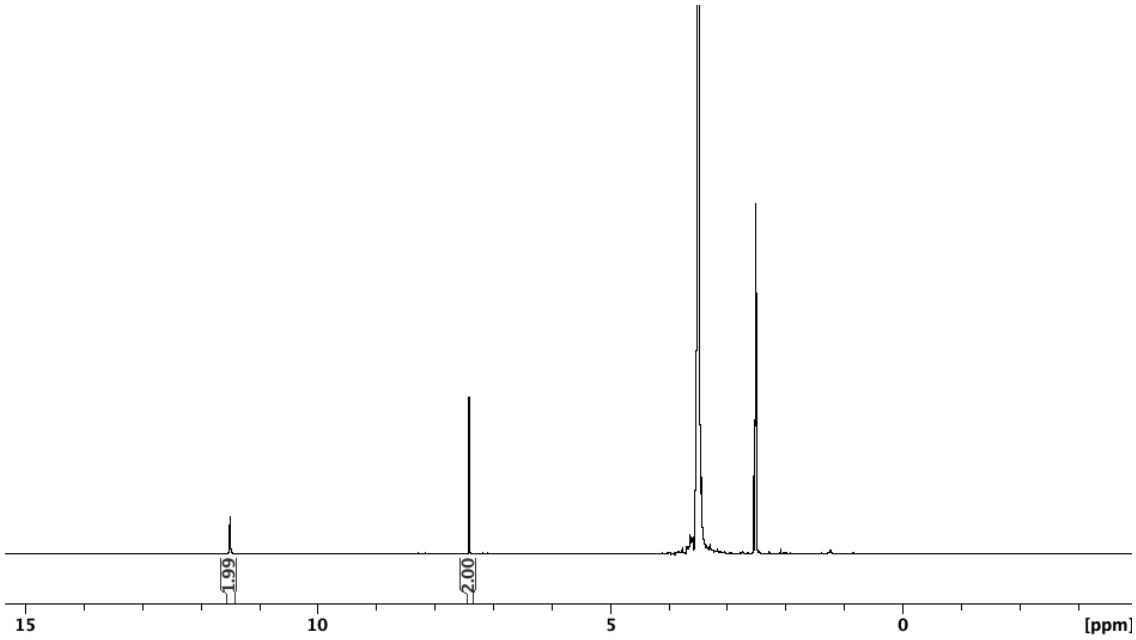


Figure V. 3 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{10}H_4N_2O_2S_2$ (300 MHz, DMSO d_6).

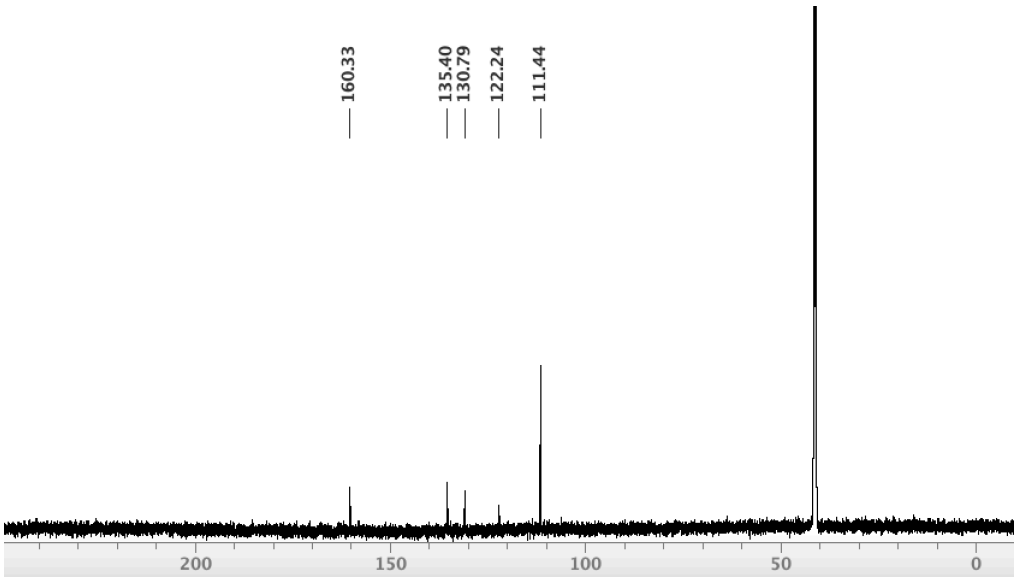
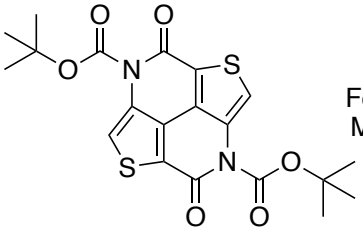
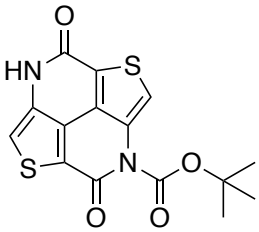


Figure V. 4 : Spectre RMN ^{13}C de $C_{10}H_4N_2O_2S_2$ (75 MHz, DMSO d_6).

N,N'-di(*tert*-butylcarboxy)-dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine-4,8(3H,7H)-dione **(11) et** N-(*tert*-butylcarboxy)-dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine-4,8(3H,7H)-dione



Formule chimique: $C_{20}H_{20}N_2O_6S_2$
Masse moléculaire: 448,51 g/mol



Formule chimique: $C_{15}H_{12}N_2O_4S_2$
Masse moléculaire: 348,39 g/mol

Dans un ballon à fond rond sous atmosphère inerte (N_2), 0,88 g (5,03 mmol) de dicarbonate de di-tert-butyle sont introduits lentement dans 6 mL de THF anhydre à température ambiante. Puis, 0,20 g (0,81 mmol) de DTN-NH 6' ainsi que 0,20 g (1,61 mmol) de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) ont ajoutés. Après 18 h, la CCM (éluant : chloroforme/cyclohexane 8/2) confirme la fin de la réaction. Ensuite, la majeure partie du solvant a été éliminée à l'évaporateur rotatif et le mélange restant a été mélangé avec 40 mL de solution de $NaHCO_3$ à 5 %. Le précipité obtenu est récupéré par filtration, puis lavés avec de l'eau, et enfin redissous dans du $CHCl_3$. Après séchage de la phase organique sur $MgSO_4$ anhydre et élimination du solvant à l'évaporateur rotatif, le produit brut a été purifié par chromatographie flash sur silice avec un mélange chloroforme/cyclohexane (8/2) comme éluant. Un solide de couleur blanche a ainsi été obtenu (0,31 g, rdt = 86%) correspondant au composé disubstitué désiré. Par ailleurs, le composé monosubstitué a été isolé à l'état de traces.

❖ **$C_{20}H_{20}N_2O_6S_2$ RMN ^{1}H** (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 7,77 (s, 2H) et 1,68 (s, 18H)

RMN ^{13}C (150MHz, $CDCl_3$) : δ 157,28 ; 151,32 ; 132,00, 128,71 ; 122,06 ; 118,64, 86,02 et 28,01.

HRMS, FTMS - p ESI (m/z) calculé pour $[C_{20}H_{19}O_2N_2S_2]^{\bullet-}$: 447,06900 ; trouvé : 447,06750 (Δ = -0,69 ppm).

- **$C_{15}H_{12}N_2O_4S_2$ RMN^{1}H** (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 9,46 (s, 1H) ; 7,75 (s, 1H) ; 7,22 (s, 1H) et 1,69 (s, 9H).

HRMS, FTMS - p ESI (m/z) calculé pour $[C_{15}H_{12}N_2O_4S_2]^{\bullet-}$: 348,0238 ; trouvé : 348,01618 (Δ = -1,11 ppm).

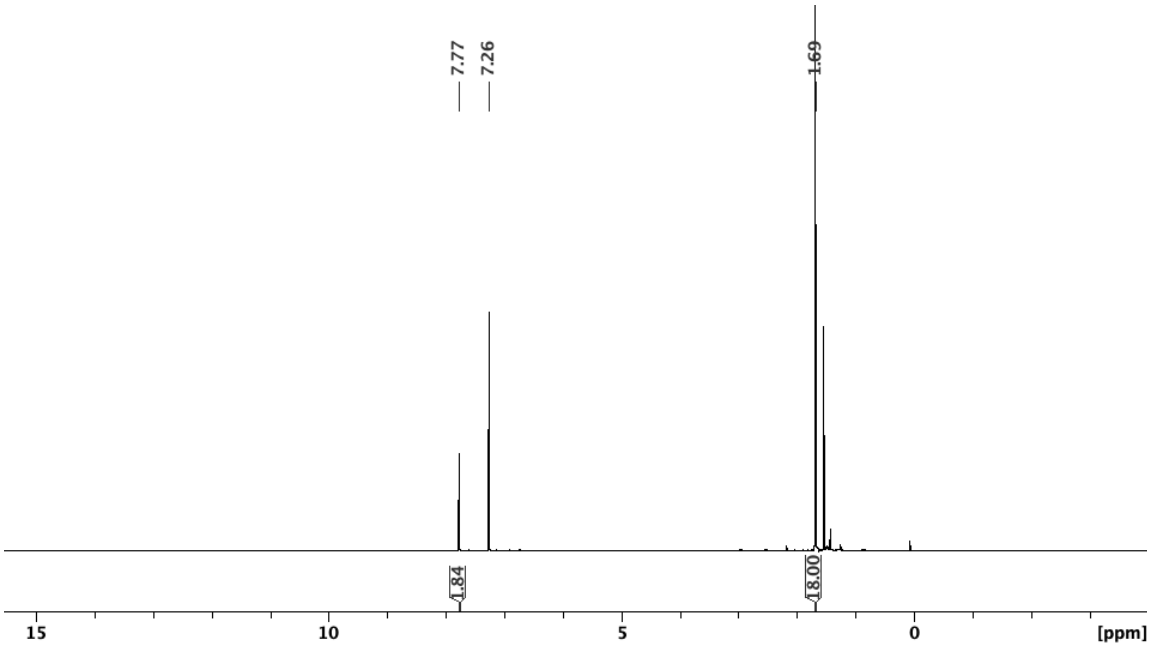


Figure V. 5 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{20}H_{20}N_2O_6S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

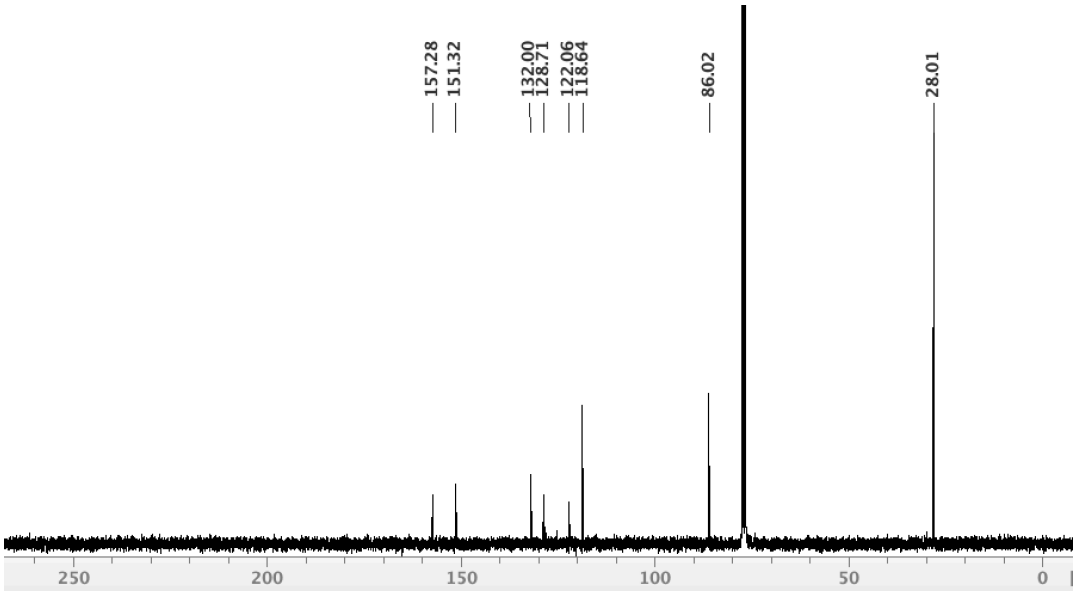


Figure V. 6 : Spectre RMN ^{13}C de $C_{20}H_{20}N_2O_6S_2$ (150 MHz, $CDCl_3$).

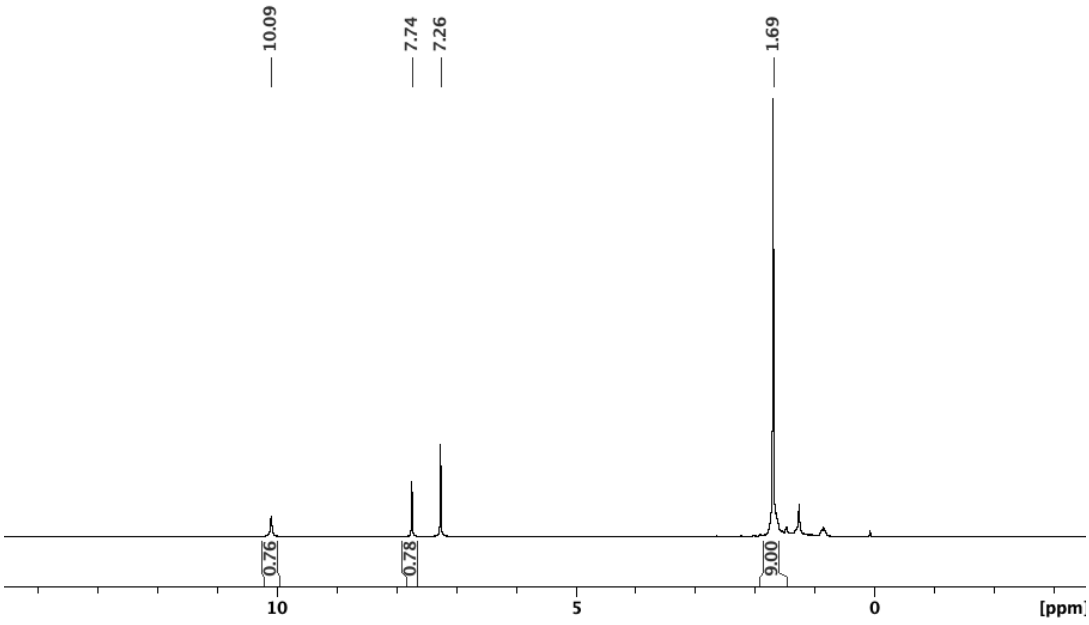
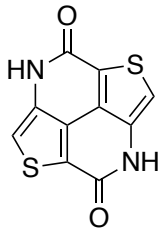


Figure V. 7 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{15}H_{12}N_2O_4S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

DTN-NH (déprotégé)



Formule chimique: $C_{10}H_4N_2O_2S_2$
Masse moléculaire: 248,27 g/mol

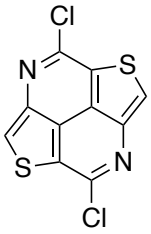
Dans un ballon à fond rond de 50 mL, muni d'un agitateur magnétique, le composé DTN-Boc_2 (0,29 g, 0,65 mmol) a été dissous dans 15 mL de dichlorométhane. À cette solution, on a ajouté goutte à goutte 7 mL de TFA sous agitation vigoureuse. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation à température ambiante pendant 16 heures. À l'issue de la réaction, le solvant organique a été évaporé sous pression réduite et le résidu a été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau. Après séchage, on a obtenu le produit désiré sous forme d'une poudre blanche (0,11 g, rendement : 70 %).

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO d_6) : δ 11,50 (s, 2H) et 7,40 (s, 2H).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO d_6) : δ 160,30; 135,40; 130,79 ; 122,24 et 111,44.

HRMS, FTMS +p ESI (m/z) calculé pour $[C_{10}H_3N_2O_2S_2]^{\bullet+}$: 246,96414 ; trouvé : 246,96387 (Δ = -1,10 ppm).

4,8-dichlorodithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine **(7)** DTN-Cl_2



Formule chimique: $C_{10}H_2Cl_2N_2S_2$
Masse moléculaire: 285,16 g/mol

Dans un ballon de 50 mL, 0,25 g (1 mmol) du composé DTN-NH **6'** ont été dispersés sous argon dans 7 mL de toluène anhydre puis 1,32 g (8,6 mmol) de $POCl_3$ et 0,52 g (4 mmol) de DIPEA ont été ajoutés. Le milieu réactionnnel a ensuite été chauffé à 100 °C sous agitation magnétique pendant une nuit. La phase organique a été lavée avec une solution aqueuse de $NaHCO_3$ à 5% puis séchée sur $MgSO_4$. Une purification par chromatographie flash sur silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle (5/5) comme éluant a donné 0.06 g (Rdt = 20%) du composé désiré sous forme d'une poudre verte.

RMN^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 8,30 (s, 2H)

RMN^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$) : δ 147,97 ; 143,01 ; 143,04 ; 127,02 et 124,42.

HRMS, EI + (eiFi) (m/z) calculé pour $[C_{10}H_2Cl_2N_2S_2]^{\bullet+}$: 283,90406 ; trouvé : 283,90364 (Δ = -1,47 ppm).

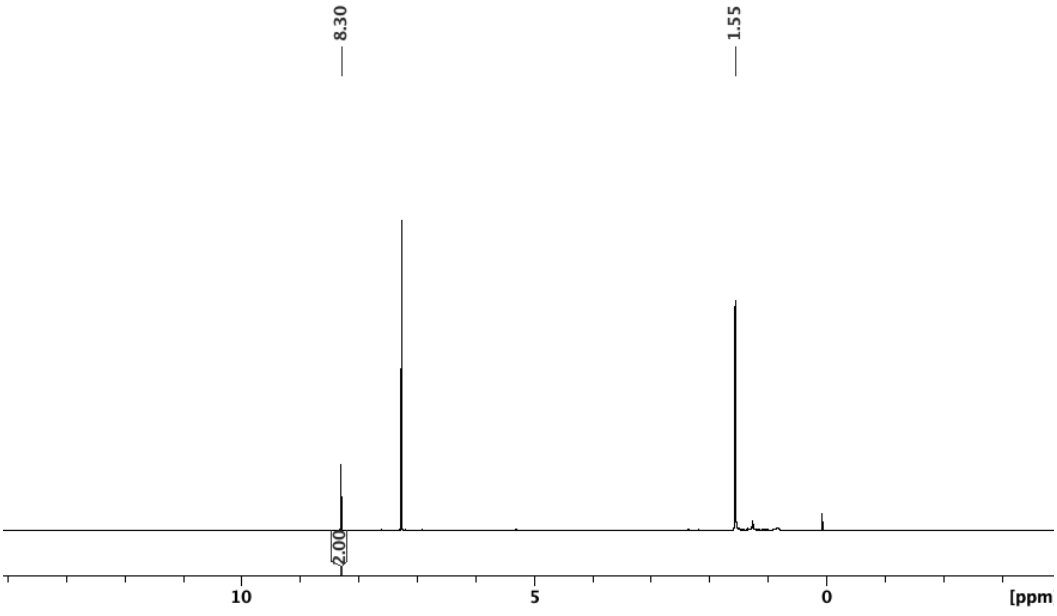


Figure V. 8 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{10}H_2Cl_2N_2S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

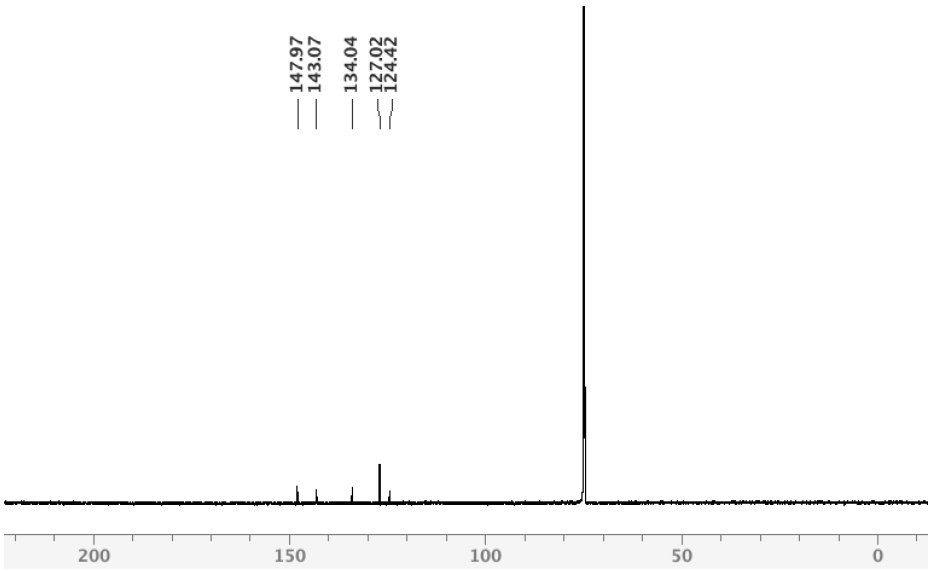
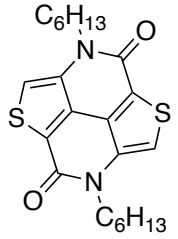


Figure V. 9 : Spectre RMN ^{13}C de $C_{10}H_2Cl_2N_2S_2$ (150 MHz, $CDCl_3$).

N,N’-dihexyldithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine-4,8(3H,7H)-dione **(12)** DTN-NC6



Formule chimique: $C_{22}H_{28}N_2O_2S_2$
Masse moléculaire: 416,60 g/mol

Dans un tube de Schlenk de 50 mL, le DTN-NH **6’** (0,25 mg, 1 mmol,) et du Cs_2CO_3 (1,52 g; 6,04 mmol) ont été dissous dans 6 mL de DMSO. Puis, du iodohexane (1,8 mL, 3 mmol) a été ajouté et le milieu réactionnel résultant a été chauffé à 120°C sous agitation pendant une nuit jusqu'à consommation complète du DTN-NH **6’** selon un suivi par CCM. Après retour à température ambiante, le brut réactionnel a été dilué dans 100 mL d’eau puis extrait avec du dichlorométhane. La phase organique a ensuite été lavée avec de l’eau acide, puis séchée sur $MgSO_4$ et concentrée sous vide. Le produit brut a été purifié par chromatographie flash sur silice avec un mélange hexane/acétate d’éthyle (5/5) comme éluant. Le produit a été isolé sous la forme d'un solide jaune de 0,13 g (31%).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 7,01(s, 2H); 4,17 (t, 4H; ^3J = 7,65Hz) ; 1,83 (m, 4H); 1,35 (m, 12H) et 0,91 (t, 6H ;^3J = 6,92Hz).

RMN ^{13}C (150 MHz, Acétone d_6) : δ 158,04 ; 135,95 ; 128,35 ; 122,02 ; 109,72 ; 44,04 ; 31,44 ; 27,50 ; 26,40 ; 26,40 ; 22,35 et 13,40.

HRMS, FTMS +p ESI (m/z) calculé pour $[C_{15}H_{12}N_2NaO_4S_2]^{\bullet+}$: 439,14844 ; trouvé : 439,14739 (Δ = -2,40 ppm).

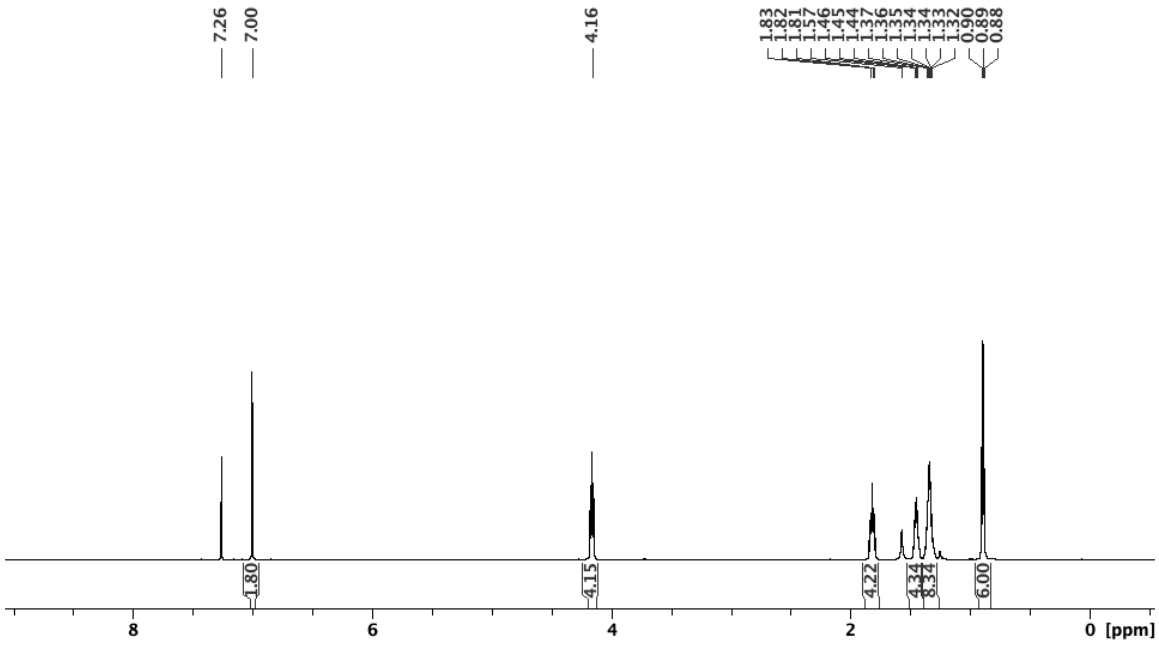


Figure V. 10 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{22}H_{28}N_2O_2S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

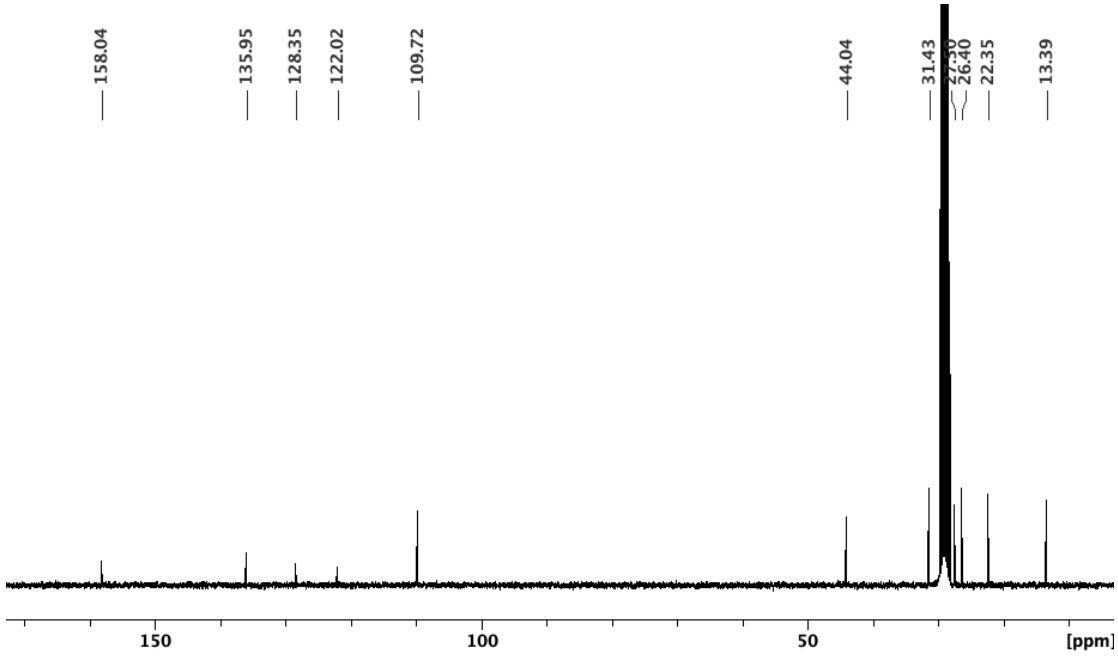
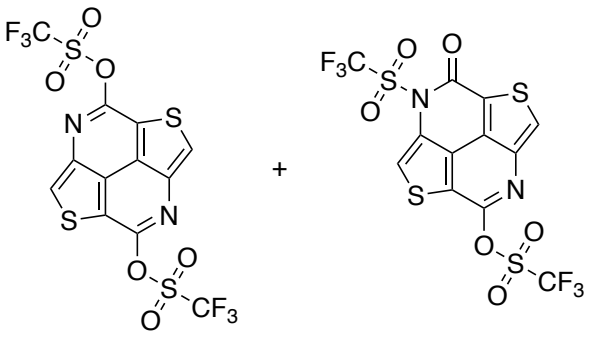


Figure V. 11 : Spectre RMN ^{13}C de $C_{22}H_{28}N_2O_2S_2$ (150 MHz, Acétone d_6).

N,N’-di((trifluoromethyl)sulfonyl)-dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine-4,8(3H,7H)-dione (10)



a) b)

Formule chimique:$C_{12}H_2F_6N_2O_6S_4$
Masse moléculaire:: 512,39 g/mol

Dans un tube de Schlenk de 20 mL, du DTN-NH **6’** (0,1 g, 0,4 mmol) et de la pyridine (0,1 mL ; 1,2 mmol) ont été mélangés dans 4 mL de dichlorométhane anhydre sous un flux d’azote. Ce mélange a été refroidi à l’aide d’un bain de glace puis de l'anhydride triflique (0,25 g, 0,88 mmol) a été ajouté. Le milieu réactionnel a été ensuite agité à température ambiante pendant 12h jusqu'à consommation complète du DTN-NH **6’** selon un suivi par CCM (hexane/acétate d’éthyle 5/5). Le milieu réactionnel a été filtré sur gel de Celite en utilisant comme éluant du dichlorométhane (DCM). Après évaporation du dichlorométhane, le produit brut recueilli a été purifié par chromatographie flash sur silice avec un mélange pentane/dichlorométhane (8,5/1,5) comme éluant. Un produit de couleur violette a ainsi été isolé avec un rendement de 40% (0,08 g). Les analyses de RMN ^{1}H et ^{19}F montrent la présence des isomères de position (a) et (b).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 8,45 (s, 2H), 8,62 (s, 0,23H) et 8,08 (s, 0,22)

RMN ^{19}F (282 MHz, $CDCl_3$) : δ - 71,40 ; - 72,39 ; - 72.45

HRMS, EI + (eiFi) (m/z) calculé pour $[C_{12}H_2F_6N_2O_6S_4]^{\bullet+}$: 511,8699 ; trouvé : 511,87126 (*Δ* = 2,49 ppm).

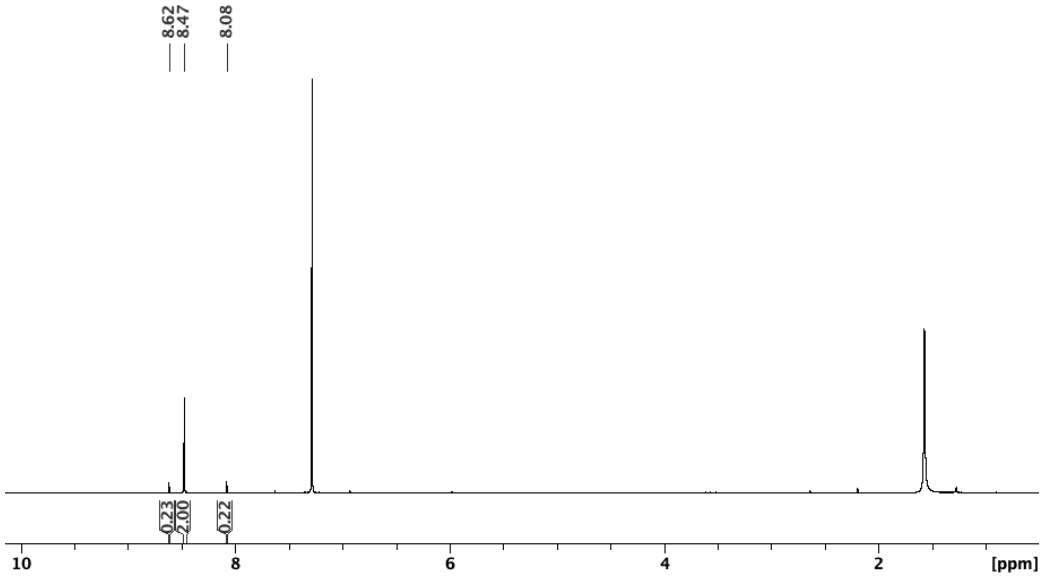


Figure V. 12 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{12}H_2F_6N_2O_6S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

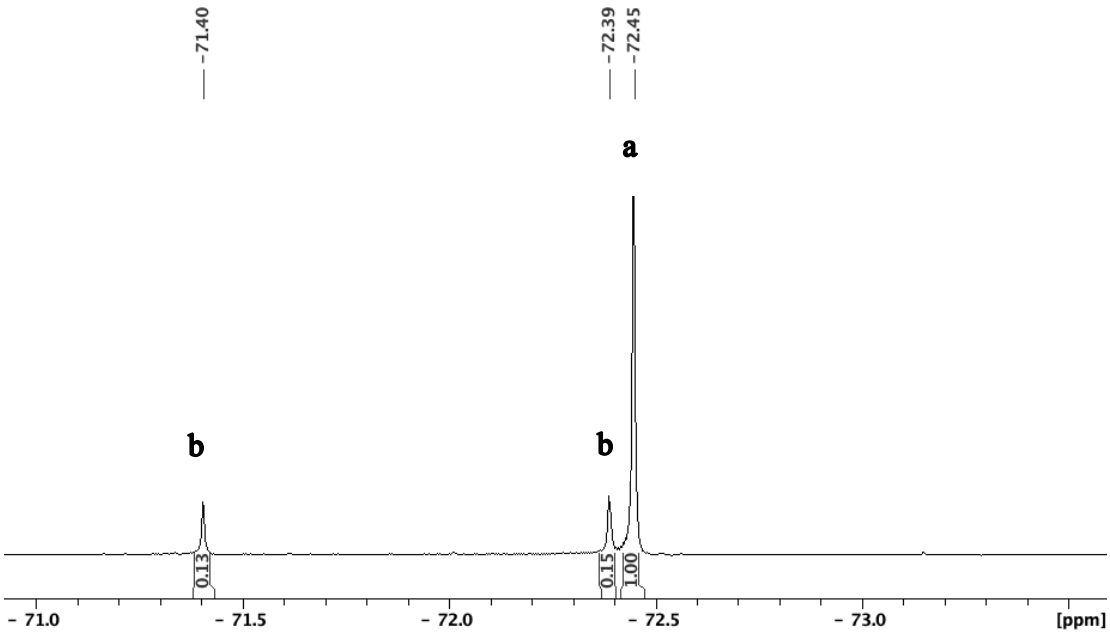
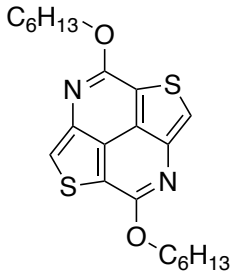


Figure V. 13 : Spectre RMN ^{19}F de $C_{12}H_2F_6N_2O_6S_2$ (282 MHz, $CDCl_3$).

4,8-dihexoxydithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine (13) DTN-OC6



Formule chimique: $C_{22}H_{28}N_2O_2S_2$
Masse moléculaire: 416,60 g/mol

Dans un tube de Schlenk de 50 mL sous un flux d'argon, du DTN N-H **6** (1 g ; 4 mmol) et du Ag_2CO_3 (2,44 g ; 8,86 mmol) ont été ajoutés à du iodohexane (1,78 mL, 12,08 mmol). Le mélange a été chauffé à 130°C sous agitation vigoureuse pendant trois jours jusqu'à consommation complète de la DTN-NH **6'** selon un suivi par CCM (toluène/hexane 5/5). Une fois la réaction terminée, du chloroforme a été ajouté dans le milieu réactionnel afin de dissoudre les composés organiques solides. Après filtration sur silice pour éliminer les sels, suivie de l'élimination du solvant à l'évaporateur rotatif, le brut réactionnel a été purifié par chromatographie flash sur silice avec un mélange toluène/hexane (5/5) comme éluant. Un produit de couleur jaune a ainsi été isolé avec un rendement de 52% (0,87 g).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 7,76 (s, 2H) ; 4,64 (t, 4H ; ^{3}J = 6,74 Hz) ; 1,95 (m, 4H) ; 1,40 (m, 12H) et 0,94 (t, 6H ; ^{3}J = 6,98 Hz).

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$) : δ 160,48 ; 142,69 ; 134,90 ; 119,46 ; 116,16 ; 68,00 ; 32,45 ; 29,65 ; 26,65 ; 23,45 et 14,91.

HRMS, FTMS +p ESI (m/z) calculé pour $[C_{22}H_{29}O_2N_2S_2]^{\bullet+}$: 417,16650 ; trouvé : 417,16621 (Δ = -0,69 ppm).

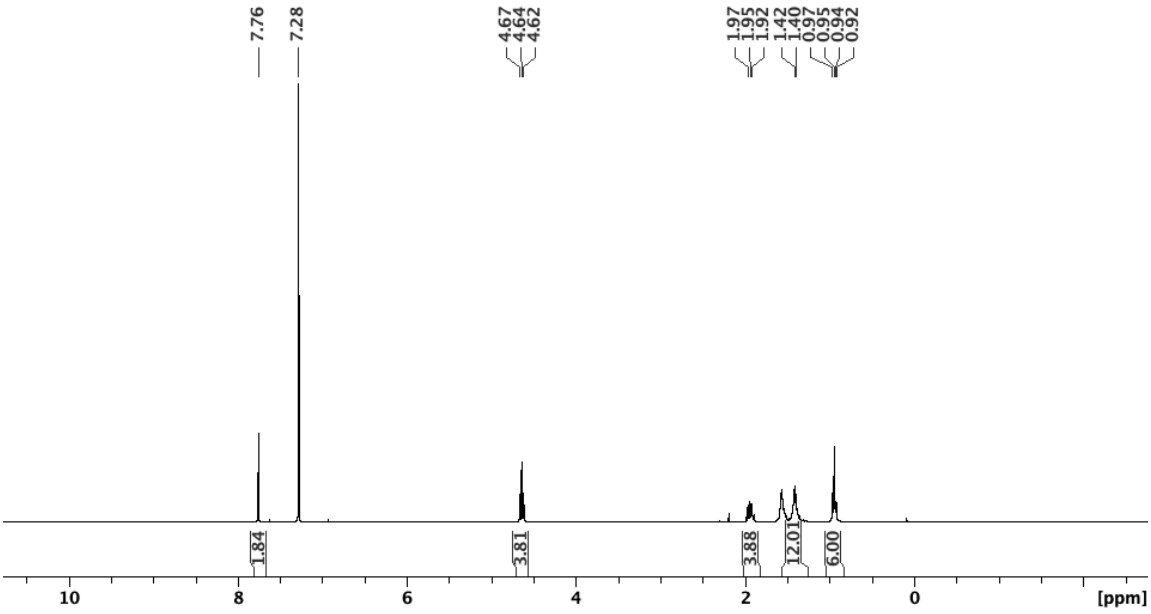


Figure V. 14 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{22}H_{28}N_2O_2S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

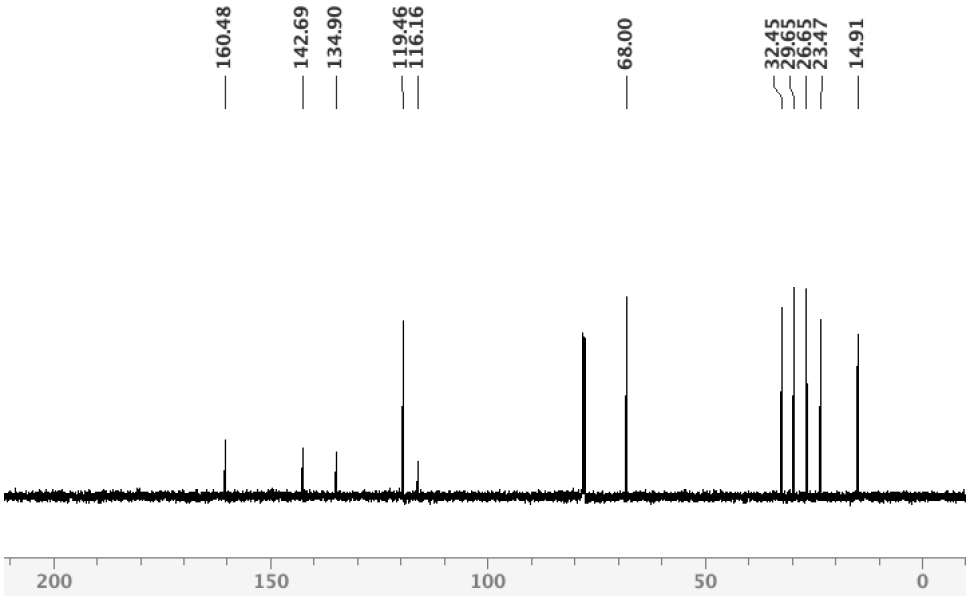
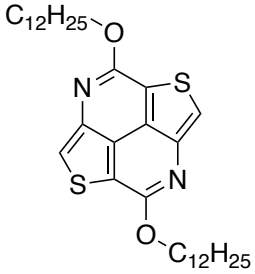


Figure V. 15 : Spectre RMN ^{13}C de $C_{22}H_{28}N_2O_2S_2$ (150 MHz, $CDCl_3$).

4,8-didodecoxydithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine **(14)** DTN-OC12



Formule chimique: $C_{34}H_{52}N_2O_2S_2$
Masse moléculaire: 584,92 g/mol

Dans un tube de Schlenk de 50 mL sous un flux d'argon, du DTN-NH **6'** (0,2 g ; 0,8 mmol) et du Ag_2CO_3 (0,04887 g ; 1,77 mmol) ont été ajoutés à de l'iododododécane (0,6 mL, 2,42 mmol). Le mélange a été chauffé à 130°C sous agitation vigoureuse pendant trois jours jusqu'à consommation complète de la DTN N-H selon un suivi par CCM (toluène/hexane (5/5)). Une fois la réaction terminée, du chloroforme a été ajouté dans le milieu réactionnel afin de dissoudre les composés organiques solides. Après filtration sur silice pour éliminer les sels, suivie de l'élimination du solvant à l'évaporateur rotatif, le brut réactionnel a été purifié par chromatographie flash sur gel de silice avec un mélange toluène/hexane (5/5) comme éluant. Un produit de couleur jaune a ainsi été isolé avec un rendement de 48 % (0,2 g).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 7,75 (s, 2H) ; 4,64 (t, 4H ; ^3J = 6,62 Hz) 1,92 (m, 4H) ; 1,53 (m, 4H) ; 1,41 (m, 4H) ; 1,26 (m, 36H) et 0,88 (t, 6H ;^3J = 6,36 Hz).

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$) : δ 159,67 ; 141,65 ; 134,08 ; 118,82 ; 115,32 ; 67,33 ; 31,92 ; 29,67 ; 29,64 ; 29,62 ; 29,58 ; 29,39 ; 29,35 ; 28,81 ; 26,10 ; 22,69 et 14,12.

HRMS, FD + (eiFi) (m/z) calculer pour $[C_{34}H_{52}N_2O_2S_2]^{\bullet+}$: 584,34792; trouvé : 584,34702 (Δ = 1,53 ppm).

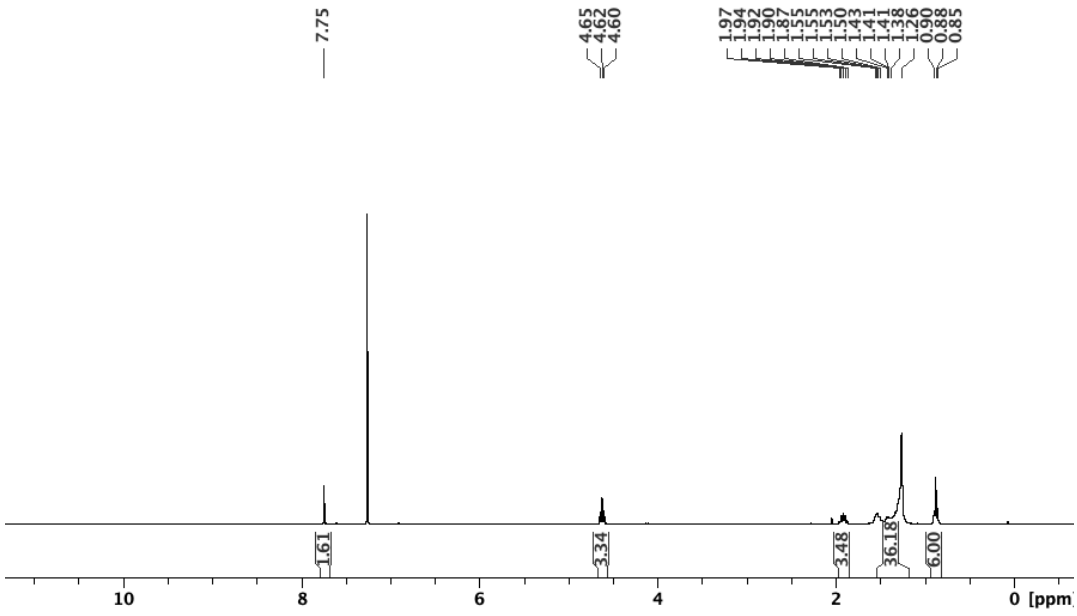


Figure V. 16 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{34}H_{52}N_2O_2S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

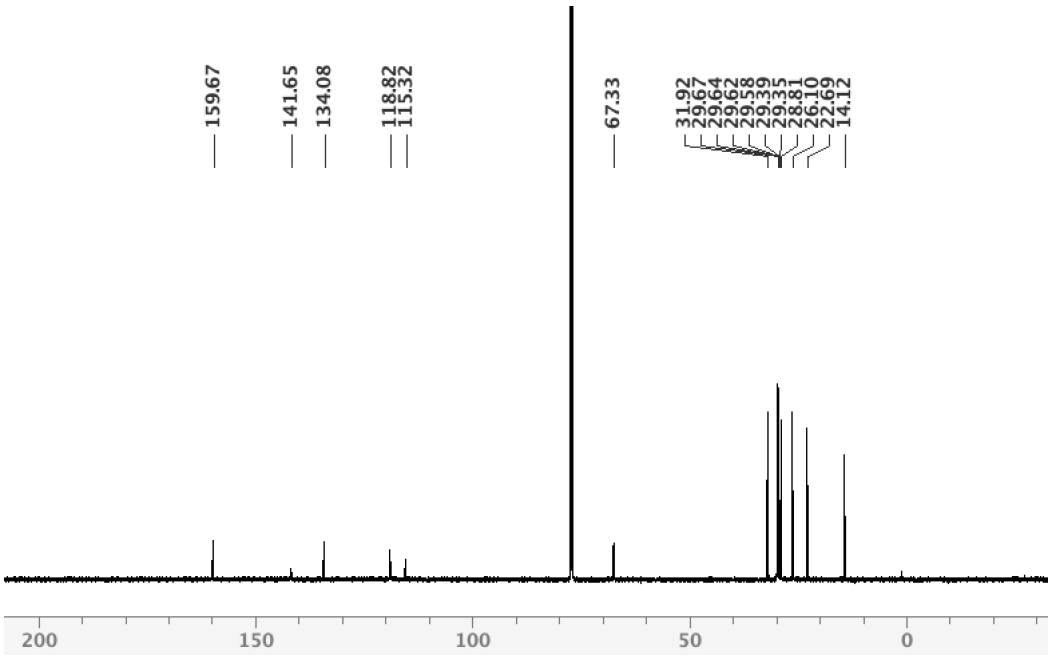
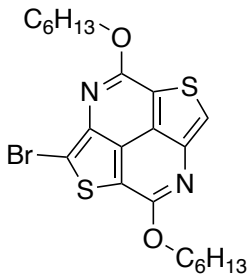


Figure V. 17 : Spectre RMN ^{13}C de $C_{34}H_{52}N_2O_2S_2$ (150 MHz, $CDCl_3$).

2-bromo-4,8-dihexoxydithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine **(16)** Br-DTN-OC6



Formule chimique: $C_{22}H_{27}BrN_2O_2S_2$
Masse moléculaire: 495,49 g/mol

Dans un ballon à fond rond de 100 ml équipé d'un barreau d'agitation magnétique, du DTN-OC6 (0,73 g, 1,75 mmol) a été dissous dans 60 mL de $CHCl_3$. La solution a été refroidie dans un bain de glace et du NBS (0,313 g, 1,76 mmol) a été ajouté portion par portion en quelques minutes. L'agitation a été poursuivie durant une nuit avec retour progressif à température ambiante. La couleur du mélange a évolué en passant du jaune au rouge. Le milieu réactionnel a été filtré sur silice puis le solvant du filtrat a été éliminé sous pression réduite pour conduire à un produit brut qui a été purifié par chromatographie flash sur gel de silice avec un mélange pentane/DCM (10/3) comme éluant. Ainsi, 0,72 g (rdt = 83 %) de dérivé momobromé **16** et 0,15 g (rdt = 15%) de dérivé dibromé du DTN-OC6 ont été obtenus.

❖ **$C_{22}H_{27}BrN_2O_2S_2$**

RMN ^{1}H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 7,72 (s, 1H) ; 4,68 (t, 2H ; ^{3}J = 6,70 Hz) 4,59 (t, 2H ; ^{3}J = 6,75 Hz) ; 1,93 (m, 4H) ; 1,42 (m, 12H) et 0,97 (m, 6H).

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$) : δ 160,94 ; 159,23 ; 142,16 ; 141,25 ; 134,12 ; 133,93 ; 120,08 ; 116,48 ; 115,69 ; 109,29 ; 68,31 ; 32,44 ; 30,53 ; 29,57 ; 26,63 ; 26,60 ; 23,46 et 14,66.

HRMS, FTMS + pESI (m/z) calculé pour $[C_{22}H_{28}O_2N_2BrS_2]^{\bullet+}$: 495,07701 ; trouvé : 495,07677 (Δ = -1,37 ppm).

❖ **$C_{22}H_{26}Br_2N_2O_2S_2$**

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 4,67 (t, 4H ; ^{3}J = 6,89 Hz); 1,94 (m, 4H) ; 1,43 (m, 12H) et 0,97 (t, 6H ; ^{3}J = 7,08 Hz)

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$) : δ 159,23 ; 140,30 ; 132,71 ; 115,43 ; 109,09 ; 67,62 ; 31,53 ; 28,64 ; 25,71 ; 22,58 et 13,79.

HRMS, FTMS + pESI (m/z) calculé pour $[C_{22}H_{27}O_2N_2Br_2S_2]^{\bullet+}$: 572,98752 ; trouvé : 572,98706 ; (Δ = -0,80 ppm).

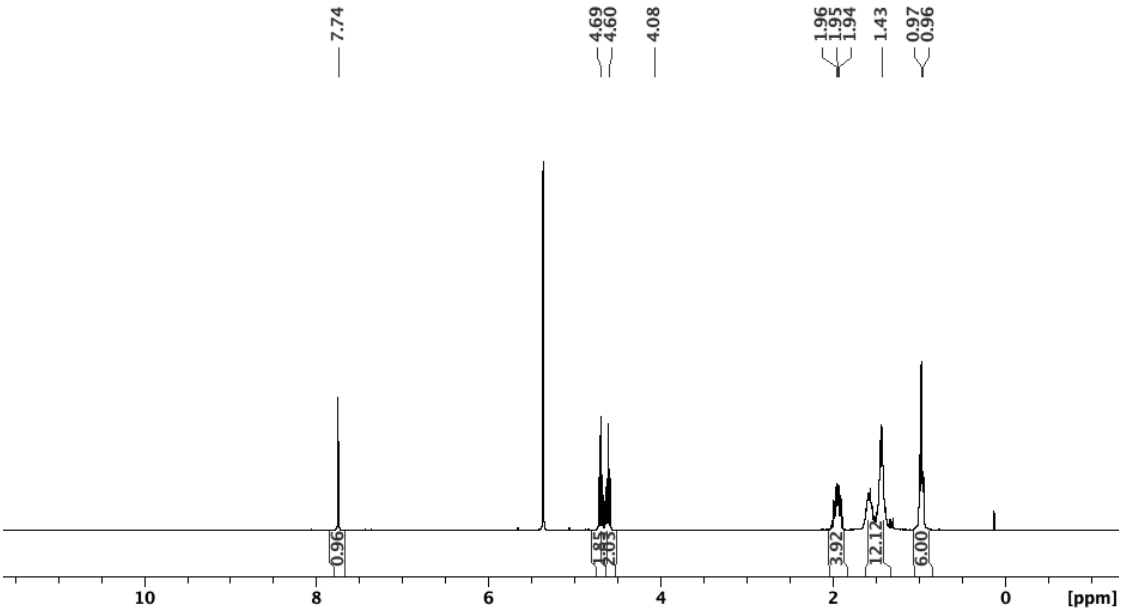


Figure V. 18 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{22}H_{27}BrN_2O_2S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

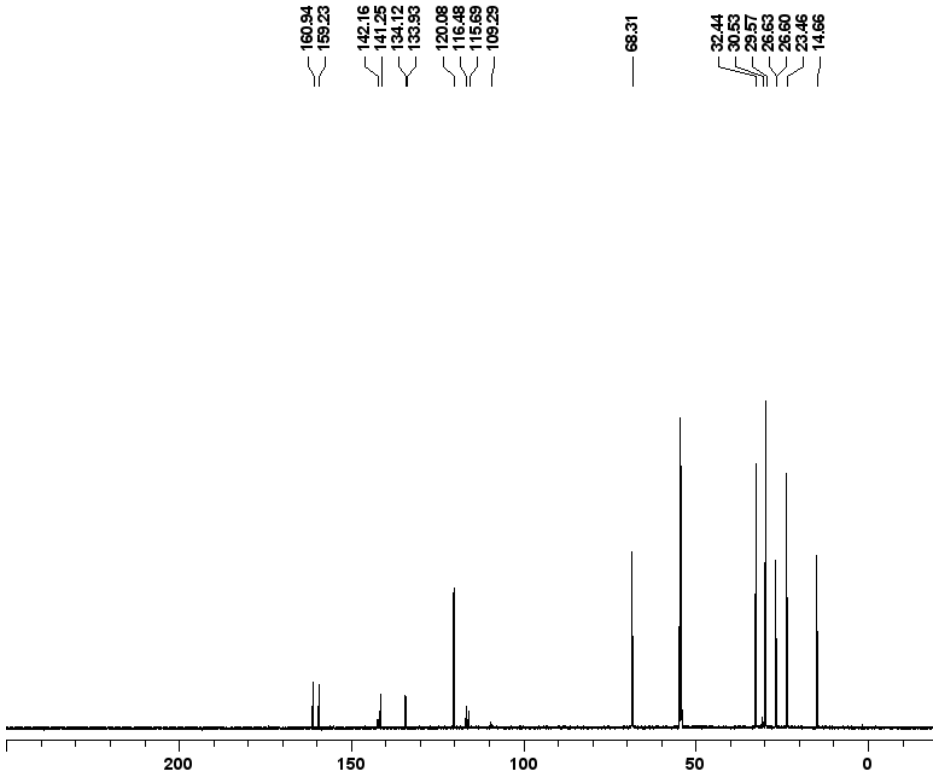


Figure V. 19 : Spectre RMN ^{13}C de $C_{22}H_{27}BrN_2O_2S_2$ (150 MHz, $CDCl_3$).

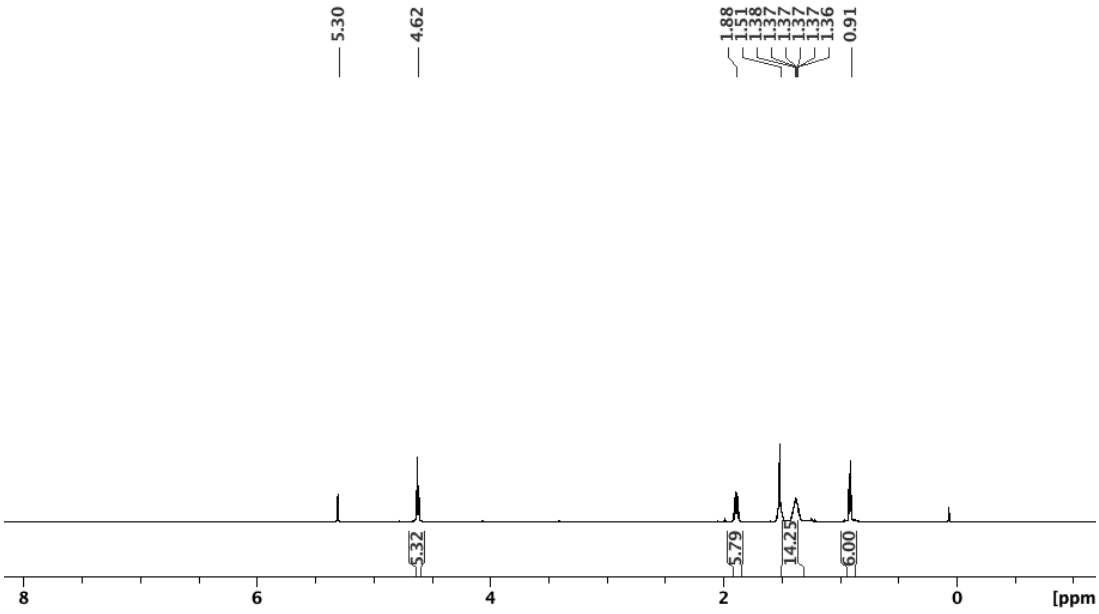


Figure V. 20 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{22}H_{26}Br_2N_2O_2S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

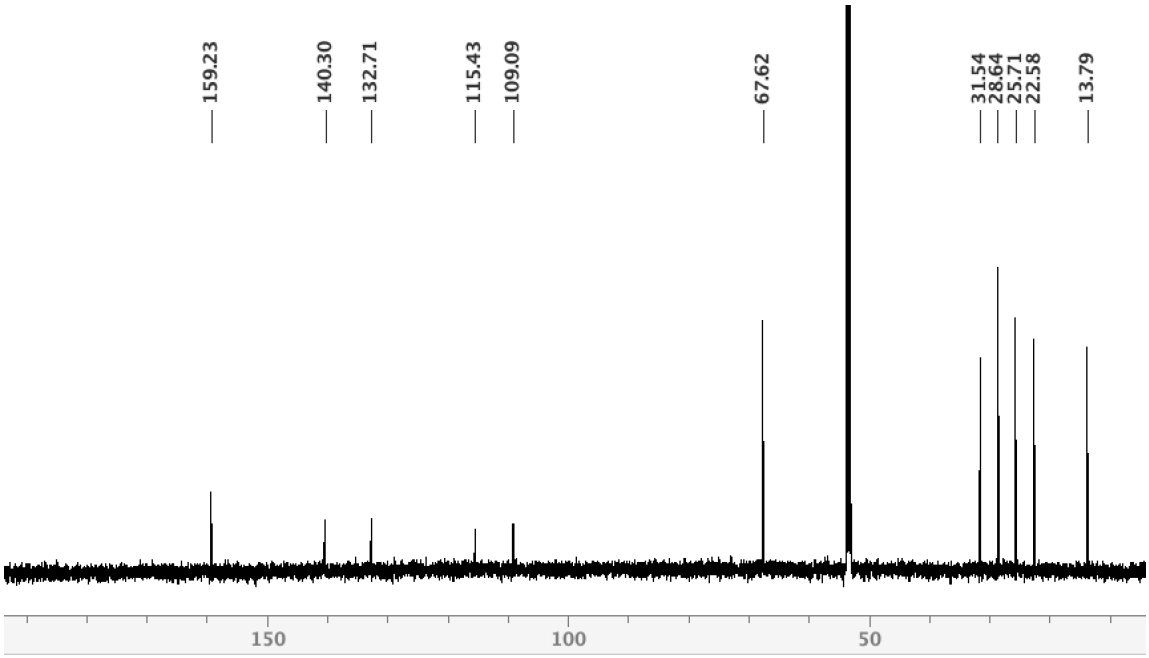
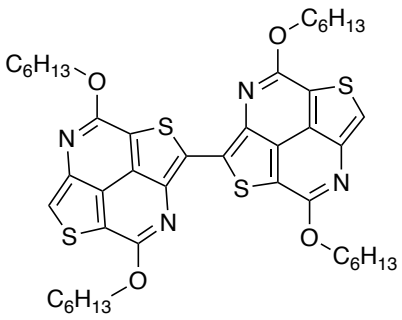


Figure V. 21 : Spectre RMN ^{13}C de $C_{22}H_{26}Br_2N_2O_2S_2$ (150 MHz, $CDCl_3$).

4,4',8,8'-tetrahexoxy-2,2'-bi(dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine)

(19) diDTN-OC6



Formule chimique: $C_{44}H_{54}N_4O_4S_4$
Masse moléculaire: 831,18 g/mol

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon, du $Ni(cod)_2$ (0,033 g, 0,12 mmol), de la triphénylphosphine (0,026 g, 0,10 mmol) et de la bipyridine (0,020 g, 0,12 mmol) ont été dissous dans 3 mL de DMF. Le composé monobromé du DTN-OC6 **16** (0,050 g, 0,10 mmol) a ensuite été ajouté à cette solution à température ambiante. Le mélange réactionnel a été chauffé à 60°C sous agitation pendant 16 heures. Le mélange réactionnel a été ensuite ajouté à une solution aqueuse de méthanol/HCl concentré (pH = 2) (5/5), ce qui a provoqué la formation d'un précipité. Ce dernier a été isolé par filtration, puis le résidu a été lavé successivement avec le mélange méthanol/HCl concentré et de l'éthanol, ce qui a conduit à 0,033 g d'une poudre noire peu soluble (rdt = 78%).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 7,76 (s, 2H) ,4,93 (t, 4H ; ^3J = 7,04 Hz); 4,68 (t, 4H ; ^3J = 6,84 Hz); 2,06 (m, 8H) ; 1,59 (m, 8H) ; 1,46 (m, 16H) et 0,97 (m, 12H).

HRMS, FD + (eiFi) (m/z) calculé pour $[C_{44}H_{54}N_4O_4S_4]^{\bullet+}$: 831,31007 ; trouvé : 831,30696 (Δ = -3,73 ppm).

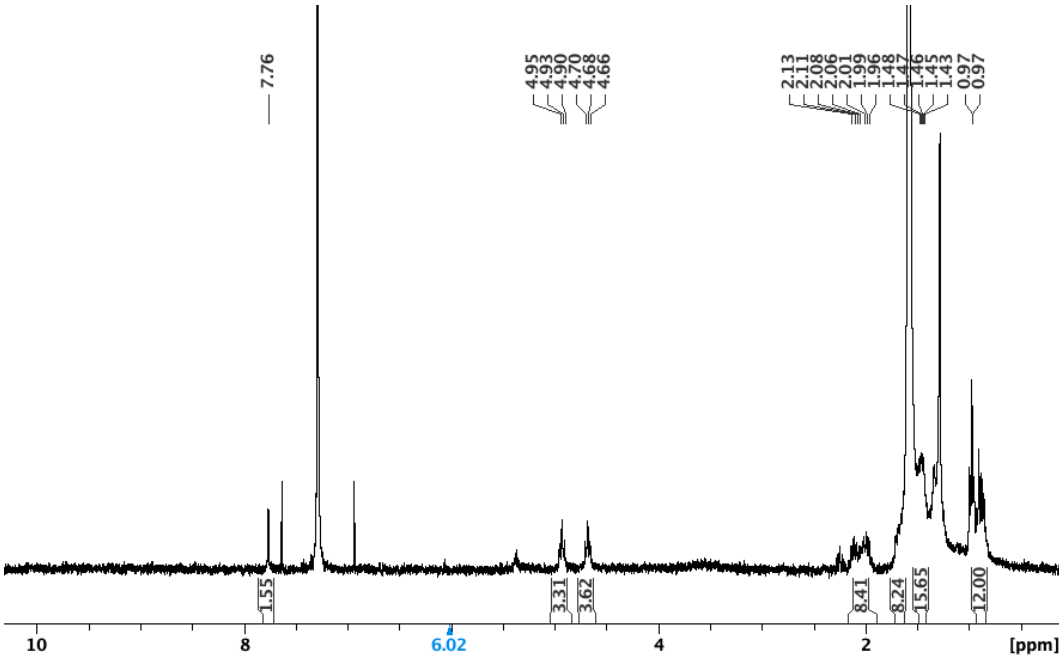
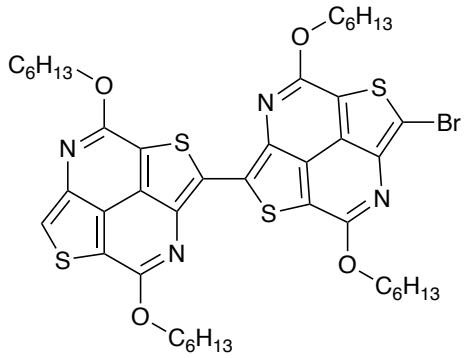


Figure V. 22 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{44}H_{54}N_4O_4S_4$ (300 MHz, $CDCl_3$).

6-bromo-4,4',8,8'-tetrahexoxy-2,2'-bi(dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine) **(20)** Br-diDTN-OC6



Formule chimique: $C_{44}H_{53}BrN_4O_4S_4$
Masse moléculaire: 910,08 g/mol

Dans un bicol équipé d'un barreau magnétique, le dérivé monobromé du DTN-OC6 **16** (0,1 g ; 0,2 mmol), du Bis(pinacolato)dibore (0,0246 mg ; 0,097 mmol), de l'acétate de palladium (0,0005 g), du DPEPhos (0,0023 g, 2,17 mmol) et du tert-butoxyde de potassium anhydre (0,025 g ; 67 mmol) ont été mélangé. Le bicol a ensuite été placé dans un bain d'huile préchauffé à 110 °C. Après une période de 12 heures, le mélange réactionnel a été refroidi puis mélangé avec du $CHCl_3$. La phase organique a été lavée trois fois avec de l'eau, puis le solvant a été éliminé sous pression réduite. Le produit brut a été purifié par chromatographie flash sur gel de silice avec un mélange pentane/DCM (5/5) comme éluant, pour conduire à 0,043 g d'un produit de couleur noir (rdt = 20%).

RMN ^{1}H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 7,59 (s, 1H) ; 4,78 (m, 4H) ; 4,59 (m, 4H) ; 2,05 (m, 4H) ; 1,94 (m, 4H); 1,42 (m, 24H) et 0,97 (m, 12H).

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$) : δ 159,90 ; 159,36 ; 159,25 ; 158,07 ;141,92 ; 140,46 ; 137,95 ; 137,48 ; 133,82 ; 132,99 ; 132,75 ; 132,26 ; 130,62 ;129,67 ; 119,07 ; 115,29 ;114,92 ; 114,83 ; 109,00 ; 68,09 ; 68,04 ; 67,22 ; 67,02 ; 31,75 ; 31,73 ; 31,70 (2C) ; 28,87 ; 28,82 ; 28,72 ; 28,67 ; 25,99 ; 24,94 ; 25,79 ; 25,75 ; 22,67 (4C) ; 14,12 (2C) et 14,10 (2C).

HRMS, FD + (eiFi) (m/z) calculé pour $[C_{44}H_{51}BrN_4O_4S_4]^{\bullet+}$: 907,20495 ; trouvé : 907,20548 (*Δ* = -0,57 ppm).

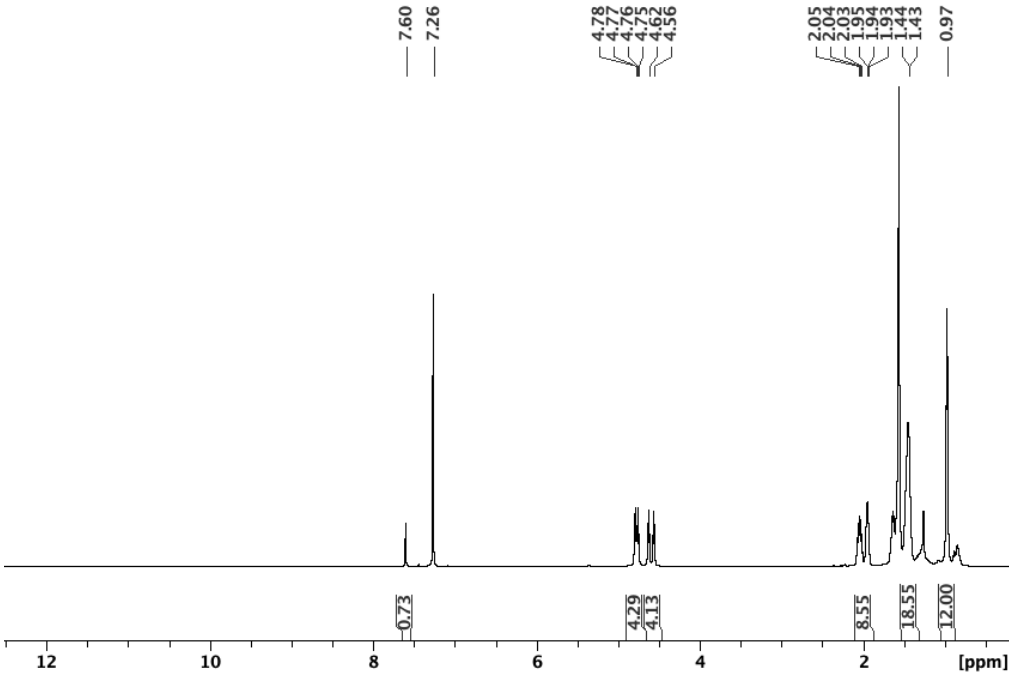


Figure V. 23 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{44}H_{51}BrN_4O_4S_4$ (300 MHz, $CDCl_3$).

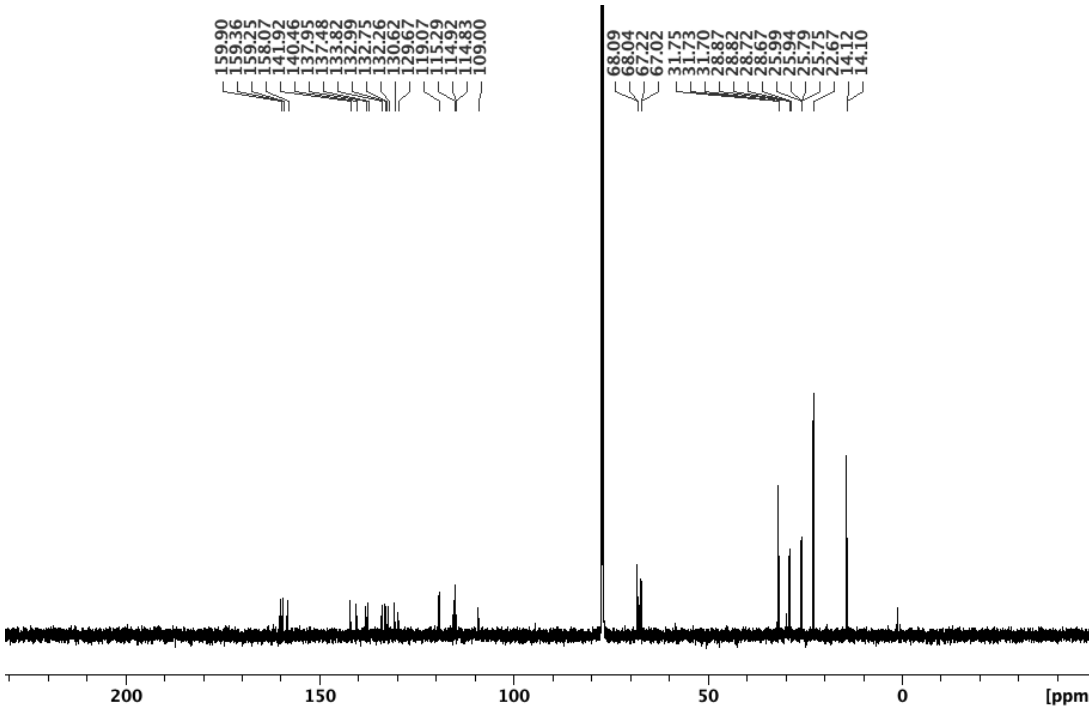
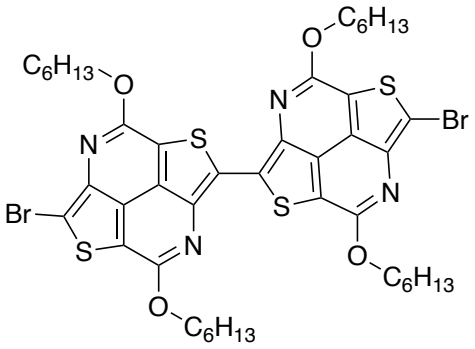


Figure V. 24 : Spectre RMN ^{13} C de $C_{44}H_{51}BrN_4O_4S_4$ (150 MHz, $CDCl_3$).

6,6'-bromo-4,4',8,8'-tetrahexoxy-2,2'-bi(dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine) **(21)** Br_2-diDTN-OC6



Formule chimique: $C_{44}H_{52}Br_2N_4O_4S_4$
Masse moléculaire: 988,97 g/mol

Dans un tube de Schlenk équipé d'un barreau d'agitation magnétique, du composé (16) (0,1 g, 0,2 mmol) et du $PdCl_2(PhCN)_2$ (0,0023 g, 0,006 mmol) ont été ajoutés à du AgF (0,1 g, 0,81 mmol) dans du DMF anhydre et le mélange résultant a été chauffé à 76°C sous agitation pendant 18 h. Le mélange réactionnel a ensuite été filtré sur un lit de Celite avec du $CHCl_3$ Les phases organiques recueillies ont été lavées à l'eau deux fois (2 x 50 mL), ont été séchées sur du sulfate de magnésium anhydre et concentrées sous pression réduite pour conduire à un premier solide. Ce dernier est rincé par une solution aqueuse méthanol/HCl concentré (pH = 2). Après séchage à 85 °C sous vide, 0,19 g d'une poudre noire a été isolée (rdt = 80%).

RMN ^{1}H (300 MHz, CD_2Cl_2) : δ 4,690 (t, 4H ; ^{3}J = 6,91 Hz) ; 4,60 (t, 4H ; ^{3}J = 6,86 Hz) ; 2,00 (m, 4H) ; 1,93 (m, 4H) ; 1,59 (m, 8H) ; 1,45 (m, 16H) et 0,98 (m, 12H).

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$) : δ 159,75 ; 158,00 ; 140,36 ; 137,45 ; 132,82 ; 131,97 ; 130,11 ; 114,91 ; 114,79 ; 109,28 ; 68,09 ; 67,23 ; 31,75 ; 31,73 ; 28,83 ; 28,68 ; 25,97 ; 25,78 ; 22,68 (2C) et 14,12 (2C).

HRMS, FD + (eiFi) (m/z) calculé pour $[C_{44}H_{52}Br_2N_40_4S_4]^{\bullet+}$: 986,12719 ; trouvé : 986,12381 (Δ = 3,42 ppm).

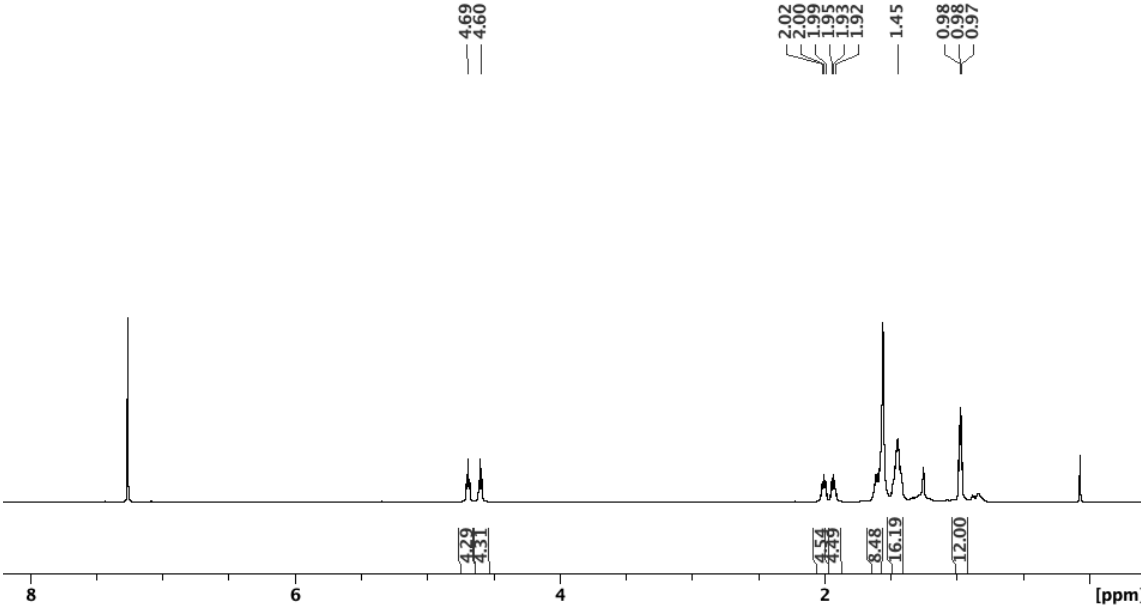


Figure V. 25 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{44}H_{51}Br_2N_4O_4S_4$ (300 MHz, $CDCl_3$).

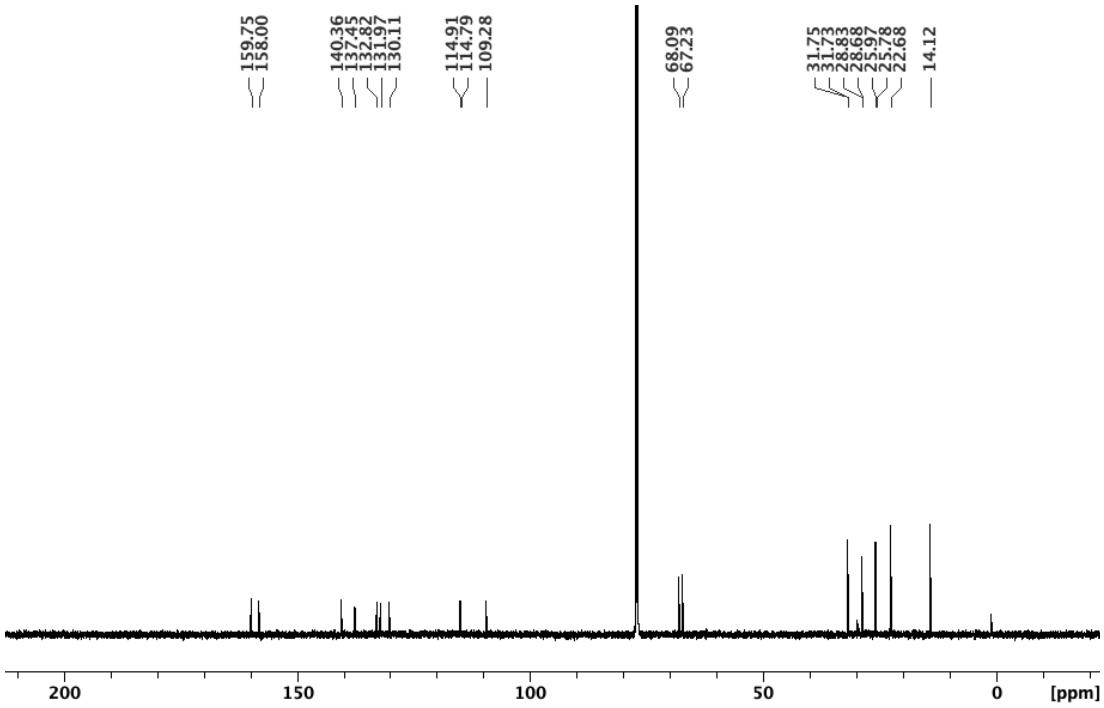
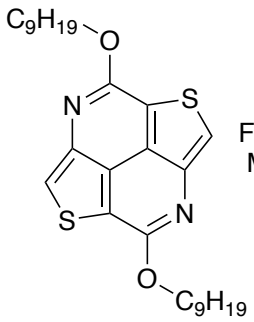


Figure V. 26 : Spectre RMN ^{13} C de $C_{44}H_{51}Br_2N_4O_4S_4$ (150 MHz, $CDCl_3$).

4,8-di(3,5,5'-trimethylhexoxy)-dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine **(15)** DTN-OC9



Formule chimique: $C_{28}H_{40}N_2O_2S_2$
Masse moléculaire: 500,76 g/mol

Dans un tube de Schlenk de 100 mL sous un flux d'argon, ont été introduits du DTN N-H **6** (1 g ; 4 mmol), du Ag_2CO_3 (2,44 g ; 8,86 mmol) et de l'iodo-3,5,5-triméthylhexane (1,78 mL, 12,08 mmol). Le mélange a été agité et chauffé à 130 °C pendant trois jours. La réaction a été suivie par CCM (toluène/hexane (5/5)) jusqu'à consommation complète du DTN N-H. À la fin de la réaction, du chloroforme a été ajouté au milieu réactionnel pour dissoudre le solide, puis le mélange a été filtré sur de la silice. Après évaporation du solvant, le produit brut a été purifié par chromatographie flash sur gel de silice en utilisant un mélange toluène/hexane (1/1) comme éluant. Après séchage, une poudre de 0,80 g a été obtenue avec un rendement de 40%.

RMN ^{1}H (600 MHz, $CDCl_3$) : δ 7,72 (s, 2H) ; 4,64 (t, 4H ; ^{3}J = 6,77 Hz) ; 1,94 (m, 2H) ; 1,88-1,80 (m, 2H) ; 1,80-1,71 (m, 2H) ; 1,38 (dd, 2H ; J = 14,00 ; 3,90 Hz) ; 1,19 (dd, 2H ; J = 13,90 ; 5,90 Hz) ; 1,05 (d, 6H ; J = 6,70 Hz) ; 0,93 (s, 18H).

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$) : δ 159,61 ; 141,85 ;134,07 ; 118,64 ; 115,34 ; 65,54 ; 51,08 ; 38,06 ; 31,21 ; 30,00 (3C) ; 26,41 et 22,84.

HRMS, FTMS + pESI (m/z) calculé pour $[C_{28}H_{39}BrN_2O_2S_2]^+$: 501,26040 ; trouvé : 501,25937 (Δ = -2,06 ppm).

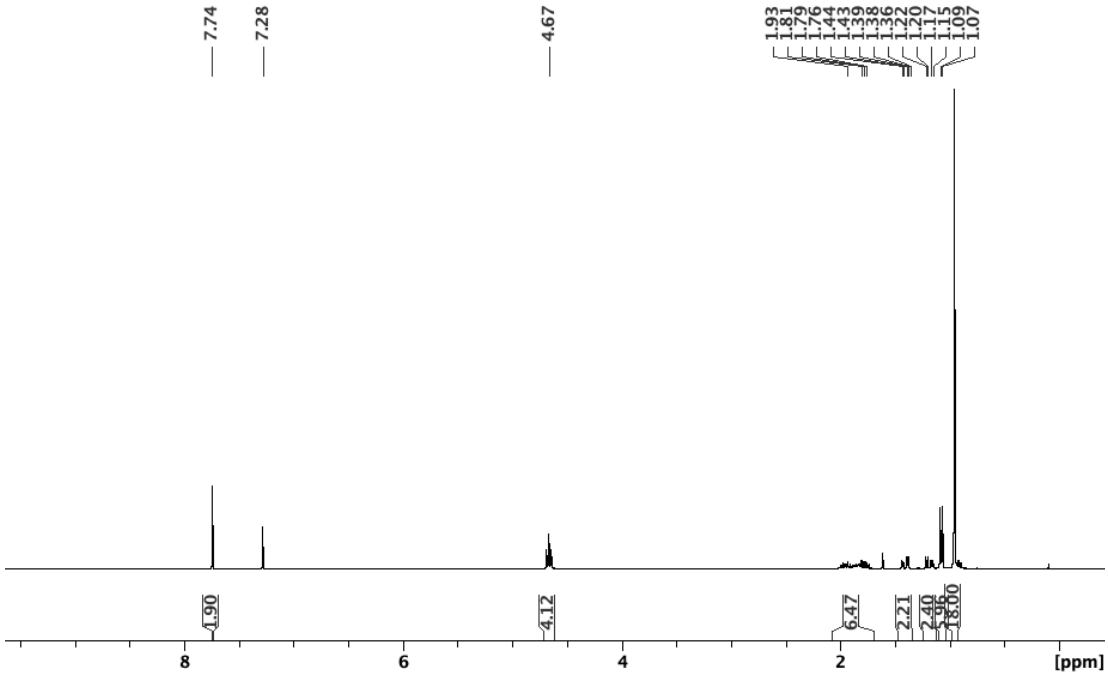


Figure V. 27 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{28}H_{40}N_2O_2S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

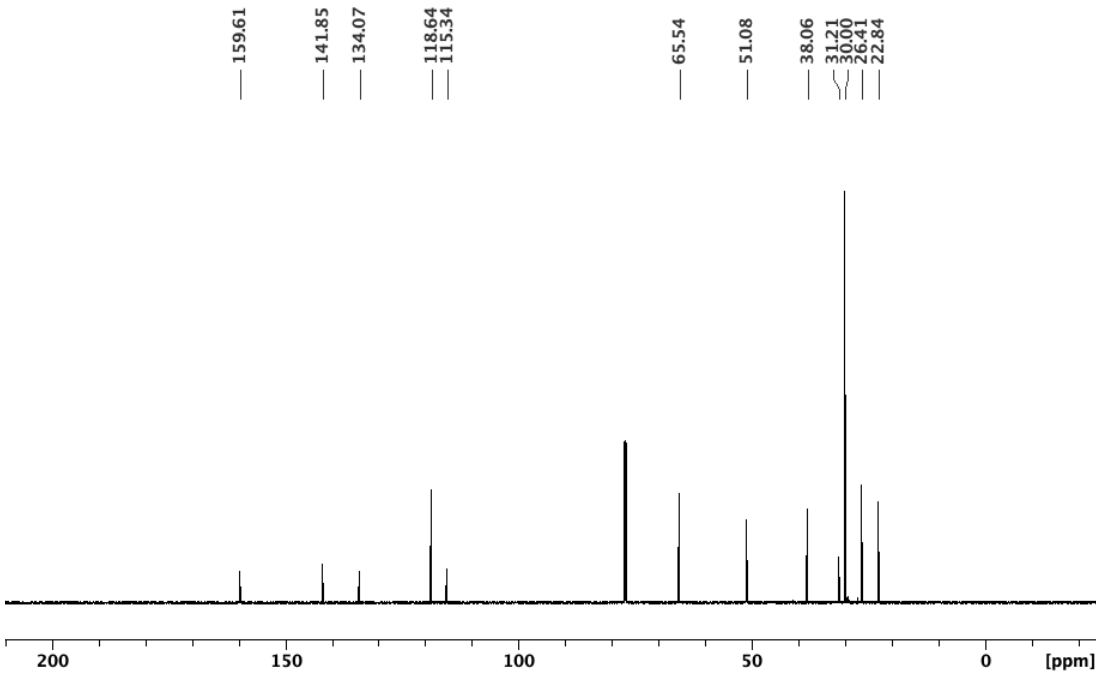
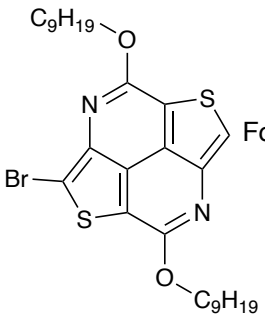


Figure V. 28 : Spectre RMN ^{13} C de $C_{28}H_{40}N_2O_2S_2$ (150 MHz, $CDCl_3$).

2-bromo-4,8-di(3,5,5'-trimethylhexoxy)-dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine **(17)** Br-DTN-OC9



Formule chimique: $C_{28}H_{39}BrN_2O_2S_2$
Masse moléculaire: 579,66 g/mol

Dans un ballon à fond rond de 100 ml équipé d'un barreau d'agitation magnétique, du DTN-OC9 (730 mg, 1,75 mmol) a été dissous dans 60 mL de $CHCl_3$. La solution a été refroidie dans un bain de glace, puis du NBS (313 mg, 1,76 mmol) a été ajouté délicatement en une fois. Après agitation toute la nuit et retour à la température ambiante, la couleur du mélange vire au rouge. Le milieu réactionnel a été premièrement filtré sur un lit de gel de silice avec comme solvant du $CHCl_3$. Puis, le solvant évaporé sous pression réduite, conduisant à un produit brut purifié par chromatographie flash sur gel de silice en utilisant un mélange

pentane/dichlorométhane (10/1) comme éluant. Après séchage, 0,72 g (83 %) d'un solide de couleur rouge a été isolé.

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7,67 (s, 1H) ; 4,78-4,53 (m, 4H) ; 2,01-1,68 (m, 6H) ; 1,38 (m, 2H) ; 1,16 (m, 2H) ; 1,06 (t, 6H ; J = 6,30 Hz) ; 0,94 (s, 18H).

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$) **:** δ 158,84 ; 140,00 ; 132,81 ; 115,39 ; 109,40 ; 65,98 ; 51,07 ; 37,90 ; 31,21 ; 30,03 (3C) ; 26,35 et 22,83.

HRMS, FTMS + pESI (m/z) calculé pour $[C_{28}H_{39}BrN_2O_2S_2]^{\bullet+}$: 578,16440 ; trouvé : 578,16363 (Δ = 1,32 ppm).

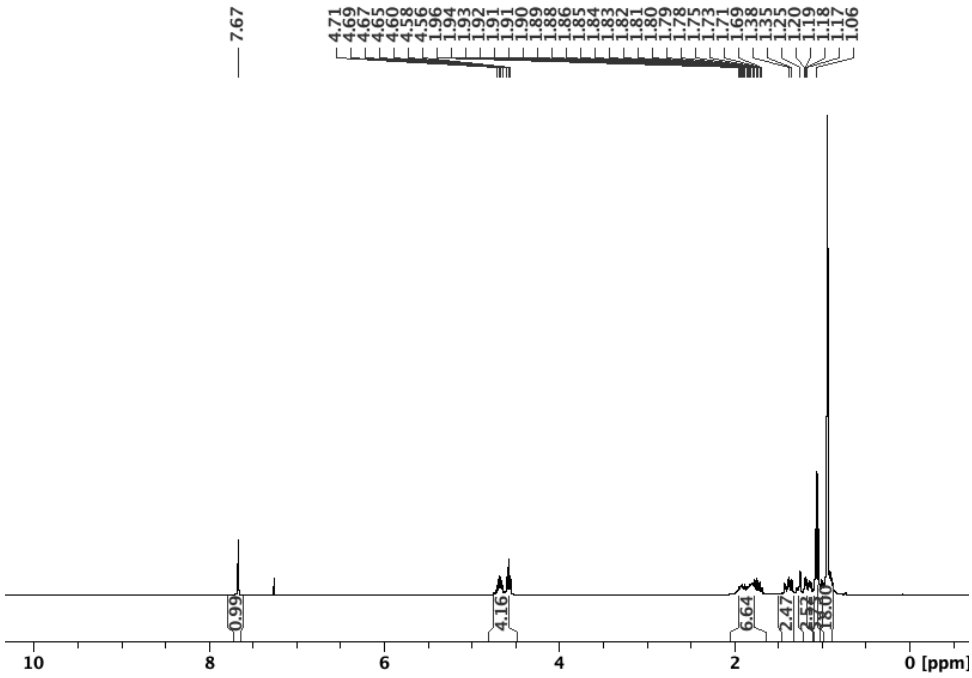


Figure V. 29 : Spectre RMN ^{1}H de $C_{28}H_{39}BrN_2O_2S_2$ (300 MHz, $CDCl_3$).

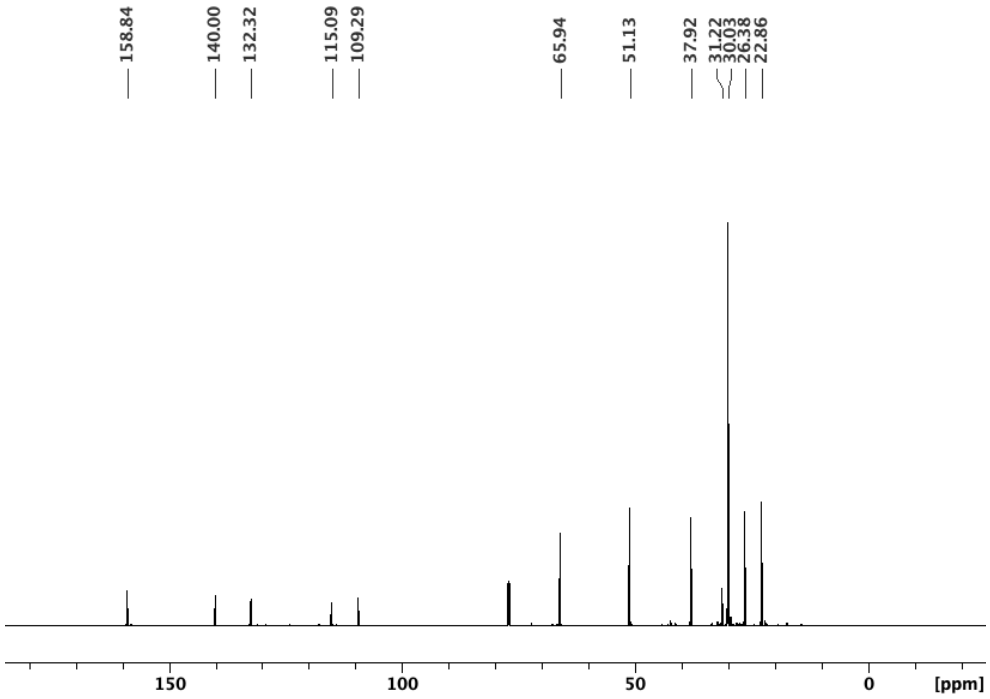
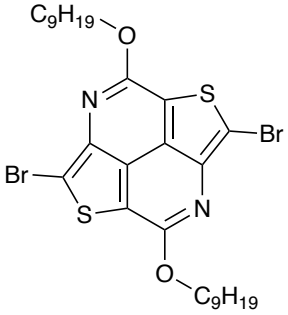


Figure V. 30 : Spectre RMN ^{13} C de $C_{28}H_{39}BrN_2O_2S_2$ (150 MHz, $CDCl_3$).

2,6-dibromo-4,8-di(3,5,5'-trimethylhexoxy)-dithieno[2,3,4-de:2',3',4'-ij][2,6]naphthyridine **(18)** Br_2-DTN-OC9



Formule chimique: $C_{28}H_{38}Br_2N_2O_2S_2$
Masse moléculaire: 658,55 g/mol

Dans un ballon à fond rond de 100 ml équipé d'un barreau d'agitation magnétique, du DTN-OC9 (340 mg, 0,68 mmol) a été dissous dans 60 mL de $CHCl_3$. La solution résultante a été refroidie dans un bain de glace et du NBS (270 mg, 1,49 mmol) a été ajouté en une seule fois. Après retour à la température ambiante, l'agitation a été poursuivie durant toute une nuit. Le milieu réactionnel a été premièrement filtré sur un lit de gel de silice avec comme solvant le $CHCl_3$. Puis, le filtrat a été concentré sous pression réduite pour obtenir le produit brut. Ce dernier a été purifié par chromatographie flash sur gel de silice en utilisant un mélange pentane/dichlorométhane (10/1) comme éluant, ce qui a conduit à 0,35 g d'un solide de couleur jaune avec un rendement de 88 %.

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 4,60 (m, 4H) ; 1,96-1,71 (m, 6H) ; 1,37 (m, 2H) ; 1,16 (m, 2H) ; 1,07 (t, 6H ; J=6,39 Hz) ; 0,96 (s, 18H).

RMN ^{13}C (150 MHz, $CDCl_3$) : δ 158,99 ; 140,15 ; 132,55 ; 115,24 ; 109,34 ; 65,97 ; 51,10 ; 37,92 ; 31,22 ; 30,03 (3C) ; 26,37 et 22,85.

HRMS, FTMS +pESI (m/z) calculé pour $[C_{28}H_{39}Br_2N_20_2S_2]^{\bullet+}$: 656,07477 ; trouvé : 656,07414 (Δ = 0,95 ppm).

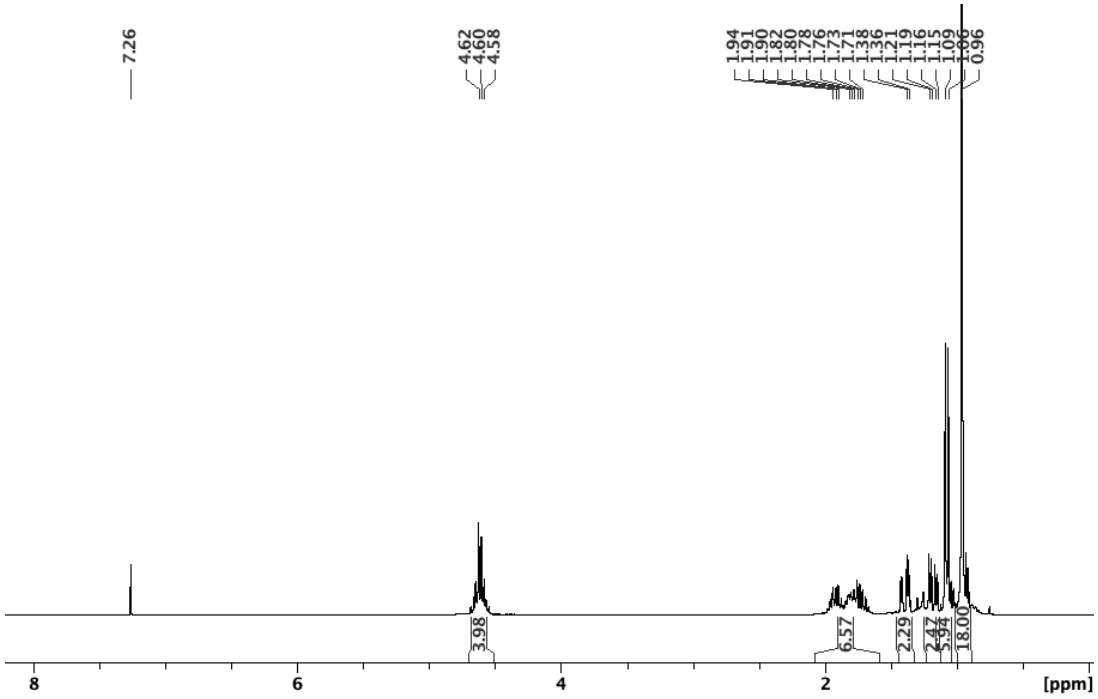


Figure V. 31 : Spectre RMN ^{13} C de $C_{28}H_{38}Br_2N_2O_2S_2$ (150 MHz, $CDCl_3$).

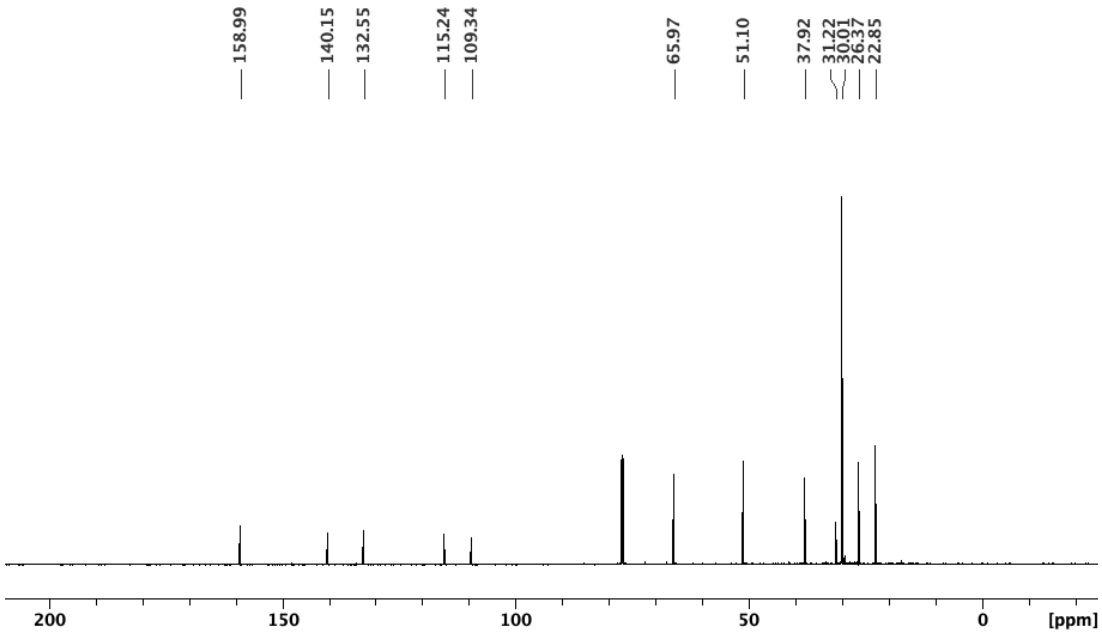
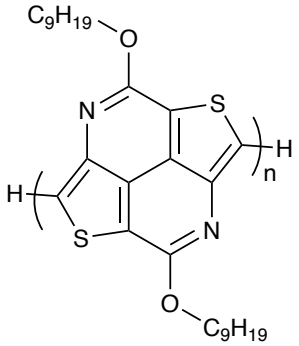


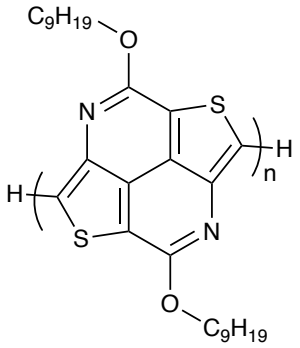
Figure V. 32 : Spectre RMN ^{13} C de $C_{28}H_{38}Br_2N_2O_2S_2$ (150 MHz, $CDCl_3$).

OligoDTN-OC9 **(22)** : obtenu à partir de la réaction avec du AgF



Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau d'agitation magnétique, le composé (15) (0,05 g, 0,1 mmol) et $PdCl_2(PhCN)_2$ (0,001 g, 0,003 mmol) ont été introduits dans AgF (0,03 g, 0,2 mmol) dissous dans 3 mL de DMF anhydre. Le mélange a été chauffé à 76°C sous agitation pendant 18 heures. Le suivi de la réaction a été réalisé par CCM (pentane/DCM 5/5). Une portion supplémentaire de 0,03 g d'AgF a ensuite été ajoutée au milieu réactionnel, puis l'agitation s'est poursuivie pendant 18 heures supplémentaires. À l'issue de la réaction, le mélange a été filtré sur un lit de Celite à l'aide de $CHCl_3$. Les phases organiques obtenues ont été lavées deux fois avec de l'eau (2 x 50 mL), séchées sur sulfate de magnésium anhydre, puis concentrées sous pression réduite pour obtenir un solide brut. Ce dernier a été rincé avec une solution aqueuse méthanol/HCl concentré (pH = 2). Après séchage sous vide, une poudre noire a été isolée (voir caractérisations en Annexe 2 et au chapitre IV).

OligoDTN-OC9 **(22)** : obtenu à partir de la réaction avec du $Ni(cod)_2$



Dans un tube de Schlenk sous argon, le composé Br_2-DTN-OC9 (18) (0,065 g, 0,10 mmol) est dissous dans 10 mL de DMF anhydre. À cette solution, ont été ajouté successivement $Ni(cod)_2$ (0,065 g, 0,24 mmol), triphénylphosphine (0,051 g, 0,20 mmol) et bipyridine (0,031 g, 0,20 mmol), puis le bromodérivé DTN-OC9 (17) (0,182 g, 0,30 mmol) à température ambiante. L'évolution de la réaction est suivie par CCM en système pentane/DCM (5/5). Le mélange réactionnel est ensuite maintenu sous agitation à 60 °C pendant 16 h. Deux ajouts supplémentaires de $Ni(cod)_2$ (0,065 g chacun) sont effectués à 10 h d'intervalle afin d'optimiser la conversion. À l'issue du temps de réaction, le mélange est versé dans une solution aqueuse méthanol/HCl concentré (pH = 2), induisant la précipitation du produit. Ce précipité est récupéré par filtration, puis lavé successivement au méthanol/HCl concentré et à l'éthanol, conduisant à l'obtention d'une poudre noire (0,211 g). Le produit brut est alors soumis par lavages séquentiels : un premier au pentane, après concentration, permet d'obtenir une poudre violette (fraction F3), puis un second au chloroforme aboutit à une poudre bleu marine (fraction F2). Un résidu insoluble, ni dans le pentane ni dans le chloroforme (fraction F3), est également récupéré.

VII. Bibliographie

(1) Forrest, S. R. *Organic Electronics: Foundations to Applications*; Oxford University Press, USA, 2020.

(2) Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. Organic Tandem Solar Cells: A Review. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2* (4), 347. https://doi.org/10.1039/b817952b.

(3) Ameri, T.; Li, N.; Brabec, C. J. Highly Efficient Organic Tandem Solar Cells: A Follow up Review. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (8), 2390. https://doi.org/10.1039/c3ee40388b.

(4) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters* **1978**, *40* (22), 1472–1472. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.40.1472.

(5) Attias, A.-J. *Polymères Conjugués et Polymères Conducteurs Électroniques*; Ed. Techniques Ingénieur, 1862.

(6) *Électronique flexible, imprimée et organique 2020-2030 : Prévisions, Technologies, Marchés: IDTechEx*. https://www.idtechex.com/fr/research-report/lectronique-flexible-imprim-e-et-organique-2020-2030-pr-visions-technologies-march-s/687 (accessed 2025-06-03).

(7) *Effets photoélectrique et électroluminescent – Energie Plus Le Site*. https://energieplus-lesite.be/theories/photovoltaique6/effets-photoelectrique-et-electroluminescent/ (accessed 2025-06-03).

(8) Skotheim, T. A. *Handbook of Conducting Polymers*; CRC press, 1997.

(9) *Masse d'air de référence 1,5 spectre | Modernisation du réseau | NREL*. https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5 (accessed 2025-06-06).

(10) Rafique, S.; Abdullah, S. M.; Sulaiman, K.; Iwamoto, M. Fundamentals of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells: An Overview of Stability/Degradation Issues and Strategies for Improvement. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *84*, 43–53. https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.12.008.

(11) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270* (5243), 1789. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.270.5243.1789.

(12) Hajlaoui, M. E.; Garnier, F.; Hassine, L.; Kouki, F.; Bouchriha, H. Growth Conditions Effects on Morphology and Transport Properties of an Oligothiophene Semiconductor. *Synthetic Metals* **2002**, *129* (3), 215–220. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00040-1.

(13) Klauk, H.; Zschieschang, U.; Weitz, R. T.; Meng, H.; Sun, F.; Nunes, G.; Keys, D. E.; Fincher, C. R.; Xiang, Z. Organic Transistors Based on Di(Phenylvinyl)Anthracene: Performance and Stability. *Advanced Materials* **2007**, *19* (22), 3882–3887. https://doi.org/10.1002/ADMA.200701431.

(14) Anthony, J. E.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. A Road Map to Stable, Soluble, Easily Crystallized Pentacene Derivatives. *Organic Letters* **2002**, *4* (1), 15–18. https://doi.org/10.1021/ol0167356.

(15) *Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL*. https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency (accessed 2025-06-09).

(16) Lu, R.; Christianson, C.; Kirkeminde, A.; Ren, S.; Wu, J. Extraordinary Photocurrent Harvesting at Type-II Heterojunction Interfaces: Toward High Detectivity Carbon

Nanotube Infrared Detectors. *Nano Letters* **2012**, *12* (12), 6244–6249. https://doi.org/10.1021/nl303302p.
(17) Ren, Y.; Zhang, D.; Suo, J.; Cao, Y.; Eickemeyer, F. T.; Vlachopoulos, N.; Zakeeruddin, S. M.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Hydroxamic Acid Pre-Adsorption Raises the Efficiency of Cosensitized Solar Cells. *Nature* **2023**, *613* (7942), 60–65. https://doi.org/10.1038/s41586-022-05460-z.
(18) Lee, M. M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T. N.; Snaith, H. J. Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites. *Science* **2012**, *338* (6107), 643–647. https://doi.org/10.1126/science.1228604.
(19) Park, J.; Kim, J.; Yun, H.-S.; Paik, M. J.; Noh, E.; Mun, H. J.; Kim, M. G.; Shin, T. J.; Seok, S. Il. Controlled Growth of Perovskite Layers with Volatile Alkylammonium Chlorides. *Nature* **2023**, *616* (7958), 724–730. https://doi.org/10.1038/s41586-023-05825-y.
(20) Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymers/Molecules for Organic Electronics. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (23), 12633–12665. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00165.
(21) Ullah, F.; Chen, C.-C.; Choy, W. C. H. Recent Developments in Organic Tandem Solar Cells toward High Efficiency. *Advanced Energy and Sustainability Research* **2021**, *2* (4), 2000050. https://doi.org/10.1002/aesr.202000050.
(22) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **1961**, *32* (3), 510–519. https://doi.org/10.1063/1.1736034.
(23) Lu, R.; Christianson, C.; Kirkeminde, A.; Ren, S.; Wu, J. Extraordinary Photocurrent Harvesting at Type-II Heterojunction Interfaces: Toward High Detectivity Carbon Nanotube Infrared Detectors. *Nano Letters* **2012**, *12* (12), 6244–6249. https://doi.org/10.1021/nl303302p.
(24) Bindl, D. J.; Safron, N. S.; Arnold, M. S. Dissociating Excitons Photogenerated in Semiconducting Carbon Nanotubes at Polymeric Photovoltaic Heterojunction Interfaces. *ACS Nano* **2010**, *4* (10), 5657–5664. https://doi.org/10.1021/nn1012397.
(25) Zou, J.; Zhang, S.; Tang, X. Recent Advances in Organic Photodetectors. *Photonics* **2024**, *11* (11), 1014. https://doi.org/10.3390/photonics11111014.
(26) Hu, C.; Chen, H.; Li, L.; Huang, H.; Shen, G. TiT MXene-RAN van Der Waals Heterostructure-Based Flexible Transparent NIR Photodetector Array for 1024 Pixel Image Sensing Application. *Advanced Materials Technologies* **2022**, *7* (7), 2101639. https://doi.org/10.1002/admt.202101639.
(27) Edgar, L. J. Method and Apparatus for Controlling Electric Currents. No.140,363, January 28, 1930.
(28) Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. Macromolecular Electronic Device: Field-Effect Transistor with a Polythiophene Thin Film. *Applied Physics Letters* **1986**, *49* (18), 1210–1212. https://doi.org/10.1063/1.97417.
(29) Jurchescu, O. D.; Popinciuc, M.; van Wees, B. J.; Palstra, T. T. M. Interface-Controlled, High-Mobility Organic Transistors. *Advanced Materials* **2007**, *19* (5), 688–692. https://doi.org/10.1002/adma.200600929.
(30) Chu, M.; Fan, J.; Yang, S.; Liu, D.; Ng, C. F.; Dong, H.; Ren, A.; Miao, Q. Halogenated Tetraazapentacenes with Electron Mobility as High as 27.8 $Cm^{2} V^{-1} s^{-1}$ in Solution-Processed N-Channel Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* **2018**, *30* (38). https://doi.org/10.1002/adma.201803467.
(31) Lin, C.; Peng, B.; Wu, J.; Huang, Z.; Chen, M.; Hu, D.; Ke, S.; Tee, B. C. K.; Li, H. Ambipolar Organic Field-Effect Transistors and Complementary Circuits Based on

Single Crystals with Alcohol Treatment. *Advanced Electronic Materials* **2022**, *8* (11), 2200557. https://doi.org/10.1002/aelm.202200557.

(32) de Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. Stability of N-Type Doped Conducting Polymers and Consequences for Polymeric Microelectronic Devices. *Synthetic Metals* **1997**, *87* (1), 53–59. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80097-5.

(33) Ye, Q.; Chang, J.; Huang, K.-W.; Shi, X.; Wu, J.; Chi, C. Cyanated Diazatetracene Diimides with Ultrahigh Electron Affinity for N-Channel Field Effect Transistors. *Organic Letters* **2013**, *15* (6), 1194–1197. https://doi.org/10.1021/ol400082c.

(34) Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. Rylene and Related Diimides for Organic Electronics. *Advanced Materials* **2011**, *23* (2), 268–284. https://doi.org/10.1002/adma.201001402.

(35) Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomeroglu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Design, Synthesis, and Characterization of Ladder-Type Molecules and Polymers. Air-Stable, Solution-Processable n-Channel and Ambipolar Semiconductors for Thin-Film Transistors via Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (15), 5586–5608. https://doi.org/10.1021/ja809555c.

(36) Naibi Lakshminarayana, A.; Ong, A.; Chi, C. Modification of Acenes for N-Channel OFET Materials. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6* (14), 3551–3563. https://doi.org/10.1039/C8TC00146D.

(37) Glöcklhofer, F.; Petritz, A.; Karner, E.; Bojdys, M. J.; Stadlober, B.; Fröhlich, J.; Unterlass, M. M. Dicyano- and Tetracyanopentacene: Foundation of an Intriguing New Class of Easy-to-Synthesize Organic Semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5* (10), 2603–2610. https://doi.org/10.1039/C7TC00143F.

(38) Tang, C. G.; Hou, K.; Leong, W. L. The Quest for Air Stability in Organic Semiconductors. *Chemistry of Materials* **2024**, *36* (1), 28–53. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02093.

(39) Yang, J.; Zhao, Z.; Wang, S.; Guo, Y.; Liu, Y. Insight into High-Performance Conjugated Polymers for Organic Field-Effect Transistors. *Chem* **2018**, *4* (12), 2748–2785. https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.08.005.

(40) Kimpel, J.; Michinobu, T. Conjugated Polymers for Functional Applications: Lifetime and Performance of Polymeric Organic Semiconductors in Organic Field-effect Transistors. *Polymer International* **2021**, *70* (4), 367–373. https://doi.org/10.1002/pi.6020.

(41) Di Pietro, R.; Fazzi, D.; Kehoe, T. B.; Sirringhaus, H. Spectroscopic Investigation of Oxygen- and Water-Induced Electron Trapping and Charge Transport Instabilities in n-Type Polymer Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (36), 14877–14889. https://doi.org/10.1021/ja304198e.

(42) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1977**, *0* (16), 578. https://doi.org/10.1039/c39770000578.

(43) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. Electrochemical Polymerization of Pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1979**, No. 14, 635. https://doi.org/10.1039/c39790000635.

(44) Shacklette, L. W.; Chance, R. R.; Ivory, D. M.; Miller, G. G.; Baughman, R. H. Electrical and Optical Properties of Highly Conducting Charge-Transfer Complexes of Poly(p-Phenylene). *Synthetic Metals* **1980**, *1* (3), 307–320. https://doi.org/10.1016/0379-6779(80)90020-X.

(45) Wnek, G. E.; Chien, J. C. W.; Karasz, F. E.; Lillya, C. P. Electrically Conducting Derivative of Poly(p-Phenylene Vinylene). *Polymer* **1979**, *20* (12), 1441–1443. https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90002-8.
(46) Kaneto, K.; Yoshino, K.; Inuishi, Y. Electrical Properties of Conducting Polymer, Poly-Thiophene, Prepared by Electrochemical Polymerization. *Japanese Journal of Applied Physics* **1982**, *21* (9A), L567. https://doi.org/10.1143/JJAP.21.L567.
(47) Ohsawa, T.; Kaneto, K.; Yoshino, K. Electrical and Optical Properties of Electrochemically Prepared Polyfuran. *Japanese Journal of Applied Physics* **1984**, *23* (9A), L663. https://doi.org/10.1143/JJAP.23.L663.
(48) Hotta, S.; Rughooputh, S. D. D. V.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Spectroscopic Studies of Soluble Poly(3-Alkylthienylenes). *Macromolecules* **1987**, *20* (1), 212–215. https://doi.org/10.1021/ma00167a038.
(49) Nakanishi, H.; Mizutani, F.; Kato, M.; Hasumi, K. Semiconducting Single Crystals of Polydiacetylenes. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1983**, *21* (12), 983–987. https://doi.org/10.1002/pol.1983.130211204.
(50) Bolognesi, A.; Catellani, M.; Destri, S.; Porzio, W. Polythiazole: A New Semiconducting Polymer Having a Heteroatom in the Conduction Pathway. *Synthetic Metals* **1987**, *18* (1–3), 129–132. https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90866-6.
(51) Mei, J.; Bao, Z. Side Chain Engineering in Solution-Processable Conjugated Polymers. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (1), 604–615. https://doi.org/10.1021/cm4020805.
(52) Heeger, A. J. Semiconducting Polymers: The Third Generation. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (7), 2354. https://doi.org/10.1039/b914956m.
(53) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer. *Advanced Materials* **2006**, *18* (21), 2884–2889. https://doi.org/10.1002/adma.200600160.
(54) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. Toward a Rational Design of Poly(2,7-Carbazole) Derivatives for Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (2), 732–742. https://doi.org/10.1021/ja0771989.
(55) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells. *Advanced Materials* **2007**, *19* (17), 2295–2300. https://doi.org/10.1002/adma.200602496.
(56) Cho, S.; Seo, J. H.; Park, S. H.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; Heeger, A. J. A Thermally Stable Semiconducting Polymer. *Advanced Materials* **2010**, *22* (11), 1253–1257. https://doi.org/10.1002/adma.200903420.
(57) Gong, X.; Tong, M.; Xia, Y.; Cai, W.; Moon, J. S.; Cao, Y.; Yu, G.; Shieh, C.-L.; Nilsson, B.; Heeger, A. J. High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 Nm to 1450 Nm. *Science* **2009**, *325* (5948), 1665–1667. https://doi.org/10.1126/science.1176706.
(58) Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. J. Poly(Isothianaphthene). *The Journal of Organic Chemistry* **1984**, *49* (18), 3382–3384. https://doi.org/10.1021/jo00192a027.
(59) Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. Design of Narrow-Bandgap Polymers. Syntheses and Properties of Monomers and Polymers Containing Aromatic-Donor and o-Quinoid-Acceptor Units. *Chemistry of Materials* **1996**, *8* (2), 570–578. https://doi.org/10.1021/cm950467m.
(60) Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. -J. Optical Bandgaps of Π-Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. *Advanced Materials* **2007**, *19* (2), 173–191. https://doi.org/10.1002/adma.200600277.

(61) Liu, C.; Wang, K.; Gong, X.; Heeger, A. J. Low Bandgap Semiconducting Polymers for Polymeric Photovoltaics. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (17), 4825–4846. https://doi.org/10.1039/C5CS00650C.
(62) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. A New Class of Small Band Gap Organic Polymer Conductors. *Polymer Bulletin* **1992**, *29* (1–2), 119–126. https://doi.org/10.1007/BF00558045.
(63) Ajayaghosh, A. Donor–Acceptor Type Low Band Gap Polymers: Polysquaraines and Related Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32* (4), 181–191. https://doi.org/10.1039/B204251G.
(64) Chen, H.; Cai, G.; Guo, A.; Zhao, Z.; Kuang, J.; Zheng, L.; Zhao, L.; Chen, J.; Guo, Y.; Liu, Y. Low Band Gap Donor–Acceptor Conjugated Polymers with Indanone-Condensed Thiadiazolo[3,4-g]Quinoxaline Acceptors. *Macromolecules* **2019**, *52* (16), 6149–6159. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00834.
(65) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer. *Advanced Materials* **2006**, *18* (21), 2884–2889. https://doi.org/10.1002/adma.200600160.
(66) Yamamoto, T.; Zhou, Z.; Kanbara, T.; Shimura, M.; Kizu, K.; Maruyama, T.; Nakamura, Y.; Fukuda, T.; Lee, B.-L.; Ooba, N.; Tomaru, S.; Kurihara, T.; Kaino, T.; Kubota, K.; Sasaki, S. π-Conjugated Donor−Acceptor Copolymers Constituted of π-Excessive and π-Deficient Arylene Units. Optical and Electrochemical Properties in Relation to CT Structure of the Polymer. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (43), 10389–10399. https://doi.org/10.1021/ja961550t.
(67) Yamamoto, T.; Kanbara, T.; Ooba, N.; Tomaru, S. π-Conjugated Charge Transfer Polymer Constituted of Electron-Donating Thiophene and Electron-Withdrawing Quinoxaline. *Chemistry Letters* **1994**, *23* (9), 1709–1712. https://doi.org/10.1246/CL.1994.1709.
(68) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. High Photovoltaic Performance of a Low-Bandgap Polymer. *Advanced Materials* **2006**, *18* (21), 2884–2889. https://doi.org/10.1002/adma.200600160.
(69) Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (48), 16144–16145. https://doi.org/10.1021/ja806687u.
(70) Brymora, K.; Khelifi, W.; Awada, H.; Blanc, S.; Hirsch, L.; Bousquet, A.; Lartigau-Dagron, C.; Castet, F. Comprehensive Theoretical and Experimental Study of near Infrared Absorbing Copolymers Based on Dithienosilole. *Polymer Chemistry* **2020**, *11* (21), 3637–3643. https://doi.org/10.1039/D0PY00330A.
(71) Zaborova, E.; Chávez, P.; Bechara, R.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Méry, S.; Leclerc, N. Thiazole as a Weak Electron-Donor Unit to Lower the Frontier Orbital Energy Levels of Donor–Acceptor Alternating Conjugated Materials. *Chemical Communications* **2013**, *49* (85), 9938. https://doi.org/10.1039/c3cc45481a.
(72) Sahu, S.; Rout, G. C. Band Gap Opening in Graphene: A Short Theoretical Study. *International Nano Letters* **2017**, *7* (2), 81–89. https://doi.org/10.1007/s40089-017-0203-5.
(73) Liu, J.; Li, B.-W.; Tan, Y.-Z.; Giannakopoulos, A.; Sanchez-Sanchez, C.; Beljonne, D.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Feng, X.; Müllen, K. Toward Cove-Edged Low Band Gap Graphene Nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (18), 6097–6103. https://doi.org/10.1021/jacs.5b03017.

(74) Willot, P.; Govaerts, S.; Koeckelberghs, G. The Controlled Polymerization of Poly(Cyclopentadithiophene)s and Their All-Conjugated Block Copolymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (22), 8888–8895. https://doi.org/10.1021/ma401667d.
(75) Zhang, X.; Köhler, M.; Matzger, A. J. Alkyl-Substituted Thieno[3,2- b]Thiophene Polymers and Their Dimeric Subunits. *Macromolecules* **2004**, *37* (17), 6306–6315. https://doi.org/10.1021/ma049107n.
(76) Shi, S.; Yuan, J.; Ding, G.; Ford, M.; Lu, K.; Shi, G.; Sun, J.; Ling, X.; Li, Y.; Ma, W. Improved All-Polymer Solar Cell Performance by Using Matched Polymer Acceptor. *Advanced Functional Materials* **2016**, *26* (31), 5669–5678. https://doi.org/10.1002/adfm.201601037.
(77) Cinar, M. E.; Ozturk, T. Thienothiophenes, Dithienothiophenes, and Thienoacenes: Syntheses, Oligomers, Polymers, and Properties. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (9), 3036–3140. https://doi.org/10.1021/cr500271a.
(78) Jackson, N. E.; Savoie, B. M.; Kohlstedt, K. L.; Olvera de la Cruz, M.; Schatz, G. C.; Chen, L. X.; Ratner, M. A. Controlling Conformations of Conjugated Polymers and Small Molecules: The Role of Nonbonding Interactions. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (28), 10475–10483. https://doi.org/10.1021/ja403667s.
(79) Huang, H.; Yang, L.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Organic and Polymeric Semiconductors Enhanced by Noncovalent Conformational Locks. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (15), 10291–10318. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00084.
(80) Yu, S.; Chen, Y.; Yang, L.; Ye, P.; Wu, J.; Yu, J.; Zhang, S.; Gao, Y.; Huang, H. Significant Enhancement of Photovoltaic Performance through Introducing S···N Conformational Locks. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (41), 21674–21678. https://doi.org/10.1039/C7TA05774A.
(81) Xia, B.; Lu, K.; Yuan, L.; Zhang, J.; Zhu, L.; Zhu, X.; Deng, D.; Li, H.; Wei, Z. A Conformational Locking Strategy in Linked-Acceptor Type Polymers for Organic Solar Cells. *Polymer Chemistry* **2016**, *7* (6), 1323–1329. https://doi.org/10.1039/C5PY01946J.
(82) Liu, B.; Rocca, D.; Yan, H.; Pan, D. Beyond Conformational Control: Effects of Noncovalent Interactions on Molecular Electronic Properties of Conjugated Polymers. **2021**, *1* (12), 2182–2187. https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00284.
(83) Liu, J.; Ma, L.-K.; Sheong, F. K.; Zhang, L.; Hu, H.; Zhang, J.-X.; Zhang, J.; Li, Z.; Ma, C.; Han, X.; Pan, D.; Ade, H.; Ma, W.; Yan, H. Carboxylate Substitution Position Influencing Polymer Properties and Enabling Non-Fullerene Organic Solar Cells with High Open Circuit Voltage and Low Voltage Loss. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (35), 16874–16881. https://doi.org/10.1039/C8TA04935A.
(84) Mei, J.; Bao, Z. Side Chain Engineering in Solution-Processable Conjugated Polymers. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (1), 604–615. https://doi.org/10.1021/cm4020805.
(85) Guchait, S.; Oummouch, S.; Durand, P.; Kamatham, N.; Jismy, B.; Herrmann, L.; Mery, S.; Leclerc, N.; Brinkmann, M. Impact of Side Chain Chemical Structure on Doping and Thermoelectric Properties of Oriented PBTTT Thin Films. *Small* **2025**, *21* (6), 2410073. https://doi.org/10.1002/smll.202410073.
(86) Kamatham, N.; Ibraikulov, O. A.; Durand, P.; Wang, J.; Boyron, O.; Heinrich, B.; Heiser, T.; Lévêque, P.; Leclerc, N.; Méry, S. On the Impact of Linear Siloxanated Side Chains on the Molecular Self-Assembling and Charge Transport Properties of Conjugated Polymers. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31* (6), 2007734. https://doi.org/10.1002/adfm.202007734.
(87) Kang, B.; Kim, R.; Lee, S. B.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H.; Cho, K. Side-Chain-Induced Rigid Backbone Organization of Polymer Semiconductors through Semifluoroalkyl Side

Chains. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (11), 3679–3686. https://doi.org/10.1021/jacs.5b10445.

(88) Savikhin, V.; Babics, M.; Neophytou, M.; Liu, S.; Oosterhout, S. D.; Yan, H.; Gu, X.; Beaujuge, P. M.; Toney, M. F. Impact of Polymer Side Chain Modification on OPV Morphology and Performance. *Chemistry of Materials* **2018**, *30* (21), 7872–7884. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03455.

(89) Shi, D.; Liu, Z.; Ma, J.; Zhao, Z.; Tan, L.; Lin, G.; Tian, J.; Zhang, X.; Zhang, G.; Zhang, D. Half-Fused Diketopyrrolopyrrole-Based Conjugated Donor–Acceptor Polymer for Ambipolar Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials* **2020**, *30* (21), 1910235. https://doi.org/10.1002/adfm.201910235.

(90) Wang, Z.; Liu, Z.; Ning, L.; Xiao, M.; Yi, Y.; Cai, Z.; Sadhanala, A.; Zhang, G.; Chen, W.; Sirringhaus, H.; Zhang, D. Charge Mobility Enhancement for Conjugated DPP-Selenophene Polymer by Simply Replacing One Bulky Branching Alkyl Chain with Linear One at Each DPP Unit. *Chemistry of Materials* **2018**, *30* (9), 3090–3100. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01007.

(91) Luo, N.; Ren, P.; Feng, Y.; Shao, X.; Zhang, H.-L.; Liu, Z. Side-Chain Engineering of Conjugated Polymers for High-Performance Organic Field-Effect Transistors. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, *13* (4), 1131–1146. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c03909.

(92) Wang, Z.; Ge, X.; Gong, X.; Wang, Y.; Liu, X. Side Chain Modulation Enables High-Performance Quinoid–Donor–Acceptor Terpolymer Transistors Processed with Nonhalogenated Solvents. *ACS Applied Polymer Materials* **2025**, *7* (12), 8007–8021. https://doi.org/10.1021/acsapm.5c01021.

(93) Xie, R.; Zhou, Q.; Guan, P.; Li, J.; Liu, C.; Qi, M.; Yang, C.; Liu, X.; Xiong, J.; Ge, X.; Zhou, P.; Zhang, L.; Chen, J.; Liu, Y.; Liu, X. Precisely Regulating Interchain Aggregation and Film Crystallinity of Quinoidal Terpolymers for High-Performance Eco-Friendly Transistors. *Macromolecules* **2025**, *58* (7), 3677–3693. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c02672.

(94) Grenier, C. R. G.; George, S. J.; Joncheray, T. J.; Meijer, E. W.; Reynolds, J. R. Chiral Ethylhexyl Substituents for Optically Active Aggregates of π-Conjugated Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (35), 10694–10699. https://doi.org/10.1021/ja068461t.

(95) Vanormelingen, W.; Pandey, L.; Van der Auweraer, M.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G. Steering the Conformation and Chiroptical Properties of Poly(Dithienopyrrole)s Substituted with Chiral OPV Side Chains. *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2157–2168. https://doi.org/10.1021/ma902762z.

(96) Vandeleene, S.; Van den Bergh, K.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G. Influence of the Polymerization Methodology on the Regioregularity and Chiroptical Properties of Poly(Alkylthiothiophene)s. *Macromolecules* **2008**, *41* (14), 5123–5131. https://doi.org/10.1021/ma8008405.

(97) Guo, X.; Quinn, J.; Chen, Z.; Usta, H.; Zheng, Y.; Xia, Y.; Hennek, J. W.; Ortiz, R. P.; Marks, T. J.; Facchetti, A. Dialkoxybithiazole: A New Building Block for Head-to-Head Polymer Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (5), 1986–1996. https://doi.org/10.1021/ja3120532.

(98) Shi, C.; Yao, Y.; Yang; Pei, Q. Regioregular Copolymers of 3-Alkoxythiophene and Their Photovoltaic Application. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (27), 8980–8986. https://doi.org/10.1021/ja061664x.

(99) Hou, J.; Tan, Z.; Yan, Y.; He, Y.; Yang, C.; Li, Y. Synthesis and Photovoltaic Properties of Two-Dimensional Conjugated Polythiophenes with Bi(Thienylenevinylene) Side

Chains. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (14), 4911–4916. https://doi.org/10.1021/ja060141m.
(100) Hou, J.; Huo, L.; He, C.; Yang, C.; Li, Y. Synthesis and Absorption Spectra of Poly(3-(Phenylenevinyl)Thiophene)s with Conjugated Side Chains. *Macromolecules* **2006**, *39* (2), 594–603. https://doi.org/10.1021/ma051883n.
(101) Di Césare, N.; Belletête, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. Towards a Theoretical Design of Thermochromic Polythiophenes. *Chemical Physics Letters* **1997**, *275* (5–6), 533–539. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00777-X.
(102) Nelson, T. D.; Crouch, R. D. Cu, Ni, and Pd Mediated Homocoupling Reactions in Biaryl Syntheses: The Ullmann Reaction. In *Organic Reactions*; Wiley, 2004; pp 265–555. https://doi.org/10.1002/0471264180.or063.03.
(103) Meringdal, J. W.; Menche, D. Suzuki–Miyaura (Hetero-)Aryl Cross-Coupling: Recent Findings and Recommendations. *Chemical Society Reviews* **2025**, *54* (12), 5746–5765. https://doi.org/10.1039/D4CS01108B.
(104) Suzuki, A. Organoborane Coupling Reactions (Suzuki Coupling). *Proceedings of the Japan Academy, Series B* **2004**, *80* (8), 359–371. https://doi.org/10.2183/pjab.80.359.
(105) Miyaura, N.; Satoh, M.; Suzuki, A. Stereo- and Regiospecific Syntheses to Provide Conjugated (E,Z)- and (Z,Z)-Alkadienes, and Arylated (Z)-Alkenes in Excellent Yields via the Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of (Z)-1-Alkenylboronates with 1-Bromoalkenes and Aryl Iodides. *Tetrahedron Letters* **1986**, *27* (32), 3745–3748. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)83869-1.
(106) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A New Stereospecific Cross-Coupling by the Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Letters* **1979**, *20* (36), 3437–3440. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)95429-2.
(107) Takahashi, M.; Masui, K.; Sekiguchi, H.; Kobayashi, N.; Mori, A.; Funahashi, M.; Tamaoki, N. Palladium-Catalyzed C-H Homocoupling of Bromothiophene Derivatives and Synthetic Application to Well-Defined Oligothiophenes. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (33), 10930–10933. https://doi.org/10.1021/ja060749v.
(108) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. Palladium-Catalyzed Ligand-Directed C−H Functionalization Reactions. *Chemical Reviews* **2010**, *110* (2), 1147–1169. https://doi.org/10.1021/cr900184e.
(109) McDonald, R. N.; Campbell, T. W. The Wittig Reaction as a Polymerization Method. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, *82* (17), 4669–4671. https://doi.org/10.1021/ja01502a054.
(110) Blayney, A. J.; Perepichka, I. F.; Wudl, F.; Perepichka, D. F. Advances and Challenges in the Synthesis of Poly(P-phenylene Vinylene)-Based Polymers. *Israel Journal of Chemistry* **2014**, *54* (5–6), 674–688. https://doi.org/10.1002/ijch.201400067.
(111) Hsu, N. S. Y.; Lin, A.; Uva, A.; Huang, S. H.; Tran, H. Direct Arylation Polymerization of Degradable Imine-Based Conjugated Polymers. *Macromolecules* **2023**, *56* (21), 8947–8955. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01986.
(112) Sahabudeen, H.; Qi, H.; Ballabio, M.; Položij, M.; Olthof, S.; Shivhare, R.; Jing, Y.; Park, S.; Liu, K.; Zhang, T.; Ma, J.; Rellinghaus, B.; Mannsfeld, S.; Heine, T.; Bonn, M.; Cánovas, E.; Zheng, Z.; Kaiser, U.; Dong, R.; Feng, X. Highly Crystalline and Semiconducting Imine-Based Two-Dimensional Polymers Enabled by Interfacial Synthesis. *Angewandte Chemie* **2020**, *132* (15), 6084–6092. https://doi.org/10.1002/ange.201915217.
(113) Chakraborty, D.; Plajer, A. J. Recent Advances in Polyimine Chemistry: Synthesis, Functional Design, and Degradation. *Journal of Polymer Science* **2025**, *0*, 1–11. https://doi.org/10.1002/pol.20241199.

(114) Giraud, L.; Grelier, S.; Grau, E.; Garel, L.; Hadziioannou, G.; Kauffmann, B.; Cloutet, É.; Cramail, H.; Brochon, C. Synthesis and Characterization of Vanillin-Based π-Conjugated Polyazomethines and Their Oligomer Model Compounds. *Molecules* **2022**, *27* (13), 4138. https://doi.org/10.3390/molecules27134138.
(115) Damlin, P.; Kvarnström, C.; Ivaska, A. Electrochemical Synthesis and in Situ Spectroelectrochemical Characterization of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in Room Temperature Ionic Liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *570* (1), 113–122. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.03.023.
(116) Ludwigs, S. *P3HT Revisited-from Molecular Scale to Solar Cell Devices*; Springer, 2014; Vol. 265.
(117) Meisel, S. L.; Johnson, G. C.; Hartough, H. D. Polymerization of Thiophene and Alkylthiophenes. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72* (5), 1910–1912. https://doi.org/10.1021/ja01161a015.
(118) R., S. Preparation of Soluble Polythiophene Derivatives Utilizing Transition Metal Halides as Catalysts and Their Property. *Chem. Express* **1986**, *1*, 635–638.
(119) Yoshino, K.; Nakajima, S.; Onoda, M.; Sugimoto, R. Electrical and Optical Properties of Poly(3-Alkylthiophene). *Synthetic Metals* **1989**, *28* (1–2), 349–357. https://doi.org/10.1016/0379-6779(89)90545-6.
(120) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. Enhanced Electrical Conductivity in Regioselectively Synthesized Poly(3-Alkylthiophenes). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, No. 1, 70. https://doi.org/10.1039/c39920000070.
(121) McCullogh, R. D.; Williams, S. P.; Tristam-Nagle, S.; Jayaraman, M.; Ewbank, P. C.; Miller, L. The First Synthesis and New Properties of Regioregular, Head-to-Tail Coupled Polythiophenes. *Synthetic Metals* **1995**, *69* (1–3), 279–282. https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02449-9.
(122) Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T. Chain-Growth Polymerization for Poly(3-Hexylthiophene) with a Defined Molecular Weight and a Low Polydispersity. *Macromolecules* **2004**, *37* (4), 1169–1171. https://doi.org/10.1021/ma035396o.
(123) Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G. Structural Analysis of Poly(3-alkylthiophene)s. *Die Makromolekulare Chemie* **1989**, *190* (12), 3105–3116. https://doi.org/10.1002/macp.1989.021901208.
(124) Pomerantz, M.; Tseng, J. J.; Zhu, H.; Sproull, S. J.; Reynolds, J. R.; Uitz, R.; Arnott, H. J.; Haider, M. I. Processable Polymers and Copolymers of 3-Alkylthiophenes and Their Blends. *Synthetic Metals* **1991**, *41* (3), 825–830. https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91505-5.
(125) McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. Design, Synthesis, and Control of Conducting Polymer Architectures: Structurally Homogeneous Poly(3-Alkylthiophenes). *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58* (4), 904–912. https://doi.org/10.1021/jo00056a024.
(126) Mao, H.; Xu, B.; Holdcroft, S. Synthesis and Structure-Property Relationships of Regioirregular Poly(3-Hexylthiophenes). *Macromolecules* **1993**, *26* (5), 1163–1169. https://doi.org/10.1021/ma00057a041.
(127) McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. Self-Orienting Head-to-Tail Poly(3-Alkylthiophenes): New Insights on Structure-Property Relationships in Conducting Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (11), 4910–4911. https://doi.org/10.1021/ja00064a070.
(128) McCullough, R. D.; Williams, S. P. Toward Tuning Electrical and Optical Properties in Conjugated Polymers Using Side-Chains: Highly Conductive Head-to-Tail, Heteroatom Functionalized Polythiophenes. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (24), 11608–11609. https://doi.org/10.1021/ja00077a074.

(129) Chen, T. A.; Rieke, R. D. The First Regioregular Head-to-Tail Poly(3-Hexylthiophene-2,5-Diyl) and a Regiorandom Isopolymer: Nickel versus Palladium Catalysis of 2(5)-Bromo-5(2)-(Bromozincio)-3-Hexylthiophene Polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (25), 10087–10088. https://doi.org/10.1021/ja00051a066.
(130) Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D. Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-Alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (1), 233–244. https://doi.org/10.1021/ja00106a027.
(131) Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T. Chain-Growth Polymerization for Poly(3-Hexylthiophene) with a Defined Molecular Weight and a Low Polydispersity. *Macromolecules* **2004**, *37* (4), 1169–1171. https://doi.org/10.1021/ma035396o.
(132) Lee, Y. H.; Wu, C. L.; Lai, C. W.; Huang, J. X. Thin, Lightweight, and Highly Efficient Electromagnetic Interference Shielding Nanocomposites Composed of a π-Conjugated Block Copolymer Nanowire/Multiwalled Carbon Nanotube Bicontinuous Interpenetrating Network. *ACS Omega* **2025**, *10* (14), 14296–14305. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.5C00452.
(133) Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; Mccullough, R. D. Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-Alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324–4333. https://doi.org/10.1021/MA001677+.
(134) M, S.; Chetri, R.; T N, A. Electropolymerization Strategies on Thiophene Derivatives: An Overview. *ChemistrySelect* **2025**, *10* (23), e02116. https://doi.org/10.1002/slct.202502116.
(135) Wei, Y.; Chan, C. C.; Tian, J.; Jang, G. W.; Hsueh, K. F. Electrochemical Polymerization of Thiophenes in the Presence of Bithiophene or Terthiophene: Kinetics and Mechanism of the Polymerization. *Chemistry of Materials* **1991**, *3* (5), 888–897. https://doi.org/10.1021/cm00017a026.
(136) Lakard, B. Electrochemical Biosensors Based on Conducting Polymers: A Review. *Applied Sciences* **2020**, *10* (18), 6614. https://doi.org/10.3390/app10186614.
(137) Navya, P. V.; Sampath, S. A Review on the Progress of Electrochromic Materials and Smart Device Technology. *Chemistry – An Asian Journal* **2025**, *20* (11), e202401724. https://doi.org/10.1002/asia.202401724.
(138) Lin, S.; Wu, Q.; Lu, Y. Recent Progress of the Application of Electropolymerization in Batteries and Supercapacitors: Specific Design of Functions in Electrodes. *ChemElectroChem* **2024**, *11* (12), e202300776. https://doi.org/10.1002/celc.202300776.
(139) Kanbara, T.; Yamamoto, T. Preparation of New Redox-Active Quaternized Poly(Quinolinium) and Poly(Isoquinolinium) Salts Showing Viologen-like Redox Behavior. *Macromolecules* **1993**, *26* (8), 1975–1979. https://doi.org/10.1021/ma00060a027.
(140) Liu, Y.; Xian, K.; Gui, R.; Zhou, K.; Liu, J.; Gao, M.; Zhao, W.; Jiao, X.; Deng, Y.; Yin, H.; Geng, Y.; Ye, L. Simple Polythiophene Solar Cells Approaching 10% Efficiency via Carbon Chain Length Modulation of Poly(3-Alkylthiophene). *Macromolecules* **2022**, *55* (1), 133–145. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02187.
(141) Heywang, G.; Jonas, F. Poly(Alkylenedioxythiophene)s—New, Very Stable Conducting Polymers. *Advanced Materials* **1992**, *4* (2), 116–118. https://doi.org/10.1002/adma.19920040213.
(142) Zhao, Q.; Jamal, R.; Zhang, L.; Wang, M.; Abdiryim, T. The Structure and Properties of PEDOT Synthesized by Template-Free Solution Method. *Nanoscale Research Letters* **2014**, *9* (1), 557. https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-557.

(143) Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Blomquist, S.; Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Ivaska, A. In Situ Spectroelectrochemical Characterization of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta* **1999**, *44* (16), 2739–2750. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00405-8.
(144) Heywang, G.; Jonas, F. Poly(Alkylenedioxythiophene)s—New, Very Stable Conducting Polymers. *Advanced Materials* **1992**, *4* (2), 116–118. https://doi.org/10.1002/adma.19920040213.
(145) Chen, X.; Inganäs, O. Three-Step Redox in Polythiophenes: Evidence from Electrochemistry at an Ultramicroelectrode. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (37), 15202–15206. https://doi.org/10.1021/jp9601779.
(146) Zozoulenko, I.; Singh, A.; Singh, S. K.; Gueskine, V.; Crispin, X.; Berggren, M. Polarons, Bipolarons, And Absorption Spectroscopy of PEDOT. *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, *1* (1), 83–94. https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00061.
(147) Bubnova, O.; Khan, Z. U.; Wang, H.; Braun, S.; Evans, D. R.; Fabretto, M.; Hojati-Talemi, P.; Dagnelund, D.; Arlin, J.-B.; Geerts, Y. H.; Desbief, S.; Breiby, D. W.; Andreasen, J. W.; Lazzaroni, R.; Chen, W. M.; Zozoulenko, I.; Fahlman, M.; Murphy, P. J.; Berggren, M.; Crispin, X. Semi-Metallic Polymers. *Nature Materials* **2014**, *13* (2), 190–194. https://doi.org/10.1038/nmat3824.
(148) Wang, Z.; Liu, R. PEDOT:PSS-Based Electrochromic Materials for Flexible and Stretchable Devices. *Materials Today Electronics* **2023**, *4*, 100036. https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2023.100036.
(149) Tabak, T.; Altinisik, S.; Ulucay, S.; Koyuncu, S.; Kaya, K. Black-to-Transmissive Electrochromic Switching PEDOT- Co-Poly(N-Ethylcarbazole) via a Sustainable and Facile In Situ Photo(Co)Polymerization Method. *Macromolecules* **2024**, *57* (10), 4769–4781. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c00364.
(150) Schultheiss, A. PEDOT Hautement Conducteurs : Synthèse, Stabilité, Propriétés Mécaniques et Dispositifs Électrothermiques Transparents. **2020**.
(151) Çatoğlu, F.; Altınışık, S.; Koyuncu, S. Comparative Study of Electrochromic Supercapacitor Electrodes Based on PEDOT:PSS/ITO Fabricated via Spray and Electrospray Methods. *ACS Omega* **2024**, *9* (29), 32107–32115. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04235.
(152) Kiebooms, R.; Adriaensens, P.; Vanderzande, D.; Gelan, J.; Swann, M. J.; Bloor, D.; Drury, C. J.; Brooke, G. M. Poly(Tetrafluorobenzo[c]Thiophene). Structure Analysis of Oligomers and Model Compound Based on 1D and 2D NMR Spectroscopy. *Macromolecules* **1996**, *29* (18), 5981–5989. https://doi.org/10.1021/ma960311n.
(153) Roncali, J. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π-Conjugated Systems. *Chemical Reviews* **1997**, *97* (1), 173–206. https://doi.org/10.1021/cr950257t.
(154) Roncali, J. Conjugated Poly(Thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chemical Reviews* **1992**, *92* (4), 711–738. https://doi.org/10.1021/cr00012a009.
(155) Pomerantz, M.; Chaloner-Gill, B.; Harding, L. O.; Tseng, J. J.; Pomerantz, W. J. Poly(2,3-Dihexylthieno[3,4-b]Pyrazine). A New Processable Low Band-Gap Polyheterocycle. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, No. 22, 1672. https://doi.org/10.1039/c39920001672.
(156) Don D. Kenning; Kari A. Mitchell; Melanie R. Funfar; Seth C Rasmussen. A Second Look at Polythieno[3,4-b]Pyrazines: Low Band-Gap Semiconductors and Potential Metal Binding Polymers. *polymer Preprints* **2001**, *42*, 665–666.
(157) Kiess, H. G.; Harbeke, G. Optical Properties of Conducting Polymers. **1992**, 175–216. https://doi.org/10.1007/978-3-642-46729-5_4.

(158) Ameri, T.; Li, N.; Brabec, C. J. Highly Efficient Organic Tandem Solar Cells: A Follow up Review. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (8), 2390. https://doi.org/10.1039/c3ee40388b.
(159) Zhu, L.; Zhang, M.; Xu, J.; Li, C.; Yan, J.; Zhou, G.; Zhong, W.; Hao, T.; Song, J.; Xue, X.; Zhou, Z.; Zeng, R.; Zhu, H.; Chen, C.-C.; MacKenzie, R. C. I.; Zou, Y.; Nelson, J.; Zhang, Y.; Sun, Y.; Liu, F. Single-Junction Organic Solar Cells with over 19% Efficiency Enabled by a Refined Double-Fibril Network Morphology. *Nature Materials* **2022**, *21* (6), 656–663. https://doi.org/10.1038/s41563-022-01244-y.
(160) Liu, B.; Rocca, D.; Yan, H.; Pan, D. Beyond Conformational Control: Effects of Noncovalent Interactions on Molecular Electronic Properties of Conjugated Polymers. *Journal of the American Chemical Society Au* **2021**, *1* (12), 2182–2187. https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00284.
(161) Fanta, P. E. The Ullmann Synthesis of Biaryls. *Synthesis* **1974**, *1974* (01), 9–21. https://doi.org/10.1055/s-1974-23219.
(162) Ullmann, F.; Bielecki, J. Ueber Synthesen in Der Biphenylreihe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1901**, *34* (2), 2174–2185. https://doi.org/10.1002/cber.190103402141.
(163) Forero-Cortés, P. A.; Haydl, A. M. The 25th Anniversary of the Buchwald–Hartwig Amination: Development, Applications, and Outlook. *Organic Process Research & Development* **2019**, *23* (8), 1478–1483. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00161.
(164) Rajca, A.; Miyasaka, M. Synthesis and Characterization of Novel Chiral Conjugated Materials. In *Functional Organic Materials*; Wiley, 2006; pp 547–581. https://doi.org/10.1002/9783527610266.ch15.
(165) Rajca, A.; Wang, H.; Pink, M.; Rajca, S. Annelated Heptathiophene: A Fragment of a Carbon–Sulfur Helix. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (24), 4481–4483. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001215)39:24<4481::AID-ANIE4481>3.0.CO;2-G.
(166) Marsella, M. J.; Yoon, K.; Tham, F. S. Synthesis and Crystal Structure of a Tubular Sexithiophene. *Organic Letters* **2001**, *3* (13), 2129–2131. https://doi.org/10.1021/ol016122t.
(167) Håkansson, R.; Andersen, B.; Nyhus, B. A.; Beronius, P.; Engebretsen, J. E.; Ehrenberg, L. Stereochemistry of 3,3'-Bithienyls. III. On a Difference Between Ethyllithium and Butyllithium in Reaction with Dibromo-3,3'-Bithienyls. Preparation of 3,3'-Bithienylmonocarboxylic Acid. *Acta Chemica Scandinavica* **1971**, *25*, 1313–1326. https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.25-1313.
(168) Gronowitz, S. *Thiophene and Its Derivatives*; Wiley, 1991; Vol. 44.
(169) Nugent, J.; Schwartz*, B. D. N-Methoxy-N-Methylcyanoformamide. In *Organic Syntheses*; Wiley, 2018; Vol. 94, pp 184–197. https://doi.org/10.1002/0471264229.os094.14.
(170) O'Brien, C. J.; Nicewicz, D. A. Milled Dry Ice as a C1 Source for the Carboxylation of Aryl Halides. *Synlett* **2021**, *32* (08), 814–816. https://doi.org/10.1055/a-1384-0159.
(171) Holý, P.; Sehnal, P.; Tichý, M.; Závada, J.; Císařová, I. Self-Assembly of Chiral Hydrogen-Bonded Grid Layers from Terephthalic Siamese Twins. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14* (2), 245–253. https://doi.org/10.1016/S0957-4166(02)00758-9.
(172) Chen, W.-L.; Jhang, Y.-Y.; Hsieh, J.-C. Copper-Catalyzed Intramolecular C–N Coupling Reaction of Aryl Halide with Amide. *Research on Chemical Intermediates* **2017**, *43* (6), 3517–3526. https://doi.org/10.1007/s11164-016-2438-6.
(173) Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. Aryl−Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction. *Chemical Reviews* **2002**, *102* (5), 1359–1470. https://doi.org/10.1021/cr000664r.

(174) Singh, B.; Cavalluzzo, C.; De Maeyer, M.; Debyser, Z.; Parmar, V.; Van der Eycken, E. Microwave-Assisted Silver(I)-Mediated Selective O-Alkylation of Aromatic Imidate Systems. *Synthesis* **2009**, *2009* (16), 2725–2728. https://doi.org/10.1055/s-0029-1216878.
(175) Appukkuttan, P.; Van der Eycken, E. Recent Developments in Microwave-Assisted, Transition-Metal-Catalysed C–C and C–N Bond-Forming Reactions. *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, *2008* (7), 1133–1155. https://doi.org/10.1002/ejoc.200701056.
(176) Wang, J.; Li, Y. H.; Pan, S. C.; Li, M. F.; Du, W.; Yin, H.; Li, J. H. Efficient Phosphorus-Free Chlorination of Hydroxy Aza-Arenes and Their Application in One-Pot Pharmaceutical Synthesis. *Organic Process Research and Development* **2020**, *24* (2), 146–153. https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00407.
(177) Kijrungphaiboon, W.; Chantarasriwong, O.; Chavasiri, W. Cl 3CCN/PPh 3 and CBr 4/PPh 3: Two Efficient Reagent Systems for the Preparation of N-Heteroaromatic Halides. *Tetrahedron Letters* **2012**, *53* (6), 674–677. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.11.123.
(178) Sun, Z.; Wang, H.; Wen, K.; Li, Y.; Fan, E. Solvent-Free or Low-Solvent Large-Scale Preparation of Chloropyrimidine and Analogues. *Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76* (10), 4149–4153. https://doi.org/10.1021/jo2003715.
(179) Kato, Y.; Okada, S.; Tomimoto, K.; Mase, T. A Facile Bromination of Hydroxyheteroarenes. *Tetrahedron Letters* **2001**, *42* (29), 4849–4851. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)00864-4.
(180) Yanagida, S.; Noji, Y.; Okahara, M. Reactions of Perfluoro-2-Methyl-2-Pentene with Carboxylic Acids, Alcohols, and Some Cyclic Amides. A New Fluorinating Reagent. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1981**, *54* (4), 1151–1158.
(181) Maloney, K. M.; Nwakpuda, E.; Kuethe, J. T.; Yin, J. One-Pot Iodination of Hydroxypyridines. *Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74* (14), 5111–5114. https://doi.org/10.1021/jo900726f.
(182) Wang, Y.-G.; Barnes, E. C. O-Regioselective Synthesis with the Silver Salt Method. *ACS Omega* **2018**, *3* (4), 4557–4572. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00361.
(183) Cadena, M.; Villatoro, R. S.; Gupta, J. S.; Phillips, C.; Allen, J. B.; Arman, H. D.; Wherritt, D. J.; Clanton, N. A.; Ruchelman, A. L.; Simmons, E. M.; DelMonte, A. J.; Coombs, J. R.; Frantz, D. E. Pd-Catalyzed Chemoselective O-Benzylation of Ambident 2-Quinolinone Nucleophiles. *ACS Catalysis* **2022**, *12* (16), 10199–10206. https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02783.
(184) Yang, J.; Wang, G.; Zhou, H.; Li, Z.; Ma, B.; Song, M.; Sun, R.; Huo, C. Visible-Light-Promoted Selective O-Alkylation of 2-Pyridones with α-Aryldiazoacetates. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2021**, *19* (2), 394–398. https://doi.org/10.1039/D0OB02350G.
(185) Almena, I.; Díez-Barra, E.; de la Hoz, A. Selective Alkylation of 2-Pyridone in Solvent-Free Conditions. *Synthetic Communications* **1994**, *24* (8), 1057–1063. https://doi.org/10.1080/00397919408011699.
(186) Meislich, H.; Kornblum, ; N; Ramirez, R.; Paul, A. P. *Pyridine and Its Derivatives*; Interscience Publishers, Inc, 1964; Vol. 111.
(187) Motshakeri, M.-; Phillips, A. R. J.; Kilmartin, P. A. Electrochemical Preparation of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Layers on Gold Microelectrodes for Uric Acid-Sensing Applications. *Journal of Visualized Experiments* **2021**, No. 173, e62707. https://doi.org/10.3791/62707.
(188) Singh, B.; Cavalluzzo, C.; De Maeyer, M.; Debyser, Z.; Parmar, V.; Van der Eycken, E. Microwave-Assisted Silver(I)-Mediated Selective O-Alkylation of Aromatic Imidate

Systems. *Synthesis* **2009**, *2009* (16), 2725–2728. https://doi.org/10.1055/s-0029-1216878.
(189) Li, S.; Lian, C.; Yue, G.; Zhang, J.; Qiu, D.; Mo, F. Transition Metal Free Stannylation of Alkyl Halides: The Rapid Synthesis of Alkyltrimethylstannanes. *The Journal of Organic Chemistry* **2022**, *87* (6), 4291–4297. https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c03135.
(190) Streitwieser, A.; Scannon, P. J. Acidity of Hydrocarbons. I. Equilibrium Ion Pair Acidities of Thiophene, Benzothiophene, Thiazole, Benzothiazole, and Benzofuran toward Cesium Cyclohexylamide in Cyclohexylamine. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95* (19), 6273–6276. https://doi.org/10.1021/ja00800a020.
(191) Musci, P.; Colella, M.; Altomare, A.; Romanazzi, G.; Sheikh, N. S.; Degennaro, L.; Luisi, R. Dynamic Phenomena and Complexation Effects in the α-Lithiation and Asymmetric Functionalization of Azetidines. *Molecules* **2022**, *27* (9). https://doi.org/10.3390/molecules27092847.
(192) Xia, C.; Fan, X.; Locklin, J.; Advincula, R. C. A First Synthesis of Thiophene Dendrimers. *Organic Letters* **2002**, *4* (12), 2067–2070. https://doi.org/10.1021/ol025943a.
(193) Forrest, S. R. *Organic Electronics: Foundations to Applications*; Oxford University Press, 2020. https://doi.org/10.1093/oso/9780198529729.001.0001.
(194) Jackson, N. E.; Savoie, B. M.; Kohlstedt, K. L.; Olvera De La Cruz, M.; Schatz, G. C.; Chen, L. X.; Ratner, M. A. Controlling Conformations of Conjugated Polymers and Small Molecules: The Role of Nonbonding Interactions. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (28), 10475–10483. https://doi.org/10.1021/ja403667s.
(195) Yu, S.; Chen, Y.; Yang, L.; Ye, P.; Wu, J.; Yu, J.; Zhang, S.; Gao, Y.; Huang, H. Significant Enhancement of Photovoltaic Performance through Introducing S···N Conformational Locks. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (41), 21674–21678. https://doi.org/10.1039/C7TA05774A.
(196) Morrell, D. G.; Kochi, J. K. Mechanistic Studies of Nickel Catalysis in the Cross Coupling of Aryl Halides with Alkylmetals. Role of Arylalkylnickel(II) Species as Intermediates. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97* (25), 7262–7270. https://doi.org/10.1021/ja00858a011.
(197) Iyoda, M.; Otsuka, H.; Sato, K.; Nisato, N.; Oda, M. Homocoupling of Aryl Halides Using Nickel(II) Complex and Zinc in the Presence of Et4NI. An Efficient Method for the Synthesis of Biaryls and Bipyridines. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63* (1), 80–87. https://doi.org/10.1246/bcsj.63.80.
(198) Percec, V.; Bae, J.-Y.; Zhao, M.; Hill, D. H. Aryl Mesylates in Metal-Catalyzed Homocoupling and Cross-Coupling Reactions. 1. Functional Symmetrical Biaryls from Phenols via Nickel-Catalyzed Homocoupling of Their Mesylates. *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60* (1), 176–185. https://doi.org/10.1021/jo00106a031.
(199) Takai, K.; Tagashira, M.; Kuroda, T.; Oshima, K.; Utimoto, K.; Nozaki, H. Reactions of Alkenylchromium Reagents Prepared from Alkenyl Trifluoromethanesulfonates (Triflates) with Chromium(II) Chloride under Nickel Catalysis. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108* (19), 6048–6050. https://doi.org/10.1021/ja00279a068.
(200) Semmelhack, M. F.; Helquist, P. M.; Jones, L. D. Synthesis with Zerovalent Nickel. Coupling of Aryl Halides with Bis(l,5-Cyclooctadiene)Nickel(O). *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93* (22), 5908–5910. https://doi.org/10.1021/JA00751A062/ASSET/JA00751A062.FP.PNG_V03.
(201) Osaka, I.; McCullough, R. D. Advances in Molecular Design and Synthesis of Regioregular Polythiophenes. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41* (9), 1202–1214. https://doi.org/10.1021/ar800130s.

(202) Murphy, A. R.; Liu, J.; Luscombe, C.; Kavulak, D.; Fréchet, J. M. J.; Kline, R. J.; McGehee, M. D. Synthesis, Characterization, and Field-Effect Transistor Performance of Carboxylate-Functionalized Polythiophenes with Increased Air Stability. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (20), 4892–4899. https://doi.org/10.1021/cm050911d.
(203) Masui, K.; Ikegami, H.; Mori, A. Palladium-Catalyzed C−H Homocoupling of Thiophenes: Facile Construction of Bithiophene Structure. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126* (16), 5074–5075. https://doi.org/10.1021/ja031855p.
(204) Barbarella, G.; Zambianchi, M.; Di Toro, R.; Colonna, M.; Iarossi, D.; Goldoni, F.; Bongini, A. Regioselective Oligomerization of 3-(Alkylsulfanyl)Thiophenes with Ferric Chloride. *The Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61* (23), 8285–8292. https://doi.org/10.1021/jo960982j.
(205) Savitha, G.; Moussallem, C.; Allain, M.; Gohier, F.; Frère, P. Low Band Gap Donor–Acceptor Conjugated Systems Based on 3-Alkoxy or 3-Pyrrolidino-4-Cyanothiophene and Benzothiadiazole Units. *Chemistry - An Asian Journal* **2017**, *12* (15), 1935–1943. https://doi.org/10.1002/asia.201700545.
(206) Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Blomquist, S.; Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Ivaska, A. In Situ Spectroelectrochemical Characterization of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta* **1999**, *44* (16), 2739–2750. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00405-8.
(207) Culver, E. W.; Anderson, T. E.; López Navarrete, J. T.; Ruiz Delgado, M. C.; Rasmussen, S. C. Poly(Thieno[3,4-b]Pyrazine- Alt-2,1,3-Benzothiadiazole)s: A New Design Paradigm in Low Band Gap Polymers. *ACS Macro Letters* **2018**, *7* (10), 1215–1219. https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00682.
(208) Kvarnström, C.; Neugebauer, H.; Blomquist, S.; Ahonen, H. J.; Kankare, J.; Ivaska, A. In Situ Spectroelectrochemical Characterization of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta* **1999**, *44* (16), 2739–2750. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00405-8.
(209) Chakraborty, D.; Lagowski, J. B. Configuration Interaction Study of Singlet Excited State of Thiophene and Its Cyano Derivative Oligomers. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115* (1), 184–194. https://doi.org/10.1063/1.1377876.
(210) Suramitr, S.; Kerdcharoen, T.; Srikhirin, T.; Hannongbua, S. Electronic Properties of Alkoxy Derivatives of Poly(Para-Phenylenevinylene), Investigated by Time-Dependent Density Functional Theory Calculations. *Synthetic Metals* **2005**, *155* (1), 27–34. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2005.05.016.
(211) Kertesz, M.; Choi, C. H.; Yang, S. Conjugated Polymers and Aromaticity. *Chemical Reviews* **2005**, *105* (10), 3448–3481. https://doi.org/10.1021/cr990357p.
(212) Oelkrug, D.; Egelhaaf, H.-J.; Worrall, D. R.; Wilkinson, F. Fluorescence Yields and Molecular Orientation of Thin Organic Films: Vapor-Deposited Oligothiophenes $\boldsymbol{\alpha}$3T-$\boldsymbol{\alpha}$8T. *Journal of Fluorescence* **1995**, *5* (2), 165–170. https://doi.org/10.1007/BF00727534.
(213) Salzner, U.; Lagowski, J. B.; Pickup, P. G.; Poirier, R. A. Comparison of Geometries and Electronic Structures of Polyacetylene, Polyborole, Polycyclopentadiene, Polypyrrole, Polyfuran, Polysilole, Polyphosphole, Polythiophene, Polyselenophene and Polytellurophene. *Synthetic Metals* **1998**, *96* (3), 177–189. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)00084-8.
(214) Torras, J.; Casanovas, J.; Alemán, C. Reviewing Extrapolation Procedures of the Electronic Properties on the π-Conjugated Polymer Limit. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116* (28), 7571–7583. https://doi.org/10.1021/jp303584b.
(215) Oliveira, E. F.; Roldao, J. C.; Milián-Medina, B.; Lavarda, F. C.; Gierschner, J. Calculation of Low Bandgap Homopolymers: Comparison of TD-DFT Methods with

Experimental Oligomer Series. *Chemical Physics Letters* **2016**, *645*, 169–173. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.12.059.
(216) Kuhn, W. Über Das Absorptionsspektrum Der Polyene. *Helvetica Chimica Acta* **1948**, *31* (6), 1780–1799. https://doi.org/10.1002/hlca.19480310644.
(217) Pomerantz, M.; Chaloner-Gill, B.; Harding, L. O.; Tseng, J. J.; Pomerantz, W. J. Poly(2,3-Dihexylthieno[3,4-b]Pyrazine). A New Processable Low Band-Gap Polyheterocycle. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, No. 22, 1672–1673. https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80733-3.
(218) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, *120* (1–3), 215–241. https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x.
(219) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cancès, E. The IEF Version of the PCM Solvation Method: An Overview of a New Method Addressed to Study Molecular Solutes at the QM Ab Initio Level. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *464* (1–3), 211–226. https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00553-3.
(220) Dousset, M.; Parrain, J.; Chouraqui, G. Intriguing Electrophilic Reactivity of Donor–Acceptor Cyclopropanes: Experimental and Theoretical Studies. *European Journal of Organic Chemistry* **2017**, *2017* (35), 5238–5245. https://doi.org/10.1002/ejoc.201701058.
(221) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72* (1), 650–654. https://doi.org/10.1063/1.438955.
(222) Wen, L.; Heth, C. L.; Rasmussen, S. C. Thieno[3,4-b]Pyrazine-Based Oligothiophenes: Simple Models of Donor-Acceptor Polymeric Materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (16), 7231–7240. https://doi.org/10.1039/c4cp00312h.
(223) Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Joule, J. A.; Zhdankin, V. V. *Handbook of Heterocyclic Chemistry*; Elsevier, 2010.
(224) Katritzky, A. R.; Jug, K.; Oniciu, D. C. Quantitative Measures of Aromaticity for Mono-, Bi-, and Tricyclic Penta- and Hexaatomic Heteroaromatic Ring Systems and Their Interrelationships. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (5), 1421–1450. https://doi.org/10.1021/cr990327m.
(225) Beak, P.; Bonham, J.; Lee, J. T. Jr. Equilibration Studies. The Energy Differences for Some Six-Membered Heterocyclic Methyl Amide-Imidate Isomer Pairs. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90* (6), 1569–1582. https://doi.org/10.1021/ja01008a031.
(226) Cook, M. J.; Katritzky, A. R.; Linda, P.; Tack, R. D. Aromaticity and Tautomerism. Part I. The Aromatic Resonance Energy of 2-Pyridone and the Related Thione, Methide, and Imine. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1972**, *0* (10), 1295. https://doi.org/10.1039/p29720001295.
(227) Burrezo, P. M.; Zafra, J. L.; López Navarrete, J. T.; Casado, J. Quinoidal/Aromatic Transformations in π-Conjugated Oligomers: Vibrational Raman Studies on the Limits of Rupture for π-Bonds. *Angewandte Chemie - International Edition*. Wiley-VCH Verlag February 20, 2017, pp 2250–2259. https://doi.org/10.1002/anie.201605893.
(228) Platt, A. D.; Day, J.; Subramanian, S.; Anthony, J. E.; Ostroverkhova, O. Optical, Fluorescent, and (Photo)Conductive Properties of High-Performance Functionalized Pentacene and Anthradithiophene Derivatives. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (31), 14006–14014. https://doi.org/10.1021/jp904021p.

(229) Mulholland, M. E.; Konkol, K. L.; Anderson, T. E.; Schwiderski, R. L.; Rasmussen, S. C. Tuning the Light Absorption of Donor-Acceptor Conjugated Polymers: Effects of Side Chains and "Spacer" Units in Thieno[3,4-b]Pyrazine-Fluorene Copolymers. *Australian Journal of Chemistry* **2015**, *68* (11), 1759–1766. https://doi.org/10.1071/CH15241.

(230) Rasmussen, S. C.; Mulholland, M. E.; Schwiderski, R. L.; Larsen, C. A. Thieno[3,4-b]Pyrazines and Its Extended Analogs: Important Buildings Blocks for Conjugated Materials. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. May 2012, pp 479–493. https://doi.org/10.1002/jhet.1051.

(231) Rasmussen, S. C.; Sattler, D. J.; Mitchell, K. A.; Maxwell, J. Photophysical Characterization of 2,3-Difunctionalized Thieno[3,4-b] Pyrazines. *Journal of Luminescence* **2004**, *109* (2), 111–119. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.01.088.

(232) Sease, J. W.; Zechmeister, L. Chromatographic and Spectral Characteristics of Some Polythienyls. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69* (2), 270–273. https://doi.org/10.1021/ja01194a031.

(233) Wasserberg, D.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. High-Resolution Electronic Spectra of Ethylenedioxythiophene Oligomers. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (51), 17007–17017. https://doi.org/10.1021/ja066920k.

(234) Rasmussen, S. C.; Pickens, J. C.; Hutchison, J. E. A New, General Approach to Tuning the Properties of Functionalized Polythiophenes: The Oxidative Polymerization of Monosubstituted Bithiophenes. *Chemistry of Materials* **1998**, *10* (7), 1990–1999. https://doi.org/10.1021/cm980150x.

(235) Sotzing, G. A.; Reynolds, J. R.; Steel, P. J. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Prepared via Electrochemical Polymerization of EDOT, 2,2′-Bis(3,4-ethylenedioxythiophene) (BiEDOT), and Their TMS Derivatives. *Advanced Materials* **1997**, *9* (10), 795–798. https://doi.org/10.1002/adma.19970091005.

(236) Wen, L.; Nietfeld, J. P.; Amb, C. M.; Rasmussen, S. C. Synthesis and Characterization of New 2, 3-Disubstituted Thieno [3, 4-b] Pyrazines: Tunable Building Blocks for Low Band Gap Conjugated Materials. *The Journal of organic chemistry* **2008**, *73* (21), 8529–8536.

(237) Rasmussen, S. C.; Mulholland, M. E.; Schwiderski, R. L.; Larsen, C. A. Thieno [3, 4-b] Pyrazines and Its Extended Analogs: Important Buildings Blocks for Conjugated Materials. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2012**, *49* (3), 479–493.

(238) Kenning, D. D.; Mitchell, K. A.; Calhoun, T. R.; Funfar, M. R.; Sattler, D. J.; Rasmussen, S. C. Thieno[3,4-b]Pyrazines: Synthesis, Structure, and Reactivity. *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67* (25), 9073–9076. https://doi.org/10.1021/jo0262255.

(239) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials* **2011**, *23* (20), 2367–2371. https://doi.org/10.1002/adma.201004554.

(240) Nie, G.; Yang, H.; Chen, J.; Bai, Z. A Novel High-Quality Electrochromic Material from 3,4- Ethylenedioxythiophene Bis-Substituted Fluorene. *Organic Electronics* **2012**, *13* (10), 2167–2176. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.05.055.

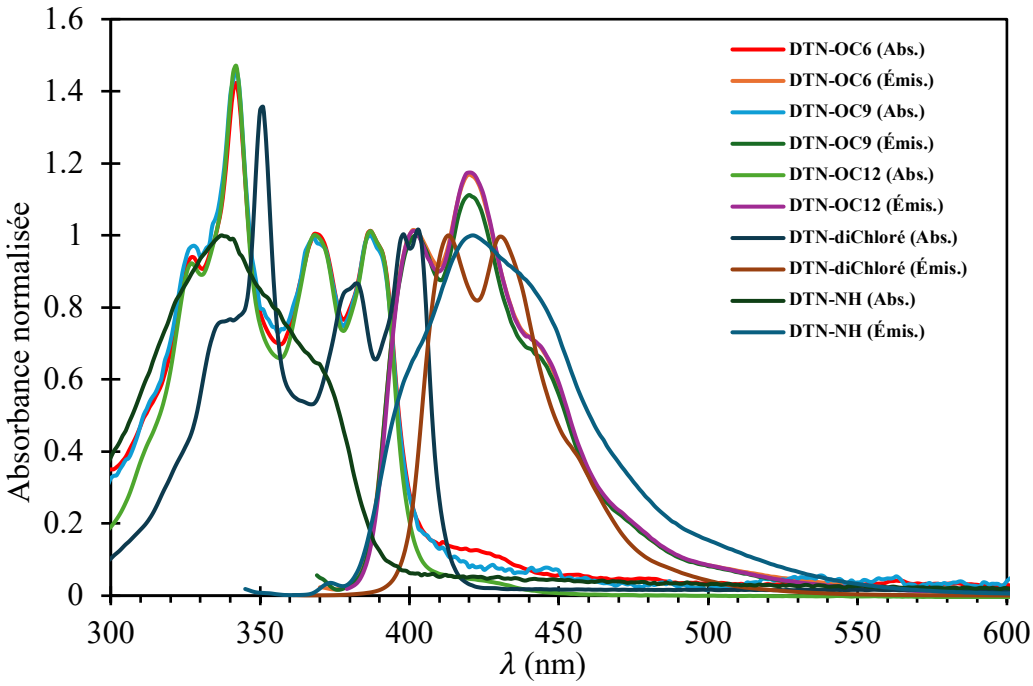
(241) Wheatley, P. J. The Crystal and Molecular Structure of Pyrazine. *Acta Crystallographica* **1957**, *10* (3), 182–187. https://doi.org/10.1107/s0365110x57000596.

(242) Mootz, D.; Wussow, H. G. Crystal Structures of Pyridine and Pyridine Trihydrate. *The Journal of Chemical Physics* **1981**, *75* (3), 1517–1522. https://doi.org/10.1063/1.442204.

(243) Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Joule, J. A.; Zhdankin, V. V. *Handbook of Heterocyclic Chemistry*; Elsevier, 2010.
(244) Cheng, K.; Liu, C.; Chen, W. Small Band Gap Conjugated Polymers Based on Thiophene–Thienopyrazine Copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45* (24), 5872–5883. https://doi.org/10.1002/pola.22339.
(245) Morrison, C. A.; Smart, B. A.; Rankin, D. W. H.; Robertson, H. E.; Pfeffer, M.; Bodenmüller, W.; Ruber, R.; Macht, B.; Ruoff, A.; Typke, V. Molecular Structure of 1,3,5-Triazine in Gas, Solution, and Crystal Phases and by Ab Initio Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101* (51), 10029–10038. https://doi.org/10.1021/jp971637g.
(246) Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (1), 48–76. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U.
(247) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68* (3), 441–451. https://doi.org/10.1021/J100785A001.

VIII. Annexes

VIII.1. Annexe 1 : Spectres d'absorbance UV-Vis non normalisés des composés



VIII.2. Annexe 2 : Donnés de la GPC préparative avec recyclage et les spectres de masse des différentes fractions

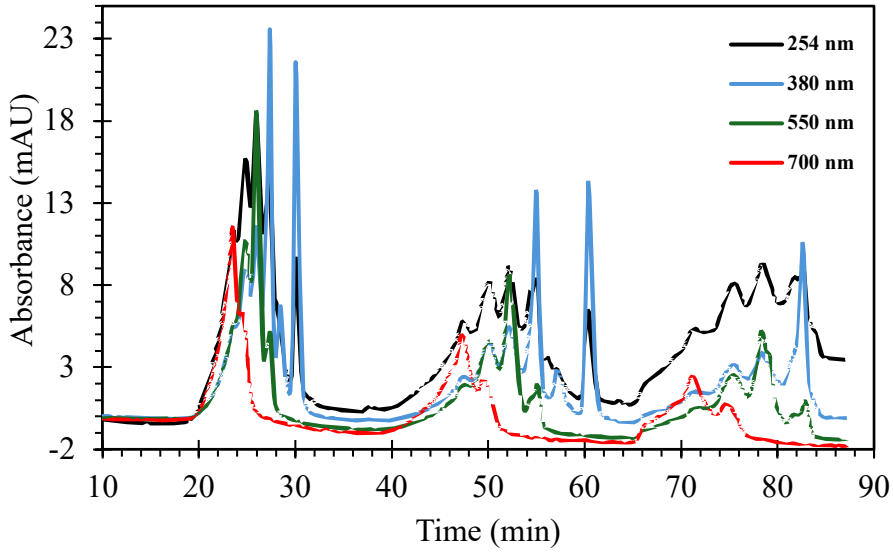


Figure A2. 1 : Chromatogramme réalisé à partir d'une GPC préparative avec recyclage sur un mélange d'oligomères de DTN O-alkylé issu de la réaction de polymérisation avec AgF (chapitre III).

Marqueurs	De (min)	À (min)	
Recycle-1	**1,49**	**37,44**	**Recycle1**
Fraction-1	**37,44**	**39,69**	**Collecter**
Fraction-2	**39,69**	**41,51**	**Collecter**
Fraction-3	**41,51**	**43,76**	**Collecter**
Recycle-2	**43,76**	**56,15**	**Recycle2**
Fraction-4	**56,15**	**58,54**	**Collecter**
Fraction-5	**58,54**	**60,24**	**Collecter**
Fraction-6	**60,24**	**62,07**	**Collecter**
Fraction-7	**65,53**	**67,50**	**Collecter**
Fraction-8	**67,50**	**69,96**	**Collecter**
Fraction-9	**69,96**	**72,18**	**Collecter**
Fraction-10	**72,18**	**73,59**	**Collecter**
Fraction-11	**73,59**	**76,18**	**Collecter**
Fraction-12	**76,18**	**77,01**	**Collecter**
Fraction-13	**77,01**	**79,35**	**Collecter**
Fraction-14	**79,35**	**80,84**	**Collecter**
Fraction-15	**80,84**	**82,57**	**Collecter**
Fraction-16	**82,57**	**84,80**	**Collecter**

Tableau A2. 1 : Temps de collecte des différentes fractions.

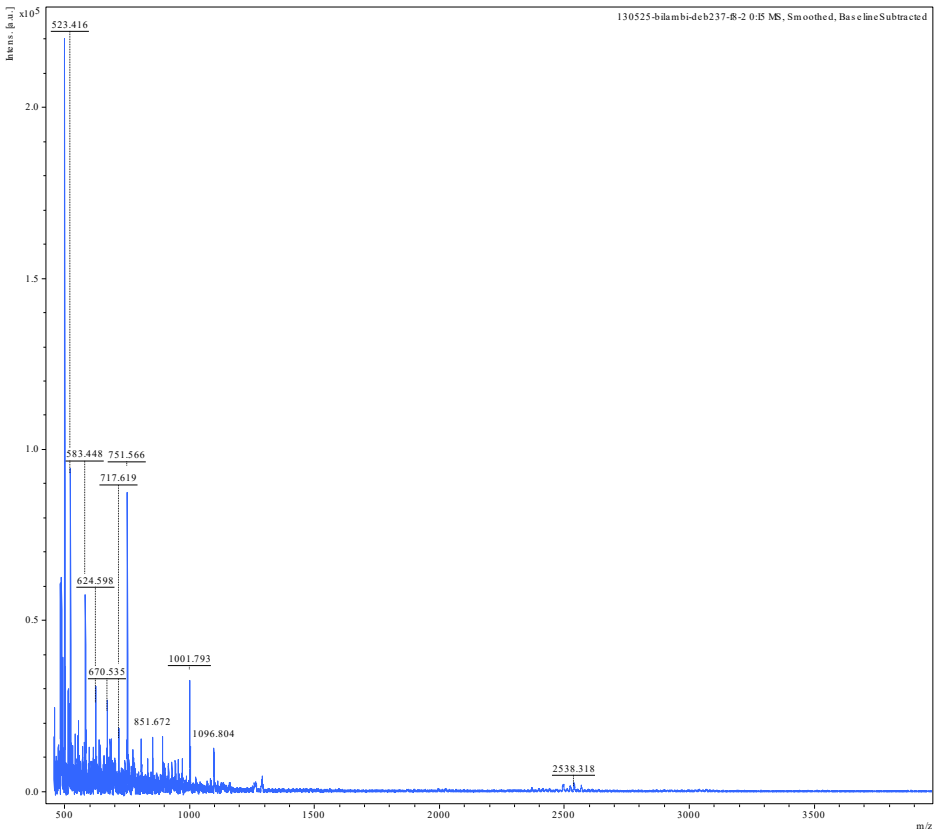


Figure A2. 2 : Spectre de masse de la fraction 8 (F8)

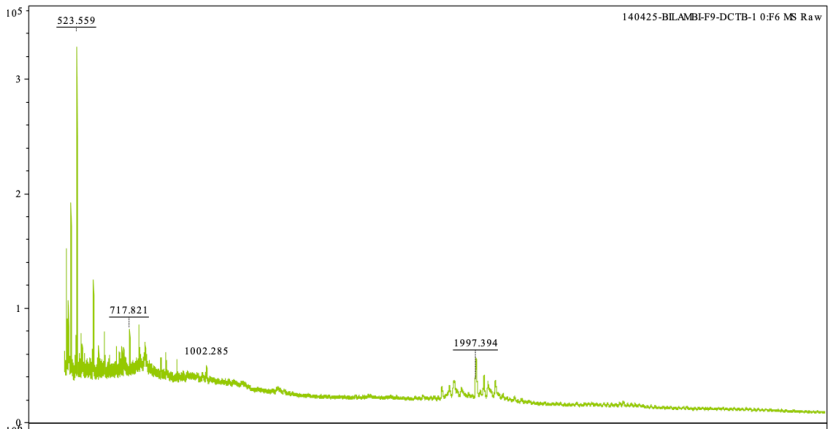


Figure A2. 3 : Spectre de masse de la fraction 9 (F9)

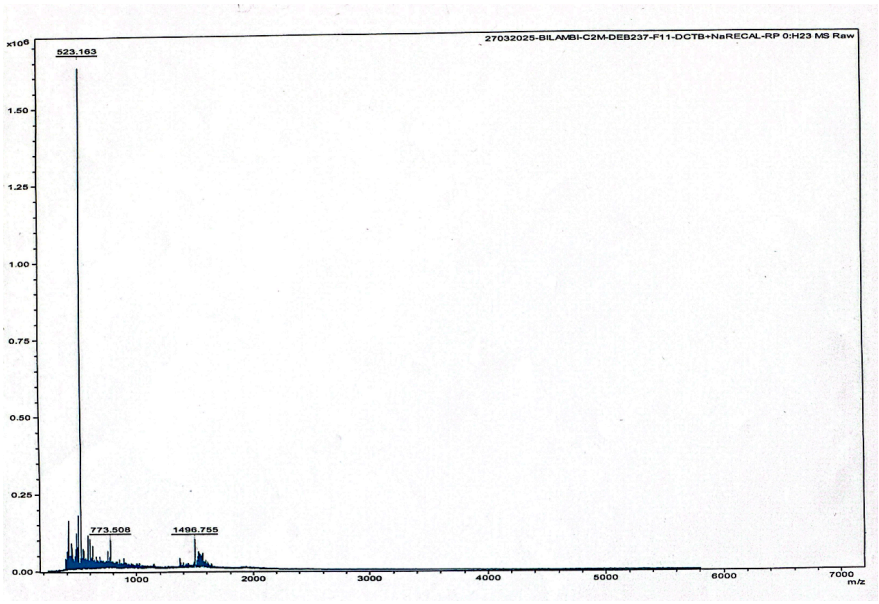


Figure A2. 4 : Spectre de masse de la fraction 11 (F11)

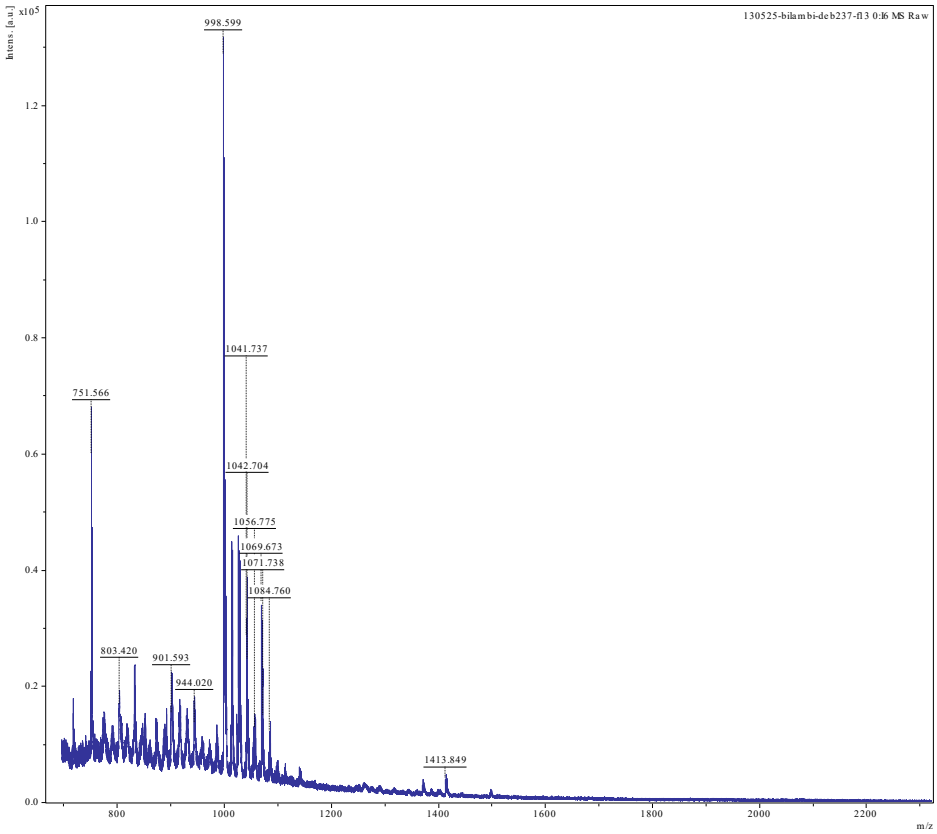


Figure A2. 5 : Spectre de masse de la fraction 13 (F13)

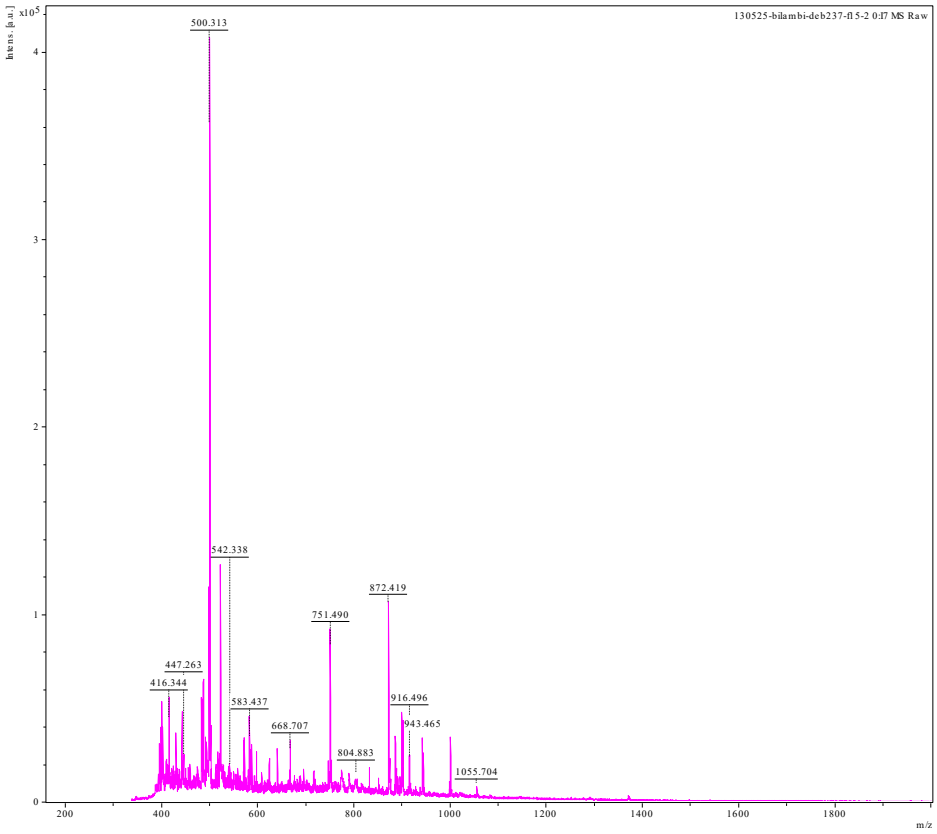


Figure A2. 6 : Spectre de masse de la fraction 15 (F15)

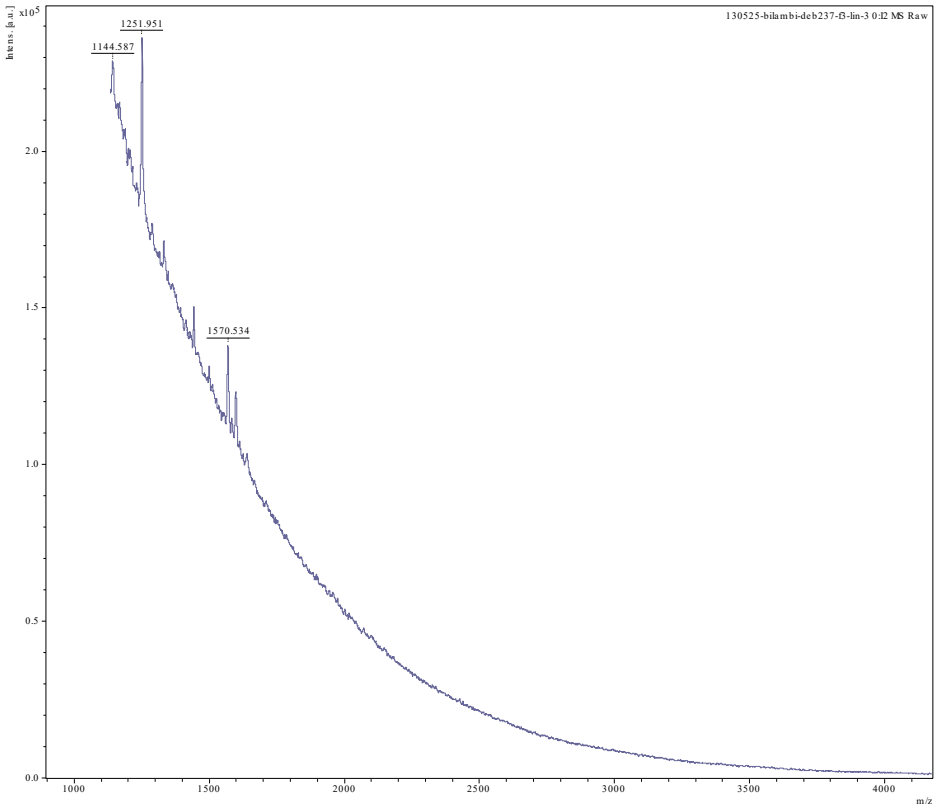


Figure A2. 7 : Spectre de masse de la fraction 3 (F3)

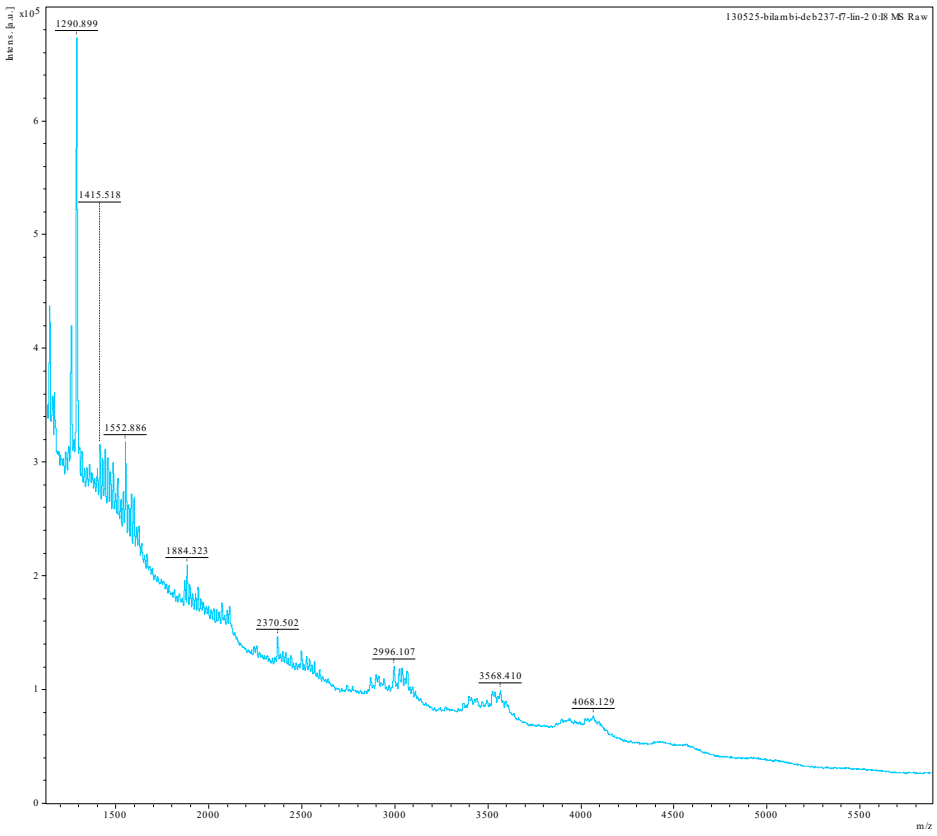


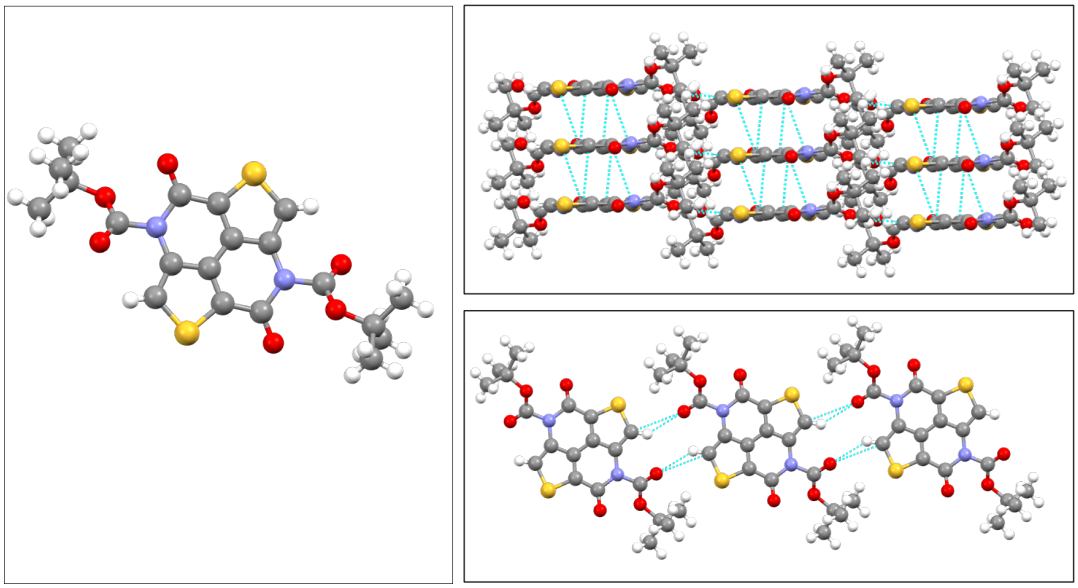
Figure A2. 8 : Spectre de masse de la fraction 7 (F7)



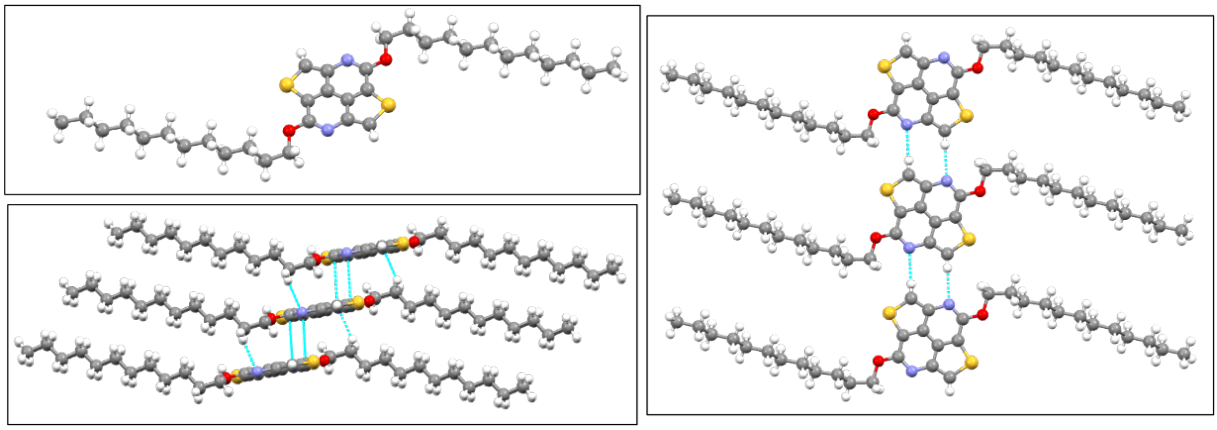
Figure A2. 9 : Spectre de masse de la fraction 4 (F4)

VIII.3. Annexe 3 : Autres structures cristallographiques du DTN

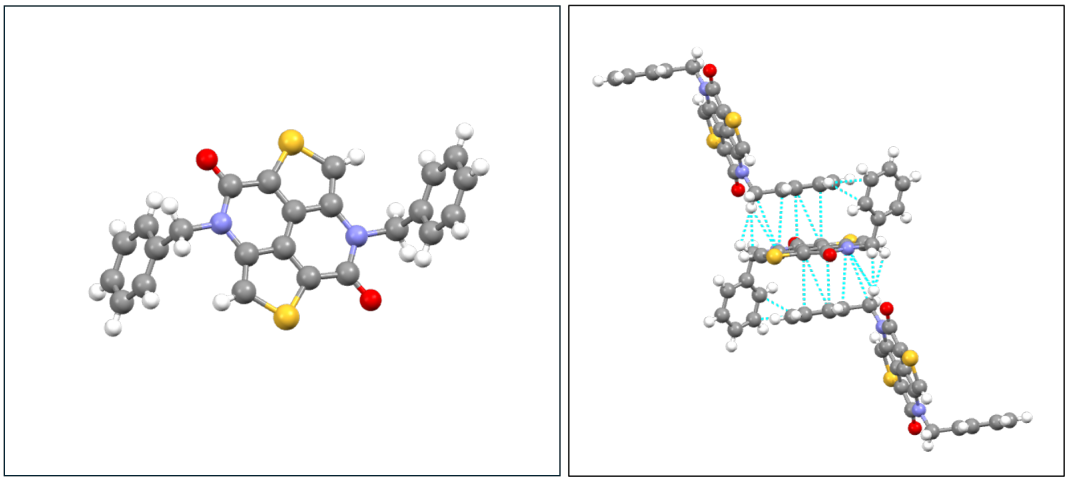
1. DTN-NBoc$_2$



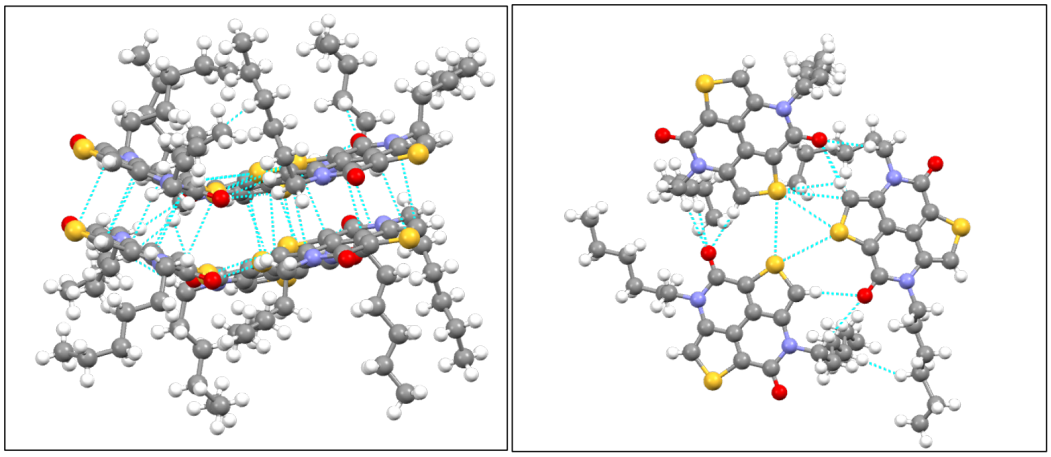
2. DTN-OC12



3. DTN-NBn$_2$



4. DTN-NC6



VIII.4. Annexe 4 : Données cristallographiques

- **DTN dichloré (7)**

Solvent/precipitant	**Chloroform**
Empirical formula	**C_{10} H_2 Cl_2 N_2 S_2**
Formula weight	**285.16**
Temperature	**150(2) K**

Wavelength	**0.71073 Å**
Crystal system, space group	**Triclinic, P -1**
Unit cell dimensions	**a = 3.8216(3) Å, α =82.964(7) deg.** **b = 7.0732(6) Å, β =82.760(6) deg.** **c= 9.4979(8) Å, γ =88.331(6) deg.**
Volume	**252.75(4) $Å^3$**
Z, Calculated density	**1, 1.873 Mg/m^3**
Absorption coefficient	**1.019 mm^{-1}**
F(000)	**142**
Crystal size	**0.200 x 0.050 x 0.020 mm**
Theta range for data collection	**2.902 to 38.199 deg.**
Limiting indices	**-6<=h<=5, -11<=k<=12, -16<=l<=13**
Reflections collected /unique	**6139 / 2500 [R(int) = 0.0232]**
Completeness to theta = 25.242	**99.50%**
Absorption correction	**Semi-empirical from equivalents**
Max. and min. transmission	**0.7457 and 0.6960**
Refinement method	**Full-matrix least-squareson F^2**
Data / restraints / parameters	**2500 / 0 / 73**
Goodness-of-fit on F^2	**1.075**
Final R indices [I>2sigma(I)]	**R1 = 0.0505, wR2 = 0.0984**
R indices (all data)	**R1 = 0.0693, wR2 = 0.1049**
Extinction coefficient	**n/a**

- **DTN-$NBoc_2$**

Solvent/precipitant	**Chloroform**
Empirical formula	**$C_{10}H_{10}NO_3S$**
Formula weight	**224.25**
Temperature	**298(2) K**
Wavelength	**0.71073 Å**
Crystal system, space group	**Monoclinic, P 21/n**
Unit cell dimensions	**a = 5.731(4) Å α = 90 deg.** **b = 10.111(7) Å β = 95.552(17) deg.** **c = 17.569(13) Å γ = 90 deg.**
Volume	**1013.3(13) $Å^3$**
Z, Calculated density	**4, 1.470 Mg/m^3**
Absorption coefficient	**0.304 mm^{-1}**
F(000)	**468**
Crystal size	**0.080 x 0.060 x 0.020 mm**
Theta range for data collection	**2.327 to 26.464 deg.**
Limiting indices	**-7<=h<=7, -12<=k<=12, -21<=l<=21**
Reflections collected / unique	**9914 / 2080 [R(int) = 0.0552]**
Completeness to theta = 25.242	**100.00%**

- **DTN-NBn**

Solvent/precipitant	**Chloroform**
Empirical formula	**$C_{36}H_{24}N_3O_3S_3$**

Formula weight	**642.76**
Temperature	**150(2) K**
Wavelength	**0.71073 Å**
Crystal system, space group	**Trigonal, R -3 :H**
Unit cell dimensions	**a = 26.9376(8) Å, α = 90 deg.** **b = 26.9376(8) Å, β = 90 deg.** **c = 7.7053(3) Å, γ = 120 deg.**
Volume	**4842.1(3) $Å^3$**
Z, Calculated density	**6, 1.323 Mg/m^3**
Absorption coefficient	**0.270 mm^{-1}**
F(000)	**1998**
Crystal size	**0.650 x 0.020 x 0.020 mm**
Theta range for data collection	**2.619 to 26.702 deg.**
Reflections collected / unique	**2275 / 2275 [R(int) = 0.0709]**
Completeness to theta = 25.242	**99.90%**
Absorption correction	**Semi-empirical from equivalents**
Max. and min. transmission	**0.7454 and 0.6295**
Refinement method	**Full-matrix least-squares on F^2**
Data / restraints / parameters	**2275 / 0 / 136**
Goodness-of-fit on F^2	**1.08**
Final R indices [I>2sigma(I)]	**R1 = 0.0367, wR2 = 0.0894**
R indices (all data)	**R1 = 0.0544, wR2 = 0.0953**
Extinction coefficient	**n/a**
Largest diff. peak and hole	**0.286 and -0.272 e. $Å^{-3}$**

- **DTN-OC12**

Solvent/precipitant	**Chloroform**
Identification code	**shelx**
Empirical formula	**C17 H26 N O S**
Formula weight	**292.45**
Temperature	**150(2) K**
Wavelength	**0.71073 Å**
Crystal system, space group	**Triclinic, P -1**
Unit cell dimensions	**a = 5.2782(3) Å, α = 86.430(2) deg. b = 8.1822(5) Å, β = 84.665(2) deg. c = 19.0380(12) Å, γ = 76.485(2) deg.**
Volume	**795.27(8) $Å^3$**
Z, Calculated density	**2, 1.221 Mg/m^3**
Absorption coefficient	**0.200 mm^{-1}**
F(000)	**318**
Crystal size	**0.090 x 0.050 x 0.020 mm**
Theta range for data collection	**2.151 to 26.498 deg.**
Limiting indices	**-6<=h<=6, -10<=k<=10, -23<=l<=23**
Reflections collected / unique	**20452 / 3282 [R(int) = 0.0502]**
Completeness to theta = 25.242	**100.00%**
Absorption correction	**Semi-empirical from equivalents**
Max. and min. transmission	**0.7454 and 0.7134**
Refinement method	**Full-matrix least-squares on F^2**
Data / restraints / parameters	**3282 / 0 / 182**

Goodness-of-fit on F^2	**1.03**
Final R indices [I>2sigma(I)]	**R1 = 0.0371, wR2 = 0.0818**
R indices (all data)	**R1 = 0.0553, wR2 = 0.0904**
Extinction coefficient	**n/a**
Largest diff. peak and hole	**0.280 and -0.251 e.Å^{-3}**

- **Br_2-DTN-OC6**

Solvent/precipitant	**Chloroform**
Identification code	**shelx**
Empirical formula	**C11 H13 Br N O S**
Formula weight	**287.19**
Temperature	**150(2) K**
Wavelength	**0.71073 Å**
Crystal system, space group	**Monoclinic, P 21/c**
Unit cell dimensions	**a = 16.1538(12) Å, α = 90 deg.** **b = 4.6775(4) Å, β = 91.286(2) deg.** **c = 15.2665(12) Å, γ = 90 deg.**
Volume	**1153.24(16) Å^3**
Z, Calculated density	**4, 1.654 Mg/m3**
Absorption coefficient	**3.718 mm^{-1}**
F(000)	**580**
Crystal size	**0.400 x 0.050 x 0.010 mm**
Theta range for data collection	**2.522 to 29.143 deg.**
Limiting indices	**-18<=h<=22, -6<=k<=6, -20<=l<=20**

Reflections collected / unique	**16565 / 3116 [R(int) = 0.0681]**
Completeness to theta = 25.242	**99.90%**
Absorption correction	**Semi-empirical from equivalents**
Max. and min. transmission	**0.7458 and 0.6018**
Refinement method	**Full-matrix least-squares on F^2**
Data / restraints / parameters	**3116 / 0 / 136**
Goodness-of-fit on F^2	**1.014**
Final R indices [I>2sigma(I)]	**R1 = 0.0354, wR2 = 0.0673**
R indices (all data)	**R1 = 0.0662, wR2 = 0.0749**
Extinction coefficient	**n/a**
Largest diff. peak and hole	**0.480 and -0.373 e.Å^{-3}**

- **DTN-NC6**

Solvent/precipitant	**Chloroform**
Identification code	**shelx**
Empirical formula	**C66 H84 N6 O6 S6**
Formula weight	**1249.75**
Temperature	**150(2) K**
Wavelength	**0.71073 Å**
Crystal system, space group	**Triclinic, P -1**
Unit cell dimensions	**a = 14.416(4) Å, α = 66.704(5) deg. b = 15.243(4) Å, β = 67.903(5) deg. c = 17.509(4) Å, γ = 72.112(5) deg.**
Volume	**3217.0(14) Å ^{3}**

Z, Calculated density	**2, 1.290 Mg/m^3**
Absorption coefficient	**0.268 mm^{-1}**
F(000)	**1332**
Crystal size	**0.250 x 0.200 x 0.030 mm**
Theta range for data collection	**1.480 to 25.763 deg.**
Limiting indices	**-17<=h<=17, -18<=k<=16, -20<=l<=21**
Reflections collected / unique	**24931 / 12133 [R(int) = 0.1085]**
Completeness to theta = 25.242	**99.30%**
Absorption correction	**Semi-empirical from equivalents**
Max. and min. transmission	**0.7453 and 0.6259**
Refinement method	**Full-matrix least-squares on F^2**
Data / restraints / parameters	**12133 / 1 / 763**
Goodness-of-fit on F^2	**0.987**
Final R indices [I>2sigma(I)]	**R1 = 0.0770, wR2 = 0.1418**
R indices (all data)	**R1 = 0.2089, wR2 = 0.1909**
Extinction coefficient	**n/a**
Largest diff. peak and hole	**0.638 and -0.487 e.Å^{-3}**

- **DTN-OTf$_2$**

Solvent/precipitant	**Chloroform**
Identification code	**shelx**
Empirical formula	**C6 H F3 N O3 S2**

Formula weight	**256.2**
Temperature	**150(2) K**
Wavelength	**0.71073 Å**
Crystal system, space group	**Triclinic, P -1**
Unit cell dimensions	**a = 5.255(2) Å, α = 77.534(14) deg.** **b = 6.263(4) Å, β = 83.542(10) deg.** **c = 13.119(6) Å, γ = 89.379(8) deg.**
Volume	**418.8(4) $Å^3$**
Z, Calculated density	**2, 2.031 Mg/m^3**
Absorption coefficient	**0.671 mm^{-1}**
F(000)	**254**
Crystal size	**0.330 x 0.100 x 0.020 mm**
Theta range for data collection	**1.600 to 27.061 deg.**
Limiting indices	**-6<=h<=6, -7<=k<=8, -16<=l<=16**
Reflections collected / unique	**5075 / 1836 [R(int) = 0.0441]**
Completeness to theta = 25.242	**99.90%**
Absorption correction	**Semi-empirical from equivalents**
Max. and min. transmission	**0.7455 and 0.5674**
Refinement method	**Full-matrix least-squares on F^2**
Data / restraints / parameters	**1836 / 0 / 136**
Goodness-of-fit on F^2	**1.047**
Final R indices [I>2sigma(I)]	**R1 = 0.0409, wR2 = 0.0911**
R indices (all data)	**R1 = 0.0557, wR2 = 0.0974**
Extinction coefficient	**n/a**
Largest diff. peak and hole	**0.425 and -0.433 e. $Å^{-3}$**

- **DTN-OC6**

Solvent/precipitant	**Chloroform**
Identification code	**shelx**
Empirical formula	**C11 H14 N O S**
Formula weight	**208.29**
Temperature	**150(2) K**
Wavelength	**0.71073 Å**
Crystal system, space group	**Triclinic, P -1**
Unit cell dimensions	**a = 5.2439(14) Å, α = 78.690(8) deg. b = 8.158(2) Å, β = 88.842(8) deg. c = 12.679(3) Å, γ = 77.013(8) deg.**
Volume	**518.1(2) $Å^3$**
Z, Calculated density	**2, 1.335 Mg/m^3**
Absorption coefficient	**0.278 mm^{-1}**
F(000)	**222**
Crystal size	**0.400 x 0.150 x 0.010 mm**
Theta range for data collection	**1.638 to 27.596 deg.**
Limiting indices	**-6<=h<=6, -10<=k<=10, -16<=l<=16**
Reflections collected / unique	**12874 / 2372 [R(int) = 0.0902]**
Completeness to theta = 25.242	**99.90%**
Absorption correction	**Semi-empirical from equivalents**
Max. and min. transmission	**0.7456 and 0.5798**

Refinement method	**Full-matrix least-squares on F^2**
Data / restraints / parameters	**2372 / 0 / 128**
Goodness-of-fit on F^2	**1.031**
Final R indices [I>2sigma(I)]	**R1 = 0.0453, wR2 = 0.1040**
R indices (all data)	**R1 = 0.0799, wR2 = 0.1184**
Extinction coefficient	**n/a**
Largest diff. peak and hole	**0.359 and -0.410 e $Å^{-3}$**