



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation de molécules en haltère à base de phtalocyanines pour l'élaboration de cellules solaires organiques

Samir Marzouk

► **To cite this version:**

Samir Marzouk. Synthèse et caractérisation de molécules en haltère à base de phtalocyanines pour l'élaboration de cellules solaires organiques. Autre [q-bio.OT]. Université de Strasbourg; Université de Tunis El Manar, 2018. Français. NNT : 2018STRAE006 . tel-02153559

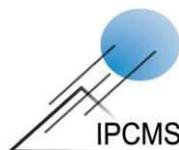
**HAL Id: tel-02153559**

**<https://theses.hal.science/tel-02153559>**

Submitted on 12 Jun 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE-PHYSIQUE

INSTITUT DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX DE STRASBOURG

## THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG**

Discipline : **Chimie-Physique**

par :

**Samir MARZOUK**

**Synthèse et caractérisation de molécules en  
haltère à base de phtalocyanines pour  
l'élaboration de cellules solaires organiques**

Soutenance le **16 avril 2018**

### Membres du jury :

Pr. Philippe LERICHE	MOLTECH, Angers	Examineur externe
Pr. Farhat REZGUI	FST, Tunis	Examineur externe
Dr. Christine PAUL-ROTH	INSA, Rennes	Rapporteur externe
Pr. Bassem JAMOSSI	ISEFC, Tunis	Rapporteur externe
Pr. Jameleddine KHIARI	IPEIB, Tunis	Co-directeur de thèse
Dr. Stephane MERY	IPCMS, Strasbourg	Directeur de thèse

*Année universitaire 2017/2018*



Le succès n'est pas la clé du bonheur

Le bonheur. C'est la clé du succès

Si vous aimez ce que vous faites

vous réussirez.

Albert Schweitzer

# Remerciements

A ma famille

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à mes directeurs de thèses Stéphane Mery et Jameleddine Khiari pour la confiance qu'ils m'ont témoignée tout au long de ces années et pour tous ses conseils, remarques constructives, ses rigueurs scientifiques et ses clairvoyances m'ont beaucoup appris. Ses contacts ont d'ailleurs été très enrichissant tant au niveau humain qu'au niveau de mon travail.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de jury : Philippe Leriche, Christine PAUL ROTH, Bassem Jamoussi et Farhat Rezgui, d'avoir bien voulu juger mon travail de thèse et de m'avoir honoré de leur présence le jour de ma soutenance de thèse.

Je tiens à remercier Benoit Heinrich pour sa gentillesse, sa disponibilité et pour son aide très précieuse dans la caractérisation des propriétés structurales de mes matériaux.

J'adresse également tous mes remerciements à notre collaborateur Nicolas Leclerc (ICPEES) pour tout son aide dans la partie synthèse et la partie caractérisation des propriétés photovoltaïque. Merci pour tous les conseils.

J'adresse également tous mes remerciements à notre collaborateur Patric LEVEUE (ICUBE) pour tout son aide dans la partie simulation théorique et la partie caractérisation des propriétés de transport de charge.

Je tiens à remercier tous les responsables des plateforme RMN, SM et PESA en particulier Emilie Couzigne, Jean-Marc Strub et Fanny Richard pour tous ces aides.

Je voudrais aussi remercier l'ensemble des membres du département de matériaux organiques (DMO) pour leur aide et soutien tout au long de ce travail de thèse. Je remercie plus spécialement les membres du Groupe de Stéphane Bellemin-Loponnaz pour la richesse de nos échanges et pour leur soutien constant.

Il m'est impossible d'oublier le docteur Janah Shaya pour son aide précieuse pour la synthèse des matériaux. Elle a toujours fait tout son possible pour m'aider.

J'adresse toute ma gratitude à tous mes ami(e)s et à toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable

Je dédie cette thèse à ma chère mère.



## **Abréviations et nomenclatures**

ATG	Analyse thermogravimétrique
A	Accepteur
Al	Aluminium
A3B	Phtalocyanine non symétrique
BTD	Benzodithiophène
BHJ	Bulk heterojunction ou hétérojonction en volume
CCM	Couche chromatographique mince
Cu	Cuivre
$c$	Vitesse de la lumière
DCM	Dichlorométhane
CuPc	Phtalocyanine de cuivre
C <sub>60</sub>	Fullerène
D-A-D	Donneur- Accepteur-Donneur
DBU	1, 8-Diazabicyclo [5.4.0] undéc-7-ène
DMAE	1,2- Diméthylaminoethanol
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DMF	N, N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSSC	dye-sensitized solar cell
DPP	Diketopyrrolopyrrole
DRX	Diffraction des Rayons X
DFT	Density Functional Theory
DIPA	Diisopropylamine
D-A	Donneur- Accepteur
D	Donneur
$E_g$	Energie de la bande interdite
$e^-$	Electron
eV	Electron Volt (1 électron volt = $1,6 \cdot 10^{-19}$ J)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
$FF$	Facteur de Forme
Fe	Fer

GIWAXS	Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
$h$	Constante de Planck
$h^+$	Trou
H <sub>2</sub> Pc	Phtalocyanine d'hydrogène
ITO	Oxyde d'indium-étain
$J_{sc}$	Courant de court-circuit
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MPc	Phtalocyanine métallée
mCPBA	Acide métachloroperbenzoïque
MnCIPc	MnCIPc phtalocyanine de manganese
MeH-PPV	MeH-PPV : poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy) -1,4-phénylène-vinylène]
MoO <sub>3</sub>	Trioxyde de molybdène
NFA	Accepteur non fullerène
NBS	N-bromosuccinimide
n-Buli	n-butyllithium
Ni	Nickel
OFET	Transistor à effet de champ organique
OPV	Photovoltaïque organique
<i>o</i> -DCB	1,2 – Dichlorobenzène
PESA	Spectroscopie photo-électronique sous vide
PTCBI	3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Bisbenzimidazole
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PCBM	[6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester
Pc	Phtalocyanine
PEDOT	poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PSS	poly(styrène sulfonate)
POM	Microscope optique en lumière polarisé
PCE	Pourcentage de conversion Electrique
Pd <sub>2</sub> dba <sub>3</sub>	Tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (0)
P (o-tolyl) <sub>3</sub>	Tri(o-tolyl) phosphine
Pd(dpp)Cl <sub>2</sub>	Bis(diphenylphosphino)ferrocene] dichloropalladium(II)
$P_{max}$	Puissance maximale

$P_{in}$	Puissance solaire incidente
PDI	Pérylène diimide
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
Ru	Ruthénium
SWAXS	Small- and Wide-Angle Scattering
SEC	Chromatographie d'Exclusion Stérique
Si	Silicium
SnMe <sub>3</sub> Cl	Chlorure de triméthylétain
SOCl <sub>2</sub>	Chlorure de thionyle
Ti	Titane
THF	Titane
$T_g$	Température de transition vitreuse
TAT	Triazatruxiène
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
UV	Ultra -Violet
$V_{oc}$	Tension court-circuit
$V_{max}$	Tension maximale (V)
ZnPc	Phtalocyanine de Zinc
$\mu$	Mobilité de porteur de charge (mA.cm <sup>-2</sup> )
$\lambda$	Longueur d'onde

## Liste des figures

**Figure I.1 :** Phtalocyanine d'hydrogène H<sub>2</sub>Pc, Métallophtalocyanine MPc

**Figure I.2:** Exemple de système D-A à base de phtalocyanine

**Figure I.3 :** Spectre d'absorption de MPc et de H<sub>2</sub>Pc

**Figure I.4 :** Etapes de la conversion photovoltaïque dans le cas d'une cellule bicouche et illustration du mécanisme au niveau du diagramme énergétique

**Figure I.5 :** Schéma générale d'une cellule photovoltaïque dont la couche active est sous forme d'hétérojonction en volume

**Figure I.6:** Caractéristique courant-tension d'une cellule sous illumination et dans l'obscurité

**Figure I.7 :** Première cellule solaire de structure en bicouche publiée par Tang et al

**Figure I.8 :** Schéma générale d'une cellule sensibilisée au colorant

**Figure I.9 :** Exemples de semi-conducteurs à caractère donneur d'électron utilisés dans les cellules solaires organiques.

**Figure I.10 :** Structure des molécules D à base de plateforme TAT développées aux laboratoires (IPCMS & ICPEES) conduisant à de bonnes performances photovoltaïques.

**Figure I.11:** Exemples des semi-conducteurs à caractère accepteur d'électron utilisés dans les cellules Solaires organiques.

**Figure I.12 :** Structure de sensibilisateurs à base de ruthénium utilisés dans les DSSC.

**Figure I.13 :** Exemple de structure de molécules à base de Pc et de porphyrine performantes pour le DSSC.

**Figure I.14 :** Structure de phtalocyanines symétriques utilisés comme sensibilisateurs pour les cellules DSSC.

**Figure I.15 :** Structure des sensibilisateurs TT1 et PcH001 pour le DSSC.

**Figure I.16 :** Structure de ZnPc et de RuPc utilisés comme sensibilisateurs dans les cellules DSSC.

**Figure I.17 :** Structure de PcTT5 et PcTT20 utilisés comme sensibilisateurs dans les cellules DSSC.

**Figure I.18 :** Structure en bicouche à base de CuPc/C<sub>61</sub> (gauche) ; structure tandem à base de CuPc/CuPc : C<sub>60</sub> (1 :1) /C<sub>60</sub>.

**Figure I.19 :** Système donneur/accepteur à base de phtalocyanine développés par Torres et al.

**Figure I.20 :** Structure moléculaire de RuPc fonctionnalisée par des dendrimères d'oligothiophène (DOT).

**Figure I.21 :** Exemple de triades donneur-accepteur-donneur à base de phtalocyanine, développées par Molina et al.

**Figure I.22 :** Illustration du changement de structure des triades à base TAT vers les nouvelles triades à base phtalocyanines développées dans ce travail.

**Figure I.23 :** Structure des trois triades synthétisées et étudiées dans ce travail de thèse.

**Figure II. 1 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4,5-bis [(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile

**Figure II.2 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4-nitrophtalonitrile ( $\text{CDCl}_3$ )

**Figure II.3 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4-[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile

**Figure II.4:** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4-[(2-butyloctyl)thio]phtalonitrile ( $\text{CDCl}_3$ )

**Figure II.5 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4-[(2-butyloctyl)sulfonyl]phtalonitrile dans le  $\text{CDCl}_3$ .

**Figure II.6 :** Exemple de spectre RMN  $^1\text{H}$  obtenu pour le  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  dans le  $\text{CHCl}_3$  à  $57^\circ\text{C}$ .

**Figure II.7 :** Exemple de spectre de masse Maldi-ToF obtenu pour la phtalocyanine  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$

**Figure II. 8 :** Exemple de spectre de masse Maldi-ToF obtenu pour le  $\text{ZnPc}(\text{OR})_4$

**Figure II.9 :** Spectre de masse Maldi-ToF obtenu pour le  $\text{MnClPc}(\text{OR})_4$

**Figure II.10 :** Spectre de masse de la phtalocyanine  $\text{ZnPc}(\text{OR})_4$

**Figure II. 11 :** Spectre de masse de la phtalocyanine  $\text{ZnPc}(\text{SO}_2\text{R})_4$

**Figures II. 12 :** Spectres UV-visible des séries de phtalocyanines  $\text{MPc}(\text{OR})_8$  et  $\text{MPc}(\text{OR})_4$  dans le toluène, à des concentrations de l'ordre de  $10^{-6}$  M. En insert, évolution de l'absorbance du composé  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  en fonction de la concentration.

**Figure II.13 :** Spectres d'absorption des phtalocyanines  $\text{ZnPc}(\text{OR})_4$ ,  $\text{ZnPc}(\text{SR})_4$  et  $\text{ZnPc}(\text{SO}_2\text{R})_4$  dans le toluène

**Figure II.14 :** Analyse thermogravimétrie (ATG) des phtalocyanines tétra- et octa-substituées

**Figure II.15:** Thermogrammes DSC des phtalocyanines à 4 chaînes, à la deuxième montée en température ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sens endothermique vers le haut).

**Figure II.16 :** Thermogrammes de DSC des phtalocyanines à 8 chaînes ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )

**Figure II.17 :** Textures POM des phtalocyanines à huit chaînes ramifiées, obtenues à la descente depuis la phase liquide isotrope. Les demi-images gauche et droite correspondent à la même zone de l'échantillon et des directions différentes des polariseurs croisés ; les croix incrustées représentent ces directions.

**Figure II.18 :** Clichés SWAXS des phtalocyanines  $\text{CuPc}(\text{OR})_4$ ,  $\text{ZnPc}(\text{OR})_4$ ,  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OR})_4$ ,  $\text{ZnPc}(\text{SR})_4$  et  $\text{ZnPc}(\text{SO}_2\text{R})_4$  enregistrés à basse ( $20$  ou  $40^\circ\text{C}$ ) et haute température ( $100^\circ\text{C}$ ).

**Figure II.19 :** Clichés SWAXS de  $\text{MnClPc}(\text{OR})_4$  et  $\text{MnClPc}(\text{OR})_8$  des mésophases dans les états figés à température ambiante (gauche), et fluides à haute température (droite).

**Figure II.20 :** Clichés SWAXS de  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  et  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OR})_8$  à  $20^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$

**Figure II.21 :** L'analyse structurale du composé  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  sera finalisée ultérieurement, après l'indexation et des clichés orientés qui seront réalisés prochainement.

**Figure II.22 :** Représentation schématique d'une mésophase colonnaire formée par l'auto-organisation de colonnes de phtalocyanines substituées par des chaînes aliphatiques. A droite : représentation bidimensionnelle des colonnes dans une symétrie hexagonale ; les colonnes sont enrobées des chaînes ramifiées dans un état fondu.

**Figure II.23 :** Représentation schématique de mésophases colonnaires de symétrie hexagonale ( $Col_{hex}$ ) et rectangulaire ( $Col_{rec}$ ). Dans la phase  $Col_{rec}$ , les colonnes sont formées par des empilements de molécules inclinées. A droite, schéma de l'organisation moléculaire dans les colonnes de mésophases  $Col_{hex}$  (haut) et  $Col_{rec}$  (bas) illustrant les relations  $h_{mol} = h_{\parallel}$  dans le cas de la phase  $Col_{hex}$  et  $h_{mol} > h_{\parallel}$  dans le cas de la phase  $Col_{rec}$ .

**Figure II.24 :** Evolution de l'aire moléculaire dans le plan du réseau ( $A_{mol}$ ) et de la hauteur de colonne par molécule ( $V_{mol}$ ) en fonction de la température.

**Figure II.25 :** Représentation schématique de l'auto-organisation des phtalocyanines  $MnClPc(OR)_4$  et  $MnClPc(OR)_8$ , respectivement dans les phases  $Col_{rec}$  et  $M_{mic}$ .

**Figure II.26 :** Représentation schématique de l'organisation mésomorphe des phtalocyanines  $H_2Pc(OR)_8$  et  $CuPc(OR)_8$ . La forte densité de chaînes ramifiées périphériques empêche l'empilement des molécules au sein de colonnes et entraîne la formation d'une auto-organisation monomoléculaire des phtalocyanines au sein d'un réseau carré avec intercalation des couches successives (mésophase notée  $M_{tet}$ ).

**Figure III. 1 :** Spectre de masse Maldi-ToF d'un mélange obtenu après la 1<sup>ère</sup> séparation, mettant en évidence la réaction parasite de déiodation de la phtalocyanine.

**Figure III. 2 :** Spectre de masse du composé A3B de type ZnPc à 6 chaînes OR.

**Figure III. 3 :** Spectre de masse du composé A3B à 3 chaînes SR.

**Figure III. 4 :** Spectre RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ) du dérivé benzothiadiazole bistannilé 42

**Figure III. 5 :** Cycle catalytique de la réaction de Stille

**Figure III. 6 :** Produits secondaires de la réaction d'homocouplage

**Figure III. 7 :** Spectre de masse Maldi-ToF du mélange réactionnel de préparation de la triade ZnPc-BTD-ZnPc (DAD1), mettant en évidence la formation d'homocouplages parasites entre dérivés stannilés.

**Figure III. 8 :** Spectre de masse de la triade ZnPc-BTD-ZnPc (DAD1) après purification

**Figure III. 9 :** Spectre de masse d'une fraction de mélange de la 2<sup>ème</sup> synthèse de DAD1 révélant des cassures de cycle de phtalocyanine par photo dégradation

**Figure III.10:** Spectre de masse de la triade DAD1' à chaînes SR, contaminée par des traces de composé DAAD

**Figure III. 11 :** Formules d'indigo et isoindigo

**Figure III. 12 :** Spectre RMN  $^1H$  (300 MHz) du précurseur di-ester boronique.

**Figure III. 13 :** Cycle catalytique de la réaction de Suzuki

**Figure III. 14 :** Spectre de masse Maldi-ToF du DAD2 (ZnPc-isoindigo-ZnPc)

**Figure III. 15 :** Structure de DPP

**Figure III. 16 :** Triade ZnPc-DPP-ZnPc synthétisé par Molina et al

**Figure III. 17 :** Spectre de masse du produit majoritaire (DA) issu de la réaction de couplage de Suzuki entre la phtalocyanine **35** et le dérivé DPP bis-ester boronique.

**Figure III. 18** : Spectre Maldi-ToF du DAD3 (ZnPc-DPP-ZnPc)

**Figure IV.1** : **(a)** : Spectre UV-visible du DAD1 et des précurseurs A3B (ZnPc) et BTd dans le THF à des concentrations de l'ordre de  $10^{-7}$  M, **(b)** : variation de l'absorbance de DAD1 en fonction de la concentration dans le toluène.

**Figure IV.2** : Spectres d'absorption du DAD1 en solution dans différents solvants et sous forme de film.

**Figure IV.3** : **(a)** : Spectre UV-visible du DAD2 dans le THF, **(b)** : Effet de solvant sur le spectre UV-visible du DAD2

**Figure IV.4** : Spectre UV-visible du DAD2 et de ses précurseurs A3B et A4, en film

**Figure IV.5** : Spectre UV-visible du DAD3 et de ses précurseurs A3B(SR) et DPP en solution dans le THF (a) et en film (b).

**Figure IV.6** : HOMO et LUMO des triades DAD1, DAD2, DAD3

**Figure IV.7** : **(a)** : niveaux d'énergie HOMO, LUMO calculés pour ZnPc(OR)<sub>8</sub>, BTd et DAD1, **(b)** : niveaux d'énergie HOMO, LUMO calculés pour ZnPc(SR)<sub>4</sub>, isoindigo et DAD2, **(c)** : niveaux d'énergie HOMO, LUMO calculés pour ZnPc(SR)<sub>4</sub>, DPP et DAD3

**Figure IV.8** : **(a)** : Analyse thermogravimétrie (ATG) de la triade DAD1, **(b)** : Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la triade DAD1

**Figure IV.9** : **(a)** : Cliché de diffusions de rayons X en incidence rasantes (GIWAX) d'un film mince à température ambiante, **(b)** : Profil d'intensité en fonction du vecteur de diffusion, obtenu par intégration du cliché GIWAX, **(c)** : Représentation schématique de la triade DAD1 (unité ZnPc en bleu, et unité BTd en orange), **(d)** : Modèle de l'emballage moléculaire dans la phase amorphe structurée à l'échelle locale, avec des piles de ZnPc de forme irrégulière, espacées par les ponts et les chaînes fondues, **(e)** : Arrangement latéral des piles de ZnPc premières voisines, entourées de la périphérie de ponts et de chaînes, qui dessinent une structure locale de type colonnaire

**Figure IV.10** : **(a)** : Analyse thermogravimétrie (ATG) de la triade DAD2, **(b)** : Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la triade DAD2

**Figure IV.11** : **(a)** : Cliché des diffusions des rayons X en incidence rasante (GIWAX) d'un film mince à température ambiante, **(b)** : Profil d'intensité en fonction du vecteur de diffusion obtenu par intégration du cliché GIWAX, **(c)** : Représentation schématique de la triade DAD2 (ZnPc) en bleu, isoindigo en orange).

**(d)** : Modèle de l'emballage moléculaire dans la phase amorphe structurée à l'échelle locale, avec des piles de ZnPc de forme irrégulière, espacées par les ponts et les chaînes fondues, **(e)** : Arrangement latéral des piles de ZnPc entourées de la périphérie de ponts et de chaînes qui dessinent une structure locale de type colonnaire

**Figure IV.12** : Architecture d'un transistor FET de type bottom gate-bottom contact

**Figure IV.13** : Architecture de la cellule inverse utilisée

**Figure VI.14 :** Courbe J-V du DAD2 (7 mg/mL avec ou sans recuit) sous illumination. Les films ont été déposés à la tournette à une concentration de 7 mg/mL dans le chloroforme ; les courbes en pointillé correspondent aux mesures sous obscurités.

## Liste des schémas

**Schéma I. 1 :** Schémas de synthèse de phtalocyanine d'hydrogéné  $H_2Pc$

**Schéma I. 2 :** Différents modes de synthèse de métallophthalocyanine

**Schéma I. 3 :** Structure des isomères de phtalocyanines tetrasubstituées

**Schéma I. 4 :** Mécanisme de cyclisation de phtalonitrile en phtalocyanine proposé par Olivier et Smith

**Schéma I. 5 :** Mélange de phtalocyanines obtenu par cyclotétramérisation statistique de phtalonitriles A et B.

**Schéma I. 6 :** Synthèse d'A3B par réaction d'expansion d'anneau

**Schéma I. 7 :** Synthèse de phtalocyanine non symétrique  $A_3B$  sur un support polymère

**Schéma II. 1 :** Synthèse du 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile à partir de 4,5 dichlorophtalonitrile

**Schéma II. 2 :** Synthèse du 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile à partir du 4,5 difluorophtalonitrile.

**Schéma II. 3 :** Synthèse du 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile par la voie catéchol.

**Schéma II. 4 :** Synthèse du composé **3** en présence de  $CuCN$

**Schéma II. 5 :** Synthèse du 4-nitrophtalonitrile

**Schéma II. 6 :** Synthèse du 4-[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile

**Schéma II. 7 :** Synthèse du 2-butyloctan-1-thiol

**Schéma II. 8 :** Synthèse du 4-[(2-butyloctyl)thio]phtalonitrile

**Schéma II. 9 :** Synthèse du 4-[(2-butyloctyl)sulfonyl]phtalonitrile

**Schéma II. 10 :** Synthèse des phtalocyanines octasubstituées  $MPc(OR)_8$

**Schéma II. 11 :** Mode de synthèse de  $MPc(OR)_4$

**Schéma II. 12 :** Synthèse de la phtalocyanine  $ZnPc(OR)_4$

**Schéma II. 13 :** Synthèse de la phtalocyanine symétrique  $ZnPc(SO_2R)_4$

**Schéma III. 1 :** Réaction de synthèse du phtalocyanine  $A_3B$  en présence de  $Zn(OAc)_2$  avec illustration de la séquence de composés obtenus, révélée par chromatographie sur couche mince avec l'éluant toluène/acétate d'éthyle (98 : 2) ( $A_4 > A_3B \text{ sans iode} > A_3B > A_2B_2 > AB_3 > AB_4$ ).

**Schéma III. 2 :** Synthèse du phtalocyanine de type  $A_3B$  et structure des différents produits qui accompagnent la réaction.

**Schéma III. 3 :** Synthèse de la phtalocyanine  $A_3B$  substituée par 3 chaînes OR, avec illustration de la séquence de composés obtenus, révélée par CCM avec l'éluant toluène/acétate d'éthyle (98 : 2) (le composé  $A_3B$  attendu est le 2<sup>ème</sup> en partant du haut)

**Schéma III. 4 :** Synthèse du composé  $A_3B$  à 3 chaînes SR et structure des différents produits qui accompagnent réaction.

**Schéma III. 5 :** Synthèse du phtalocyanine A3B à chaînes SO<sub>2</sub>R, avec illustration de la séquence de composés révélée par CCM (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH : 30/1). L'ordre d'élution observée est inverse à celles des précédents composés A3B synthétisés (B4 > AB3 > A2B2 > A3B > A4).

**Schéma III. 6 :** Réaction d'oxydation de A3B(SR) en A3B(SO<sub>2</sub>R) testée dans ce travail

**Schéma III. 7 :** Synthèse du cœur central à base de benzothiadiazole

**Schéma III. 8 :** Synthèse de la triade ZnPc-BTD-ZnPc (DAD1)

**Schéma III. 9 :** Synthèse de la triade ZnPc-BTDT-ZnPc à chaînes SR (DAD1')

**Schéma III. 10 :** Synthèse de DAD1' par réaction C-H activation. La réaction a conduit essentiellement à la formation de diade.

**Schéma III. 11 :** Schéma de synthèse de la partie centrale

**Schéma III. 12 :** Schéma général de la réaction de couplage de Suzuki

**Schéma III. 13 :** Synthèse de la triade DAD2 (ZnPc-isoindigo) par couplage de Suzuki

**Schéma III. 14 :** Synthèse du second précurseur thiophène-isoindigo-thiophène porteur des fonctions esters boroniques.

**Schéma III. 15 :** Synthèse de la triade DAD3 (ZnPc-DPP-ZnPc), en présence de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>

**Schéma III. 16 :** Deuxième synthèse de DAD3 en présence de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>



## **Liste des tableaux**

**Tableau II. 1** : Résultat de synthèse du 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile à partir du 4,5-dichlorophtalonitrile

**Tableau II. 2** : Résultat de synthèse du 4,5-bis [(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile à partir du 4,5-difluorophtalonitrile

**Tableau II.3** : Valeurs des températures de dégradation des phtalocyanines symétriques

**Tableau III. 1** : Optimisation des conditions opératoires de synthèse du composé A3B

**Tableau IV.1** : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO calculés et mesurés pour DAD1

**Tableau IV.2** : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO calculés et mesurés pour DAD2

**Tableau IV.3** : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO calculés et mesurés pour DAD3

**Tableau IV.4** : Valeurs de mobilité des trous déterminées par OFET

**Tableau IV. 5** : résultats photovoltaïques de la triade DAD2

# Table des Matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Généralités</b> .....	<b>6</b>
1. Les phtalocyanines.....	8
1.1. Généralités.....	8
1.2. Modes de synthèse.....	9
1.2.1 Synthèse des phtalocyanines symétriques.....	9
1.2.2. Synthèse des phtalocyanines non symétriques.....	12
1.2.2.1. Différentes approches pour la synthèse de phtalocyanines non symétriques.....	13
1.2.2.1.a. Synthèse par condensation statistique.....	13
1.2.2.1.b. Synthèse par expansion d'anneau.....	14
1.2.2.1.c. Synthèse de A3B sur support solide.....	14
1.2.2.2. Phtalocyanines non symétriques complexes.....	15
1.3 Stabilité de phtalocyanines.....	16
1.3.1. Effet du solvant.....	16
1.3.2. Effet du métal.....	17
1.3.3. Effet des substituants.....	17
1.4. Propriétés optiques des phtalocyanines.....	17
1.5. Propriétés de transport de charge des phtalocyanines.....	18
2. Le photovoltaïque organique.....	19
2.1. Principe.....	19
2.1.a. Absorption des photons et création des excitons.....	20
2.1.b. Diffusion et dissociation des excitons.....	20
2.1.c. Transport des charges.....	21
2.1.d. Collecte des charges.....	21
2.2. Structure générale d'une cellule photovoltaïque organique.....	21
2.2.1. Grandeurs caractéristiques des cellules solaires.....	22
2.2.1.a. Rendement de la conversion photovoltaïque.....	22
2.2.1.b. Facteur de Forme (FF).....	23
2.2.1.c. Rendement quantique externe.....	23
2.3. Cellules solaire organique.....	24

2.3.1. Structure en bicouche.....	24
2.3.2. Structure à hétérojonction en volume.....	25
2.3.3. Structure Hétérojonction à réseaux interdigités.....	26
2.3.3.4. Structure d'une cellule à colorant.....	26
2.4. Matériaux pour le photovoltaïque organique.....	27
2.4.1. Matériaux donneurs d'électrons.....	27
2.4.2. Matériaux accepteurs d'électrons.....	29
3. Phtalocyanines pour les cellules solaires.....	30
3.1. Phtalocyanines pour les cellules à colorants (DSSCs).....	30
3.2. Phtalocyanines pour les cellules solaires organiques.....	34
4. Objectif de la thèse.....	38

## **Chapitre 2 : Synthèse, caractérisation et étude structurale des**

<b>Phtalocyanines symétriques.....</b>	<b>43</b>
1. Introduction.....	44
2. Synthèse des précurseurs phtalonitriles.....	46
2. 1. Préparation de 4,5-bis [(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile.....	46
2. 1. a. Synthèse par voie directe.....	46
2. 1. b. Synthèse par voie de Catéchol.....	48
2. 2. Préparation du 4-[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile.....	50
2.3. Préparation du 4-[(2-butyloctyl)thio]phtalonitrile.....	52
2.4. Préparation du 4-[(2-butyloctyl)sulfonyl]phtalonitrile.....	54
2.5. Conclusion.....	55
3. Synthèse des phtalocyanines symétriques (MPc).....	55
3.1. Synthèse des phtalocyanines octasubstituées MPc(OR) <sub>8</sub> .....	55
3.2. Synthèse des phtalocyanine Tétratasubstitué.....	58
3.2.1. Phtalocyanines tétrasubstituées MPc(OR) <sub>4</sub> .....	58
3.2.2. Synthèse de la phtalocyanine tétrasubstituée ZnPc(SR) <sub>4</sub> .....	61
3.2.3. Synthèse de la phtalocyanine tétrasubstituée ZnPc(SO <sub>2</sub> R) <sub>4</sub> .....	62
3.3 Conclusion.....	63
4. Propriétés des phtalocyanines symétriques.....	64

4.1. Solubilité.....	64
4.2. Propriétés optiques des phtalocyanines synthétisées.....	64
4.3. Propriétés thermiques et structurales des phtalocyanines synthétisées.....	67
4.3. a. propriétés thermiques.....	67
4.3. b. Propriétés structurales des phtalocyanines symétriques synthétisés.....	75
4.3. c. Conclusion.....	81
5. Conclusion.....	83

## **Chapitre 3 : Synthèse des triades de type donneur-accepteur-donneur**

### **à base de phtalocyanine.....86**

1.Introduction.....	88
2. Synthèse et caractérisation des précurseurs ZnPc de type A3B.....	89
2.1. Synthèse de phtalocyanine de zinc de type A3B à 6 chaînes OR.....	89
2.2. Synthèse de phtalocyanine de zinc de type A3B à 3 chaînes(OR).....	94
2.3. Synthèse de phtalocyanine de zinc de type A3B à chaînes (SR) <sub>3</sub> .....	95
2.4. Synthèse de phtalocyanine de zinc de type A <sub>3</sub> B à 3 chaînes (SO <sub>2</sub> R).....	96
2.5. Conclusions.....	99
3. Synthèse des triades.....	100
3.1. Triades à cœur benzothiadiazole ZnPc-BTD-ZnPc (DAD1 et DAD1').....	100
3.1. a. Introduction.....	100
3.1.b. Synthèse du cœur benzothiadiazole (BTD).....	100
3.1.c. Synthèse de ZnPc-BTD-ZnPc (DAD1) par couplage de Stille.....	102
3.1. d. Synthèse de DAD1' par couplage de Stille.....	107
3.1. e. Synthèse de DAD1' par C-H activation.....	110
3.1. f. Conclusion.....	111
3.2. Triade à cœur iso-indigo : ZnPC-isoindigo-ZnPc (DAD2).....	112
3.2. a. Introduction.....	112
3.2. b. Synthèse du cœur iso-indigo.....	114

3.2. c. Synthèse de la triade ZnPc-isoindigo-ZnPc (DAD2) par couplage de Suzuki.....	115
3.2. d. Conclusions.....	119
3.3. Triade à cœur diketopyrrolopyrrole : ZnPC-DPP-ZnPc (DAD3).....	120
3.3. a. Introduction.....	120
3.3. b. Synthèse de ZnPc-DPP-ZnPc (DAD3) par couplage de Suzuki.....	121
4. Conclusion.....	125

## **Chapitre 4 : Caractérisation des triades à base de phtalocyanine de type donneur-accepteur-donneur.....127**

1. Introduction.....	129
2. Caractérisation des propriétés optiques des triades.....	129
2.1. Propriétés optiques de DAD1.....	129
2.2. Propriétés optiques de DAD2.....	130
2.3. Propriétés optiques de DAD3.....	131
2.4. Conclusion.....	132
3. Calcul théorique et mesure des niveaux énergétiques des triades.....	133
3.1. Niveaux d'énergie des triades DAD1, DAD2 et DAD3.....	134
4. Propriétés thermiques et structurales des triades.....	138
4.1 Propriétés thermiques et structurales du DAD1.....	138
4.2. Propriétés thermiques et structurales du DAD2.....	140
5. Propriétés de transport de charges et photovoltaïques.....	142
5.1. Propriétés de transport de charges.....	142
5.2. Propriétés photovoltaïques.....	143
6. Conclusions.....	145
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>148</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>154</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>166</b>





# ***Introduction générale***

La synthèse des systèmes multi-chromophoriques, tels que les diades, triades ou les réseaux supramoléculaires attirent l'attention des scientifiques depuis de nombreuses années pour leurs propriétés photophysiques et optoélectroniques remarquables. En particulier, les systèmes moléculaires qui associent des chromophores « électro-donneurs » (D) avec des chromophores « électro-déficients » (A) suscitent un intérêt considérable pour des applications, notamment pour les systèmes photosynthétiques ou le photovoltaïque organique (OPV). Dans ce contexte, les phtalocyanines et les porphyrines constituent des matériaux particulièrement attrayants. Tout d'abord, ceux sont des matériaux qui absorbent fortement dans le domaine du visible et du proche infrarouge avec la possibilité d'accepter ou de donner un électron du système p-électronique délocalisé sur l'ensemble du macrocycle. En plus, il est possible de moduler les propriétés rédox des molécules en modifiant la nature du métal central, des chaînes périphériques ou des groupes coordonnés axialement au niveau du métal. En outre, les phtalocyanines et les porphyrines ont une structure de plateau aromatique p-conjuguée qui favorise la formation de colonnes, stabilisées par les fortes interactions p intermoléculaires. Le recouvrement des orbitales p au sein de ces colonnes peuvent ainsi générer une bonne conduction électronique dans la direction des empilements. Par ailleurs, selon la densité des chaînes périphériques, ces macromolécules sont susceptibles de conduire par auto-assemblages à des organisations supramoléculaires qui sont particulièrement intéressantes pour les propriétés (opto)électroniques.

L'essor de systèmes macromoléculaire D-A complexes à base de phtalocyanines (et dérivés) a été rendu possible par le développement des nouvelles réactions de chimie performantes (ex. les couplages C-C catalysés), des techniques de purification efficaces (ex. nouveaux appareils et techniques chromatographiques) et des techniques d'analyse poussées (spectrométrie RMN, de masse...). L'étude des matériaux à base phtalocyanine et leurs applications, requièrent en général une solubilité suffisante de ces systèmes dans les solvants organiques, ce qui constitue bien souvent un défi, compte tenu des forces de cohésion p-intermoléculaires considérables entre les macrocycles. Ces forces de cohésion peuvent néanmoins être contrôlées par une fonctionnalisation appropriée des unités phtalocyanines par des chaînes solubilisantes ou des groupes volumineux. De nombreux systèmes D-A à base de phtalocyanines et dérivés ont été publiés depuis la fin des années 1990, notamment pour l'étude de propriétés photophysiques, optoélectroniques ou photovoltaïques. En ce qui concerne les propriétés photovoltaïques, l'association de molécule de phtalocyanine (ou porphyrine) avec le fullerène par exemple, a été abondamment explorée. Cependant les performances obtenues sont restées bien souvent modestes, notamment par l'absence d'organisation structurale des matériaux à l'état solide.

Dans ce contexte, l'objectif de ma thèse a consisté à développer des triades D-A-D à base de phtalocyanine pour des applications photovoltaïques. L'idée repose sur des travaux antérieurs effectués par S. Méry

(laboratoire IPCMS) en collaboration avec N. Leclerc (laboratoire ICPEES), qui ont développés des séries de triades D-A-D conduisant à des résultats photovoltaïques très encourageants. Les bonnes performances atteintes (dépassant les 6% de rendement), s'expliquent par l'architecture moléculaire D-A-D et la présence d'une plateforme aromatique terminale (D = triazatruxène, TAT) assurant la cohésion intermoléculaire par p-stacking. Ce design moléculaire permet ainsi de découpler les phénomènes d'organisation moléculaire (assurés par les plateformes TAT) et les propriétés optiques et les niveaux énergétiques de la molécule (assurés par la partie centrale électro-déficiente).

Forts de ces résultats, l'objectif de ma thèse a consisté à développer d'autres séries de triades D-A-D, mais en considérant une plateforme aromatique D plus large, de type phtalocyanine. Outre son originalité, l'incorporation de phtalocyanines au sein de triades aromatiques conjuguées devait notamment influencer l'organisation structurale, les niveaux d'énergie, la conduction électronique et l'absorption dans le visible. Tous ces paramètres influent naturellement sur les performances photovoltaïques. Dans mon travail de thèse, j'ai développé la synthèse de plusieurs triades D-A-D à base phtalocyanine. La synthèse des triades D-A-D a constitué la partie la plus importante de mon travail de thèse. Les systèmes moléculaires ont été conçus de manière à obtenir des matériaux présentant une bonne solubilité et susceptibles de conduire à des auto-assemblages moléculaires favorables pour le transport de charge et les propriétés photovoltaïques. Ces systèmes ont également été conçus pour présenter des niveaux d'énergie compatibles avec leur utilisation dans les cellules solaires.

Au cours de ce mémoire, nous allons décrire les travaux effectués concernant la synthèse et l'étude des propriétés optoélectroniques de nouvelle triade à caractère donneur-accepteur-donneur à base de phtalocyanine. Ce manuscrit est organisé selon le plan suivant :

**Chapitre 1** : Il est consacré à une étude bibliographique sur les phtalocyanines et le photovoltaïque organique. Ce chapitre débute par quelques généralités sur le mode de synthèse des phtalocyanines symétriques et non symétriques ainsi que leurs propriétés optiques, structurales et photophysiques. La deuxième partie décrit le mode de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque, l'état de l'art sur les matériaux organiques utilisés pour le photovoltaïque et les différentes morphologies de cellules. La troisième partie présente des travaux de la littérature sur des matériaux à base de phtalocyanines pour l'élaboration des cellules photovoltaïques. Enfin, la description du sujet de thèse est présentée à la fin de ce chapitre.

**Chapitre 2** : Il décrit l'optimisation des méthodes de synthèse des précurseurs de phtalocyanines ainsi que la synthèse d'une série de phtalocyanines symétriques A4 avec différents métaux et différents substituants. Concrètement, dix molécules de phtalocyanines symétriques substituées par des chaînes ramifiées (OR, SR, SO<sub>2</sub>R) ont été préparées. L'objectif de la synthèse de ces molécules réside dans l'étude de l'effet des

substituants et du métal central sur la solubilité et les propriétés structurales de ces macrocycles. La pureté des phtalocyanines a été contrôlée par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , IR et l'analyse élémentaire. L'étude des propriétés optiques et structurales a été réalisée par spectrométrie UV-visible, analyse thermique différentielle (DSC), microscopie optique polarisée et par diffraction des rayons X (GIWAXS).

**Chapitre 3** : Ce chapitre est subdivisé en deux grandes parties : la première partie porte sur la préparation des phtalocyanines non symétriques A3B ainsi que sur l'optimisation des conditions opératoires de synthèse. Les phtalocyanines sont substituées par 3 ou 6 chaînes butyl-2-octyloxy pour assurer leur solubilité, et d'un atome d'iode pour permettre la réaction de couplage ultérieure. La deuxième partie est consacrée à la synthèse des triades de type donneur-accepteur-donneur (D-A-D) dans lequel le groupement donneur est une phtalocyanine. Concrètement, trois triades ont été préparées avec des cœurs electro-accepteurs différents et en utilisant deux stratégies de synthèses. La première triade DAD1 est préparée par une réaction de couplage de Stille entre la phtalocyanine A3B et un dérivé de benzothiadiazole. Les triades DAD2 et DAD3 sont obtenues par une réaction de couplage de Suzuki entre la phtalocyanine A3B et un dérivé d'iso-indigo pour le DAD2 et un dérivé de diketopyrrolopyrrole pour le DAD3.

**Chapitre 4** : Il présente les résultats de la caractérisation des propriétés optiques, thermiques et structurales des triades synthétisées ainsi que les mesures de mobilités de charge et les performances photovoltaïques. Les propriétés optiques de ces triades sont étudiées en solution et en film. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont mesurés par spectroscopie photo électronique (PESA) puis elles sont comparées avec les valeurs trouvées par simulation théorique.

**Annexe :**

Elle regroupe les modes opératoires utilisés pour synthétiser les triades et les composés intermédiaires. Elle rassemble aussi la description des techniques utilisées pour la caractérisation des différents composés synthétisés durant ce travail de thèse.



# ***Chapitre 1 : Généralités***



# 1. Les phtalocyanines

## 1.1. Généralités

L'origine du mot phtalocyanine (Pc) vient du mot grec « naphta » qui décrit un caractère visqueux ou huileux, et « cyanine » qui traduit une couleur bleu foncé portant sur le vert. Ce produit est obtenu lorsqu'on mélange de l'ammoniac avec l'anhydride phtalique dans un récipient en fer. La première synthèse de phtalocyanine a été enregistrée en 1907, [1-2]. Mais ces résultats ne sont publiés qu'à partir de 1934 pour des raisons d'identification complète de la structure et la détermination de ses propriétés de manière compréhensive. Linstead et ses co-auteurs ont nommé cette nouvelle classe de composés organiques, phtalocyanine, en raison de sa couleur bleue intense, puis ils ont étudié leur mode de synthèse, leur complexation avec les métaux et leur stabilité. La structure sera confirmée plus tard par Roberston à l'aide de la cristallographie par rayons X. Les phtalocyanines sont des macrocycles aromatiques plans formés par quatre groupements isoindoles [3] liés en position 1-3 par un pont azone. Les Pc sont appelés aussi tétraaza-tétrabenzoporphyrines ou tétrabenzoporphyrines dans laquelle la bague intérieure est formée par 18 électrons  $\pi$  délocalisés sur ces macrocycles qui leur confère des propriétés physiques uniques. Les Pc ont la réputation d'être stables chimiquement et thermiquement. La forte stabilité de certaines phtalocyanines constitue l'un des atouts les plus importants pour les applications technologiques de ces molécules [4]. Certaines phtalocyanines peuvent être chauffées jusqu'à 500 °C sous vide poussé sans décomposition, elles peuvent résister à l'action d'acides et de bases non oxydantes, elles sont optiquement stables et peuvent présenter une bonne tolérance aux rayonnements électromagnétiques de haute intensité. Néanmoins, la polyvalence chimique est la caractéristique la plus remarquable qui rend ces molécules intéressantes, dans le domaine de la science des matériaux. Les atomes d'hydrogène de la cavité centrale peuvent être substitués par plus de 70 métaux différents générant ainsi les métaphtalocyanines [5-6] (figure I.1). Le spectre UV-visible de ces macrocycles présente deux bandes caractéristiques : la bande Soret à 350 nm et la bande Q qui s'étend de 600-800 nm, où le flux de photons est maximal.

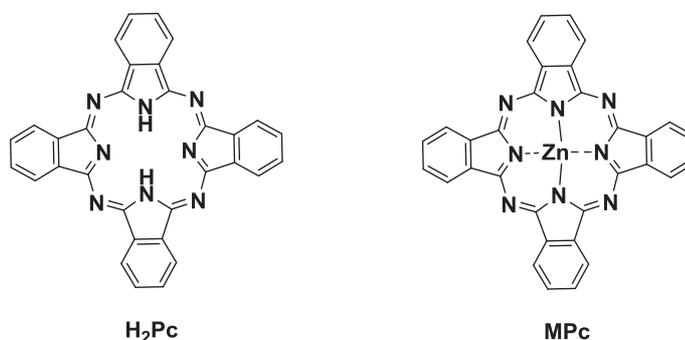


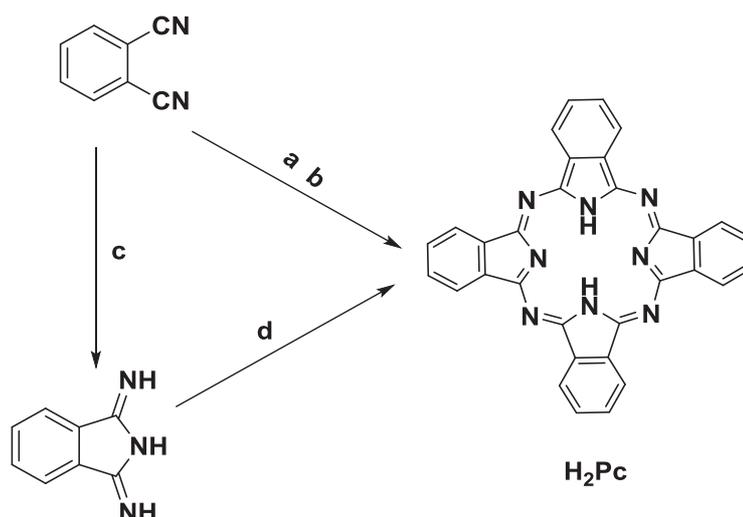
Figure I.1 : Phtalocyanine d'hydrogène H<sub>2</sub>Pc, Métallophthalocyanine MPc

Les phtalocyanines (Pc) sont des bons photosensibilisateurs et des bons conducteurs électroniques qui les a conduits à être utilisés comme composant actif dans les cellules solaires à colorant, ainsi que dans les cellules solaires purement organiques [7]. Les cellules solaires organiques à base de Pc peuvent être préparées soit par évaporation sous vide, soit par voie humide (spin-coating...) [8-9]. Les Pc non substitués sont pratiquement insolubles dans les solvants organiques courants. Par conséquent, leurs cellules solaires ne peuvent pas être facilement préparées par des processus en solution. Cependant, ils ont été utilisés avec succès comme couche active dans des cellules solaires à partir de molécules déposées sous vide. Les Pc substitués par des groupements et chaînes solubilisantes peuvent faire l'objet d'une mise en œuvre en solution. Ainsi, il apparaît clairement intéressant d'introduire sur les phtalocyanines des substituants en position périphérique ou axiale, non seulement pour augmenter la solubilité de ces systèmes dans les solvants organiques, mais aussi pour moduler à souhait les propriétés électroniques de la molécule.

## 1.2. Modes de synthèse

### 1.2.1 Synthèse des phtalocyanines symétriques

La phtalocyanine d'hydrogène ( $H_2Pc$ ) peut être préparée par plusieurs méthodes à partir de phtalonitrile (voir schéma I. 1). La première synthèse de  $H_2Pc$  a été réalisée par Braun et Tcherniac en 1907 lors d'une tentative de préparation de l'ortho-cyanobenzamide à partir de phtalimide et de l'acide acétique à haute température (a) [10]. En pratique aujourd'hui, on utilise plutôt la condensation des phtalonitriles en présence d'une base (1,8 diazabicyclo [5, 4,0] undec-7-ène (DBU)) dans l'éthanol à reflux (b) [11], développée initialement par Keller et al en 1980 [12].

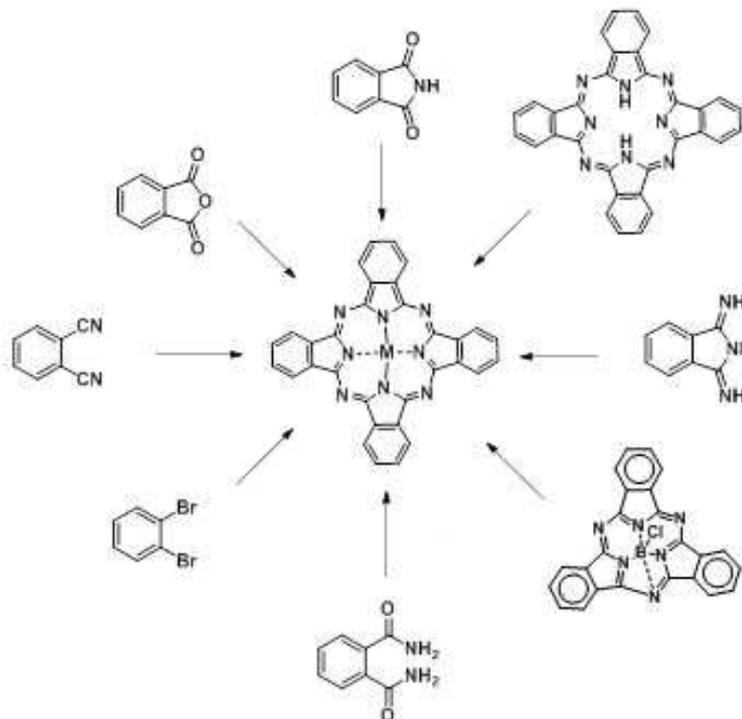


**Schéma I. 1 :** Schémas de synthèse de phtalocyanine d'hydrogéné  $H_2Pc$

Une autre procédure de synthèse du H<sub>2</sub>Pc consiste à convertir au préalable le 1,2-dicyanobenzène en diiminoisoindoline par traitement avec de l'ammoniac (c). Ensuite, la diiminoisoindoline est chauffée à reflux dans un alcool à haut point d'ébullition pour former H<sub>2</sub>Pc par une réaction de condensation dans des conditions relativement douces (d) [13].

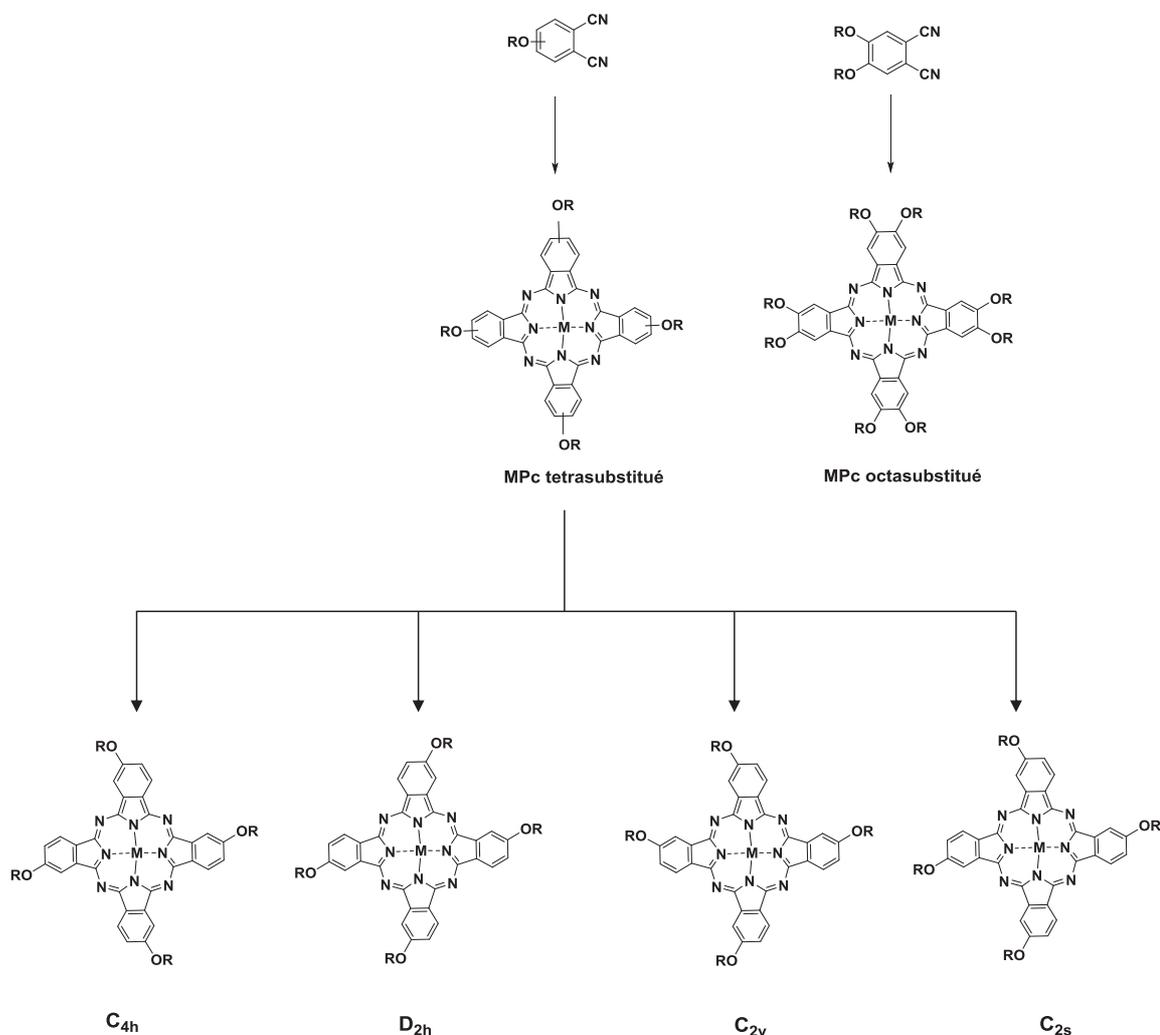
Pour ce qui concerne la synthèse des metallophthalocyanines MPc, la méthode la plus couramment utilisée est la cyclisation du 1,2-dicyanobenzène (phtalonitrile) ou de l'un de ses analogues, en présence de l'ion métallique correspondant [14]. La cyclotétramérisation se fait à haute température (aux alentours de 200°C) avec ou sans solvant [15-16] mais l'utilisation de solvants tels que le diméthylaminoéthanol (DMAE) conduit habituellement à des meilleurs rendements [17].

L'anhydride phtalique ou le phtalimide peut aussi être utilisé comme précurseur en présence d'un sel métallique en présence d'urée. Dans certaines réactions, l'urée et l'hydroquinone (agent organique réducteur) sont utilisés respectivement, comme sources d'azote et d'hydrogène pour améliorer la formation des macrocycles. L'insertion a posteriori d'un métal dans la cavité du H<sub>2</sub>Pc est une autre stratégie utilisée pour préparer les MPc. L'insolubilité du H<sub>2</sub>Pc dans la plupart des solvants organiques nécessite l'utilisation d'un solvant aromatique à point d'ébullition élevé tel que le *o*-dichlorobenzène ou la quinoléine afin d'assurer la métallisation complète.



**Schéma I. 2 :** Différents modes de synthèse de metallophthalocyanine

Les métallophthalocyanines tétrasubstituées ou octasubstituées sont préparées à partir des précurseurs de phthalonitrile portant le(s) substituant(s) désiré(s). Le nombre et la position des substituants influent sur le rendement et la solubilité des MPcs. L'utilisation au départ de phthalonitriles substitués en position 3 conduit à la formation d'un mélange de quatre isomères de phthalocyanines tétrasubstituées, avec des symétries  $C_{4h}$ ,  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$  et  $C_{2s}$  (figure I. 3) [18].

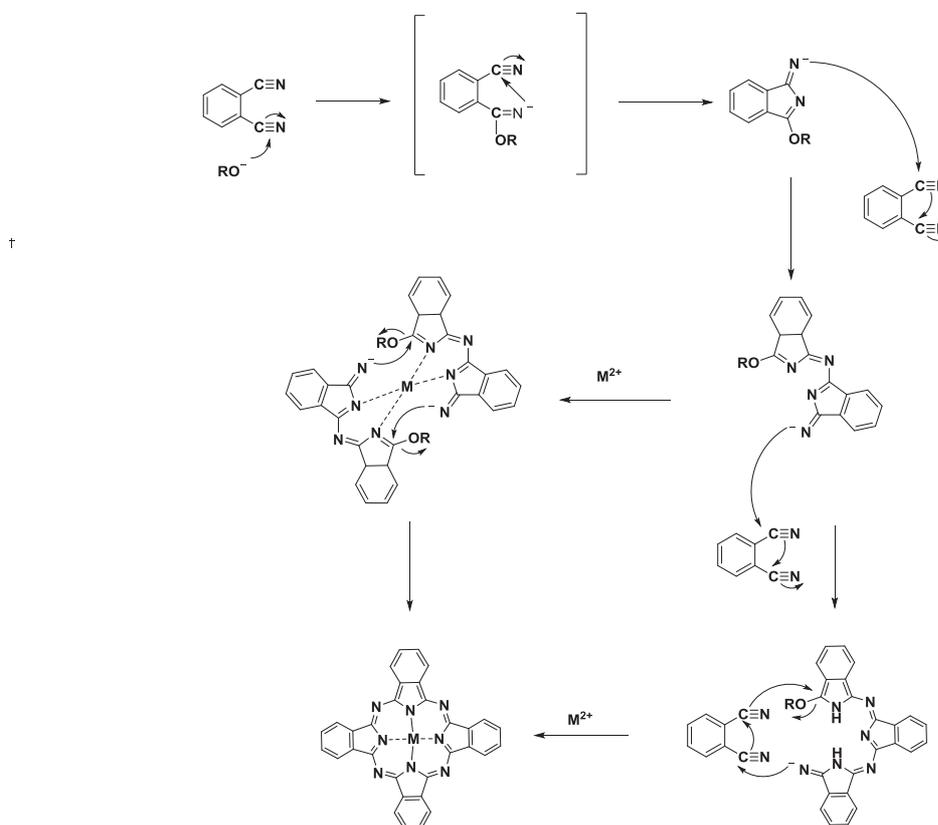


**Schéma I. 3 :** Structure des isomères de phthalocyanines tétrasubstituées

Le mécanisme de formation des MPcs a été proposé par Oliver et Smith [19]. Plusieurs voies ont été proposées, mais il existe des caractéristiques communes à tous ces mécanismes [20]. En général, la réaction de condensation des phthalonitriles commence par la réaction d'addition nucléophile d'un alcoolate  $RO^-$  sur le phthalonitrile pour former le monomère 1-imido-3-alkoxyindoline (schéma I. 4) Ensuite cet intermédiaire réagit sur un groupe cyano d'une autre molécule de phthalonitrile pour former le dimère qui peut réagir ultérieurement

avec une autre unité de phtalonitrile de la même manière pour former un trimère, pour subir finalement une dernière réaction d'auto-condensation pour former le tétramère par cyclisation

Une autre voie consiste à la formation des phtalocyanines par coordination des phtalonitriles autour du métal de la bague de Pc pendant la macrocyclisation.



**Schéma I. 4 :** Mécanisme de cyclisation de phtalonitrile en phtalocyanine proposé par Olivier et Smith [21].

### 1.2.2. Synthèse des phtalocyanines non symétriques

Les phtalocyanines non symétriquement substituées sont intéressantes du point de vue théorique et pratique. La présence de différents substituants fonctionnels dans ces composés macrocycliques permet de concevoir de nouvelles structures supramoléculaires avec des propriétés physico-chimiques uniques [22-23-24] et des capacités d'organisation contrôlées, ce qui rend ces composés utiles en science des matériaux et en particulier pour des applications en thérapie photodynamique, en optique non linéaire et en photovoltaïque organique [25,26,27].

La synthèse de phtalocyanines non symétriques avec deux motifs de substitution (A et B) différents par exemple, est une tâche difficile, et la méthodologie employée sera choisie en fonction du type de substituant requis et de leur distribution relative dans le macrocycle final (A3B, AABB ou ABAB) [28].

### 1.2.2.1. Différentes approches pour la synthèse de phtalocyanines non symétriques

#### 1.2.2.1.a. Synthèse par condensation statistique

La condensation statistique est la stratégie la plus utilisée pour préparer les MPCs de type A<sub>3</sub>B. Au cours de cette réaction non sélective, deux phtalonitriles A et B sont mis à réagir ensemble pour donner un mélange de six composés de PC (schéma I. 5). Généralement, on utilise des rapports de 3 : 1 à 9 : 1 entre A et B, ce qui favorise la formation des Pcs asymétriques (schéma I. 1), mais parfois des ratios 10 : 1 et même plus élevés (c.-à-d. 40 : 1) ont également été utilisés dans le cas de substituants particuliers [29]. La séparation chromatographique est essentielle pour isoler le produit souhaité du mélange statistique. En raison de la forte tendance des MPC à former des agrégats, l'isolement des dérivés phtalocyanines peut être très difficile. Pour cette raison, l'un des phtalonitriles contient généralement un substituant volumineux (par ex. un groupe *t*-butyl) qui supprime l'agrégation et améliore la solubilité. La fonctionnalité peut alors être introduite dans le macrocycle de phtalocyanine à partir du second phtalonitrile. Bien que cette méthode soit principalement utilisée pour préparer les phtalocyanines non symétrique A<sub>3</sub>B, les isomères A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> sont assez difficiles à séparer par des techniques chromatographiques, toutefois il existe quelques publications où les composés A<sub>2</sub>B<sub>2</sub> et ABAB ont pu être isolés [30-35]. Leur séparation est une tâche exigeante puisque ces isomères ne diffèrent que dans la localisation des substituants.

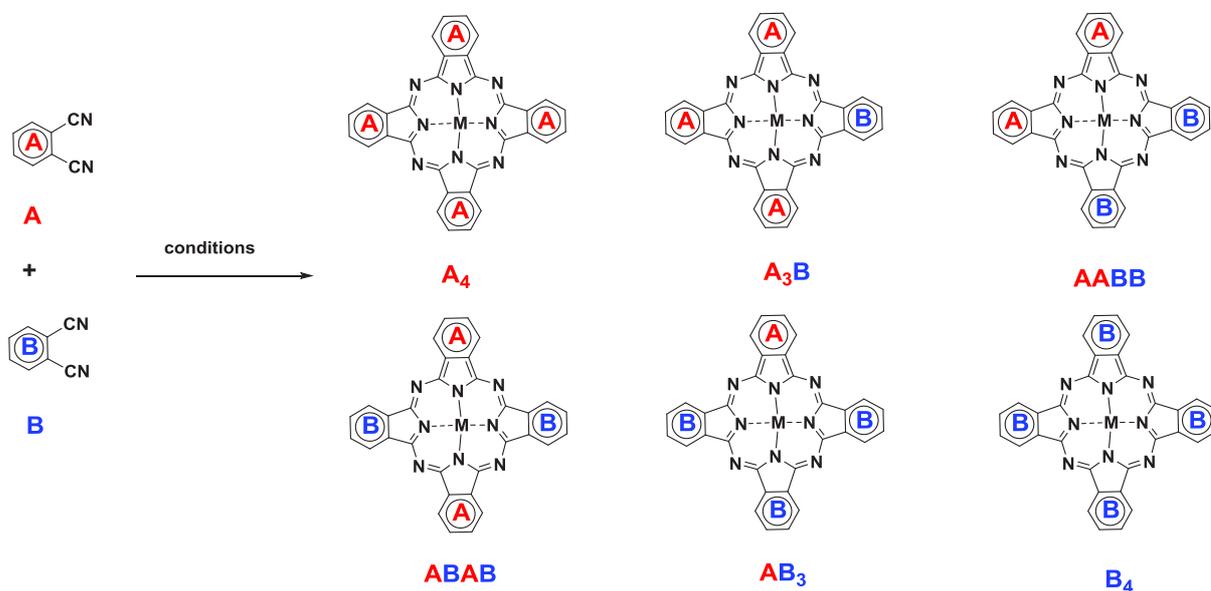


Schéma I. 5 : Mélange de phtalocyanines obtenu par cyclotétramérisation statistique de phtalonitriles A et B.

### 1.2.2.1.b. Synthèse par expansion d'anneau

Les subphthalocyanines (subPc) sont des macrocycles en forme de cône non planaire (une géométrie trigonale, formée par trois unités phthalonitriles) [36-37] conduisant à des systèmes à 14 électrons  $\pi$ . Les phthalocyanines non symétriques A3B peuvent être préparées à partir de subphthalocyanines par expansion de l'anneau en utilisant des phthalonitriles substitués ou le diiminoisindoline (schéma I. 6) [38]. Cette réaction dépend fortement des réactifs et des conditions expérimentales. Il peut donc s'agir soit d'une méthode très sélective et dans ce cas, le phthalocyanine A3B est obtenu avec un bon rendement [39], soit d'une méthode non sélective et dans ce cas on obtient un mélange des produits statistiques et par conséquent le rendement de A3B est faible [40]. L'ajout d'un sel de métal au mélange réactionnel et l'utilisation d'un phthalonitrile faiblement réactif en présence d'une base forte telle que DBU semble augmenter le rendement de la phthalocyanine A3B souhaitée.

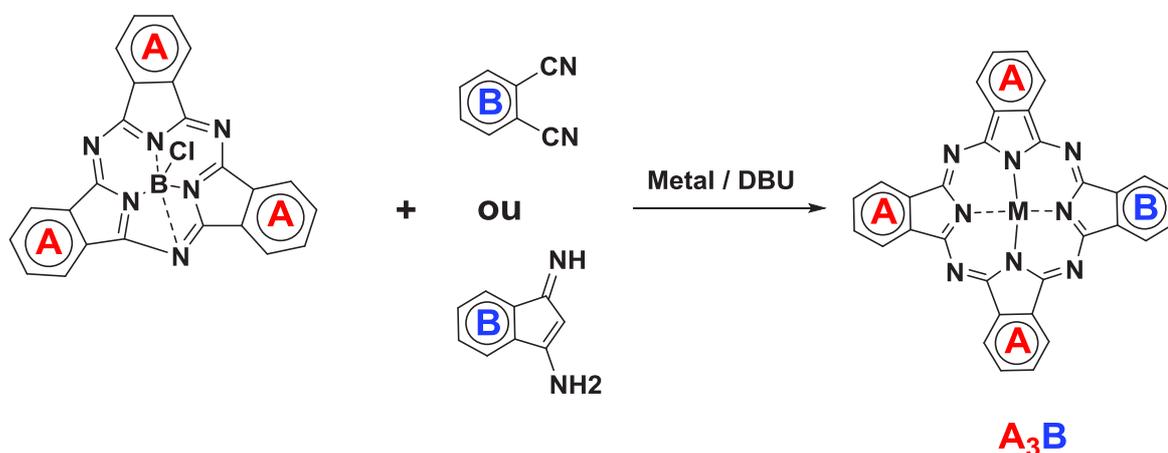
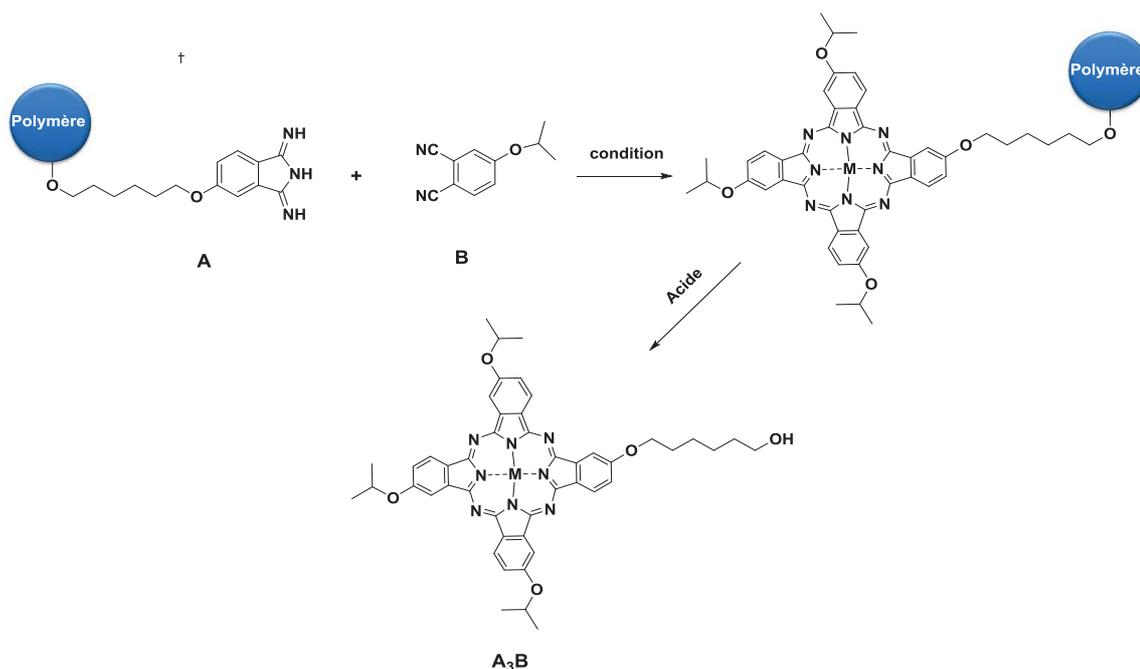


Schéma I. 6 : Synthèse d'A3B par réaction d'expansion d'anneau

### 1.2.2.1.c. Synthèse de A3B sur support solide

La préparation de phthalocyanine non symétrique A3B par synthèse en phase solide [41,42] a été principalement développée par Leznoff et al [43,44]. Cette méthode (voir schéma I. 7) consiste d'abord à fixer une 1,3 diiminoisindoline (B) (ou un phthalonitrile A) substituée de façon appropriée à un support polymère. Ensuite, le précurseur lié au polymère insoluble est traité avec un excès important de l'autre précurseur pour conduire au phthalocyanine A3B lié au polymère, ainsi qu'au composé A4 libre. Le phthalocyanine A3B est peut-être facilement libéré du polymère après élimination de la molécule symétrique A4 soluble, par simple lavage.

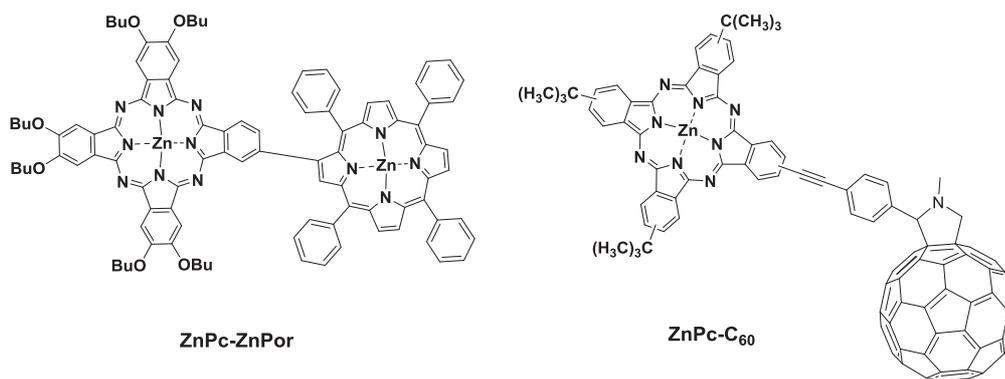
Jusqu'à présent, l'approche ci-dessus était limitée aux phthalonitriles ou aux diiminoisindolines portant des substituants capables de réagir facilement avec le polymère. Compte tenu de l'énorme croissance de la technologie en phase solide et de la grande variété des phases solides disponibles dans le commerce, cette méthode de préparation des phthalocyanines A3B sur support solide pourrait se développer dans l'avenir.



**Schéma I. 7** : Synthèse de phtalocyanine non symétrique A<sub>3</sub>B sur un support polymère

### 1.2.2.2. Phtalocyanines non symétriques complexes

La préparation de systèmes non symétriques complexes à base de phtalocyanines suscite beaucoup d'intérêt depuis le début des années 2000, comme en témoigne les articles de revues de T. Torres [45-46]. Ces macromolécules complexes intéressent de nombreux domaines de la photophysique et de l'opto-électronique notamment, tout particulièrement lorsque les phtalocyanines sont substituées par des groupements conjugués pour former des systèmes donneur-accepteur (D-A). Elles peuvent en outre, présenter des organisations supramoléculaires et des auto-assemblages singuliers. A titre d'illustration dans le domaine de la photophysique, la figure I.2 présente le premier système D-A formé à partir d'un phtalocyanine et un dérivé de fullerène (ZnPc-C<sub>60</sub>) développé par Hanack et al [47], qui montre un transfert ultra-rapide des électrons après photo-excitation dû au fort couplage entre le phtalocyanine et le fullerène. D'autres systèmes ont été développés, basés sur des systèmes conjugués entre unité porphyrine (Por) et phtalocyanine (Pc). On peut ainsi noter la première diade Por-Pc publiée par Maillard et al [48] en 1986 pour laquelle les auteurs relèvent un transfert d'énergie intramoléculaire très efficace du ZnPor au ZnPc après photo-excitation (figure I. 2).



**Figure I.2:** Exemple de système D-A à base de phtalocyanine

### 1.3 Stabilité de phtalocyanines

La dégradation photochimique de la phtalocyanine est a priori une réaction de photooxydation qui conduit à la formation d'un mélange de divers produits difficiles à séparer et à identifier. Des études mentionnent la formation préalable d'un oxygène singulet par photo-excitation, qui entraîne la décomposition (fragmentation) du cœur phtalocyanine [49]. Il est d'ailleurs probable que l'étape de formation de l'oxygène singulet résulte d'une coordination préalable de l'oxygène au niveau du métal de transition au centre de la phtalocyanine, comme en témoigne des études théoriques [50].

Bien qu'il y ait beaucoup d'études cinétiques sur le photoblanchiment des phtalocyanines, les études sur les produits de dégradation sont encore limitées. Cependant, des tentatives pour isoler et identifier les produits de photoblanchiment de la phtalocyanine ont été entrepris et n'ont donné que des produits de dégradation du ligand final, tels que les phtalimides et phtalonitriles, en faible rendement [51-52]

La photo-dégradation des complexes de phtalocyanines a été étudiée principalement dans des milieux non aqueux [53-54]. Ces études ont montré que la stabilité des phtalocyanines est généralement déterminée par la nature du métal, le type de solvant utilisé ainsi que la présence de réducteurs ou d'oxydants.

#### 1.3.1. Effet du solvant

Les études qui ont été effectuées sur la stabilité des complexes de phtalocyanines ont montré que la vitesse de la réaction photochimique dépend du solvant utilisé. Il est noté que l'influence du solvant peut être attribuée à des effets de solvation différents ou à une interaction chimique possible entre le complexe de phtalocyanine et les molécules de solvant. Rudolf et al ont étudié l'effet des différents solvants (DMF, pyridine, DMSO) sur la stabilité du complexe de phtalocyanine. Ces études ont montré que la stabilité du complexe augmente avec l'ordre DMF < pyridine < DMSO et ils ont montré qu'il y a formation des complexes comprenant deux ligands de solvant dissociés axialement par rapport au plan de phtalocyanine [55]. Les ligands  $\sigma$ -donneurs sont efficaces pour réduire la polarisation du nuage  $\pi$ -électronique à l'intérieur du macrocycle et augmenter la densité

électronique du système de liaison CN conjugué [56,61]. Cela peut ainsi améliorer la stabilité chimique du complexe phtalocyanine.

### 1.3.2. Effet du métal

La photostabilité de la phtalocyanine dépend en grande partie du métal central. La nature de l'ion métallique central influe sur la durée de vie de l'exciton. En effet, la complexation des phtalocyanines avec des ions métalliques paramagnétique comme le  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  conduit à des phtalocyanines dont la durée de vie de l'exciton est courte, proche de nanoseconde, ce qui conduit à une meilleure photostabilité. Cependant, la complexation de ces derniers avec des ions métalliques diamagnétiques comme le  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  produisent des phtalocyanines qui sont caractérisées par des durées de vie de l'exciton plus longues qui favorisent le photoblanchiment [62-65].

### 1.3.3. Effet des substituants

Le problème de la faible solubilité des phtalocyanines peut être amélioré en ajoutant des substituants en position périphérique, équatoriale ou axiale, mais parfois la nature, le nombre ou la taille des substituants peuvent affecter la stabilité du macrocycle. Tout d'abord, la présence de groupes volumineux en position axiale des phtalocyanines réduit le phénomène de dégradation [66]. Au niveau des substituants périphériques et équatoriaux, les études ont montré que la dégradation était fortement réduite dans le cas de substituants à caractère électro-accepteur (ex :  $SO_2R$ ), mais fortement favorisés dans le cas de substituants à caractère électro-donneurs (ex. OR...) [67].

Concrètement et jusqu'à présent, les phénomènes de photodégradation des phtalocyanines ne sont pas encore tout à fait clairs à cause des multiples facteurs qui peuvent influencer la stabilité des phtalocyanines. Cependant, il est possible d'améliorer la photostabilité des macrocycles par les approches suivantes :

- (i) protection de la phtalocyanine de l'oxygène,
- (ii) manipulation et conservation à l'abri de la lumière,
- (iii) insertion de groupes électro-attracteurs sur les macrocycles,
- (iv) emploi de solvants de coordination au lieu de solvants non coordonnants,

## 1.4. Propriétés optiques des phtalocyanines

Les phtalocyanines sont des macrocycles réputés pour leur absorbance élevée dans le visible. En effet, les spectres d'absorption des complexes MPc présentent deux bandes caractéristiques : une bande intense vers 700 nm, appelée bande Q, qui traduit les transitions entre les niveaux énergétiques HOMO et LUMO ; et une deuxième bande généralement de plus faible intensité vers 340 nm, nommée bande Soret ou bande B.

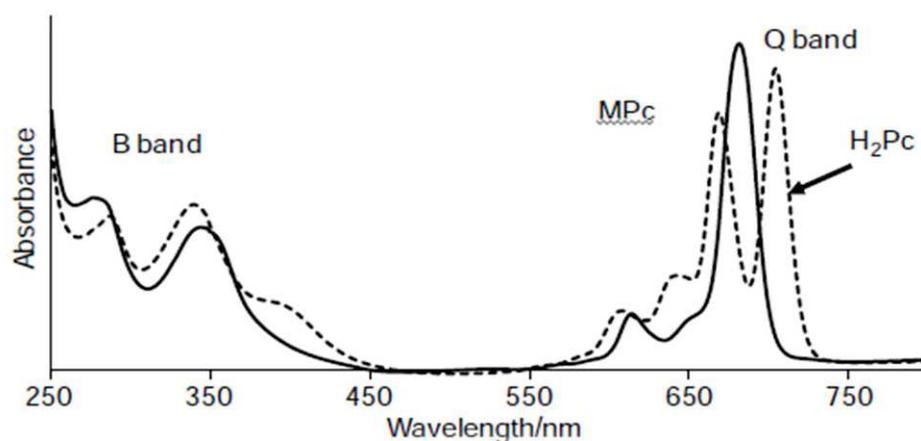


Figure I.3 : Spectre d'absorption de MPc et de H<sub>2</sub>Pc

Le spectre d'absorption d'une phtalocyanine sans métal (H<sub>2</sub>Pc) est différent de celui d'une métallophtalocyanine (MPc). Un décalage bathochrome vers le rouge et un dédoublement de la bande Q sont enregistrés dans le cas de H<sub>2</sub>Pc [68]. Ce phénomène peut être expliqué par le passage de la symétrie D<sub>4h</sub> (molécule symétrique) à la symétrie D<sub>2h</sub> qui entraîne la non dégénérescence de niveau d'énergie LUMO et qui donne la naissance à deux transitions électroniques d'énergie différente. L'introduction du métal au centre de la phtalocyanine provoque des modifications de son spectre [69]. Ainsi, la position des bandes d'absorptions des phtalocyanines (en particulier la bande Q) est affectée à un degré variable par la nature du métal central, mais aussi par les ligands axiaux, le solvant, la substitution périphérique et non périphérique, l'agrégation et l'extension de la conjugaison. En général le ligand axial provoque un effet bathochrome avec un élargissement de la bande Q [70-71]. Ce décalage est dû à l'interaction entre le phtalocyanine et les ligands axiaux.

### 1.5. Propriétés de transport de charge des phtalocyanines

Les phtalocyanines appartiennent au groupe de matériaux moléculaires semi-conducteurs à faible dimension [72] qui montrent dans certains cas des conductivités dans la gamme de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-2</sup> Ω<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Des mobilités de porteurs de charges supérieures à 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> ont été mesurés par la technique de temps de vol, [73] ] tandis que des valeurs proches de 1 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> ont été obtenues par de mesures par transistor (OFET)[74] ou via la technique microonde PR-TRMC (pulse radiolysis time-resolved microwave conductivity) [75-76]. Les fortes valeurs de mobilités sont liées à la morphologie des molécules de forme plateaux mais aussi à leur organisation, lorsque celles-ci conduisent à des organisations de type mésomorphes [77-78-79].

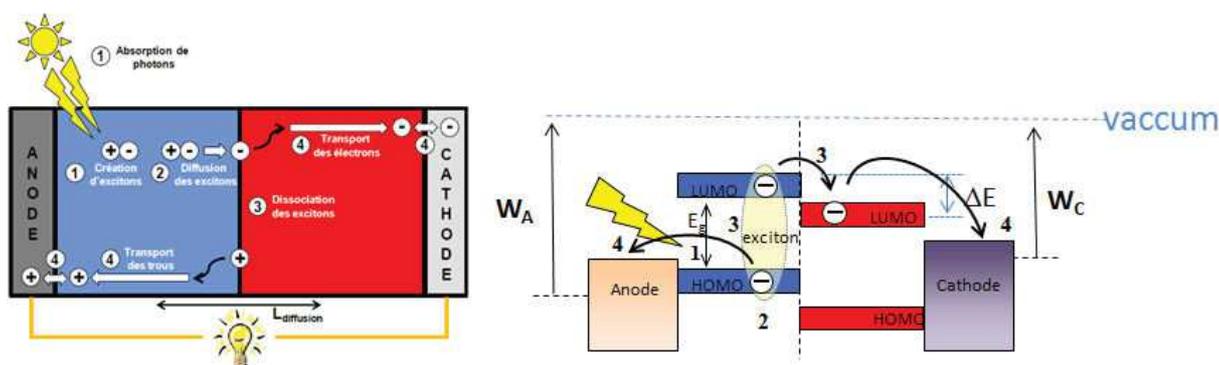
## 2. Le photovoltaïque organique

Le terme « photovoltaïque » désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le principe photovoltaïque a été découvert par le physicien français A. Becquerel en 1839, puis expliqué par Albert Einstein en 1905. Les cellules solaires photovoltaïques classiques à base de semi-conducteurs inorganiques ont été considérablement développées [80] depuis la première réalisation d'une cellule solaire en silicium en 1954 par Chapin, Fuller et Pearson [81]. Aujourd'hui, le silicium est encore la technologie leader sur le marché mondial des cellules solaires photovoltaïques, avec une efficacité de conversion de puissance de 15 à 20% pour les dispositifs monocristallins. Une autre approche consiste à utiliser des matériaux organiques, tels que les petites molécules et les polymères conjugués qui peuvent être traités dans des conditions moins exigeantes. Une percée de cette technologie a eu lieu par Sariciftci et al [82-83]. Avec la préparation d'un dispositif composé d'une hétérojonction entre un polymère donneur d'électrons et un fullerène accepteur d'électron. Malgré des rendements de conversion photovoltaïque des cellules solaires organiques encore inférieurs aux cellules au silicium monocristallin, les systèmes organiques présentent des avantages. Les cellules organiques peuvent être mises en forme par des procédés par voie humide et en continue pouvant espérer des coûts de production plus faibles. Par ailleurs, les systèmes organiques permettent de réaliser des dispositifs flexibles et/ou semi-transparents, qui ouvrent de nouveaux domaines d'application par exemple dans la couverture de toit, le vitrage ou encore comme revêtement de tissus. Le photovoltaïque organique atteint aujourd'hui des efficacités de l'ordre de 13%, mais les limites d'efficacité ainsi que la fiabilité à long terme restent des obstacles importants. Ces efficacités sont obtenues à la fois à partir de systèmes moléculaires [84-85] et des systèmes polymères [86]. Dans notre laboratoire, la performance photovoltaïque a atteint jusqu'à maintenant 6.3% [87] avec des systèmes moléculaires donneur-accepteur-donneur à base de triaxatruxienne (TAT).

### 2.1. Principe

Une cellule photovoltaïque organique consiste à transformer l'énergie lumineuse fournie par le soleil en énergie électrique. La couche active d'une cellule solaire organique est formée par deux semi-conducteurs ; un à caractère donneur d'électrons (D) et l'autre à caractère accepteur d'électrons (A) (voir figure I.4). Le processus de conversion de la lumière en énergie électrique peut être décrit en quatre étapes [88].

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



**Figure 1.4** : Etapes de la conversion photovoltaïque dans le cas d'une cellule bicouche et illustration du mécanisme au niveau du diagramme énergétique

### 2.1.a. Absorption des photons et création des excitons

Le matériau photoactif est un élément nécessaire pour générer l'effet photovoltaïque, en effet, pour avoir des performances photovoltaïques élevées, ce matériau doit préalablement absorber le maximum du spectre de la lumière solaire. Le phénomène d'absorption des photons se traduit par un apport d'énergie à la molécule qui permet aux électrons de la bande HOMO de matériau donneur d'électrons de passer dans la bande de LUMO. Cette transition entraîne l'apparition d'un trou qui reste lié par interaction électrostatique mutuelle à l'électron, ainsi cette paire électron-trou forme ce qu'on appelle un exciton. L'exciton a une faible durée de vie et a tendance à se recombiner rapidement.

### 2.1.b. Diffusion et dissociation des excitons

La deuxième étape de processus de la conversion photovoltaïque consiste en la diffusion des excitons et leur dissociation. Dans les semi-conducteurs organiques, l'énergie de la liaison des excitons est trop grande pour que ceux-ci puissent se dissocier par simple apport d'énergie dû à l'agitation thermique. De ce fait, les excitons doivent diffuser rapidement à travers le matériau pour rejoindre une interface D/A pour être dissociés. En pratique, la durée de vie de l'exciton est très courte (de l'ordre de la picoseconde) durant laquelle il diffuse dans le matériau. Typiquement, la longueur de diffusion est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres [89], pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres selon la qualité de l'organisation des molécules [90]. Durant son parcours, l'exciton doit donc rejoindre une interface D/A pour être dissocié. Cette dissociation peut avoir lieu si la différence d'énergie entre la LUMO du matériau D et la LUMO du matériau A est plus élevée que l'énergie de liaison de l'exciton (environ 0.3 eV). La dissociation de l'exciton à l'interface D/A conduit à la formation d'un électron ( $e^-$ ) et d'un trou ( $h^+$ ) qui se trouvent respectivement dans la LUMO(A) et la HOMO(D), c'est ce qu'on appelle l'état à transfert de charges. Il faut noter que l'ensemble du processus entre la photogénération des

excitons jusqu'à la formation des états à transfert de charge est en compétition avec différents mécanismes de recombinaison, qui limitent l'efficacité de la photoconversion photovoltaïque.

### **2.1.c. Transport des charges**

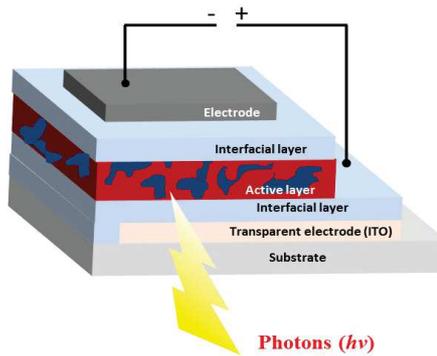
La durée de vie des charges est, comme pour les excitons, en compétition avec des processus de recombinaison. Pour éviter les phénomènes de recombinaison et d'accumulation des charges libres, il est essentiel de transporter rapidement ces charges vers les deux électrodes (les trous à l'anode, les électrons à la cathode), qui ont des niveaux de fermi différents. Le processus de transport est généralement contrôlé par un mécanisme de saut entre sites (conducteur de type *Poole-Frenkel*) [91]. C'est la raison pour laquelle la mobilité des électrons et des trous doit être élevée et si possible, équilibrée. Typiquement dans les organiques, une mobilité de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  semble suffisante pour extraire les charges au sein d'un film dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques centaines de nanomètres. La présence des impuretés dans les matériaux organiques et les défauts structuraux et d'orientation sont les principaux facteurs qui influent sur la valeur de la mobilité des porteurs de charge. Lorsque les porteurs ont traversé les couches organiques, ils arrivent aux interfaces avec les électrodes ; ils doivent alors être collectés pour rejoindre le circuit électrique extérieur.

### **2.1.d. Collecte des charges**

La dernière étape pour transformer l'énergie solaire en énergie électrique est la collecte des charges par un circuit extérieur. Pour une collecte efficace, la barrière énergétique à franchir par les porteurs doit être la plus faible possible.

## **2.2. Structure générale d'une cellule photovoltaïque organique**

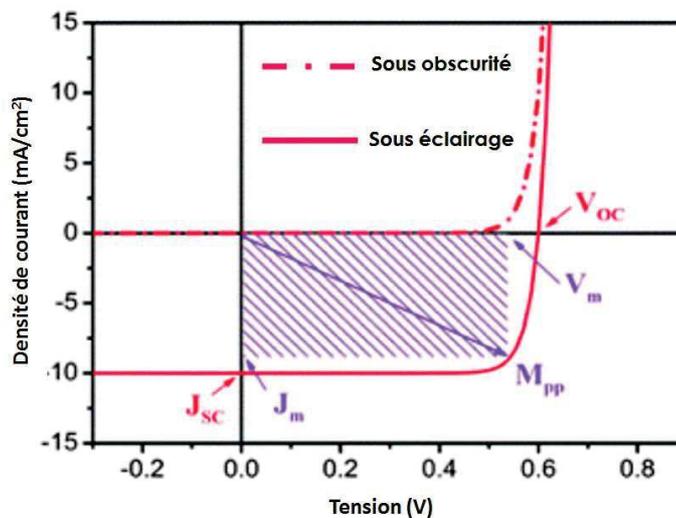
Une cellule photovoltaïque est un dispositif qui repose sur l'effet photovoltaïque pour transformer l'énergie solaire en énergie électrique. La couche active (organique) est l'élément principal de la cellule. Elle est prise en sandwich entre deux électrodes de nature différente. Il faut qu'une électrode soit transparente pour assurer la transmission de la lumière du soleil à la couche active ; il s'agit le plus souvent d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) utilisée comme anode. Sur cet oxyde transparent conducteur, on peut déposer une couche d'interface (conductrice de trous) qui a pour but d'augmenter le travail d'extraction des charges de la couche active vers l'électrode. Ensuite la couche active d'épaisseur de quelque centaine de nanomètres formée par un mélange de semi-conducteurs de caractère différents (donneur/accepteur) est déposée par voie humide ou par évaporation. Enfin une couche métallique (aluminium) est évaporée sur la couche active.



**Figure I.5 :** Schéma générale d'une cellule photovoltaïque dont la couche active est sous forme d'hétérojonction en volume

### 2.2.1. Grandeurs caractéristiques des cellules solaires

Le rendement photovoltaïque est déterminé à partir de la courbe de variation de l'intensité en fonction de la tension. Il dépend de plusieurs facteurs que nous allons présenter dans ce paragraphe. La Figure I.6 montre les caractéristiques courant-tension ( $I$ - $V$ ) typique d'une cellule solaire organique obtenue dans l'obscurité et sous éclairage.



**Figure I.6:** Caractéristique courant-tension d'une cellule sous illumination et dans l'obscurité

#### 2. 2. 1. a. Rendement de la conversion photovoltaïque

Il présente la performance de la cellule solaire et traduit le pourcentage de puissance lumineuse incidente convertie en puissance électrique. Il peut être exprimé par les relations suivantes :

$$n = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

Avec

$P_{max}$  : puissance maximale pouvant être délivré par la cellule.

$P_{in}$  : puissance solaire incidente (W.m<sup>2</sup>)

$J_{sc}$  : courant qui circule dans la cellule lorsque la tension appliquée à ses bornes est nul.

$V_{oc}$  : tension de circuit ouvert

Le  $V_{oc}$  correspond à la valeur de la tension mesurée à une densité de courant nul, cette tension dépend fortement de : Du potentiel d'ionisation du matériau donneur (ou de la HOMO(D)) et de l'affinité électrique du matériau accepteur (ou de la LUMO(A)) [92], la qualité des interfaces métal/semi-conducteur organique, la Morphologie de la couche active De l'état de transfert de charge à l'interface D/A [93].

### 2.2.1.b. Facteur de Forme (FF)

Le facteur de forme (FF), noté aussi le facteur de remplissage est déterminé par le rapport entre la puissance maximale ( $P_{max}$ ) et la puissance maximale théorique. Les performances de la cellule se rapprochent de celle d'une source idéale de courant  $J_{sc}$  lorsque le facteur de forme est élevé. Elle peut déterminer par la relation suivante :

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

$J_{max}$  : densité maximale

$V_{max}$  : Tension maximale

### 2.2.1.c. Rendement quantique externe

Le rendement quantique externe décrit l'efficacité de quatre étapes du processus de conversion photovoltaïque. Il correspond au rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents. Il est donné par la relation suivante :

$$EQE = n_{abs}(\lambda) \times n_{diff}(\lambda) \times n_{CT}(\lambda) \times n_{coll}(\lambda)$$

$n_{abs}$  : l'efficacité de la photoabsorption ;  $n_{diff}$  : l'efficacité de diffusion des excitons à l'interface donneur/accepteur ;  $n_{CT}$  : l'efficacité du transfert de charge ;  $n_{coll}$  : l'efficacité de la collecte des charges

Il peut être déterminé à partir de l'expression suivante :

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

Où  $J_{sc}$  est la densité de court-circuit ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) correspond au nombre d'électron collectés par unités de temps et de surface ;  $G$  : c'est l'éclairement reçu par l'échantillon ;  $h$  : constante de Planck (J.s) ;  $c$  : vitesse de la lumière ;  $e$  : charge d'électron(C).

## 2.3. Cellules solaire organique

### 2.3.1. Structure en bicouche

Les cellules solaires en structure bicouche est nommée aussi structure à hétérojonction PN, sont formées d'une superposition d'une couche du matériau donneur sur une couche du matériau accepteur. Généralement on utilise l'oxyde d'étain et l'indium (ITO) comme anode et un métal comme cathode.

En 1986 Tang et al ont développé la première cellule efficace de structure bicouche. La couche active de cette cellule est composée par un matériau organique à caractère donneur d'électrons (phtalocyanine de cuivre) et un matériau organique à caractère accepteur d'électron (un dérivé de pérylène-bisimidazole, PTCBI). Cette structure ITO/CuPc/PTCBI/Ag (figure I.7) conduit à un rendement photovoltaïque de 1%

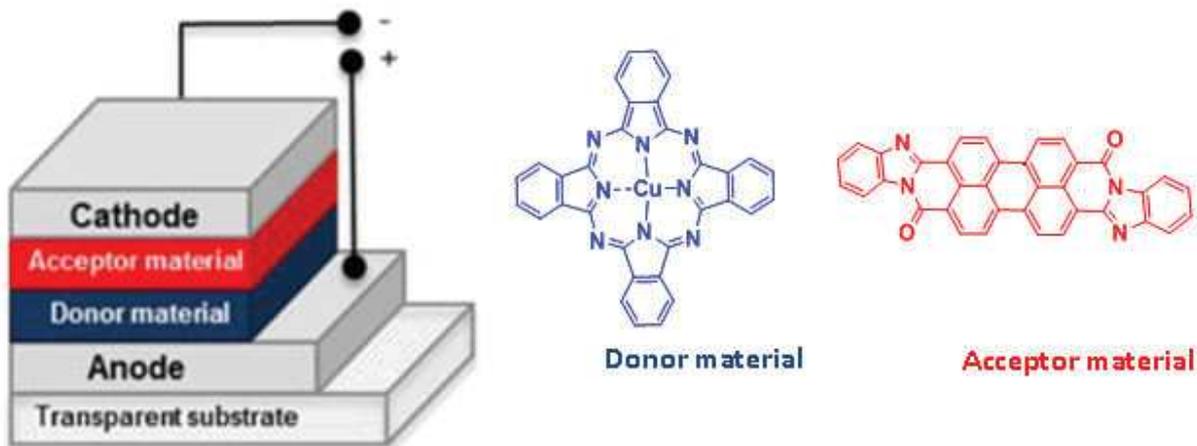


Figure I.7 : Première cellule solaire de structure en bicouche publiée par Tang et al [94].

Les phtalocyanines ont été couramment utilisées dans les dispositifs photovoltaïques en bicouche en raison de leur bonne absorption dans le visible (coefficient d'extinction molaire élevé) et elles sont caractérisées par une longue durée de diffusion des excitons [95-96]. Les phtalocyanines de cuivre et les dérivés de fullerène ont été abondamment utilisés pour former la couche active de cellules bicouches On peut noter en particulier les travaux de Forrest et Peumans [97] en 2001, qui ont obtenu des rendements photovoltaïques de 3.6% sous une illumination de  $150 \text{ mW/cm}^2$ .

Les polymères ont été aussi utilisés comme matériau donneur dans les cellules d'architecture bicouche. En 2011, Park et al ont fabriqué une cellule de structure en bicouche à base de P3HT et de PC<sub>61</sub>BM qui a conduit à un rendement de 2.2% [98].

Malgré le fait que la performance de la cellule est limitée par la longueur de diffusion d'exciton, l'optimisation des épaisseurs des différentes couches actives peut conduire à réaliser des systèmes en bicouche multi-jonctions avec une grande efficacité. En 2013, l'entreprise Héliatek a développé une cellule tandem constituée de bicouches de petites molécules parfaitement organisées atteignant un rendement de 12% [99].

L'architecture hétérojonction PN a fait l'objet de nombreux travaux et constitue toujours un outil précieux pour l'évaluation de nouveaux matériaux actifs. Néanmoins, la performance des cellules photovoltaïques basée sur cette structure est limitée par la courte longueur de diffusion d'excitons dans les matériaux organique (typiquement de 5 à 20 nm) [100]. Puisque le processus de dissociation des excitons se limite à la zone interfaciale D/A, seuls les excitons photo-générés à une distance plus courte que leur longueur de diffusion, ils ont une bonne probabilité d'atteindre l'interface D/A où ils se dissocient. Ainsi, la longueur de diffusion de l'exciton limite l'épaisseur maximale de la couche active et par conséquent, elle limite la fraction maximale de la lumière incidente que la cellule peut absorber pour une photoconversion de charges efficaces. Ce constat a conduit les chercheurs à se tourner vers des structures de cellules plus efficaces, basées sur des hétérojonctions en volume, qui sont présentées dans la partie suivante.

### 2.3.2. Structure à hétérojonction en volume

Les structures à hétérojonction en volume (BHJ pour bulk heterojunction) ont permis de répondre à la problématique de la faible photogénération de charge rencontrée dans les structures bicouches. L'architecture BHJ est constituée d'un réseau interpénétré de domaines de matériaux D et A. Cette architecture permet d'offrir à la fois des interfaces D/A très vastes et des chemins de percolation pour le transport des charges jusqu'aux électrodes. En pratique, cette architecture est obtenue par dépôt à la tournette du mélange en solution (ou par co-évaporation) de manière à obtenir un film. La faible miscibilité des constituants du mélange conduit alors spontanément à leur microségrégation et la formation d'un réseau interpénétré de domaines de D et de domaines de A. Le concept d'hétérojonction en volume (BHJ) a été proposé par Heeger [101] ainsi que par Friend et Holmes [102]. Une première cellule de structure BHJ est publiée en 1995 par Heeger et al, la couche active de cette cellule est constituée d'un mélange de polymère (MEH-PPV) et du fullerène (C<sub>60</sub>) conduit à un rendement photovoltaïque égale à 2.9% sous un éclairage monochromatique de 20 mW/cm<sup>2</sup>.

Bien que la préparation de dispositif BHJ à base de polymère et de fullerène C<sub>60</sub> soit facile, le contrôle correct des paramètres de traitement est compliqué et implique des études détaillées de l'influence de nombreux facteurs sur la performance de la cellule. La morphologie et la stabilité de l'hétérojonction est d'une importance

cruciale. Ainsi, le choix du solvant, la vitesse d'évaporation, la solubilité, la miscibilité des matériaux donneurs et accepteurs, la concentration de la solution, le rapport pondéral des composants actifs et le poids moléculaire du polymère conjugué [102] sont les principaux facteurs qui peuvent modifier le rendement de la cellule. La morphologie du réseau et notamment la taille des domaines D et A peut aussi être contrôlée efficacement par l'utilisation d'additifs. Les ajustements de l'ensemble de ces paramètres a permis aujourd'hui d'atteindre des rendements de photoconversion élevés, de l'ordre de 13% [84-85-86], à la fois avec des systèmes polymères que des systèmes moléculaires.

### **2.3.3. Structure Hétérojonction à réseaux interdigités**

La couche active d'une cellule de structure hétérojonction à réseaux interdigités est constitué d'un mélange de deux semi-conducteurs, l'un à caractère donneur d'électrons et l'autre à caractère accepteur d'électrons. Ces deux semi-conducteurs forment un réseau nanostructuré, pour laquelle l'orientation perpendiculaire aux électrodes est recherchée. La structure hétérojonction à réseau interdigités est une structure idéale pour avoir des performances photovoltaïques très efficace à cause de l'alternance des domaines D/A. La majorité des travaux visant à préparer des réseaux nanostructurés sont basés sur l'association de composé à caractère donneur et accepteur liés de manière covalente. En effet, la réalisation de structure interdigitée par simple mélange de deux matériaux est difficile. En 2001, Muller et al [103-104] ont publié quelques exemples des structures interdigitées formées par un mélange de deux composés (donneur et accepteur). Les premiers résultats obtenus sont plus encourageants et montrent que la réalisation de ce type de structure reste compliquée. Une autre possibilité prometteuse consiste à envisager l'auto-organisation de systèmes moléculaire unique D-A, lié de manière covalente [105-106].

### **2.3.4. Structure d'une cellule à colorant**

Les cellules solaires sensibilisées au colorant (DSSC) ont été largement développées par le groupe de Gratzel [107] depuis 1991. Le principe des DSSCs est basé sur l'injection d'électrons photoinduite à partir de l'état excité moléculaire d'un sensibilisateur donné dans la bande de conduction d'un métal nanocristallin qui est généralement le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Le sensibilisateur a donc perdu un électron et se trouve dans un état  $S^+$ . Ce dernier peut capter un électron et constitue donc un oxydant qui réagit ensuite avec le réducteur de l'électrolyte formé par l'ion iodure qui s'oxyde en ion triiodure. Finalement l'ion triiodure est réduit à la cathode ce qui clôt le cycle redox et fait revenir le système à son état initial jusqu'au la génération d'un nouveau photon. Le schéma de fonctionnement d'une cellule solaire à sensibilisées au colorant est résumé sur la figure I.8.

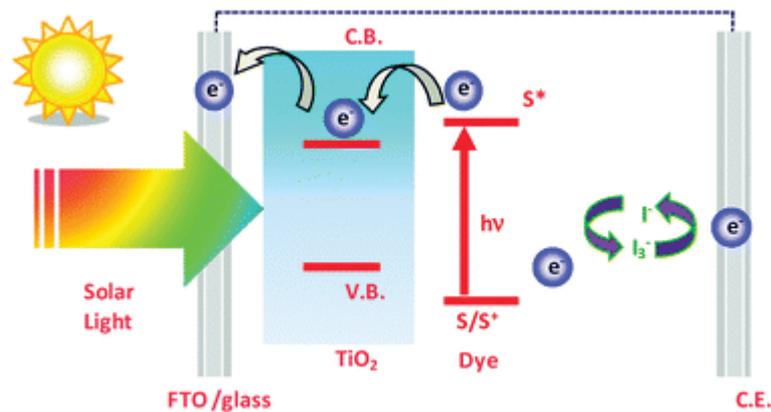


Figure I.8 : Schéma générale d'une cellule sensibilisée au colorant

- (1) Excitation du colorant  $S \xrightarrow{h\nu} S^*$
- (2) Injection de l'électron dans le  $\text{TiO}_2$   $S^* \rightarrow S^+ + e^-$
- (3) Réduction du colorant / Oxydation de l'ion iodure  $2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$
- (4) Réduction de l'ion triiodure à la cathode  $I_3^- \rightarrow 3I^- + 2e^-$

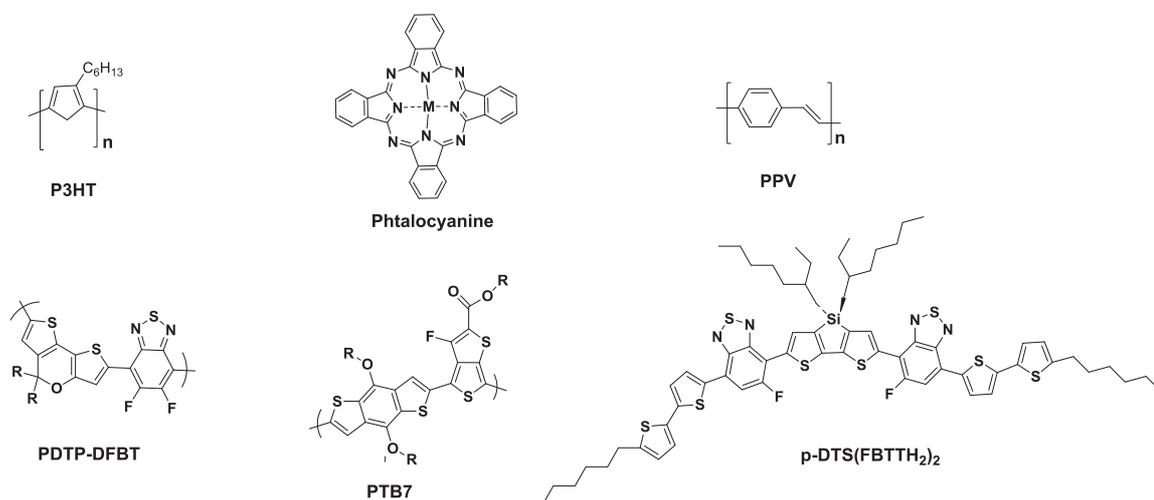
## 2.4. Matériaux pour le photovoltaïque organique

Les molécules organiques utilisées dans la couche active d'une cellule solaire organique peuvent être des polymères ou des petites molécules. Le mode de dépôt est généralement effectué par voie humide (dépôt à la tournette, par docteur blade ou encore par des techniques d'impression), qui permet ainsi d'obtenir des dispositifs ultra-fins sur substrats flexibles. Dans le cas de certaines molécules, il est aussi possible de préparer les films par des techniques de dépôt sous vide. Actuellement, les meilleures performances photovoltaïques sont obtenues dans le cas d'hétérojonction en volume, obtenues avec des matériaux polymères ou des systèmes moléculaires. Nous allons présenter dans le paragraphe suivant quelques exemples de systèmes moléculaires et polymères.

### 2.4.1. Matériaux donneurs d'électrons

Les matériaux donneurs d'électrons (aussi appelés matériau de type p), sont caractérisés par des potentiels d'oxydation faibles. Les phtalocyanines et les rubrènes sont les premiers semi-conducteurs moléculaires à caractère donneur d'électron utilisés dans la préparation des cellules solaires organiques (cellules bicouches). L'utilisation des polymères a véritablement démarré à partir des travaux de Heeger et al. (1995) [101] avec la découverte des hétérojonctions en volume (BHJ). Par la suite, l'utilisation du polymère P3HT a fait l'objet de très nombreuses études, si bien que le couple P3HT-PCBM a constitué un mélange modèle jusqu'au début des années 2010.

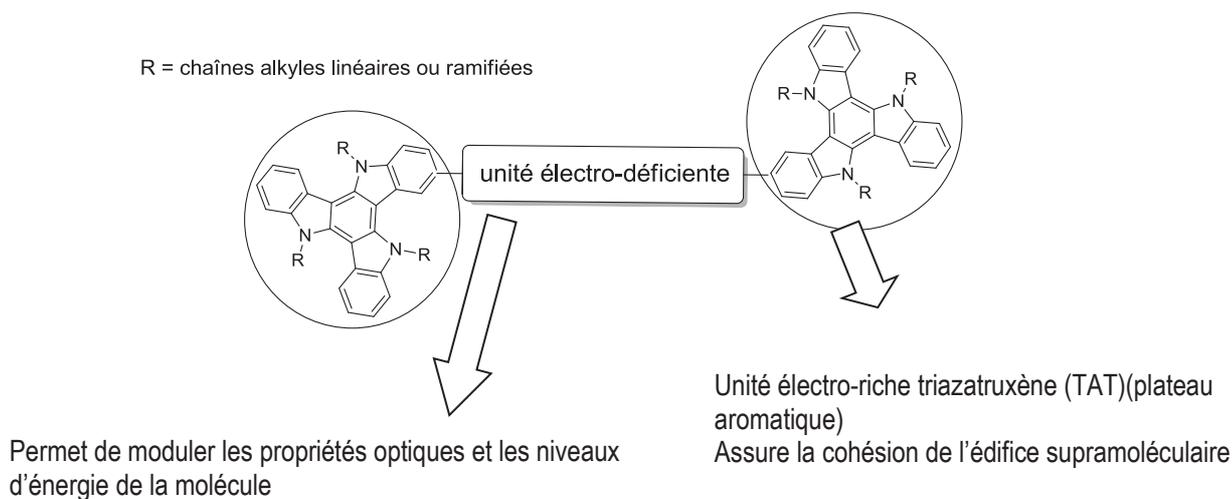
De nombreux travaux ont été effectués par la suite, pour atteindre des performances élevées. Des études ont été menées sur de nouvelles familles de polymères présentant une alternance d'unités riches et pauvres en électrons dans le but d'améliorer la zone d'absorption du matériau et diminuer ainsi la largeur de bande interdite. Plus récemment, les polymères à base de PTB ont conduit à des performances de conversion photovoltaïques intéressantes [108-109]. Depuis quelques années, les structures BHJ à base de polymères fluorés ont montré une efficacité de conversion importante. Actuellement, ils sont considérés comme les meilleurs systèmes qui permettent d'atteindre des rendements supérieurs à 10-13% [110]. En parallèle aux travaux sur les polymères conjugués, une attention particulière a été portée sur l'étude de semi-conducteurs moléculaires. Depuis 2009, ce domaine connaît une forte croissance et les rendements photovoltaïques concurrencent aujourd'hui ceux des polymères conjugués. Les molécules présentent de nombreux avantages (meilleur contrôle de la structure chimique, meilleure pureté, possibilité d'ajuster finement la composition chimique...) qui leur permettent aujourd'hui d'atteindre des performances comparables (PCE ~10%) [111-112].



**Figure I.9** : Exemples de semi-conducteurs à caractère donneur d'électron utilisés dans les cellules solaires organiques.

Les travaux de recherche de notre équipe en collaboration avec N. Leclerc (ICPEES, Strasbourg) s'inscrivent notamment dans le contexte de l'utilisation des petites molécules pour le photovoltaïque organique. De nombreux systèmes moléculaires pour la conversion photovoltaïque [113-114] dont des séries de « petites » molécules D conduisant à des résultats photovoltaïques très encourageants [115-116-117]. Les bonnes performances atteintes (dépassant les 6% de rendement), [87] démontrent l'intérêt du design moléculaire adopté, notamment : une architecture moléculaire constituée d'une triade d'unités: « électro-riche - électro-déficiente - électro-riche » et le choix d'une plateforme aromatique (triazatruxène, TAT) assurant la cohésion intermoléculaire ( $\pi$ -stacking). Ce design moléculaire permet ainsi de découpler les phénomènes d'organisation

moléculaire (assurés par les plateformes TAT) et les propriétés optiques et les niveaux énergétiques de la molécule (assurés par la partie centrale électro-déficente).

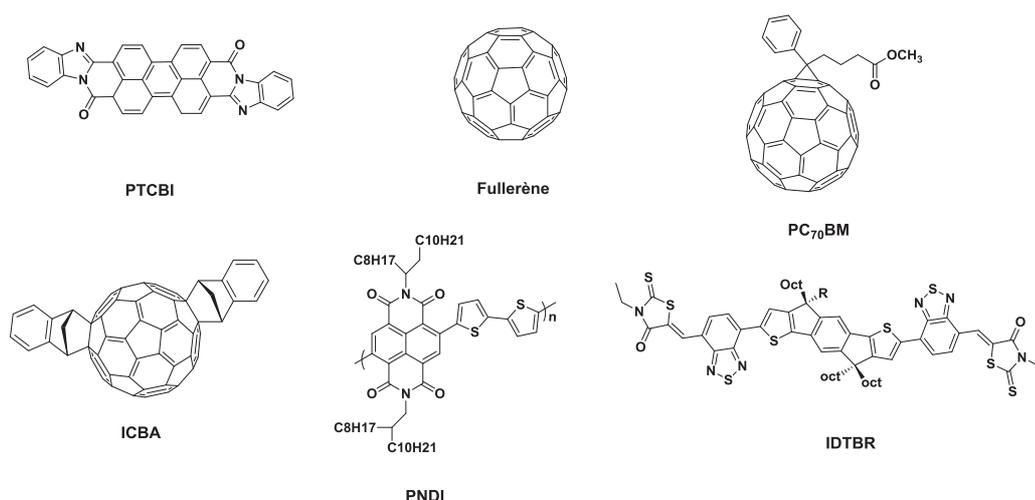


**Figure I.10 :** Structure des molécules D à base de plateforme TAT développées aux laboratoires (IPCMS & ICPEES) conduisant à de bonnes performances photovoltaïques.

#### 2.4.2. Matériaux accepteurs d'électrons

Les composés accepteurs d'électrons (aussi appelés matériaux de type n) sont caractérisés par un potentiel de réduction élevé. Contrairement à la large gamme des matériaux à caractère donneur d'électrons, il existe assez peu de composés à caractère accepteur d'électron. Le fullerène et ses dérivés, tels que les esters d'acide phényl-C61-butyrique (PC<sub>61</sub>BM) et phényl-C71 butyrique (PC<sub>71</sub>BM), ont conduit à des performances élevées et sont toujours très couramment utilisés. Leurs succès sont liés à leurs mobilités électroniques élevée, la longue durée de diffusion des excitons, ainsi que la dissociation efficace des excitons aux interfaces donneur-fullerène. Les dérivés de fullerènes ont la capacité à former dans les hétérojonctions, des domaines relativement purs et à des échelles de longueur appropriées pour la séparation des charges. Néanmoins, les accepteurs à base de fullerène ont des limitations importantes. Ils présentent en particulier une faible absorption dans la région du spectre solaire ainsi qu'une stabilité médiocre.

Une approche plus modulaire et dynamique pour améliorer encore la performance des dispositifs OPV se concentre sur le développement de nouveaux accepteurs non fullerène (NFA) en utilisant le grand nombre de petites molécules et de polymères qui ont été développés au cours de la dernière décennie [118-119]. Les nouveaux matériaux à caractère accepteur devraient évidemment conserver les propriétés avantageuses des fullerènes cités au-dessus et corriger la morphologie du mélange avec le matériau donneur. Ils devraient également afficher une plus grande facilité de synthèse, une meilleure solubilité et une meilleure aptitude à l'élaboration des solvants respectueux de l'environnement.



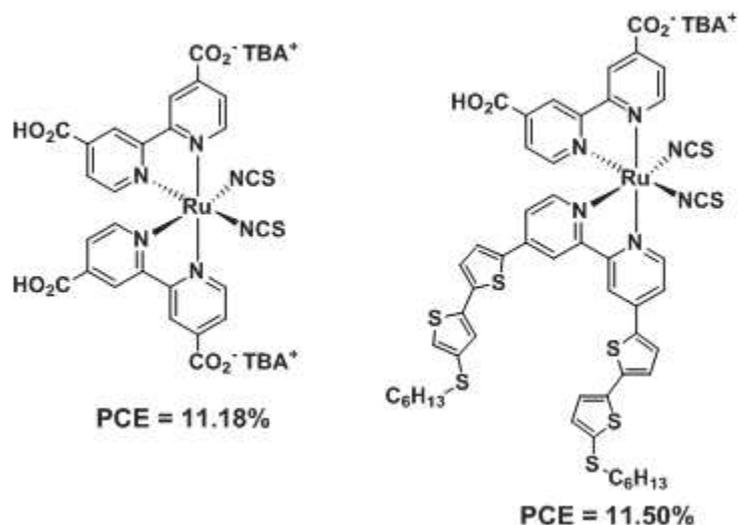
**Figure I.11:** Exemples des semi-conducteurs à caractère accepteur d'électron utilisés dans les cellules solaires organiques

### 3. Phtalocyanines pour les cellules solaires

Les phtalocyanines (Pc) présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes pour les applications photovoltaïques. Elles sont caractérisées par une absorption intense dans la région proche de l'infrarouge du spectre solaire, avec des coefficients d'extinction aussi élevés que  $200\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ . De plus, la structure aromatique planaire de ces macrocycles permet d'améliorer les interactions  $\pi$ -intermoléculaire et d'introduire des organisations supramoléculaires intéressantes pour le transport de charge, notamment. [120-121].

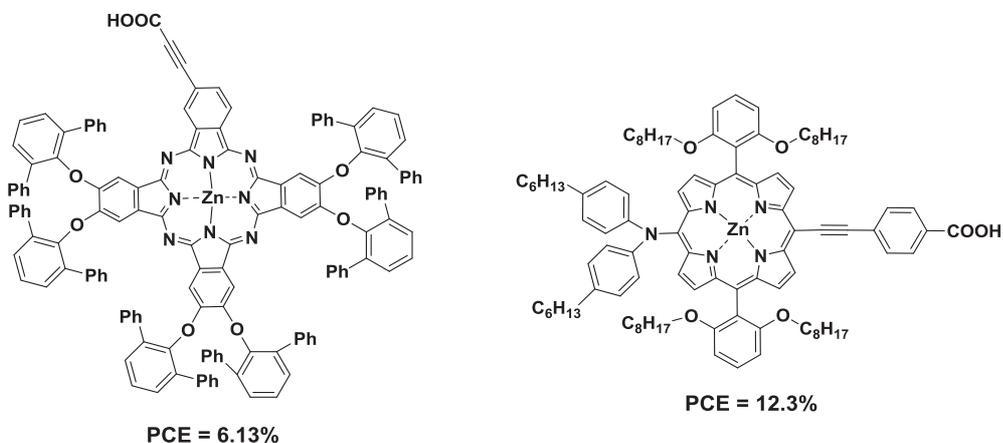
#### 3.1. Phtalocyanines pour les cellules à colorants (DSSCs)

Dans les cellules solaires à colorants (DSSC), le sensibilisateur (aussi appelé colorant) constitue un des éléments clef. Tout d'abord, son spectre d'absorption doit être le plus large possible pour absorber le maximum de photon. Ensuite, il doit pouvoir transférer facilement ses électrons à la bande de conduction du dioxyde de titane, c'est-à-dire que les orbitales moléculaires mises en jeu doivent avoir un bon recouvrement. Enfin, le colorant doit pouvoir assurer des centaines de millions de cycles d'oxydoréduction sans se dégrader. En définitive, le colorant joue un rôle crucial dans la réalisation de l'efficacité et la durabilité de la cellule. Jusqu'à présent, les sensibilisateurs au ruthénium (II) sont très couramment utilisés. Ce type de colorants a été étudié principalement par le groupe de Gratzel, qui a développé de nombreux systèmes conduisant à des efficacités de conversion de puissance (PCE) supérieures à 11% (figure I.13) [122]. Cependant, les colorants à base de ruthénium présentent certains inconvénients tels que son coût élevé, sa zone d'absorption limitée et son coefficient d'extinction molaire faible.



**Figure I.12 :** Structure de sensibilisateurs à base de ruthénium utilisés dans les DSSC

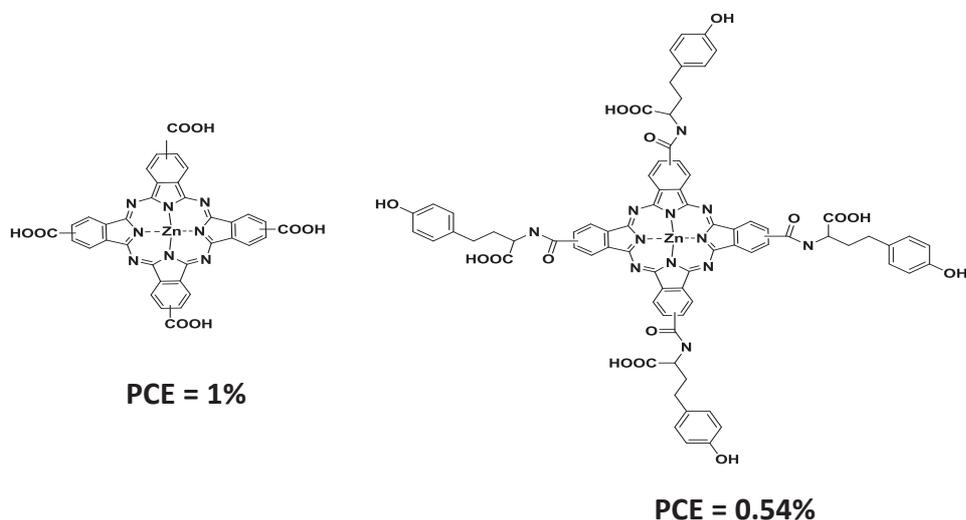
Afin de surmonter ces problèmes, une grande variété de sensibilisateurs alternatifs ont été développés, tels que les dérivés de porphyrines et de phtalocyanines [123-124], et certains d'entre eux ont montré une efficacité accrue par rapport au sensibilisateur de ruthénium (PCE= 12.3%) [125] (figure I.13). Les phtalocyanines ont été tout particulièrement étudiées en raison de leurs propriétés thermiques et électroniques uniques dans la région du visible et du proche infrarouge. Au cours de ces dernières années, l'efficacité des DSSC basées sur des colorants à base de phtalocyanines ont conduit à des rendements supérieurs à 6% [126].



**Figure I.13 :** Exemple de structure de molécules à base de Pc et de porphyrine performantes pour le DSSC

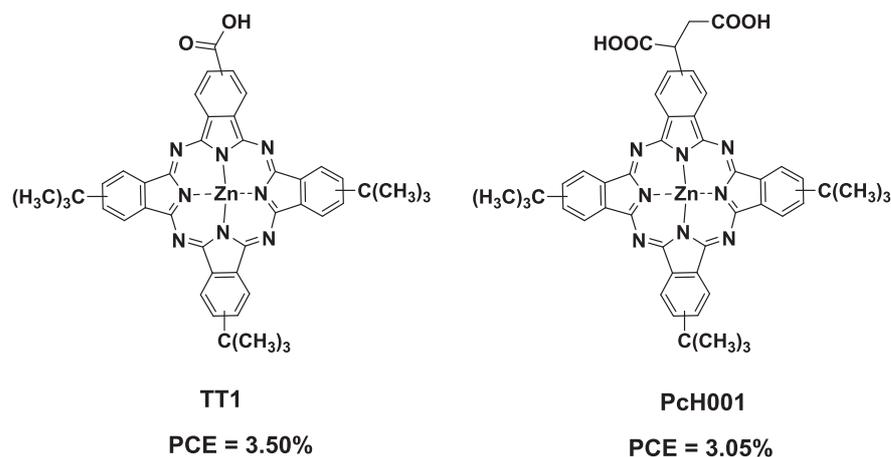
Les phtalocyanines sont considérées comme des candidats idéaux pour le DSSC mais la construction des cellules solaires sensibilisées à base de phtalocyanine n'est pas facile parce que les Pcs ont tendance à former des agrégats, ce qui favorise les processus de recombinaison et limite ainsi l'efficacité. En effet, Les premiers exemples de DSSC basés sur les Pcs symétriques ont été réalisés par Grätzel, Wöhrle et al (Figure I.14) [127] qui ont développé une cellule à base de  $ZnPc(COOH)_4$  conduisant à une efficacité de 1%. La tendance de ces

sensibilisateurs à former des agrégats conduit à des phénomènes importants de désactivation. Différents travaux ont été réalisés pour réduire la formation d'agrégats, en considérant par exemple l'introduction de groupes périphériques volumineux, tels que ce qui a été réalisé par Sundstrom et al. avec leur composé ZnPc(Tyr)<sub>4</sub>. (Figure I.15) [128]. Cependant, l'ensemble de ces travaux n'a pas conduit à des résultats intéressants, compte tenu de la forte tendance naturelle des systèmes Pcs symétriques s'agréger.



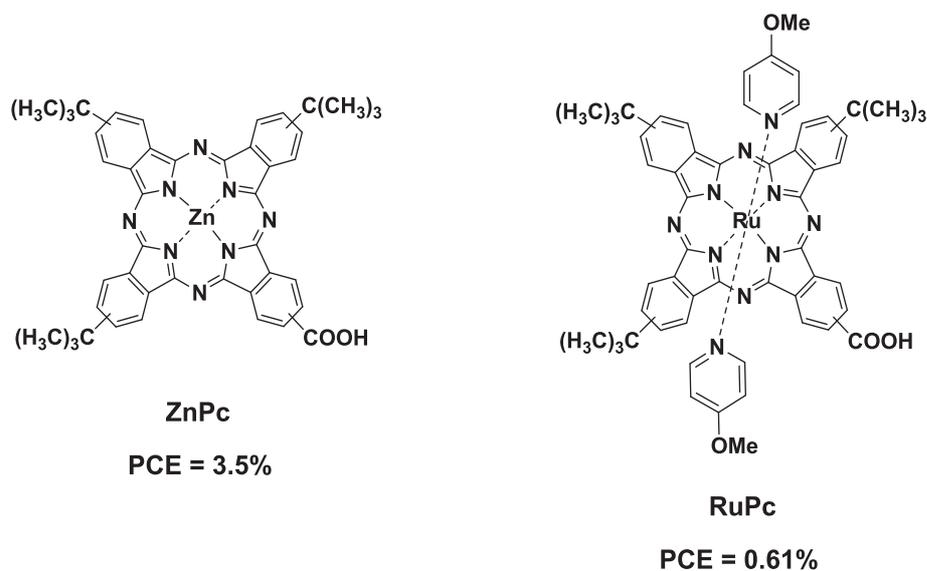
**Figure I.14 :** Structure de phthalocyanines symétriques utilisés comme sensibilisateurs pour les cellules DSSC

Différentes stratégies ont été employées pour éviter ou limiter le phénomène d'agrégation des colorants phthalocyanines dans les DSSCs : l'introduction des chaînes volumineuses dans les positions périphériques de Pcs [129], l'utilisation de métaux capables d'accueillir des substitutions axiales [130] et l'addition de co-adsorbants [131]. L'ajout de substituants périphériques volumineux sur l'anneau de phthalocyanine s'est révélé efficace pour contrôler la formation d'agrégats à la surface de TiO<sub>2</sub>, et cela conduit à une amélioration des performances [132]. Par ailleurs, l'utilisation d'une entretoise rigide pour assurer l'orientation perpendiculaire du colorant à la surface de TiO<sub>2</sub> est un aussi un élément important. Enfin, un co-adsorbant tel que l'acide chénodésoxycolique est également souvent utilisé dans le cas des colorants à base Pcs [133]. Pour illustrer l'utilisation des substituants volumineux, on peut citer les travaux de Gratzel et Torres qui ont publié des rendements photovoltaïques supérieurs à 3% pour les systèmes Pch001 et TT1 porteurs de groupes *t*-butyl volumineux [134-135]. Ces substituants réduisent non seulement la formation des agrégats mais améliorent aussi la solubilité des colorants dans les solvants organiques.



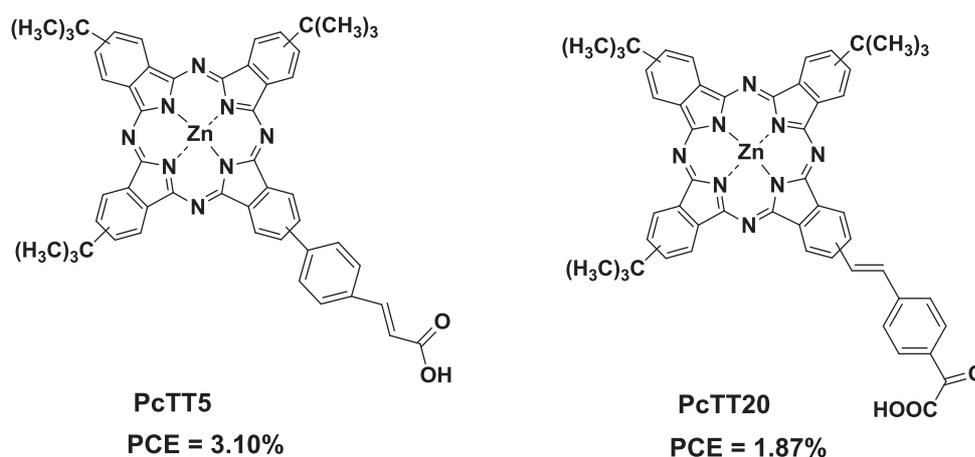
**Figure I.15** : Structure des sensibilisateurs TT1 et PcH001 pour le DSSC

La troisième approche synthétique permettant de réduire le phénomène d'agrégation des Pcs est l'utilisation des substitutions axiales. À cet égard, le remplacement du métal central (habituellement Zn (II)), par des métaux de type Ti (IV) [136-137], Si [138] ou Ru [139] offrent la possibilité d'une coordination axiale qui évite la formation d'agrégation. En particulier, les RuPcs ont été considérés comme des alternatives aux ZnPcs en raison de leurs niveaux HOMO/LUMO appropriés et la possibilité d'introduire un ligand axial. [140] Cependant, les résultats montrent que l'agrégat n'est pas le seul effet limitant, et que l'on doit aussi considérer la dynamique de transferts électroniques aux interfaces. En l'occurrence, les RuPcs présentent une injection d'électrons plus lente que celle des ZnPcs. En définitive, les substituants axiaux constituent une approche moins efficace pour améliorer la performance de la cellule, que l'incorporation des groupes volumineux.



**Figure I.16** : Structure de ZnPc et de RuPc utilisés comme sensibilisateurs dans les cellules DSSC

Une vaste étude menée par Torres et al sur les phtalocyanines substituées par des groupements tert-butyles [141-142] a souligné l'importance de l'espaceur au site de greffage. Celui-ci est important et doit être constitué d'une partie  $\pi$ -conjuguée rigide pour assurer un bon caractère directionnel et conserver le couplage électronique entre le Pc et la surface de TiO<sub>2</sub>. Dans ce contexte, les auteurs ont montré que la conjugaison du groupe d'ancrage (acide carboxylique) à travers un groupe éthényle conduit à des performances photovoltaïques améliorées. Ainsi, le PcTT5 (et son acide cinnamique) a montré une meilleure performance que celle de PcTT20, qui présente un arrangement opposé des unités éthényles et phényle [143] (figure I.17).



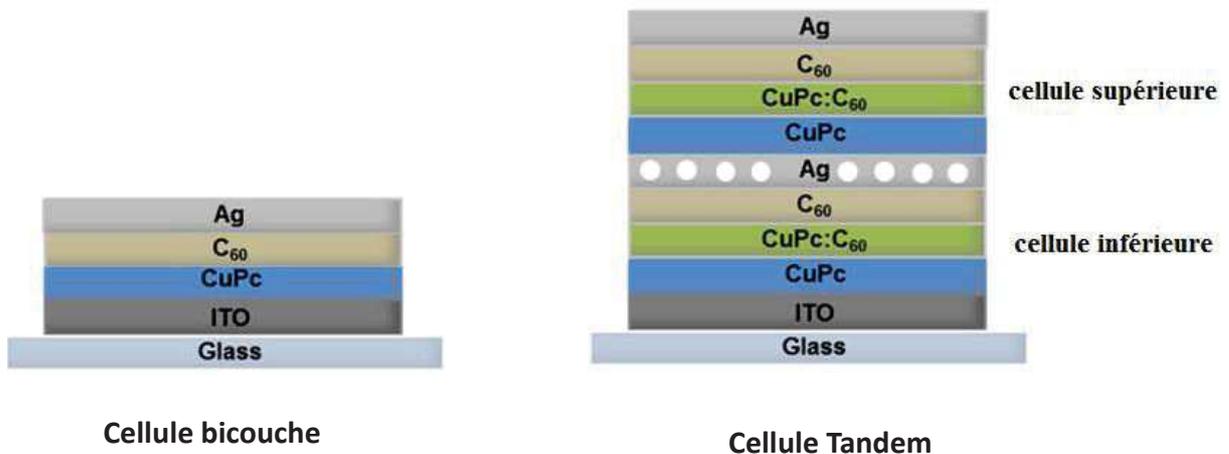
**Figure I.17 :** Structure de PcTT5 et PcTT20 utilisés comme sensibilisateurs dans les cellules DSSC

### 3.2. Phtalocyanines pour les cellules solaires organiques

Les phtalocyanines (Pcs) sont des semi-conducteurs organiques particulièrement intéressants pour être utilisés comme composants photoactifs dans les cellules solaires organiques [144-145]. Ces macromolécules présentent d'abord une forte absorption dans le domaine du visible, avec de forts coefficients d'extinction dans la gamme de 550 à 750 nm. Elles ont aussi la réputation d'être chimiquement et thermiquement stables et de donner des films cristallins de haute qualité. L'organisation de ces larges plateaux aromatiques conduit à des mobilités de porteurs de charges élevées et une longueur de diffusion des excitons remarquable, qui peut atteindre 30 nm pour les dérivés de ZnPc [146]. Les phtalocyanines non substituées sont pratiquement insolubles dans les solvants organiques courants en raison de fortes interactions entre les macrocycles et par conséquent, les cellules solaires basées sur ces types de molécules peuvent difficilement être préparées par voie humide. Néanmoins, les phtalocyanines ont pu être utilisées avec succès dans des cellules solaires préparées par des techniques d'évaporation sous vide. Les techniques de dépôt par voie humide (ex. dépôt à la tournette) sont utilisées dans le cas de phtalocyanines modifiées chimiquement. En effet, l'introduction de substituants (position périphérique, non périphérique ou axiale) augmente fortement la solubilité de ces

macrocycles dans les solvants organiques et permet en outre, de moduler leurs propriétés électroniques. Les phtalocyanines ont été utilisées la première fois par Tang et al en 1986 [15]. Ces auteurs ont élaboré une cellule de structure bicouche à base de phtalocyanine de cuivre (CuPc) comme matériau à caractère donneur et de 3, 4, 9,10-pérylènetetracarboxylique bis-benzimidazole (PTCBI) comme matériau à caractère accepteur. La cellule de structure ITO/CuPc/PTCBI/Ag a conduit à un rendement photovoltaïque PCE = 1%. (FF = 0.65 ;  $J_{oc}$  = 2.3 mA/cm<sup>2</sup> ; Voc = 0.45 V). Ce résultat prometteur a ouvert le vaste champ d'étude des cellules solaires organiques et a conduit à tester de nombreux matériaux. Dans ce contexte, Peumans et Forrest ont réussi à améliorer fortement l'efficacité de ces cellules par l'ajout d'une couche bloqueuse de trous (bathocuproïne BCP) entre la cathode et la couche active. Une efficacité de conversion de puissance (PCE) de 2.4% a été enregistrée pour cette structure de type ITO/PEDOT/CuPc/PTCBI/BCP/Al [147].

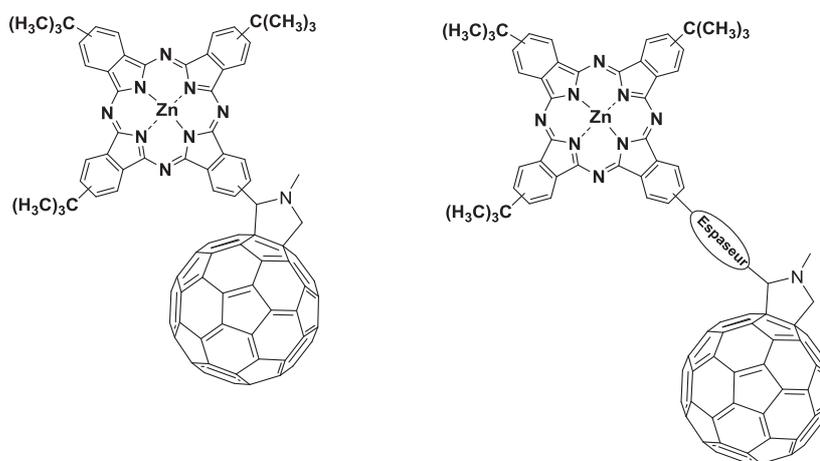
Les dérivés de fullerène ont été largement utilisés comme accepteurs pour préparer des dispositifs photovoltaïques à base de phtalocyanine. En 2001, Peumans et Forrest ont remplacé l'accepteur (PTCBI) par le fullerène. Un rendement photovoltaïque de 3.6 % est obtenu pour la nouvelle structure de type ITO/PEDOT/CuPc/C<sub>60</sub>/BCP/Al [148]. Toujours dans le but d'améliorer l'efficacité de la cellule, une nouvelle architecture d'une cellule solaire appelée cellule tandem a été développée par Xue et al. La cellule Tandem formée est la combinaison de deux cellules dans laquelle la couche active est formée par CuPc/CuPc : C<sub>60</sub> (1 :1) /C<sub>60</sub>. Cette structure a permis d'augmenter le rendement photovoltaïque jusqu'à 5.7% [149].



**Figure I.18** : Structure en bicouche à base de CuPc/C<sub>60</sub> (gauche) ; structure tandem à base de CuPc/CuPc : C<sub>60</sub> (1 :1) /C<sub>60</sub>.

Les propriétés physico-chimiques uniques des phtalocyanines ont conduit au développement de systèmes donneur-accepteur à base de phtalocyanine dans le but notamment d'absorber plus efficacement les photons du spectre solaire. Le premier système donneur-accepteur à base de phtalocyanine et de dérivés de fullerène a été développé par le groupe de Hanack et l'équipe de Torres (figure I.19) [150]. Ces systèmes Pc/C<sub>60</sub> ont

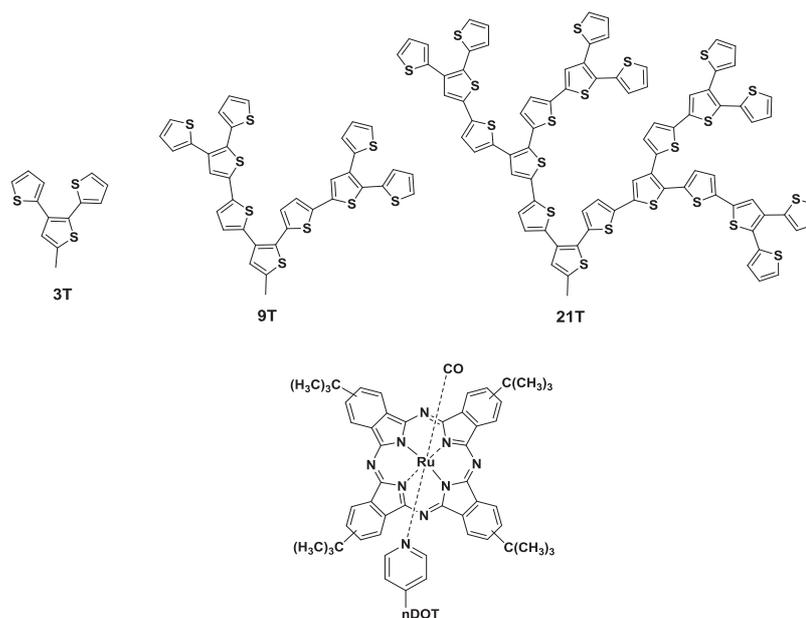
montré une amélioration du transport de charge en raison de la forte interaction entre le phtalocyanine (donneur d'électron) et le fullerène (accepteur d'électron). Généralement, l'incorporation des phtalocyanines à des matériaux accepteurs est réalisée de manière covalente ou non covalente. Dans les systèmes covalents, la nature de l'espaceur joue un rôle crucial pour contrôler la longueur de conjugaison et la durée de vie de l'exciton. En général, la durée de vie de l'exciton dépend de la distance et de la conjugaison entre le groupement donneur et le groupement accepteur. La durée de vie est plus courte pour les systèmes qui sont liés directement (pas d'espaceurs), par contre dans le cas des systèmes avec un espaceur, la durée de vie de l'exciton augmente avec la distance de l'espaceur qui fournit une conjugaison plus efficace.



**Figure I.19** : Système donneur/accepteur à base de phtalocyanine.

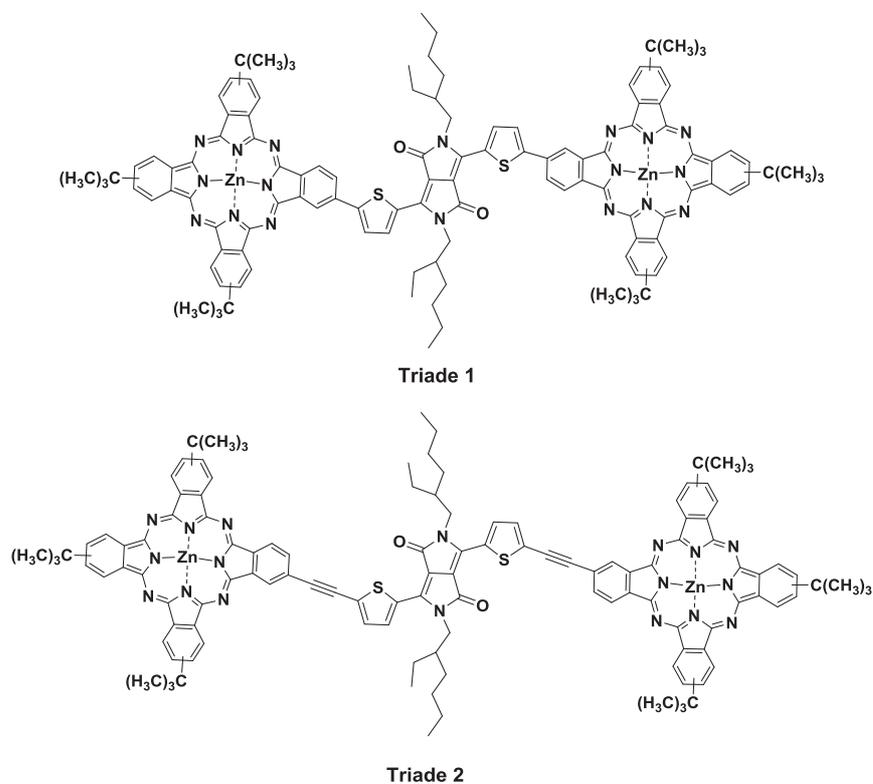
En 2009, Fischer et al ont développé des phtalocyanines de ruthénium (II) fonctionnalisées au niveau de leurs positions axiales par des ligands dendritiques d'oligothiophène (DOT) de différentes générations. Ces systèmes ont été utilisés comme matériaux donneur d'électrons en association avec des dérivés de fullerène (PC<sub>61</sub>BM ou PC<sub>71</sub>BM) pour préparer des cellules BHJ. Cette cellule de structure verre/ITO/PEDOT : PSS/PCBM+RuPcCO (Py-3T) /LiF/Al a permis d'atteindre une efficacité PCE = 1.6% (Voc = 0.56 V ; FF = 0.34 ; Jcc = 8.3 mA/cm<sup>2</sup>) [151]. Fischer a montré que l'efficacité de la cellule est améliorée lorsque nous introduisons des substituants axiaux (Jcc = 8.3 mA/cm<sup>2</sup>). Ce résultat est expliqué par l'amélioration de la capacité d'absorption dans la zone 380-550 nm où le RuPc n'absorbe pas.

L'efficacité des cellules nécessite que les matériaux absorbent sur l'ensemble du domaine du visible (entre 300 et 800 nm). Les phtalocyanines présentent une bonne absorption entre 300 et 400 nm (bande B) et entre 600-800 nm (bande Q), mais malheureusement elles n'absorbent pas (ou très peu) entre 400 et 600 nm, ce qui limite leur intérêt dans les cellules solaires



**Figure I.20 :** Structure moléculaire de RuPc fonctionnalisée par des dendrimères d'oligothiophène (DOT)

Dans le but d'améliorer le domaine d'absorption de la lumière. Molina et ses collaborateurs [152-153] ont développé des triades à caractère donneur d'électrons formées par deux unités de phtalocyanine couplées à une unité centrale à caractère déficiente d'électrons (le diketopyrrolopyrroles (DPP)) (figure I.21).



**Figure I.21 :** Exemple de triades donneur-accepteur-donneur à base de phtalocyanine.

La combinaison des caractéristiques d'absorption exceptionnelles des Pc et du DPP permettent d'étendre le domaine d'absorption des matériaux sur une large gamme du spectre solaire, et notamment dans la zone 400 à 600 nm où le ZnPc n'absorbe pas.

L'étude de ces triades en solution montre des phénomènes d'agrégation, notamment dans le chloroforme. Manifestement, la présence des groupements *t*-butyles sur les plateformes ZnPc et la chaîne ethylhexyle sur le cœur DPP ne sont pas suffisants pour rendre cette macromolécule totalement soluble. L'étude de ces triades sous forme de film montre une absorption qui s'étend jusqu'au proche infra-rouge (950 nm). Des mesures de voltamétrie cyclique conduisent à des valeurs d'HOMO et LUMO respectivement de -4.90 et -3.33 eV, avec un faible bandgap de l'ordre 1.6 eV.

Ces triades constituent donc de bons candidats pour être utilisés comme matériaux donneurs pour des applications photovoltaïques. Molina et al ont réalisé deux types de cellules BHJ avec la même couche active ZnPc-DPP-ZnPc/PC<sub>71</sub>BM : 1.5/1. La première correspond à une structure « normale » ITO/PEDOT : PSS/ZnPc-DPP-ZnPc : PC<sub>71</sub>BM/Ca/Ag et conduit à un rendement 0.47%. La seconde, de structure inverse ITO/MoO<sub>3</sub>/ZnPc-DPP-ZnPc : PC<sub>71</sub>BM/Ca/Ag, a permis d'atteindre un rendement photovoltaïque de 1.04%. La diminution de rendement photovoltaïque dans le cas d'utilisation PEDOT : PSS est attribuée à la protonation des atomes d'azote des phtalocyanines par le PEDOT : PSS qui affecte le transfert des trous de la couche active à l'anode [153]. A notre connaissance, ce travail constitue le premier exemple de triades à base phtalocyanine utilisées comme matériau donneur dans des cellules solaires organiques.

#### 4. Objectif de la thèse

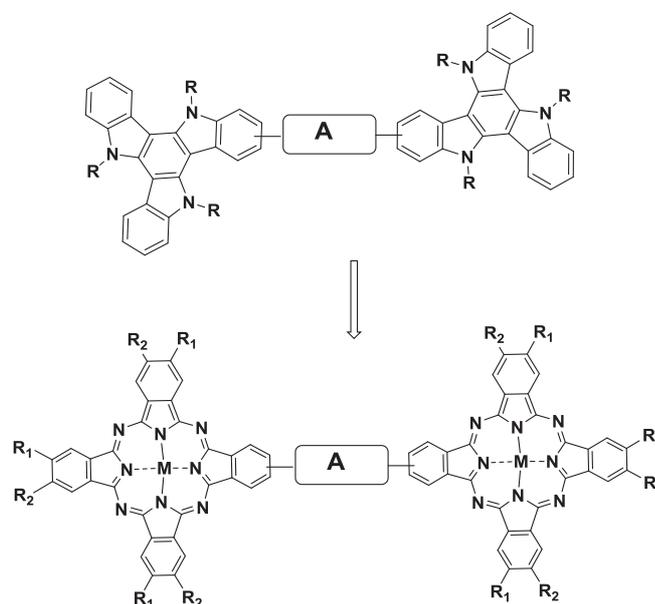
L'objectif de la thèse consiste à préparer des matériaux organiques à base de phtalocyanine pour l'élaboration de cellules solaires, plus particulièrement, il s'agit de développer des matériaux de type donneur-accepteur-donneur (D-A-D) pour lesquels le groupe donneur est une phtalocyanine.

Les équipes de S. Méry à l'IPCMS et de N. Leclerc à l'ECPM collaborent depuis de nombreuses années pour développer des matériaux pour le photovoltaïque organique. Ils s'intéressent en particulier à la synthèse de systèmes moléculaires d'architecture en haltère D-A-D, pour lesquels les groupes D sont des plateformes aromatiques capables de stabiliser des organisations moléculaires par des empilements  $\pi$ -intermoléculaires.

Ces équipes ont développé en particulier plusieurs séries de triades D-A-D, pour lesquels l'unité D est une plateforme triazatruxène TAT et le groupement A est de nature différente. Ces triades à base TAT ont conduit à des résultats très intéressants, avec des rendements photovoltaïques qui dépassent aujourd'hui la valeur de 6%. L'étude approfondie de ces triades D-A-D montrent que ce design moléculaire « en haltère » permet de découpler les phénomènes d'organisation moléculaire (assurés par les plateformes TAT) et les propriétés optiques et les niveaux énergétiques de la molécule (assurés par la partie centrale électro-déficiente).

L'organisation moléculaire de ces systèmes est régie par la nature des chaînes substituées sur la triade et en particulier sur les plateformes TAT. Ainsi, selon la nature des chaînes linéaires ou branchées, il est possible de faire évoluer les organisations d'un état amorphe jusqu'à un état cristallin en passant par des états mésomorphes. Il faut noter que les états organisés impliquent des empilements colonnaires des unités TAT. Des travaux récents ont permis de mettre en évidence une organisation originale dans lesquels les plateformes TAT relient différentes colonnes entre elles et assurent une conjugaison électronique entre ces colonnes. Il en résulte des auto-assemblages 3D qui présentent des mobilités remarquables ( $\mu_h \approx 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ) dans la direction perpendiculaire au substrat.

Fort de ces résultats, l'objectif de ce travail de thèse a consisté à développer d'autres types de triades D-A-D en explorant des plateformes aromatiques plus larges, de manière à tester leur influence sur les propriétés d'organisation, notamment l'idée d'utiliser des phtalocyanines s'est naturellement imposée. La substitution des plateformes TAT par des plateformes phtalocyanines doit en effet stabiliser fortement les interactions intermoléculaires de type colonnaire, qui doit avoir un impact sur les propriétés de transport, notamment les phtalocyanines présentent en outre un certain nombre d'autres avantages intéressants pour ce projet. Elles doivent en effet améliorer très fortement l'absorption du spectre solaire ainsi que la surface de conjugaison électronique.



$R_1 = R_2 = \text{OR}$  Ou  $R_1 = \text{SR}$  ou  $\text{SO}_2\text{R}$  ;  $R_2 = \text{H}$

**Figure I.22 :** Illustration du changement de structure des triades à base TAT vers les nouvelles triades à base phtalocyanines.

L'intérêt de l'utilisation des phtalocyanines réside aussi dans le fait que, aujourd'hui encore, on trouve très peu d'exemples de systèmes donneur-accepteur conjugués à base de phtalocyanines pour des applications photovoltaïques. Pourtant, la littérature recense aujourd'hui des techniques de couplage C-C très efficaces ainsi que des techniques de purification performantes qui permettent d'envisager la synthèse de systèmes conjugués complexes à base de phtalocyanines. Une des difficultés principales consiste néanmoins à concevoir des matériaux solubles dans les solvants organiques. Nous avons répondu à ce critère de solubilité en considérant l'incorporation de longues chaînes alkyles ramifiées sur les unités phtalocyanines.

Au début de ce travail, nous avons cherché à synthétiser plusieurs triades D-A-D en faisant varier la nature des chaînes (OR, SR et SO<sub>2</sub>R) et leur proportion (3 ou 6 par unité phtalocyanine). Nous avons également cherché à introduire différents types de cœur électro-déficient. Avec ces molécules nous avons dans l'objectif de mettre au point des méthodes de synthèse et d'effectuer les caractérisations de ces molécules concernant notamment leurs niveaux d'énergie, leurs propriétés d'absorption, leurs propriétés structurales, leurs propriétés de transport de charge et enfin leurs performances photovoltaïques.

Nous avons synthétisé et isolé trois triades de très bonne pureté (appelées DAD1, DAD2 et DAD3) basées sur des phtalocyanines de zinc (ZnPc). Ces triades sont porteuses de 6 chaînes OR (DAD1) ou 3 chaînes SR (DAD2 et DAD3) par unité ZnPc, pour lesquels les groupements R sont des chaînes butyl-2-octyles. Ces trois triades sont différentes aussi par la nature du cœur électro-déficient A :

- Un dérivé de benzothiadiazole (BTD) pour DAD1
- Un dérivé d'isoindigo pour DAD2
- Un dérivé de dikétopyrrolopyrrole (DPP) pour DAD3

La première partie de ce travail de thèse a porté sur la synthèse du précurseur phtalocyanine non symétrique A3B en grande quantité car il constitue le produit de départ pour la préparation des triades. Les méthodes de synthèse et les résultats de caractérisation sont présentés dans le chapitre 3, alors que les modes opératoires sont rassemblés en annexe.

La deuxième partie de ce travail présenté dans le chapitre 4, traite de la préparation des triades (D-A-D) et de leur caractérisation. Dans cette partie nous décrivons et comparons les modes de synthèse que nous avons utilisés. Nous présentons également les différents résultats de caractérisation qui nous a permis de mieux comprendre le comportement de ces nouveaux systèmes complexes à base phtalocyanine, en ce qui concerne en particulier leur solubilité, leur absorption, leur stabilité, leur organisation, leur propriété de transport et enfin leur comportement photovoltaïque.

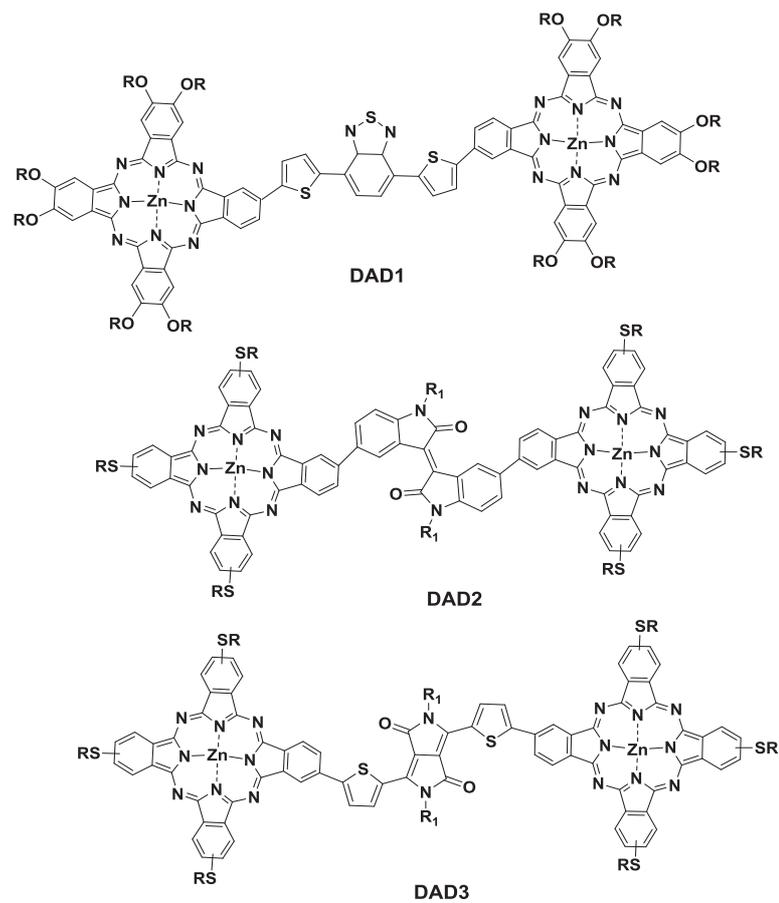


Figure I.23 : Structure des trois triades synthétisées.

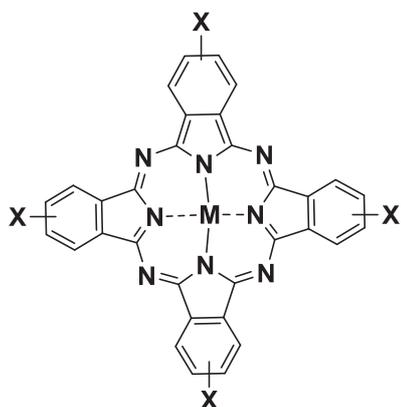
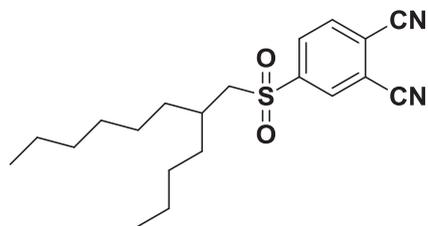
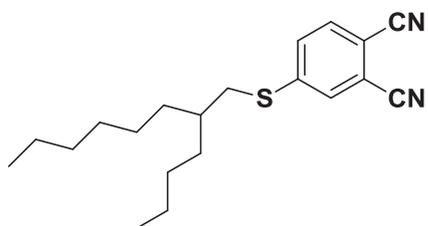
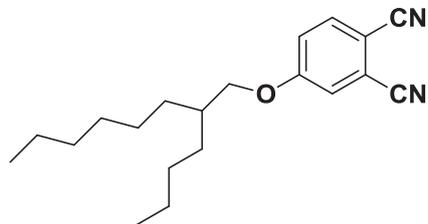
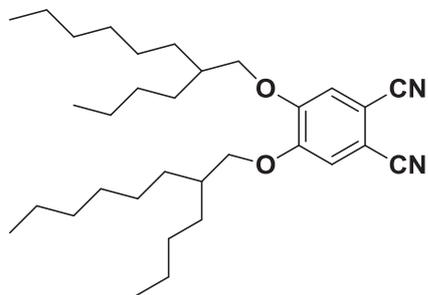


***Chapitre 2 : Synthèse, caractérisation et  
étude structurale des  
phtalocyanines symétriques***

## 1.Introduction

Ce chapitre décrit d'abord la synthèse des précurseurs phtalonitriles qui seront utilisés ultérieurement pour la préparation des triades (cf. chapitre 3). Ces précurseurs phtalonitriles sont substitués par une deux chaînes ramifiées OR SR ou SO<sub>2</sub>R (avec R = butyl-2-octyle), dans le but d'améliorer la solubilité et favoriser l'organisation moléculaires des triades. Disposant de ces précurseurs, nous avons cherché ensuite à préparer des phtalocyanines symétriques MPc, dans le but notamment i) de s'assurer de la bonne solubilité de ces plateformes phtalocyanines dans les solvants organiques [154], ii) de caractériser leur propriété d'absorption et enfin iii) pour entreprendre une caractérisation approfondie de leur organisation structurale [155]. Différentes séries de phtalocyanines ont ainsi été synthétisées et étudiées, en fonction du nombre et du type de chaînes périphériques (OR, SR et SO<sub>2</sub>R) et en fonction de la présence ou non, d'un métal (Zn, Cu et Mn).

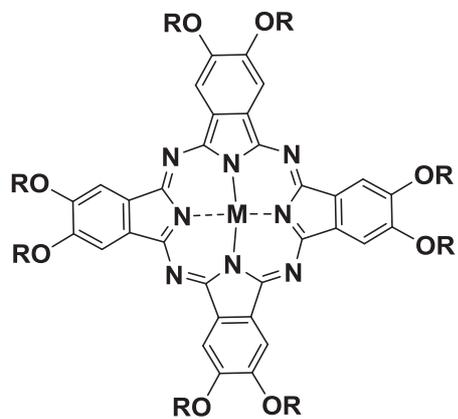
## Liste des composés synthétisés



M : Zn; Cu; MnCl, H<sub>2</sub>

X : OR; SR; SO<sub>2</sub>R

R: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>



M : Zn; Cu; MnCl, H<sub>2</sub>

R: C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>

## 2. Synthèse des précurseurs phtalonitriles

### 2. 1. Préparation de 4,5-bis [(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile

Cette partie décrit la synthèse du premier précurseur phtalonitrile, porteur de deux chaînes 2-butyloctyloxy. Dans la littérature, deux voies de synthèse ont été développées pour préparer des phtalonitriles disubstituées par des éthers aromatiques ou aliphatiques : La voie directe et la voie catéchol. Il est clair que la préparation du précurseur par la voie directe est plus rapide (synthèse en une seule étape), par contre cette voie est surtout utilisée pour les éthers aromatiques [156]. La voie catéchol est plus longue (plusieurs étapes pour obtenir le produit souhaité), mais elle a montré son efficacité pour synthétiser le précurseur avec des bons rendements.

#### 2. 1. a. Synthèse par voie directe

Nous avons commencé la préparation du 4,5-bis [(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile en testant la voie directe qui se fait en une seule étape. Dans cette partie nous avons optimisé la réaction de synthèse en faisant varier la base et le solvant utilisés. Le 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile **3** est obtenu par une réaction de substitution nucléophile aromatique du 2-butyloctan-1-ol sur le 4,5-dichlorophtalonitrile en milieu basique.

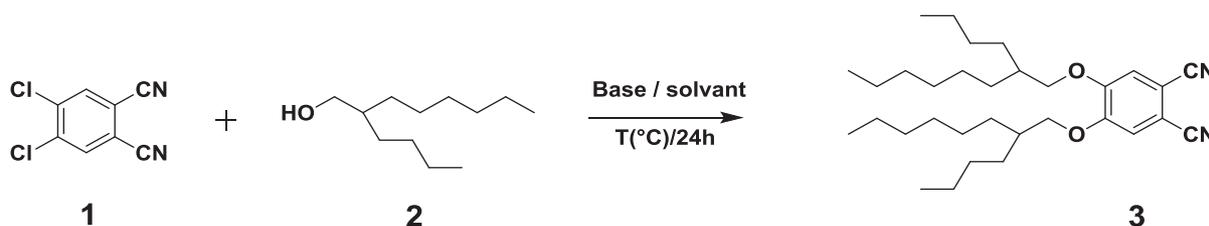


Schéma II. 1 : Synthèse du 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile à partir de 4,5 dichlorophtalonitrile

Afin d'optimiser les conditions opératoires, nous avons varié la base, le solvant et la température de la réaction en se basant sur des conditions opératoires décrites dans la littérature [157-158-159]. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

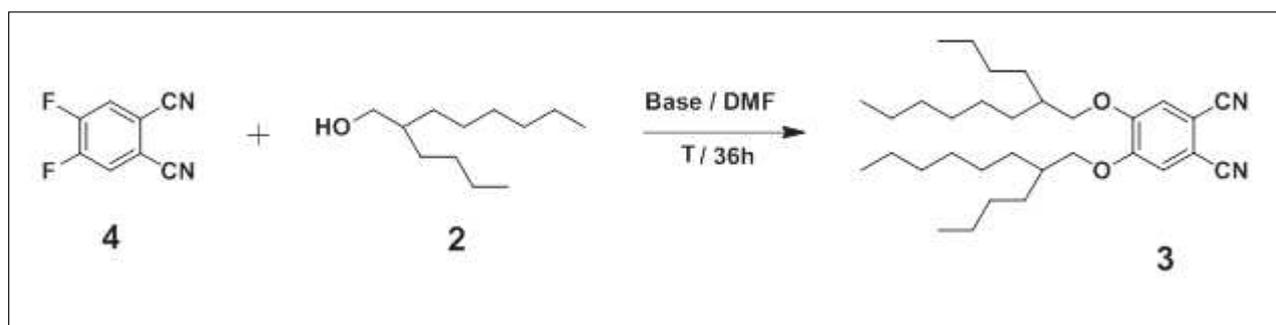
Réaction	Base	Solvant	Température (°C)	Rendement
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	90	11%
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Acétone	60	9%
3	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	DMF	90	16%

Tableau II. 1 : Résultat de synthèse du 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile à partir du 4,5-dichlorophtalonitrile

Au cours de ces réactions, nous avons observé que le composé monosubstitué était toujours majoritaire, ce qui limite fortement le rendement de synthèse du composé visé **3** (maximum 16% dans le cas du  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ). Il est clair que la deuxième addition de chaîne est difficile et nécessite des températures plus élevées et des temps de réactions plus longs, qui favorisent la réaction parasite de formation de phtalocyanines symétriques.

A la vue des faibles rendements obtenus. Nous avons cherché à tester une deuxième réaction par voie directe, en remplaçant le 4,5-dichlorophthalonitrile par le 4,5 difluorophthalonitrile.

Pour la préparation du 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile à partir du 4,5 difluorophthalonitrile, nous avons utilisé des protocoles expérimentaux décrits dans la littérature [160-161].



**Schéma II. 2** : Synthèse du 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile à partir du 4,5 difluorophthalonitrile.

Les résultats de synthèse sont regroupés dans le tableau II. 2.

Réaction	Base	Solvant	Température (°C)	Rendement (%)
1	$\text{K}_2\text{CO}_3$	DMF	90	8
2	$\text{Cs}_2\text{CO}_3$	DMF	90	15
3	NaH	DMF	40	19
4	$\text{K}_2\text{CO}_3$ + 18- crown-6	DMF	80	30

**Tableau II. 2** : Résultat de synthèse du 4,5-bis [(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile à partir du 4,5-difluorophthalonitrile

Pour cette étude, nous avons utilisé trois bases de degré de basicité différent ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  et NaH). On constate que les rendements de synthèse restent encore faibles, quelle que soit la base :  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (8%),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (15%) ou NaH (20%). Dans le cas du  $\text{K}_2\text{CO}_3$  avec l'éther couronne 18-crown-6, cette réaction de substitution nucléophile aromatique conduit à un rendement supérieur mais encore faible de 30%.

Compte tenu de ces faibles rendements, nous avons cherché à développer la synthèse des précurseurs phtalonitriles par voie indirecte, en utilisant comme produit de départ le catéchol.

## 2. 1. b. Synthèse par voie de Catéchol

La synthèse du 4,5-bis [(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile à partir du catéchol est réalisée en 4 étapes selon des protocoles expérimentaux décrits dans la littérature [162-163-164].

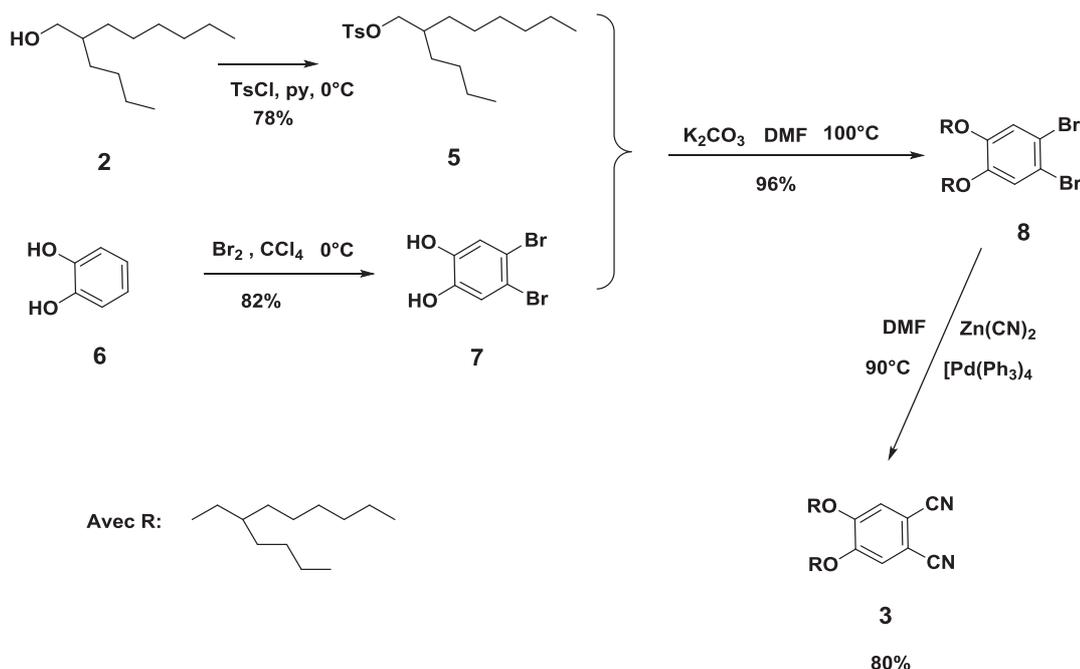


Schéma II. 3 : Synthèse du 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile par la voie catéchol.

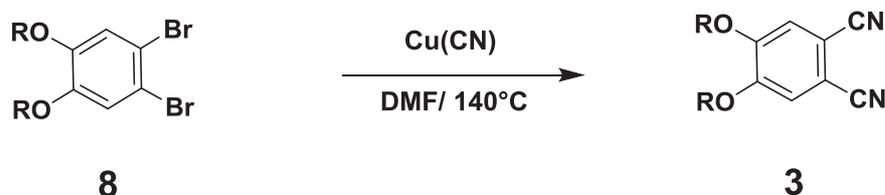
Nous avons commencé par la préparation du tosylate **5** à partir du 2-butyl-1-octanol en présence du chlorure de *p*-toluènesulfonyle dans la pyridine à 0°C. Ensuite le dérivé dibromé **7** est obtenu par une réaction de dibromation du catéchol dans le tétrachlorométhane à 0°C. L'ajout du dibrome (Br<sub>2</sub>) se fait goutte à goutte continuellement à l'aide d'une ampoule à brome, puisqu'au cours de cette réaction il y a formation d'une solution pâteuse qui risque de bloquer l'agitation.

Après purification, le dérivé dibromé **7** est mis en jeu dans une réaction d'éthérisation avec le tosylate en présence de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans le diméthylformide (DMF) à 100°C. Le composé alkylé **8** obtenu est purifié par chromatographie sur silice. Il est obtenu avec une bonne pureté et un excellent rendement de 96%.

Enfin, le 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile a été préparé par une réaction de cyanation entre le composé **8** et le cyanure de zinc dans le DMF en présence de palladium (0) comme catalyseur. La réaction est sensible à l'oxygène ce qui nécessite de travailler en atmosphère inerte. La purification du composé **3** est faite par

chromatographie sur silice : acétate d'éthyle/cyclohexane (1 :10). Le produit final est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un bon rendement (80%).

Dans un premier essai, nous avons utilisé les conditions de la réaction Rosenmund-von Braun, c'est à dire nous avons fait réagir le cyanure de cuivre CuCN avec le composé **8** dans le DMF à 140°C, selon le schéma réactionnel suivant [165].



**Schéma II. 4** : Synthèse du composé **3** en présence de CuCN

Au cours de cette réaction, nous avons remarqué que la couleur de la solution devient verte, qui témoigne de la formation parasite de phtalocyanine de cuivre (CuPc). De plus, le rendement de synthèse du composé **3** est faible.

Le contrôle de la pureté du composé **3** est très important puisque ce dernier constitue le précurseur de synthèse des phtalocyanines non symétriques, qui sont connus pour leurs faibles rendements de synthèse. Dans notre cas, la bonne pureté a pu être vérifiée par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et par analyse élémentaire.

Pour conclure, le premier précurseur **3** a pu être préparé par la voie catechol avec un bon rendement de 80% et une bonne pureté.

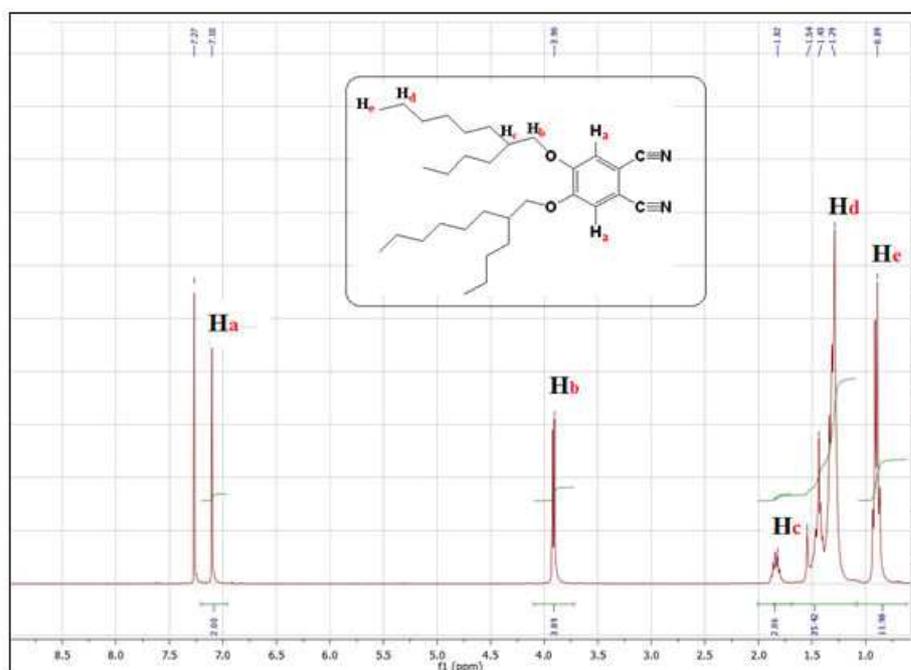


Figure II. 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4,5-bis [(2-butyloctyl)oxy]phthalonitrile

## 2. 2. Préparation du 4-[(2-butyloctyl)oxy]phthalonitrile

La synthèse du 4-[(2-butyloctyl)oxy]phthalonitrile est obtenue par une réaction de substitution nucléophile classique sur le 4-nitrophthalonitrile. Cette réaction est très courante pour préparer un alkoxyphthalonitrile. Il est possible de partir directement du nitrophthalonitrile commercial ; cependant, comme son coût est élevé, nous l'avons synthétisé.

La synthèse du composé **12** est réalisée en trois étapes selon le schéma réactionnel décrit dans la littérature [166] :

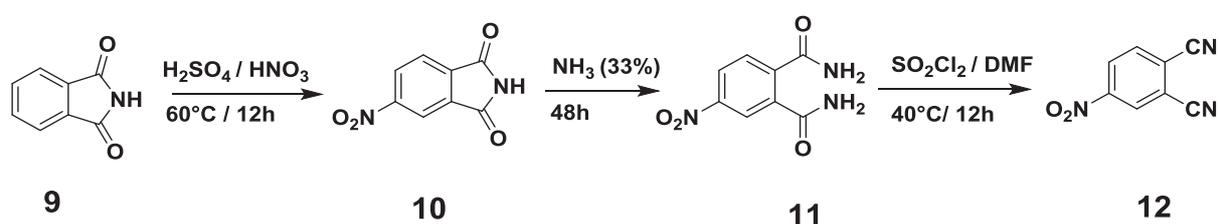


Schéma II. 5 : Synthèse du 4-nitrophthalonitrile

Le composé **10** est obtenu par une réaction de nitration de phthalimide dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique. Dans cette réaction, il faut bien laver le produit obtenu avec de l'eau pour éliminer toutes les traces d'acide avant la recristallisation dans l'éthanol. Après purification, le composé **10** est mis à réagir dans l'ammoniac (33%) pour conduire à la formation du phthalamide **11**. Ce dernier, a fait ensuite l'objet d'une réaction

de déshydratation en présence de chlorure de thionyle pour donner le 4-nitrophthalonitrile **12**. Ce composé est obtenu sous forme de poudre jaune après recristallisation dans l'éthanol avec un rendement de 89%. La structure du 4-nitrophthalonitrile synthétisée a été confirmée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **12** est présenté sur la figure II. 2. Il présente les 3 signaux des protons aromatiques attendus entre 8.4 et 9 ppm, qui confirment la bonne pureté du produit synthétisé.

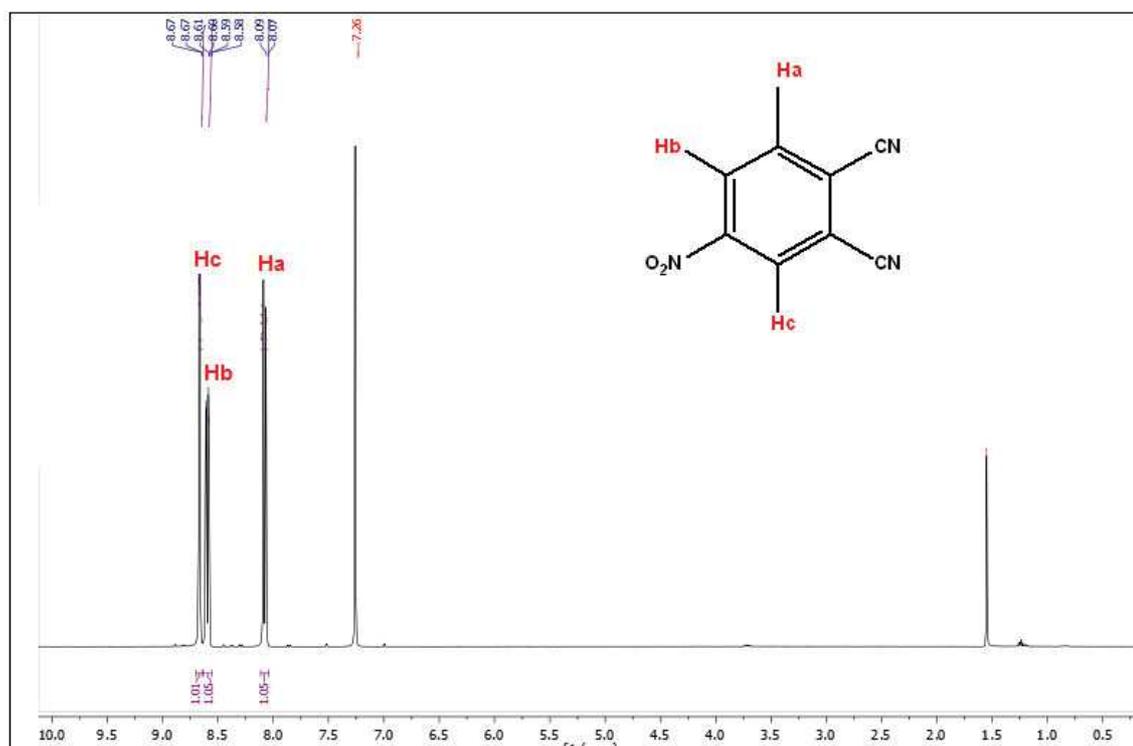


Figure II.2 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4-nitrophthalonitrile ( $\text{CDCl}_3$ )

Ensuite, le 4-[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile est préparé en une seule étape par une réaction de substitution nucléophile aromatique de l'alcool sur le 4-nitrophthalonitrile en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Le produit final est obtenu selon le schéma réactionnel ci-après [167].

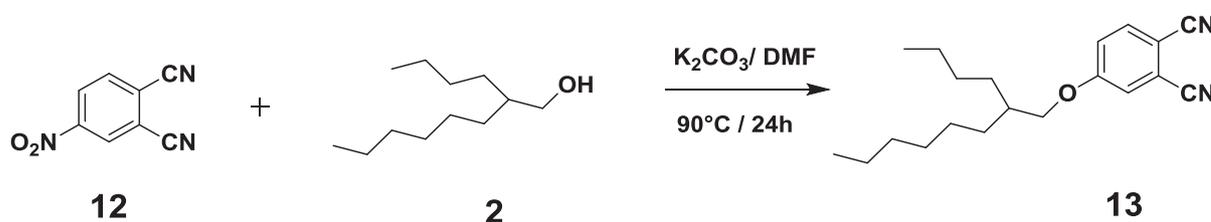


Schéma II. 6 : Synthèse du 4-[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile

Le produit **13** est isolé par chromatographie de colonne sur silice sous forme d'une huile avec un bon rendement 91%. L'identification du produit synthétisé a été confirmée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

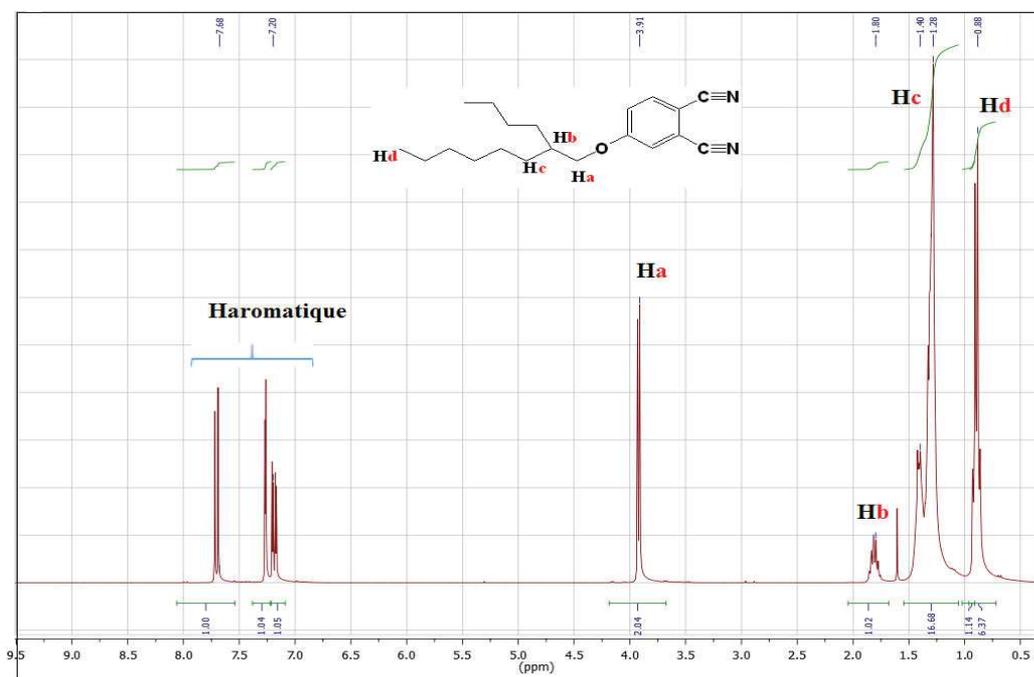


Figure II.3 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4-[(2-butyloctyl)oxy]phthalonitrile

La formule du composé **13** est conforme avec le spectre RMN  $^1\text{H}$  enregistré, confirmant ainsi la bonne pureté de produit.

### 2.3. Préparation du 4-[(2-butyloctyl)thio]phthalonitrile

La synthèse du 4-[(2-butyloctyl)thio]phthalonitrile est préparé de la même manière que pour le composé 4-[(2-butyloctyl)oxy]phthalonitrile ; la seule différence réside dans l'utilisation du réactif alkylthiol RSH à la place de l'alcool ROH. Ainsi, nous avons commencé par la transformation de la fonction -OH du 2-butyloctan-1-ol en fonction -SH. La préparation de 2-butyloctane-1-thiol se fait en deux étapes selon le schéma réactionnel suivant [168].

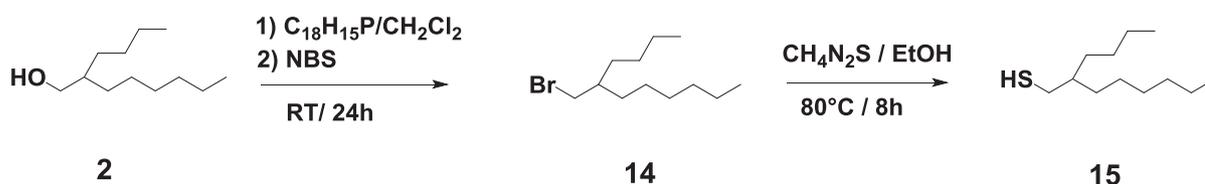


Schéma II. 7 : Synthèse du 2-butyloctan-1-thiol



Figure II.4: Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4-[(2-butyloctyl)thio]phtalonitrile ( $\text{CDCl}_3$ )

## 2.4. Préparation du 4-[(2-butyloctyl)sulfonyl]phtalonitrile

Le 4-[(2-butyloctyl)sulfonyl]phtalonitrile est obtenu par une réaction d'oxydation 4-[(2-butyloctyl)thio]phtalonitrile (1 eq) en présence de l'acide métachloroperbenzoïque (2,5 eq) dans le dichlorométhane anhydre à température ambiante pendant 24 h. Le produit est synthétisé selon le schéma réactionnel [169].

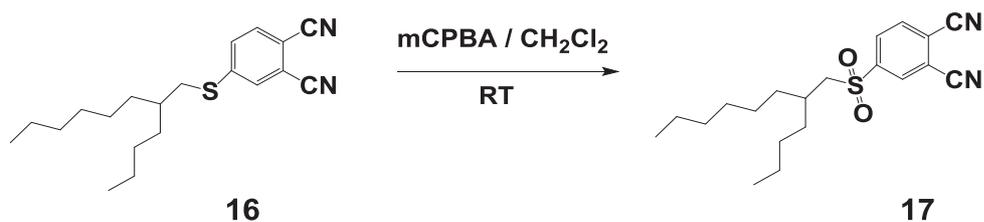


Schéma II. 9 : Synthèse du 4-[(2-butyloctyl)sulfonyl]phtalonitrile

La sulfone finale est obtenue sous forme de poudre blanche après purification par chromatographie sur silice avec un rendement de 79%.

L'identification de la structure du 4-[(2-butyloctyl)sulfonyl]phtalonitrile 17 est faite par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Son spectre RMN  $^1\text{H}$  présenté sur la figure 7, témoigne de la bonne pureté du composé.

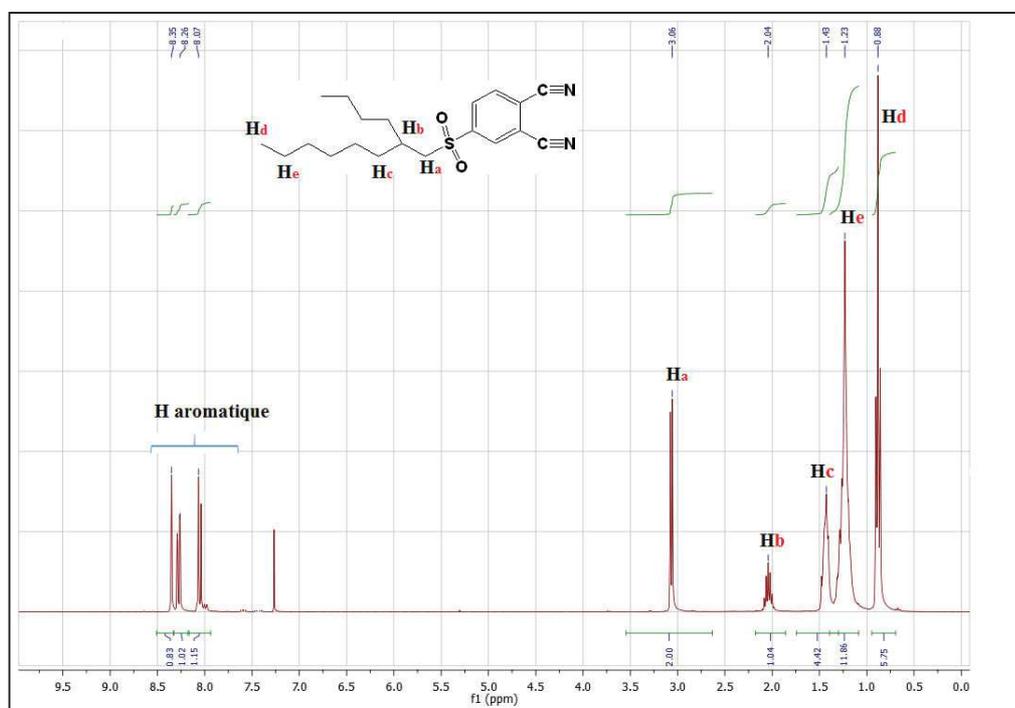


Figure II.5 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 4-[(2-butyloctyl)sulfonyl]phtalonitrile dans le  $\text{CDCl}_3$ .

## 2.5. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons décrit la synthèse de 4 précurseurs phtalonitriles différents, porteurs de deux groupements OR, ou encore porteurs d'un seul groupement OR, SR ou SO<sub>2</sub>R et pour lesquels R est une chaîne ramifiée 2-butyloctyl. Pour la synthèse de ces précurseurs, nous avons cherché à optimiser les conditions de réactions. Pour le premier précurseur (2 groupements OR) notamment, nous avons montré l'avantage de la voie indirecte (à partir du catechol) par rapport à la voie directe (à partir du 4,5-dichlorophtalonitrile ou du 4,5-difluorophtalonitrile). Les composés sont obtenus avec un bon rendement et leur bonne pureté est confirmée par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C.

La partie suivante est consacrée à l'utilisation de ces phtalonitriles pour préparer des phtalocyanines symétriques, dans le but de vérifier le rôle des longues chaînes ramifiées périphériques sur la bonne solubilité et les propriétés d'organisation structurales des phtalocyanines

## 3. Synthèse des phtalocyanines symétriques (MPc)

Nous avons préparé dix phtalocyanines symétriques à partir des précurseurs phtalonitriles synthétisés dans la première partie. Toutes les phtalocyanines sont obtenues par une réaction de cyclotétramérisation du précurseur phtalonitrile avec ou sans présence de métal.

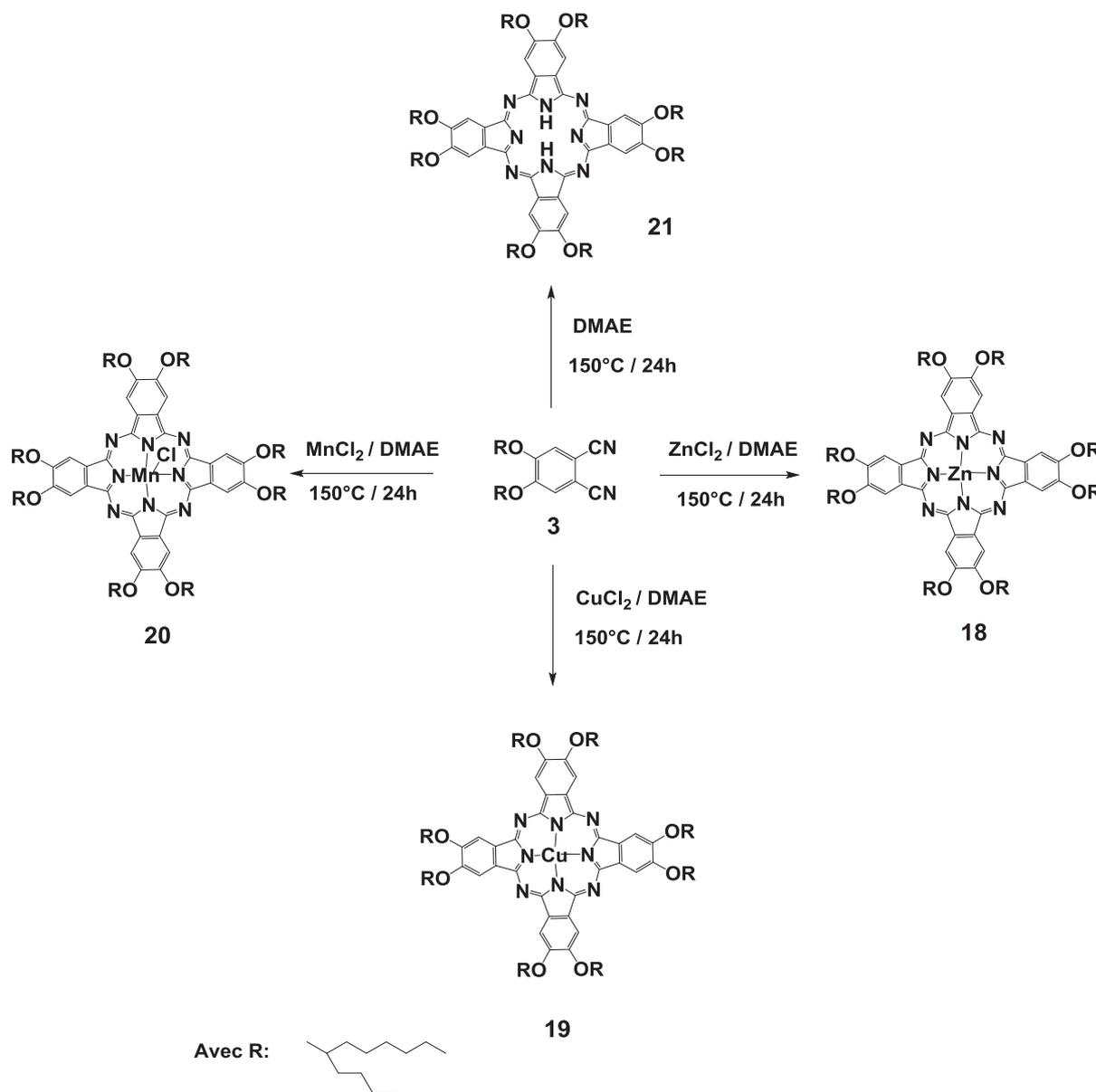
### 3.1. Synthèse des phtalocyanines octasubstituées MPc(OR)<sub>8</sub>

La synthèse a été réalisée en une seule étape, par une réaction classique de cyclotétramérisation du 4,5-bis [(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile **3** en présence dans le diméthylaminoéthanol (DMAE) sous atmosphère inerte à 150°C pendant 24 h. Nous avons conduit la réaction en présence de sel métallique ZnCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> et MnCl<sub>2</sub> pour conduire à la synthèse des métallophtalocyanines **18**, **19** et **20** correspondantes (schéma II.10) [17]. Nous avons également effectué une réaction en absence de métaux pour préparer la phtalocyanine hydrogénée H<sub>2</sub>Pc(OR)<sub>8</sub> **21**.

Les phtalocyanines symétriques sont habituellement purifiées, soit par précipitation, soit par chromatographie sur silice. Nous avons testé ces deux méthodes pour nos composés et les résultats montrent que la purification par chromatographie sur silice est de loin la plus efficace.

Le degré de pureté des molécules est très important pour l'organisation structurale. Pour cela nous avons cherché à pousser la purification de nos phtalocyanines en effectuant d'abord une séparation par chromatographie par chromatographie sur gel de silice suivie d'une séparation par chromatographie d'exclusion

de taille (Bio-Beads SX3, domaine de séparation < 2000 daltons). Cette dernière chromatographie sert en particulier à éliminer les éventuelles impuretés ioniques.

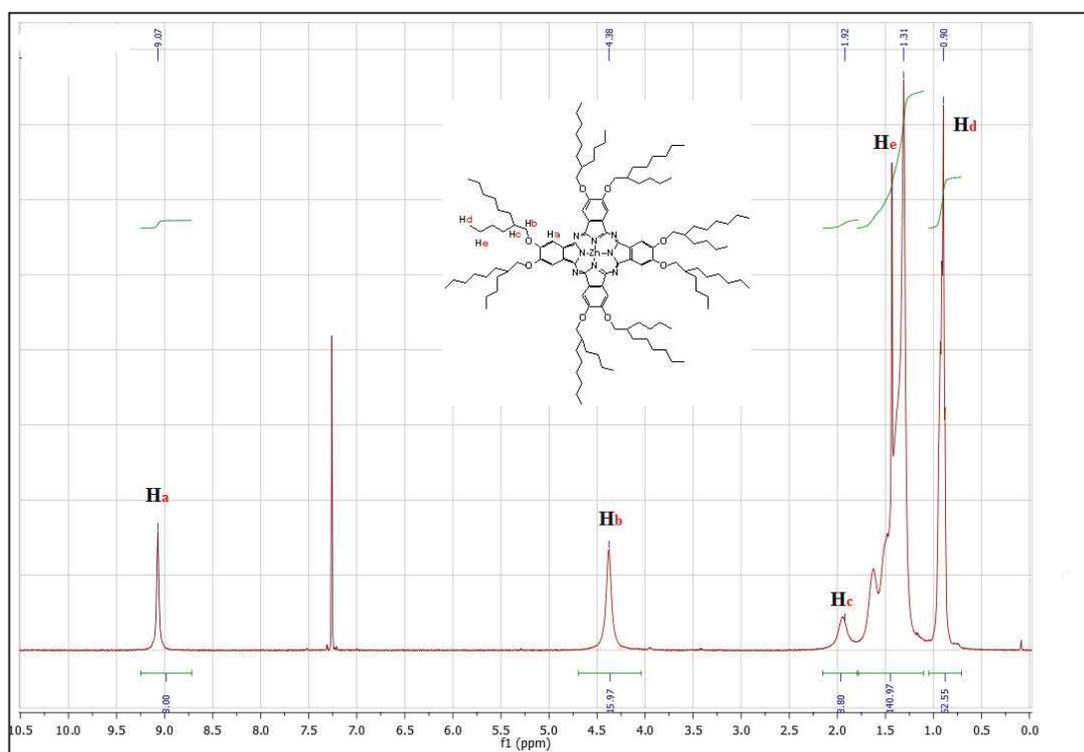


**Schéma II .10** : Synthèse des phtalocyanines octasubstituées  $\text{MPc}(\text{OR})_8$

Dans le cas de la synthèse de la phtalocyanine de manganèse, nous avons utilisé le chlorure de manganèse  $\text{MnCl}_2$  comme source de métal. Notons que la réaction a été faite sous atmosphère inerte d'azote. Contrairement à ce que l'on pouvait s'attendre, cette réaction n'a pas conduit à la formation de phtalocyanine de manganèse (II), mais à la formation de phtalocyanine de manganèse (III)  $\text{MnClPc}(\text{OR})_8$ . La caractérisation chimique par spectroscopie de masse et par analyse élémentaire montrent la présence d'un atome de chlore supplémentaire sur la phtalocyanine. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature et s'explique par la forte sensibilité

des phtalocyanine de manganèse II à l'oxygène, qui peut rapidement s'oxyder en manganèse (III) [170]. Dans notre cas, cette oxydation a dû s'opérer au cours de la purification.

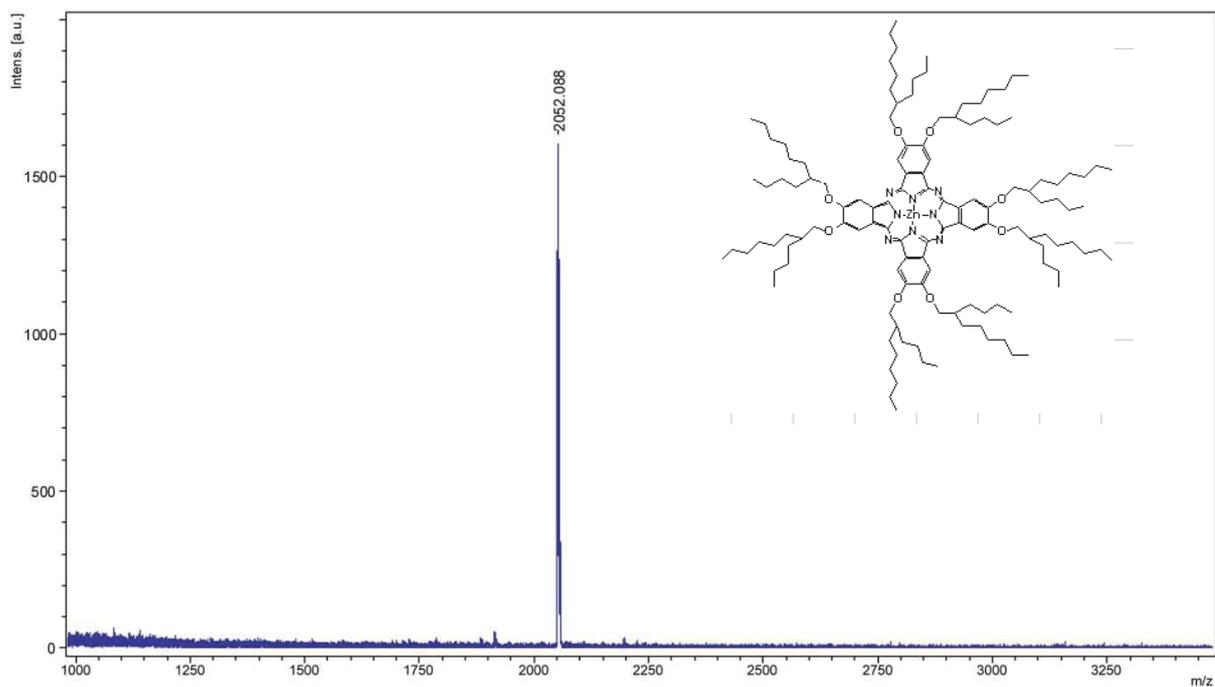
Après la purification par chromatographie sur silice et par chromatographie d'exclusion de taille, les phtalocyanines octasubstituées  $\text{MPC}(\text{OR})_8$  sont obtenues avec des rendements compris entre 45 et 60%. Elles sont caractérisées par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , par spectrométrie de masse Maldi-TOF et par analyse élémentaire. La caractérisation des phtalocyanines  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  et  $\text{MnClPc}(\text{OR})_8$  par RMN n'est pas possible du fait du caractère paramagnétique du métal. Les résultats des caractérisations montrent la bonne pureté des composés obtenus. Un exemple de spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  est présenté sur la figure II.6.



**Figure II.6 :** Exemple de spectre RMN  $^1\text{H}$  obtenu pour le  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  dans le  $\text{CHCl}_3$  à  $57^\circ\text{C}$ .

Un exemple de spectre de masse Maldi-ToF pour le  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  est présenté sur la figure II.7 montre la présence d'un pic unique correspondant à la masse du produit attendu.

Les résultats de caractérisation de toutes les phtalocyanines sont présentés en annexe.



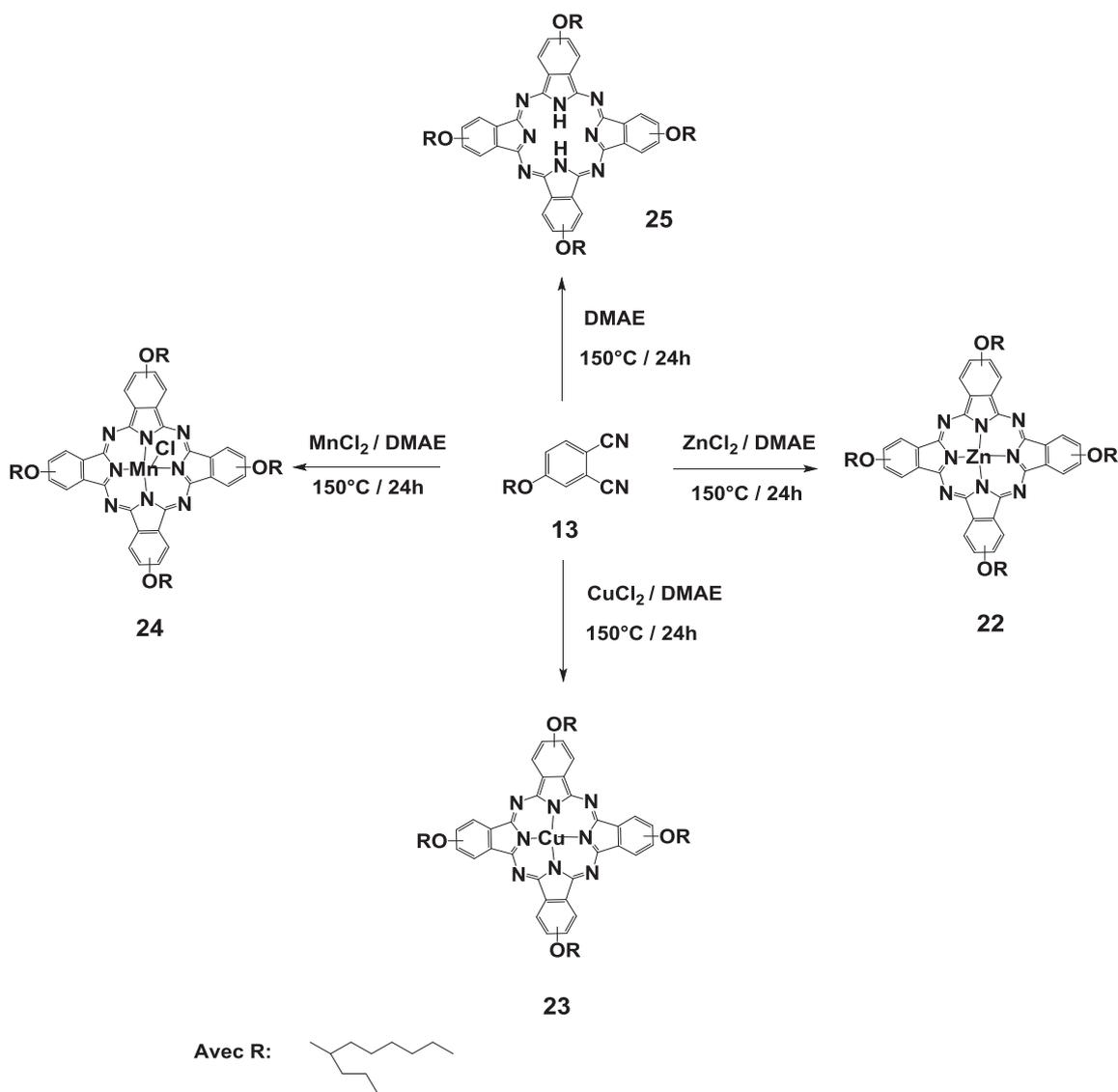
**Figure II.7 :** Exemple de spectre de masse Maldi-Tof obtenu pour la phthalocyanine  $ZnPc(OR)_8$

La caractérisation de toutes les phthalocyanines 18, 19, 20, 20 figure dans l'annexe.

### 3.2. Synthèse des phthalocyanine Tétratasubstitué

#### 3.2.1. Phthalocyanines tétrasubstituées $MPc(OR)_4$

Dans cette partie (et les suivantes), nous avons diminué le nombre des substituants sur les phthalocyanines en passant de huit à quatre chaînes ramifiées. Le mode de synthèse des phthalocyanines tétrasubstitués  $ZnPc(OR)_4$  (schéma II. 11) est similaire à celui utilisé pour le  $ZnPc(OR)_8$ .



**Schéma II. 11** : Mode de synthèse de  $\text{MPc(OR)}_4$

Les phtalocyanines tétrasubstituées sont obtenues par une réaction de cyclotétramérisation de 4-[(2-butyl)oxy]phthalonitrile dans le DMAE pendant 24 h à 150°C sous atmosphère inerte en présence de sel de métal pour les métallophtalocyanines  $\text{ZnPc(OR)}_4$ ,  $\text{CuPc(OR)}_4$ ,  $\text{MnClPc(OR)}_4$  et sans métal pour le  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_4$ . Les composés ont été purifiés d'abord par chromatographie sur silice puis par chromatographie d'exclusion de taille (gel SX3). Les phtalocyanines tétrasubstitués  $\text{MPc(OR)}_4$  sont obtenus avec des rendements de 40 à 60% et avec une bonne pureté.

L'analyse par spectroscopie de masse (Maldi-TOF) a permis de confirmer la masse des composés obtenus. La figure II.8 montre un exemple de spectre de masse obtenu pour la phtalocyanine  $\text{ZnPc(OR)}_4$  **22** qui présente un pic unique, correspondant à la masse du composé visé.

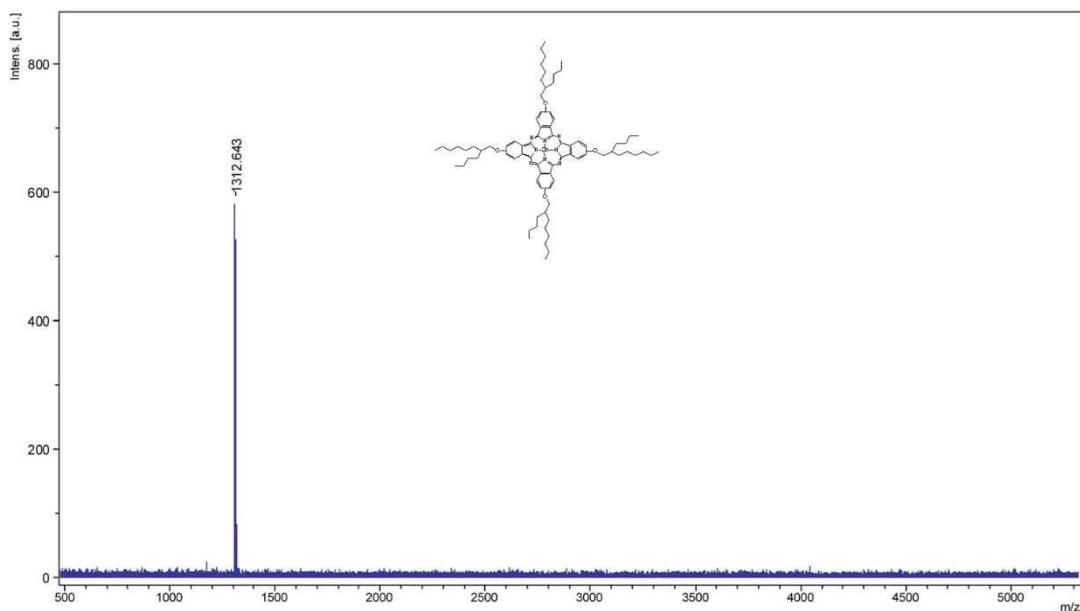


Figure II. 8 : Exemple de spectre de masse Maldi-ToF obtenu pour le  $ZnPc(OR)_4$

L'analyse par RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  n'a pu être effectuée que pour les phtalocyanines  $ZnPc(OR)_4$  et  $H_2Pc(OR)_4$ . Dans le cas de la phtalocyanine de manganèse, l'analyse par spectroscopie de masse (MALDI-TOF) et l'analyse élémentaire mettent en évidence l'oxydation de manganèse (II) en manganèse (III). Le spectre de masse présente deux pics, l'un de masse  $(M+Cl)$  correspondant à la masse de  $MnCIPc(OR)_4$  et l'autre de masse  $(M-Cl)^+$  correspond à la masse de la molécule sans chlore (figure II.9). L'analyse élémentaire est également en parfait accord avec la structure  $MnCIPc(OR)_4$  (voir annexe).

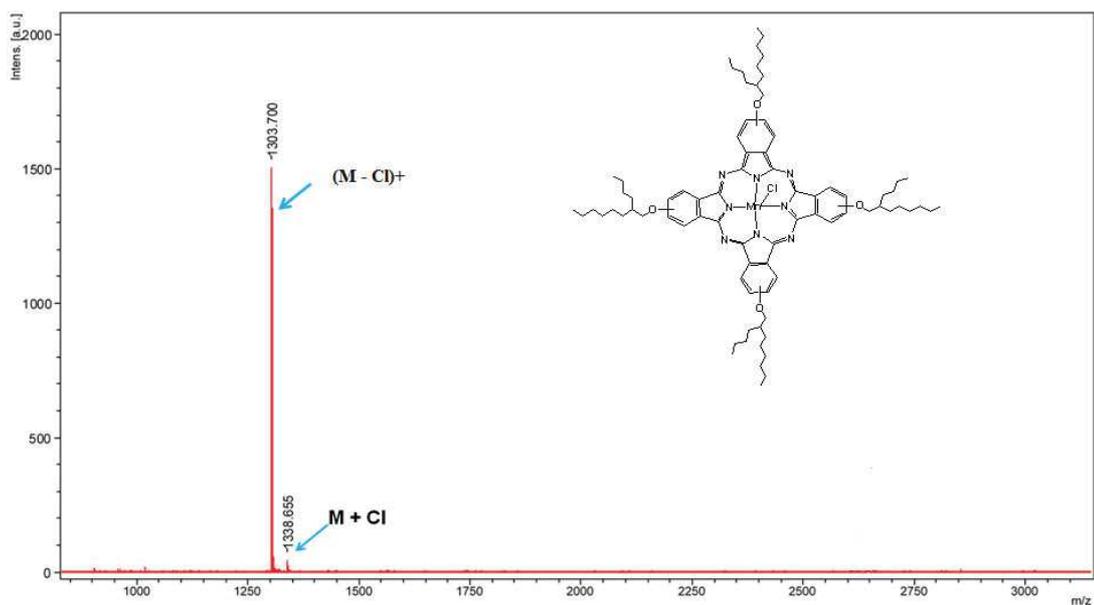


Figure II.9 : Spectre de masse Maldi-ToF obtenu pour le  $MnCIPc(OR)_4$

L'ensemble des résultats des caractérisations chimiques des phtalocyanines est présenté en annexe.

### 3.2.2. Synthèse de la phtalocyanine tétrasubstituée $ZnPc(SR)_4$

La synthèse de la phtalocyanine de zinc tétrasubstituée avec 4 chaînes ramifiées SR se fait de la même manière que pour la phtalocyanine de zinc tétrasubstituée avec 4 chaînes ramifiées OR. Le produit est obtenu en mélangeant le 4-[(2-butyloctyl)thio]phtalonitrile avec le chlorure de zinc dans le DMAE à 150°C pendant 24 h sous atmosphère inerte. Ce dernier est purifié par chromatographie sur silice et ensuite par chromatographie d'exclusion de taille (gel SX3). Le produit final est obtenu avec un rendement de 59%.

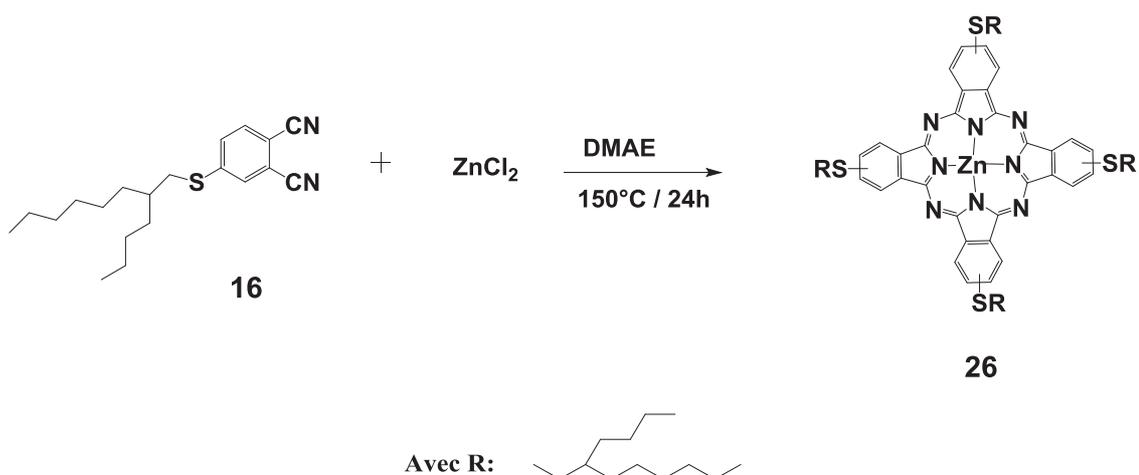


Schéma II. 12 : Synthèse de la phtalocyanine  $ZnPc(OR)_4$

Le spectre de masse du composé est présenté sur la figure II.10 ci-après.

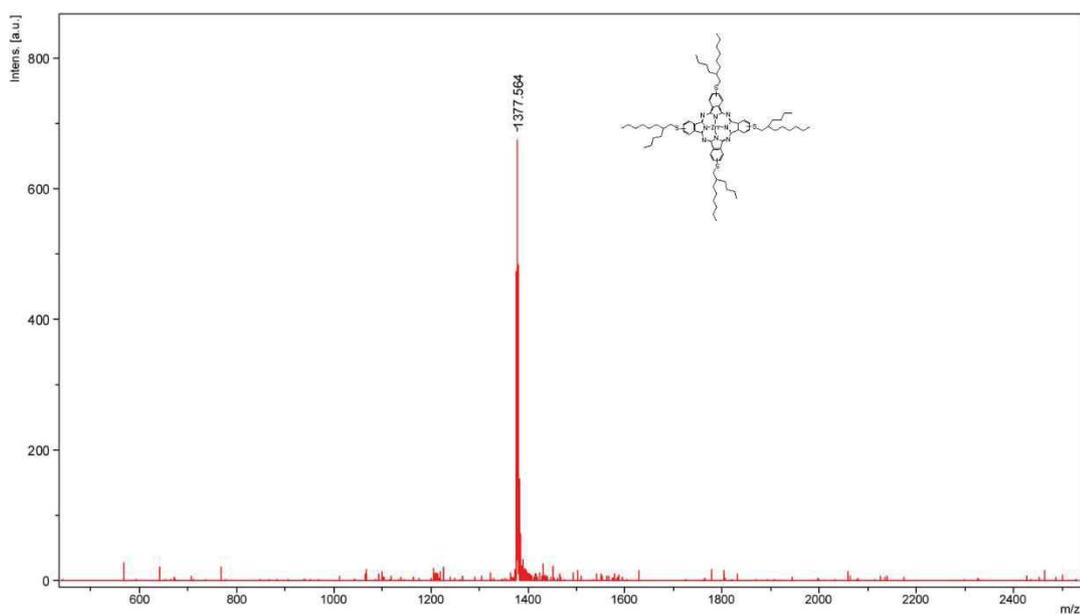
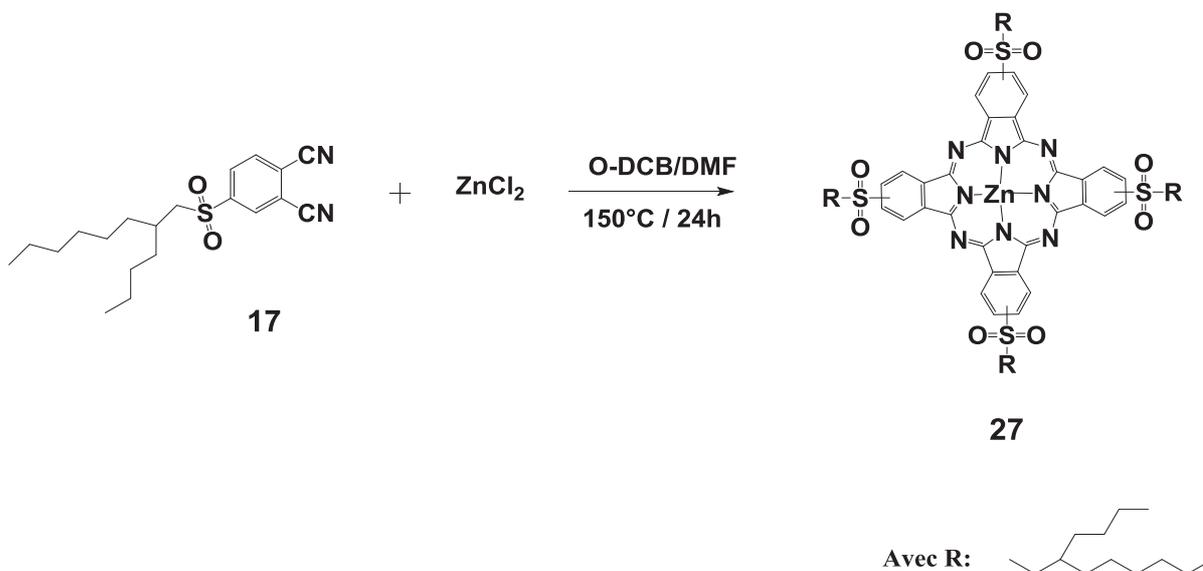


Figure II.10 : Spectre de masse de la phtalocyanine  $ZnPc(OR)_4$

L'identification de la structure du composé **26** et la confirmation de sa pureté sont effectuées par la combinaison des techniques RMN, Maldi-TOF et analyse élémentaire. Les résultats de caractérisation sont présentés en annexe.

### 3.2.3. Synthèse de la phtalocyanine tétrasubstituée $\text{ZnPc}(\text{SO}_2\text{R})_4$ .

La synthèse des phtalocyanines substituées par des chaînes  $\text{SO}_2\text{R}$  a été décrite dans la littérature par deux méthodes différentes : la méthode classique qui consiste en la réaction de cyclotétramérisation du précurseur phtalonitrile [171] et la réaction d'oxydation a posteriori de la phtalocyanine à chaînes SR [172]. Pour la synthèse de notre phtalocyanine substituée par 4 chaînes  $\text{SO}_2\text{R}$  ( $\text{ZnPc}(\text{SO}_2\text{R})_4$ ), nous avons préféré utiliser la voie classique. La réaction de cyclisation a été menée selon le même mode opératoire que précédemment ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $150^\circ\text{C}$ , 24 h sous atmosphère inerte). Cependant, la présence des groupes sulfones ayant pour effet de réduire la solubilité de la phtalocyanine, nous avons remplacé le solvant de réaction DMAE par un mélange d'acide ortho-dichlorobenzène et le diméthylformamide (*o*-DCB/DMF) [173]. La purification de la phtalocyanine  $\text{ZnPc}(\text{SO}_2\text{R})_4$  **27** a été réalisée par chromatographies, de la même manière que pour les phtalocyanines précédentes.



**Schéma II. 13** : Synthèse de la phtalocyanine symétrique  $\text{ZnPc}(\text{SO}_2\text{R})_4$  (**27**)

Le composé **27** est obtenu avec une bonne pureté et avec un rendement de 42%.

La structure de la phtalocyanine **27** est confirmée par spectroscopie de masse (figure II.11). La pureté de ce dernier est contrôlée par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et par analyse élémentaire (voir annexe).

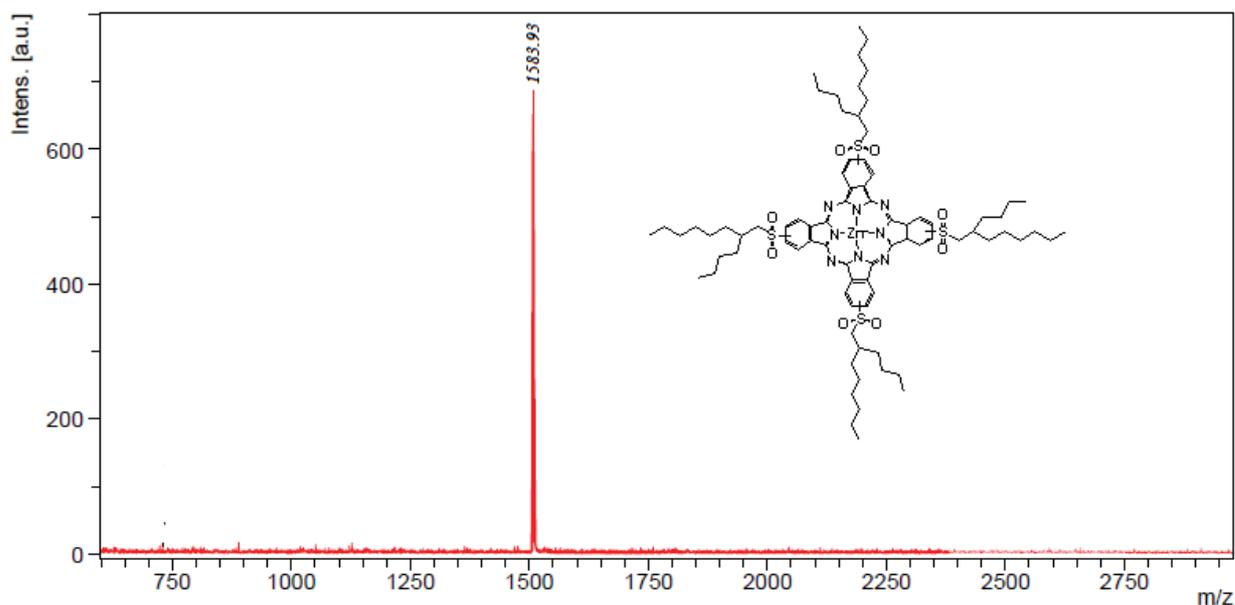


Figure II. 11 : Spectre de masse de la phthalocyanine  $\text{ZnPc}(\text{SO}_2\text{R})_4$

### 3.3 Conclusion

Nous venons de voir la synthèse des phthalocyanines symétriques  $\text{MPc}(\text{OR})_8$ ,  $\text{MPc}(\text{OR})_4$ ,  $\text{MPc}(\text{SR})_4$  et  $\text{MPc}(\text{SO}_2)_4$ . Ces dernières ont été obtenues par une réaction classique de cyclotétramérisation. Toutes ces phthalocyanines ont été synthétisées sous forme de complexes à partir du sel de zinc (II). Dans le cas spécifique des phthalocyanines à chaînes alkoxy ( $\text{ZnPc}(\text{OR}_8)$  et  $\text{ZnPc}(\text{OR}_4)$ ), elles ont aussi été synthétisées sous forme hydrogénée et sous forme de complexes à partir des sels de Cu(II) et Mn(II). Les phthalocyanines ont été purifiées par chromatographie sur silice suivie par une chromatographie d'exclusion stérique. Elles ont toutes été obtenues avec des rendements corrects et avec une bonne pureté, confirmées par RMN, spectroscopie de masse Maldi-ToF et par analyse élémentaire. Dans le cas des phthalocyanines de manganèse, les résultats de caractérisation témoignent de la formation de complexes de Mn(III) avec présence d'un atome de chlore coordonné sur le métal. Ce phénomène s'explique par l'oxydation du manganèse (II) en manganèse (III) au cours de sa purification.

Dans la partie qui va suivre, nous allons décrire les résultats de caractérisation de ces phthalocyanines symétriques en fonction du nombre et du type de chaînes périphériques, et en fonction de leur complexation (Zn, Cu ou Mn) ou non. Nous allons décrire tout particulièrement leur solubilité, leurs propriétés optiques, ainsi que leurs propriétés thermiques et structurales.

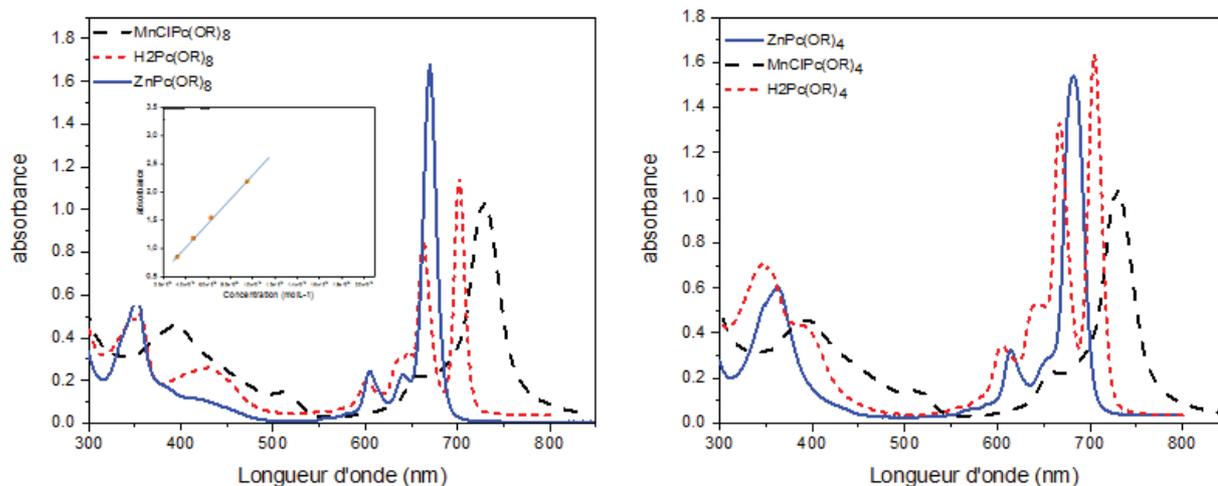
## 4. Propriétés des phtalocyanines symétriques

### 4.1. Solubilité

Les phtalocyanines non substituées, et même celles substituées par de courtes chaînes, sont connues pour leur faible solubilité et leur forte tendance à former des agrégats, ce qui limite bien souvent leur étude et leur champ d'application. Dans notre cas, la substitution des différentes séries de phtalocyanines ( $\text{MPc(OR)}_8$ ,  $\text{MPc(OR)}_4$ ,  $\text{MPc(SR)}_4$  et  $\text{MPc(SO}_2)_4$ ) par les longues chaînes alkyles ramifiées 2-butyloctyl leur confère une bonne solubilité dans les solvants organiques usuels, tels que le chloroforme, le toluène ou l'acétone. C'est le cas en particulier, pour la série de phtalocyanines substituée par des groupements sulfones  $\text{MPc(SO}_2)_4$ . La solubilité est d'ailleurs remarquable pour les phtalocyanines  $\text{MPc(OR)}_8$  substituées par 8 chaînes 2-butyloctyloxy, puisque ces macromolécules sont solubles dans des solvants tels que l'hexane ou le diéthyl éther. Ces informations sont discutées dans la partie 4.2 suivante, à partir de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration des molécules

### 4.2. Propriétés optiques des phtalocyanines synthétisées

Les phtalocyanines sont réputées en particulier, pour leur bonne absorption dans le domaine UV-visible [174]. Ce phénomène provient notamment du nombre élevé de liaisons  $\pi$ -conjuguées. Le spectre d'absorption des métallophtalocyanines  $\text{MPc}$  présente généralement deux bandes caractéristiques : la bande B (bande Soret) vers 350 nm, qui correspond à l'interaction  $\pi$ - $\pi^*$  et la bande Q vers 700 nm, qui est affectée à la transition du niveau HOMO à celle de la LUMO. Cette bande dépend de plusieurs paramètres, tels que le solvant, les substituants périphériques ou axiaux, la nature du métal, l'extension du système conjugué [175]. Les spectres UV-visible des phtalocyanines  $\text{MPc(OR)}_8$  et  $\text{MPc(OR)}_4$  (avec  $M = \text{Zn, MnCl ou H}_2$ ) sont présentés sur la figure II.12. L'observation de ces spectres montrent bien les bandes caractéristiques attendues autour de 325 nm (bande B) et 700 nm (bande Q). Les spectres des phtalocyanines de cuivre n'ont pas été reportés sur les figures car ils sont identiques à ceux des phtalocyanines de zinc.



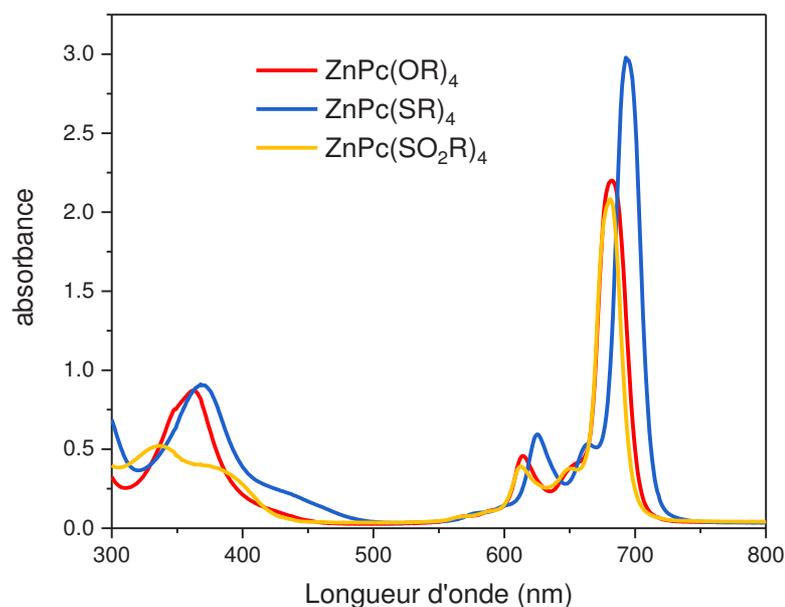
**Figures II. 12 :** Spectres UV-visible des séries de phtalocyanines  $\text{MPc(OR)}_8$  et  $\text{MPc(OR)}_4$  dans le toluène, à des concentrations de l'ordre de  $10^{-6}$  M. En insert, évolution de l'absorbance du composé  $\text{ZnPc(OR)}_8$  en fonction de la concentration.

Les spectres d'absorption des phtalocyanine sans métal ( $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_8$ ) et  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_4$  (en rouge sur la figure II. 12) sont caractérisés par un dédoublement de la bande Q. Ce dédoublement s'explique par la symétrie  $D_{2h}$  de la molécule qui entraîne la non dégénérescence de la LUMO et par conséquent, la naissance de deux transitions électroniques d'énergie différentes [176].

L'examen des spectres des phtalocyanines  $\text{MnClPc}$  (en pointillé noir sur la figure II.12) montre un élargissement et un décalage bathochrome de la bande Q jusqu'à 810 nm, qui peut être expliqué par le changement de la symétrie de la molécule du fait de l'oxydation du métal de manganèse ( $\text{Mn(II)}$  en  $\text{Mn(III)}$ ). [177] Les spectres présentent en outre une large bande entre 495 et 530 nm, qui peut correspondre à une bande de transfert de charge du noyau aromatique riche en électron vers le métal électro-déficient. [178-179]

Comme mentionné dans la partie précédente, les phtalocyanines synthétisées  $\text{MPc(OR)}_8$  et  $\text{MPc(OR)}_4$  présentent une excellente solubilité dans les solvants organiques et notamment le toluène. Ce comportement est illustré ici pour le composé  $\text{ZnPc(OR)}_8$ , par la linéarité de la variation du maximum d'absorption dans la gamme de concentration explorée allant de  $1 \times 10^{-6}$  à  $8 \times 10^{-6}$  M (insert de la figure II.12).

L'influence de la nature des substituants (OR, SR ou  $\text{SO}_2\text{R}$ ) sur les propriétés optiques des phtalocyanines peut être examinée à partir de la comparaison des spectres d'absorption (figure II. 13) des phtalocyanines de zinc tétrasubstituées  $\text{ZnPc(OR)}_4$ ,  $\text{ZnPc(SR)}_4$  et  $\text{ZnPc(SO}_2\text{R)}_4$ .



**Figure II.13 :** Spectres d'absorption des phtalocyanines  $\text{ZnPc(OR)}_4$ ,  $\text{ZnPc(SR)}_4$  et  $\text{ZnPc(SO}_2\text{R)}_4$  dans le toluène

Les trois phtalocyanines présentent globalement la même allure de spectre UV-visible (bande B et Bande Q). Ces trois spectres sont conformes à ceux déjà publiés dans la littérature pour des systèmes analogues, mais substituées par 8 chaînes. On observe que dans le cas de  $\text{ZnPc(SR)}_4$ , la bande Q présente un léger décalage bathochrome (spectre en bleu) par rapport à celles des composés  $\text{ZnPc(OR)}_4$  et  $\text{ZnPc(SO}_2\text{R)}_4$ . Ce décalage peut être expliqué par le fort caractère électro-donneur du groupement SR par rapport aux groupements OR et  $\text{SO}_2\text{R}$  [180].

Pour conclure sur les propriétés optiques, les différentes séries de phtalocyanines présentent des spectres d'absorption parfaitement conformes à ceux publiés dans la littérature pour des systèmes similaires :

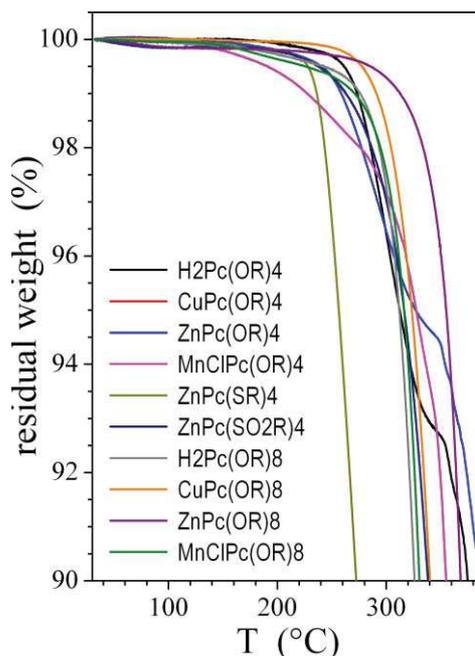
- Un dédoublement de la bande Q est observé dans le cas des phtalocyanine d'hydrogène  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_8$  et  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_4$ .
- Les phtalocyanines de manganèse présentent un fort décalage bathochrome des bandes B et Q, par rapport à celles des autres métallophtalocyanines, qui confirment l'oxydation du Mn(II) en Mn(III) et la présence d'un atome de chlore coordonné sur le métal.
- Les chaînes SR conduisent à un décalage bathochrome du spectre par rapport à celui des chaînes OR, qui semble témoigner d'un effet électro-donneur plus fort des chaînes SR par rapport aux chaînes OR.

Après cette étude des propriétés optiques, nous allons maintenant examiner les propriétés structurales et thermiques des différentes phtalocyanines synthétisées.

### 4. 3. Propriétés thermiques et structurales des phtalocyanines synthétisées.

#### 4. 3. a. propriétés thermiques

La stabilité thermique des phtalocyanines symétriques  $MPc(OR)_8$ ,  $MPc(OR)_4$ ,  $MPc(SR)_4$  et  $MPc(SO_2)_4$  a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). La perte de masse de nos composés a été enregistrée pour une rampe de chauffage de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $90$  et  $400^\circ\text{C}$  sous air. Les thermogrammes (figure II.14) ainsi obtenus ont permis de déterminer la température de dégradation.



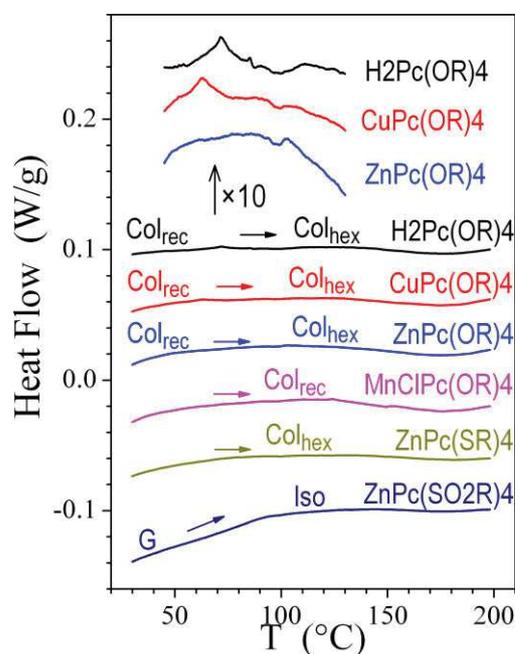
**Figure II.14 :** Analyse thermogravimétrique (ATG) des phtalocyanines tétra- et octa-substituées

Quel que soit le nombre de chaînes, la présence ou non du métal et sa nature, les dérivés à chaînes alkyloxy se dégradent avec perte de masse significative au-delà de  $250^\circ\text{C}$ . La stabilité thermique est cependant moindre avec les ponts thioether de  $ZnPc(SR)_4$ , pour lequel cette perte de masse apparaît dès  $220^\circ\text{C}$ . La détermination du point d'infléchissement de la courbe étant peu précise, les stabilités thermiques sont évaluées par rapport à des seuils de perte de masse, en particulier les températures  $T_{95}$ , auxquelles la perte de masse est de 5% pour une rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  : les températures de dégradation de nos composés sont regroupées dans le tableau II.3

	$Zn(OR)_8$	$Cu(OR)_8$	$MnCl(OR)_8$	$H_2(OR)_8$	$Zn(OR)_4$	$Cu(OR)_4$	$MnCl(OR)_4$	$H_2(OR)_4$	$Zn(SR)_4$	$Zn(SO_2)_4$
<b>T(°C)</b>	<b>356</b>	<b>323</b>	<b>317</b>	<b>312</b>	<b>313</b>	<b>329</b>	<b>328</b>	<b>312</b>	<b>257</b>	<b>317</b>

**Tableau II.3 :** Valeurs des températures de dégradation des phtalocyanines symétriques

Une fois que leur bonne stabilité thermique a été démontrée, les phtalocyanines synthétisées ont été caractérisées par une technique de calorimétrie différentielle à balayage (ou différentielle scanning calorimetry DSC) avec des cycles de chauffage-refroidissement (vitesse de 5°C/min dans une gamme de température allant de 5 à 275°C. Les thermogrammes obtenus sont présentés dans la figure ci-dessous. (Figure II.15)

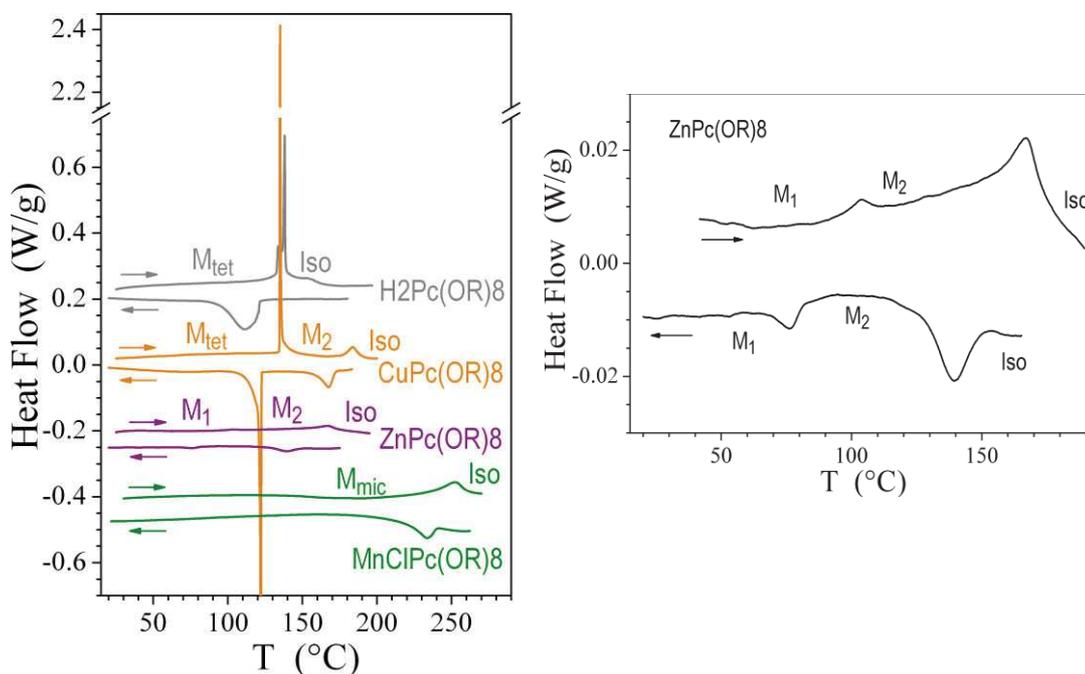


**Figure II.15:** Thermogrammes DSC des phtalocyanines à 4 chaînes, à la deuxième montée en température (5°C/min, sens endothermique vers le haut)

Les cinq phtalocyanines à quatre chaînes ramifiées avec ponts éther ( $\text{ZnPc(OR)}_4$ ,  $\text{CuPc(OR)}_4$ ,  $\text{MnClPc(OR)}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_4$ ) ou thio-éther ( $\text{ZnPc(SR)}_4$ ) sont des solides pâteux se fluidifiant progressivement au chauffage en donnant des textures biréfringentes typiques de mésophases. L'identification de la nature des mésophases avec les textures au microscope optique polarisant (POM) requerrait de faire croître des défauts caractéristiques au cours d'une descente en température lente depuis la phase liquide isotrope, ce qui n'est pas possible car les transitions d'isotropisation de ces composés sont au-delà de la limite des équipements (300°C) et des températures de dégradation. Une seule transition de phase, de très faible variation d'enthalpie, a été mise en évidence par DSC et SWAXS (voir ci-après) pour  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_4$  ( $T_{M2M1} = 70^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 0,15 \text{ J/g}$ ) et  $\text{CuPc(OR)}_4$  ( $T_{M2M1} = 60^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H \approx 0,15 \text{ J/g}$ ). La même transition de phase existe aussi pour  $\text{ZnPc(OR)}_4$  ( $80 \leq T_{M2M1} \leq 100^\circ\text{C}$ ), mais n'a pu être détectée que par SWAXS, peut-être en raison d'un manque de sensibilité en DSC.  $\text{MnClPc(OR)}_4$  et  $\text{ZnPc(SR)}_4$  ne présentent qu'une seule mésophase.

La phtalocyanine avec quatre chaînes ramifiées et ponts sulfone,  $\text{ZnPc(SO}_2\text{R)}_4$ , est un solide vitreux (G) à température ambiante, qui se fluidifie en liquide isotrope (Iso) en passant une transition vitreuse ( $T_G$ ) autour de

85°C. Ensuite, les thermogrammes obtenus pour les phtalocyanines à 8 chaînes sont représentés dans la figure II.16



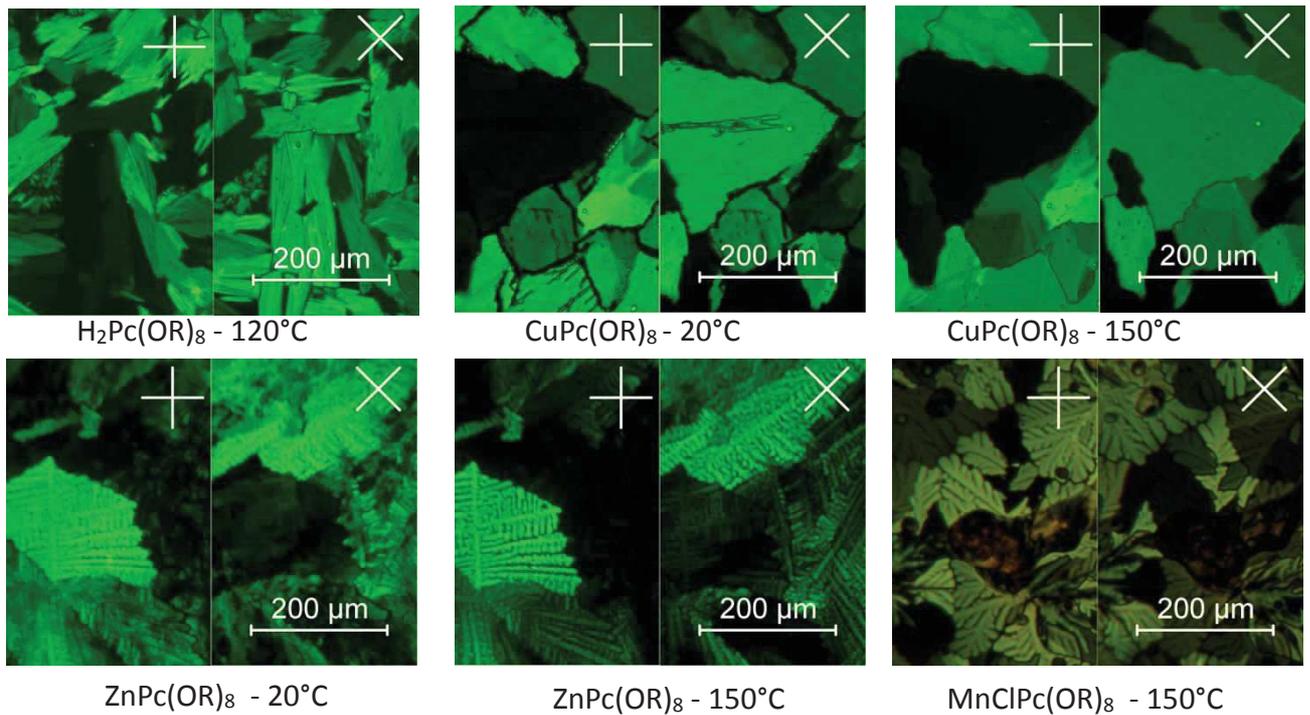
**Figure II.16 :** Thermogrammes de DSC des phtalocyanines à 8 chaînes (5°C/min)

Les phtalocyanines à huit chaînes ramifiées, non-métallée et de cuivre, sont des solides qui fondent à basse température, soit directement vers le liquide isotrope ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OR})_8$  :  $T_{\text{Fus}} = T_{\text{Iso}} = 135^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 13 \text{ J/g}$ ), soit vers une mésophase intermédiaire plus fluide ( $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  :  $T_{\text{Fus}} = 135^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 17 \text{ J/g}$  ;  $T_{\text{Iso}} = 180^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 3 \text{ J/g}$ ).

L'examen du thermogramme de  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  montre que le produit est un solide pâteux qui se fluidifie progressivement au chauffage et présente une première transition peu énergétique entre deux mésophases ( $T_{\text{M}_2\text{M}_1} = 100^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 0,3 \text{ J/g}$ ), suivie de l'isotropisation à  $170^\circ\text{C}$  ( $\Delta H = 1,5 \text{ J/g}$ ).

L'analyse de  $\text{MnClPc}(\text{OR})_8$  ne donne qu'une seule mésophase, figée à basse température qui se fluidifie au chauffage. L'isotropisation se produit vers  $250^\circ\text{C}$  ( $\Delta H = 6 \text{ J/g}$ ).

Après avoir identifié les transitions des phases des phtalocyanines à 8 chaînes, des textures POM fortement biréfringentes et caractéristiques des mésophases tridimensionnelles ont été obtenues (figure II.17).

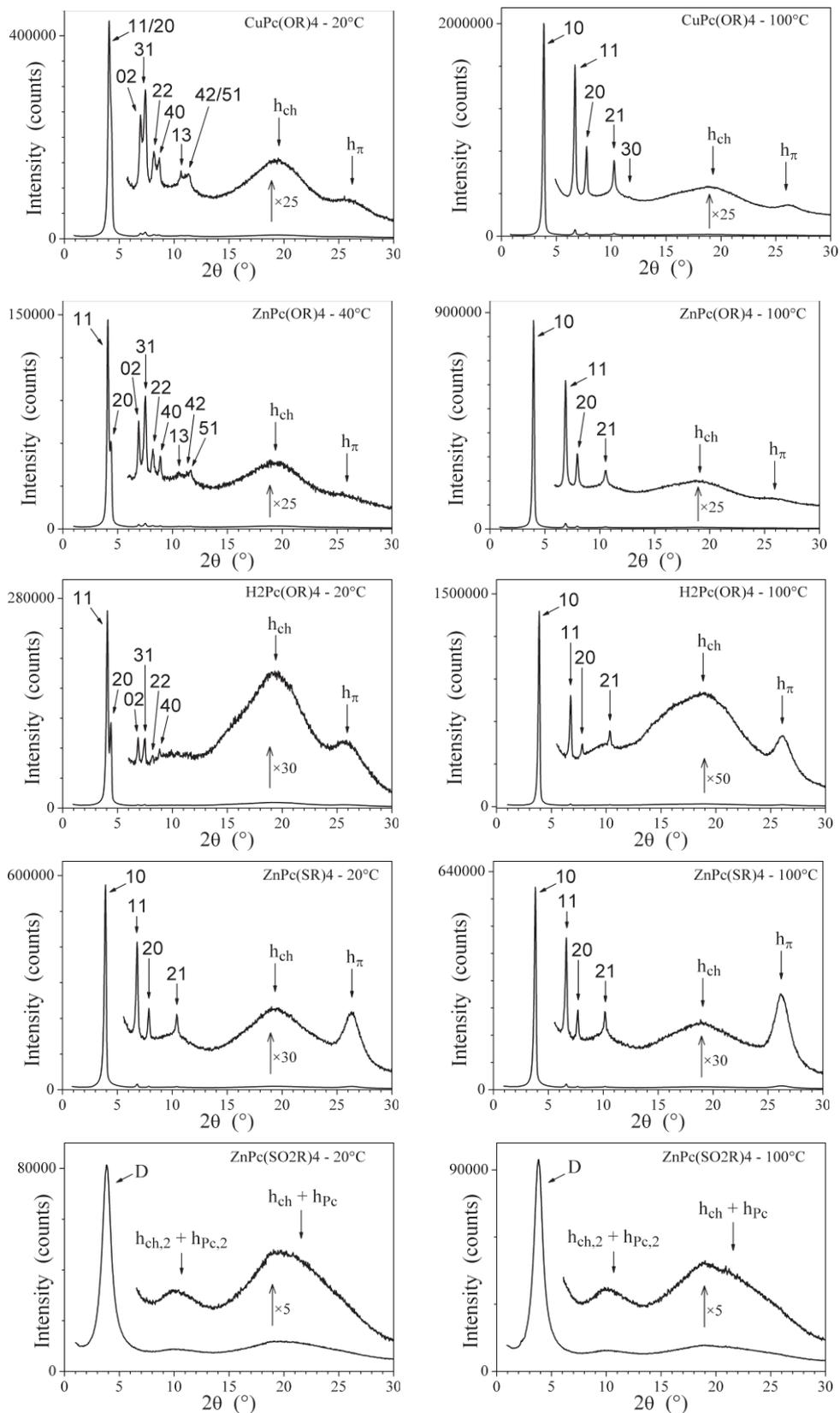


**Figure II.17** : Textures POM des phtalocyanines à huit chaînes ramifiées, obtenues à la descente depuis la phase liquide isotrope. Les demi-images gauche et droite correspondent à la même zone de l'échantillon et des directions différentes des polariseurs croisés ; les croix incrustées représentent ces directions.

Les deux textures à mosaïques de la ligne du haut, à gauche, correspondent à la phase solide  $M_{tet}$ , et celle à droite, à la mésophase plus fluide  $M_2$  (même zone de l'échantillon). Ces textures sont peu spécifiques et peuvent être obtenues pour des phases cristallines, comme pour une grande variété de mésophases avec un ordre positionnel à longue distance selon deux ou trois directions.

Les textures dendritiques de la ligne du bas sont typiques de certaines mésophases tridimensionnelles. La formation de dendrites indique que les domaines mésomorphes croissent selon certaines directions privilégiées de la structure. On note que le passage de la transition entre les deux mésophases de  $ZnPc(OR)_8$  préserve les dendrites.

Dans le but de caractériser en détails les organisations structurales des phtalocyanines symétriques, nous avons entrepris des analyses par diffusion des rayons X aux petits et grands angles (Small- and Wide-Angle X-ray Scattering: SWAXS) sur poudre. D'abord, nous allons présenter les clichés SWAXS des phtalocyanines à 4 chaînes. Les clichés enregistrés sont présentés ci-dessous (figure II.18).

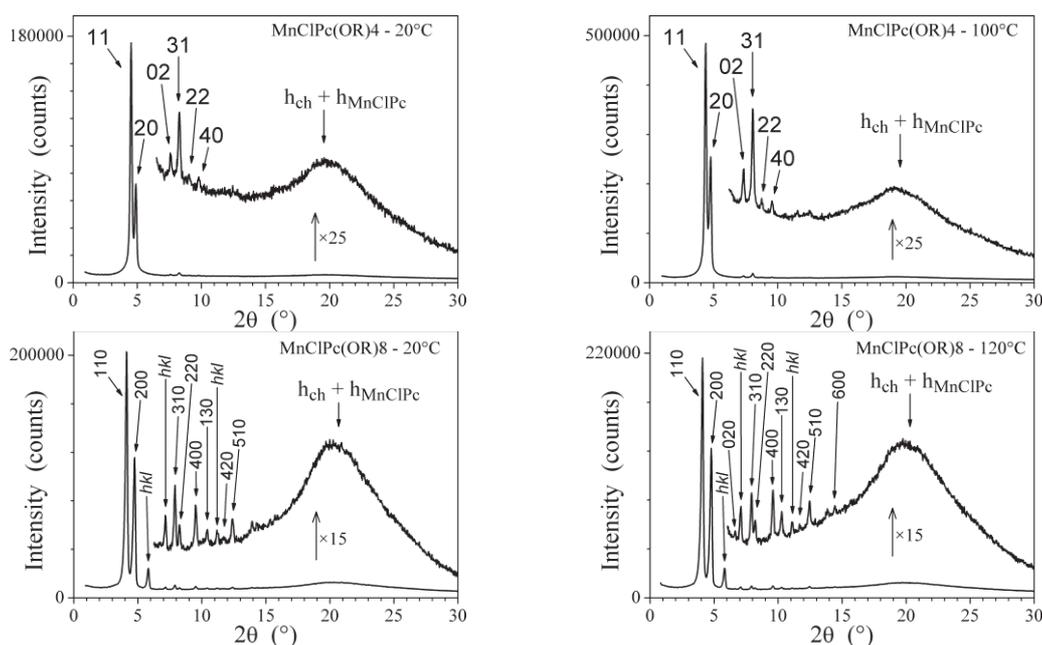


**Figure II.18** : Clichés SWAXS des phthalocyanines  $\text{CuPc(OR)}_4$ ,  $\text{ZnPc(OR)}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_4$ ,  $\text{ZnPc(SR)}_4$  et  $\text{ZnPc(SO}_2\text{R)}_4$  enregistrés à basse (20 ou 40°C) et haute température (100°C).

L'examen des Clichés SWAXS à 20°C montre que dans l'état figé des mésophases, la série de phtalocyanines  $\text{CuPc(OR)}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_4$  et  $\text{ZnPc(OR)}_4$  s'auto-organise en mésophase colonnaire rectangulaire ( $\text{Col}_{\text{rec}}$ ), la phtalocyanine  $\text{ZnPc(SR)}_4$  s'organise en mésophase colonnaire hexagonale ( $\text{Col}_{\text{hex}}$ ) et  $\text{ZnPc(SO}_2\text{R)}_4$  est isotrope vitrifié, mais avec une structure locale proche de la phase  $\text{Col}_{\text{hex}}$ . Cependant, l'analyse des clichés SWAXS enregistrés à 100°C, dans l'état fluide des mésophases ou de la phase isotrope, montre que les phtalocyanines avec ponts éther ont changé de phase et s'auto-organisent à présent dans la même mésophase  $\text{Col}_{\text{hex}}$  que  $\text{ZnPc(SR)}_4$ . Trivialement,  $\text{ZnPc(SO}_2\text{R)}_4$  conserve à l'état liquide la même structure locale que dans l'état vitreux. Excepté  $\text{ZnPc(SO}_2\text{R)}_4$ , tous les composés s'auto-organisent donc en mésophases colonnaires  $\text{Col}_{\text{rec}}$  ou  $\text{Col}_{\text{hex}}$ , dont la structure consiste en un réseau bidimensionnel de colonnes de cycles phtalocyanines empilés, que sépare un continuum formé par les chaînes aliphatiques fondues. Cette structure est prouvée dans les clichés SWAXS par une série de réflexions fines s'indexant en un réseau rectangulaire ou hexagonal, et par deux bandes diffuses provenant des distances latérales entre chaînes fondues ( $h_{\text{ch}}$ ) et de l'espacement moyen des phtalocyanines en interaction  $\pi$  ( $h_{\pi}$ ).

Les clichés SWAXS de  $\text{ZnPc(SO}_2\text{R)}_4$  (figure II.18) ne contiennent que des signaux diffus, confirmant l'absence d'ordre positionnel à longue distance qu'implique l'état liquide ou vitreux. L'organisation reste cependant semblable aux autres phtalocyanines au niveau local, comme le montrent la présence d'un pic diffus intense  $D$  coïncidant avec le premier ordre de diffraction (10) des réseaux  $\text{Col}_{\text{hex}}$ , et le profil de la bande " $h_{\text{ch}}+h_{\text{Pc}}$ " recouvrant les domaines angulaires des bandes  $h_{\text{ch}}$  et  $h_{\text{Pc}}$ . La différence avec l'organisation moléculaire dans les mésophases se ramène à une moindre régularité de l'empilement des cycles et à la perte de la corrélation à longue distance dans l'arrangement latéral de ces empilements. Les clichés contiennent encore une bande " $h_{\text{ch},2}+h_{\text{Pc},2}$ " aux angles moitiés de " $h_{\text{ch}}+h_{\text{Pc}}$ ", ce qui révèle l'existence d'une périodicité de deux molécules le long des empilements. Cette périodicité provient très vraisemblablement de l'empilement décalé et/ou tourné des cycles qui se succèdent dans les colonnes.

Les phtalocyanines  $\text{MnClPc(OR)}_4$  et  $\text{MnPc(OR)}_8$  sont discutées à part en raison de l'effet de l'atome de chlore coordonné au métal. Ces clichés de diffraction sont représentés dans la figure II.19.

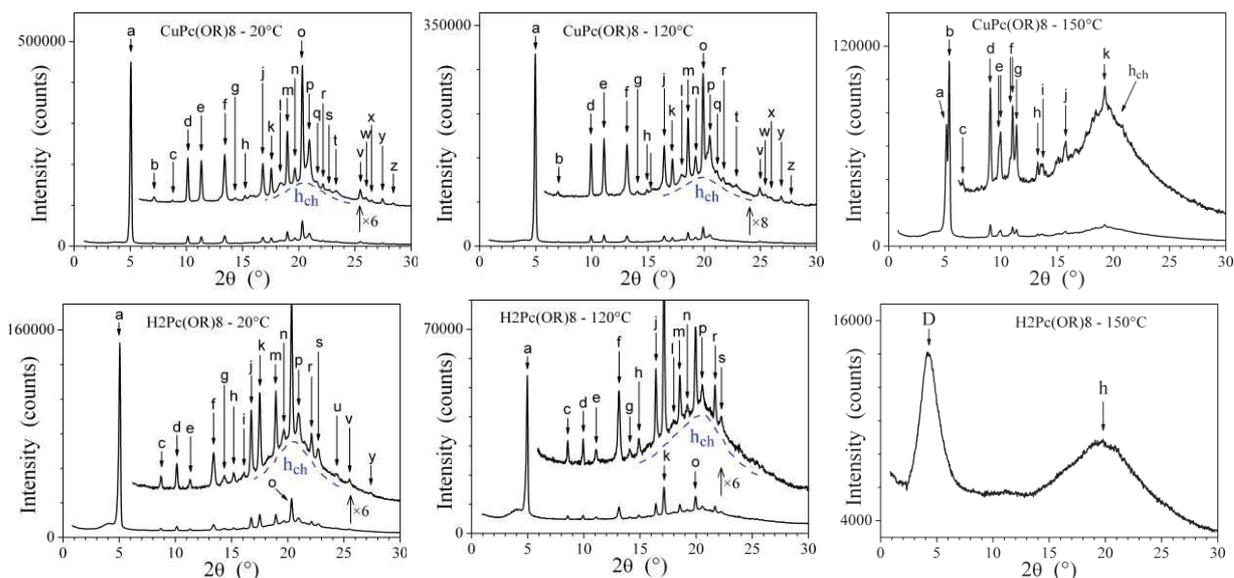


**Figure II.19** : Clichés SWAXS de  $\text{MnCIPc(OR)}_4$  et  $\text{MnCIPc(OR)}_8$  des mésophases dans les états figés à température ambiante (gauche), et fluides à haute température (droite).

Le dérivé  $\text{MnCIPc}$  à quatre chaînes ramifiées s'auto-organise en une phase  $\text{Col}_{\text{rec}}$ , comme le montre la série de réflexions fines s'indexant en un réseau rectangulaire, et la bande diffuse au grand angle, superposant la contribution des chaînes aliphatiques fondues ( $h_{\text{ch}}$ ) et celle de l'empilement des cycles avec le chlore coordonné ( $h_{\text{MnCIPc}}$ ).

Le réseau rectangulaire du dérivé à 4 chaînes est maintenu pour celui à huit chaînes, mais il se transforme en sous-réseau d'une structure tridimensionnelle. Le doublement du nombre et donc de la section globale des chaînes en périphérie des colonnes implique en effet l'expansion de ces colonnes et finalement leur segmentation en micelles de quelques cycles, séparées par les chaînes fondues. Les chapelets de micelles s'arrangent alors selon une maille bidimensionnelle semblable à un réseau colonnaire, qui est un sous-réseau de l'organisation tridimensionnelle des micelles. Les nombreuses réflexions ( $hk0$ ) permettent de définir le sous-réseau colonnaire avec exactitude, mais le réseau tridimensionnel déduit du petit nombre de réflexions croisés ( $hkl$ ) avec  $l \neq 0$  requerrait d'être confirmé avec un cliché orienté. Une expérience de diffusion des rayons X en incidence rasante (Grazing Incidence X-ray Scattering GIXS) sur film mince sera conduite ultérieurement.

Les phtalocyanines à 8 chaînes ramifiées  $\text{CuPc(OR)}_8$ ,  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_8$  et  $\text{ZnPc(OR)}_8$  ont été étudiées par diffusion des rayons X de la même manière que les phtalocyanines à 4 chaînes ramifiés. Les clichés SWAXS sont présentés dans la figure II.20.



**Figure II.20** : Clichés SWAXS de  $\text{CuPc(OR)}_8$  et  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_8$  à 20°C, 120°C et 150°C

Considérons tout d'abord les deux phtalocyanines  $\text{CuPc(OR)}_8$  et  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_8$ . Les paramètres de maille sont les mêmes pour ces deux phtalocyanines, mais avec davantage de désordre structural pour  $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_8$ , comme le montre l'effondrement plus rapide des réflexions aux grands angles. Trivialement, les paramètres de maille augmentent un peu avec la dilatation thermique.

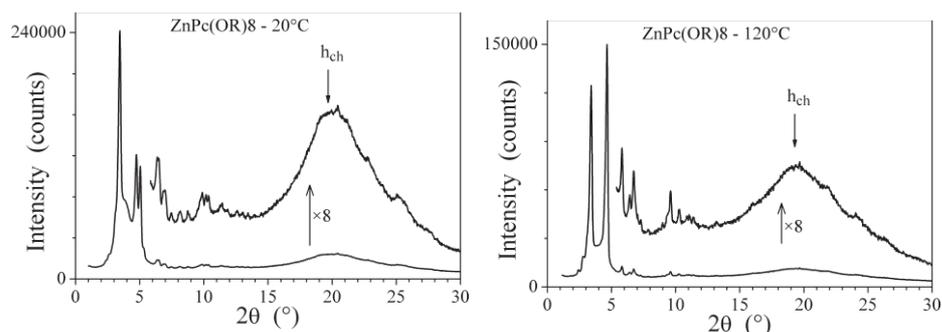
Les nombreuses réflexions fines dans tout le domaine angulaire démontrent une organisation cristalline, mais la bande de diffusion  $h_{ch}$  est clairement visible et témoigne de l'état fondu des chaînes aliphatiques. Cet état de fait est confirmé par les faibles enthalpies de transition mesurées en DSC, qui sont très inférieures aux valeurs de référence pour la fusion de chaînes cristallisées ( $\Delta H_{\text{IsoM}_2} + \Delta H_{\text{M}_2\text{M}_{\text{tet}}} = 20 \text{ J/g}$  et  $\Delta H_{\text{IsoM}_{\text{tet}}} = 13 \text{ J/g}$ , par rapport à 215 J/g pour une paraffine en  $\text{C}_{12}$  et 90 J/g pour des chaînes en  $\text{C}_{12}$  linéaires en périphérie de phtalocyanines [181]). En conséquence, la phase  $\text{M}_{\text{tet}}$  est une mésophase, dont la structure se ramène à un arrangement tridimensionnel de phtalocyanines espacées de chaînes fondues.

Les deux phtalocyanines passent de la phase tétragonale à une autre phase autour de 135°C, en l'occurrence au liquide isotrope ( $\text{H}_2\text{Pc(OR)}_8$ ) ou à une mésophase intermédiaire  $\text{M}_2$  ( $\text{CuPc(OR)}_8$ ).

Le cliché de la phase isotrope comprend deux bandes de diffusion h et D, qui sont respectivement attribuées aux distances latérales entre chaînes et cycles, et aux distances moyennes entre molécules dans le plan des cycles.

Par rapport à la phase  $\text{M}_{\text{tet}}$ , les réflexions aux petits angles sont dédoublées dans la phase  $\text{M}_2$ , ce qui signifie que la maille est plus grande ou la symétrie, plus basse. Le désordre structural est aussi plus élevé, comme le montre l'effondrement des réflexions aux angles moyens. Le manque de résolution et l'absence de cliché orienté ne permettent pas une indexation certaine du cliché et la résolution complète de la structure.

De manière complètement inattendue, l'organisation moléculaire de  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  est très différente de celle de la phase  $M_{\text{tet}}$  de  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  et  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OR})_8$  (comparer les clichés de la figure II.20, avec ceux de la figure II.21). La texture dendritique en POM et l'allure générale des clichés SWAXS serait compatible avec une mésophase tridimensionnelle de type micellaire, comme pour  $\text{MnClPc}(\text{OR})_4$ . Le relativement petit nombre de réflexions mesurables est indexable dans une structure de ce type, mais l'indexation n'est pas certaine, en raison d'un manque de résolution, de solutions avec des grandes mailles et de l'absence de cliché orienté.

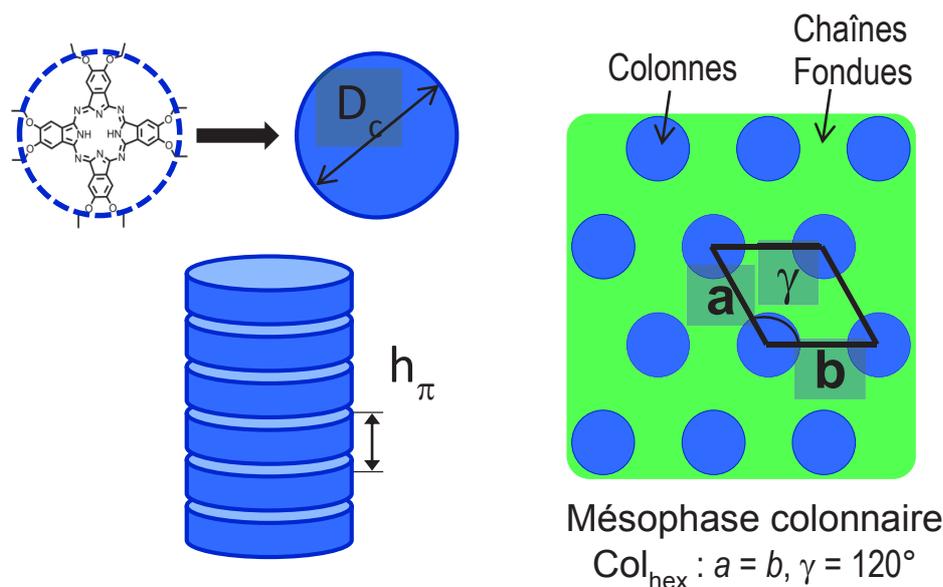


**Figure II.21** Clichés SWAXS de la phtalocyanine  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  à 20°C et 120°C

L'analyse structurale du composé  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  sera finalisée ultérieurement, après l'indexation et des clichés orientés qui seront réalisés prochainement.

#### 4. 3. b. Propriétés structurales des phtalocyanines symétriques synthétisés

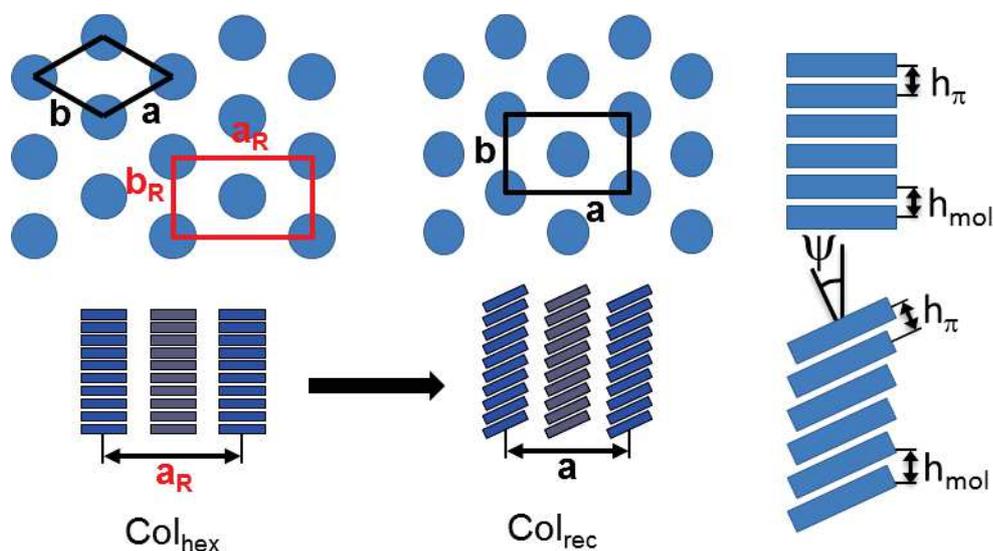
Les molécules de cette série ont une architecture adaptée au mésomorphisme colonnaire, consistant en un cycle central mésogène, propice à l'auto-association par interaction  $\pi$ , et en une couronne de chaînes aliphatiques. Dans les mésophases colonnaires, ces mésogènes sont moyennés en des disques s'empilant en colonnes, avec un espacement déterminé par leur distance naturelle d'interaction ( $h_{\pi} \approx 3,4 \text{ \AA}$  pour les phtalocyanines). Ces colonnes occupent les nœuds d'un réseau bidimensionnel et sont entourées d'un continuum formé par les chaînes aliphatiques fondues (figure II.22) [181].



**Figure II.22** : Représentation schématique d'une mésophase colonnaire formée par l'auto-organisation de colonnes de phthalocyanines substituées par des chaînes aliphatiques. A droite : représentation bidimensionnelle des colonnes dans une symétrie hexagonale ; les colonnes sont enrobées des chaînes ramifiées dans un état fondu.

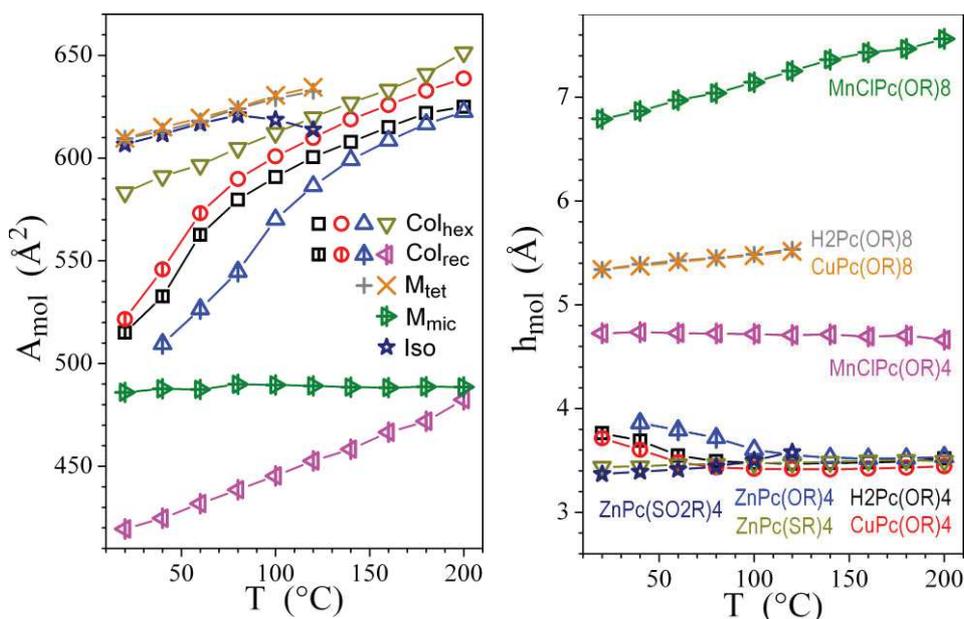
La formation de la mésophase suppose que l'aire de l'enveloppe des colonnes soit suffisante pour l'encombrement des chaînes, compte-tenu de leur section naturelle  $s_{ch} \approx 22,5 \text{ \AA}^2$  (valeur pour des chaînes linéaires à  $100^\circ\text{C}$ ). Le mésomorphisme est favorisé lorsque l'aire par chaîne  $S_{ch}$  est voisine de  $s_{ch}$  et permet une structure cohésive avec des interfaces franches entre colonnes et périphérie. La surface de l'enveloppe peut alors être approximée par un cylindre de diamètre égal à la distance entre ponts éthers opposés du cycle phthalocyanine ( $D_c \approx 17,0 \text{ \AA}$ , valeur déduite de structures cristallines de référence), et de hauteur  $h_\pi$  (mesuré dans les clichés SAXS). Le rapport de l'aire du cylindre  $S_c$  et de la section  $s_{ch}$  donne un nombre de chaînes linéaires idéal de 8. Le bon accord entre  $S_{ch}$  et  $s_{ch}$  contribue au fait que  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OR}_{\text{linéaire}})_8$  s'auto-organise en phase  $\text{Col}_{\text{hex}}$  à toute température, au-delà de son point de fusion à  $91^\circ\text{C}$  et jusqu'à la dégradation [182]. La section naturelle d'une chaîne ramifiée est le double de celle d'une chaîne linéaire ( $\sigma_{\text{Rch}} = 2\sigma_{ch} \approx 45 \text{ \AA}^2$ ) et la substitution des 8 chaînes linéaires par 4 chaînes ramifiées ne change pas le rapport entre aire et section. Il est donc tout à fait logique de retrouver la phase  $\text{Col}_{\text{hex}}$  à toute température au-delà de  $90^\circ\text{C}$  pour  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OR})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OR})_4$  et  $\text{ZnPc}(\text{OR})_4$ . Contrairement aux chaînes linéaires de  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OR}_{\text{linéaire}})_8$ , les chaînes ramifiées de ces trois composés empêchent leur cristallisation, de sorte que le mésomorphisme s'étend également en-dessous de  $90^\circ\text{C}$ . A l'approche de la température ambiante, ils passent toutefois une transition vers une phase  $\text{Col}_{\text{rec}}$  de

symétrie  $c2mm$ , dont la maille rectangulaire est rétrécie selon le grand axe  $a$  ( $a/b$  décroît avec la température jusqu'à environ 1,55-1,6).



**Figure II.23** : Représentation schématique de mésophases colonnaires de symétrie hexagonale ( $Col_{hex}$ ) et rectangulaire ( $Col_{rec}$ ). Dans la phase  $Col_{rec}$ , les colonnes sont formées par des empilements de molécules inclinées. A droite, schéma de l'organisation moléculaire dans les colonnes de mésophases  $Col_{hex}$  (haut) et  $Col_{rec}$  (bas) illustrant les relations  $h_{mol} = h_{\pi}$  dans le cas de la phase  $Col_{hex}$  et  $h_{mol} > h_{\pi}$  dans le cas de la phase  $Col_{rec}$ .

Cette modification de géométrie révèle l'inclinaison des mésogènes en direction de l'axe  $a$ , avec un angle d'inclinaison  $\psi$  proche de  $25^\circ$  au voisinage de la température ambiante (selon la formule  $\cos(\psi) = h_{\pi}/h_{mol}$ , pour laquelle  $h_{mol} = V_{mol}/A_{mol}$  est la hauteur de colonne par molécule,  $V_{mol}$ , le volume moléculaire et  $A_{mol} = A/Z$ , l'aire par molécule dans le plan du réseau). Il est probable que cette inclinaison à basse température soit intrinsèquement liée au mode d'auto-association des phtalocyanines, puisque la phtalocyanine de cuivre non-substituée forme des empilements inclinés de  $30^\circ$  en phase cristalline (CSD-2103883 [183]). Le redressement des colonnes et le passage à la phase  $Col_{hex}$  au chauffage serait alors simplement le résultat du désordre structural, aboutissant à la perte de la corrélation à longue distance entre les directions d'inclinaison.



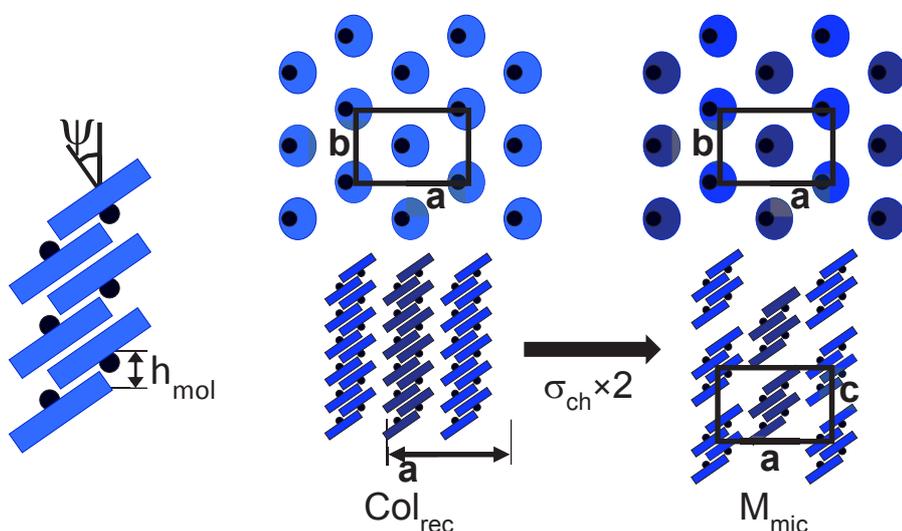
**Figure II.24** : Evolution de l'aire moléculaire dans le plan du réseau ( $A_{mol}$ ) et de la hauteur de colonne par molécule ( $V_{mol}$ ) en fonction de la température.

La nature du pont entre mésogène et chaînes alkyles est déterminante pour l'inclinaison des colonnes, puisqu'en passant de  $ZnPc(OR)_4$  à  $ZnPc(SR)_4$ , la phase  $Col_{rec}$  disparaît au profit d'une phase  $Col_{hex}$  maintenue à toute température. L'organisation à longue distance et les propriétés mésomorphes disparaissent même avec les ponts sulfone de  $ZnPc(SO_2R)_4$ , probablement du fait du volume important de ces groupes par rapport à l'espacement naturel de phtalocyanines en interaction  $\pi$  (voir par exemple l'encombrement des ponts dans la structure CSD-MPSUFO01 [184]). L'organisation moléculaire locale dans la phase isotrope préserve cependant les empilements de cycles et leur espacement naturel, comme le démontrent le profil de diffusion aux grands angles et la valeur  $h_{mol} \approx 3,4 \text{ \AA}$  déduite du pic de diffusion aux petits angles (figure.II.24) Simplement, la gêne stérique introduite par les ponts sulfone impose un décalage latéral entre cycles phtalocyanines successifs dans les empilements, ce qui conduit à une structure globalement irrégulière, avec une distance de corrélation limitée à environ 5 empilements.

On aurait pu s'attendre à ce que l'empilement des phtalocyanines soit également perturbé pour les complexes de métaux trivalents, du fait de la gêne stérique apportée par la coordination axiale avec l'atome de chlore. En pratique, il s'est trouvé que  $MnClPc(OR)_4$  s'auto-organise en phase  $Col_{rec} c2mm$  à toute température. L'examen de structures cristallines de référence sont souvent utiles pour comprendre les auto-assemblages et la structure de phtalocyanines d'ions trivalents et dénuées de substituants périphériques ont bien été publiées, en particulier celle de  $GaClPc$  [185] et  $AlClPc$  (CSD-1541533 [186]). Dans les deux cas, l'empilement des cycles est tout aussi compact que pour les phtalocyanines de métaux divalents, car les cycles se superposent avec un décalage latéral, de sorte que l'atome de coordination de chaque cycle se positionne sur le bord du cycle qui lui fait face.

Avec l'hypothèse que les complexes MnCIPc de MnCIPc(OR)<sub>4</sub> s'auto-assemblent de manière similaire en présence des chaînes périphériques, on conçoit que les empilements de complexes soient inclinés dans le sens du décalage, pour raison de symétrie et surtout pour réduire l'effet délétère du décalage sur la régularité des interfaces entre colonnes et périphérie et sur le maintien de l'ordre positionnel à longue distance. Le nombre important de réflexions d'ordre supérieur dans les clichés, la valeur  $h_{mol}$  proche de 4,7 Å et le rapport  $a/b$  inférieur à  $\sqrt{3}$  indiquent en effet des interfaces franches et une inclinaison d'environ 40° des cycles, dirigée selon l'axe  $a$ .

Le passage de MnCIPc(OR)<sub>4</sub> à MnCIPc(OR)<sub>8</sub> double la section globale des chaînes, ce qui rend impossible l'auto-assemblage en colonnes continues. Toutefois le système peut augmenter l'aire de l'interface disponible aux chaînes en segmentant les colonnes, sur le modèle des phases micellaires [187]. Il s'est avéré que ce composé s'auto-organise effectivement en une mésophase de ce type, de la température ambiante à 250°C. La segmentation conduit à des chapelets de groupes de mésogènes qui dans le cas présent, s'arrangent selon une sous-maille rectangulaire  $c2mm$ , dont les paramètres sont peu différents du réseau colonnaire de MnCIPc(OR)<sub>4</sub>. La valeur de  $h_{mol}$  passe à 7 Å du fait de la contribution des zones aliphatiques séparant les groupes de mésogènes le long des chapelets. Il reste une ambiguïté sur la géométrie de la maille tridimensionnelle que forment les groupes de mésogènes. Des mesures complémentaires sont en projet pour confirmer cette géométrie.



**Figure II.25** : Représentation schématique de l'auto-organisation des phthalocyanines MnCIPc(OR)<sub>4</sub> et MnCIPc(OR)<sub>8</sub>, respectivement dans les phases Col<sub>rec</sub> et M<sub>mic</sub>.

La présence du chlore en position axial entraîne l'inclinaison des molécules dans les colonnes. Le passage de 4 à 8 chaînes ramifiées périphériques entraîne pour  $MnClPc(OR)_8$  une segmentation des colonnes en chapelets de groupes de molécules s'organisant dans une sous-maille rectangulaire.

Avec  $H_2Pc(OR)_8$  et  $CuPc(OR)_8$  (voir clichés en figure II.20), l'excédent de chaînes n'aboutit pas à une structure à colonnes segmentées, mais à un arrangement tétragonal centré avec 2 molécules par maille, dont la symétrie la plus élevée possible est  $I4/mmm$ . Sur la base de la géométrie, la symétrie et des rapports d'intensité dans les clichés, on propose pour cette mésophase  $M_{tet}$  que les phthalocyanines s'arrangent en couches monomoléculaires, avec positionnement des cycles aux nœuds d'un réseau carré et intercalation des couches successives. Malgré le fait que l'ordre est tridimensionnel à longue distance et que les échantillons sont solides, cette phase est quand-même une mésophase (notée " $M_{tet}$ "), puisque les chaînes aliphatiques sont à l'état fondu. Ce type de mésophase n'a à notre connaissance jamais été référencée dans la littérature. Cette auto-organisation est manifestement sélectionnée dans le cas présent, parce que l'intercalation supprime toute gêne stérique provenant de la différence d'encombrement entre cycles et chaînes. La valeur  $h_{mol}$  de 5,5 Å se ramène ainsi à l'encombrement moyen de la molécule. La contrepartie de la suppression de la gêne stérique est la perte de la nanoségrégation des mésogènes et chaînes en structures de grande taille. Une des conséquences en est la fusion précoce vers le liquide isotrope, qui survient dès 130°C pour  $H_2Pc(OR)_8$  alors que l'analogue à quatre chaînes ramifiées  $H_2Pc(OR)_4$  est mésomorphe à toute température. Il faut encore noter que le film mince préparé pour l'analyse GIXS a présenté une orientation préférentielle (molécules sur la tranche), malgré l'absence de structure nanoségrégée.

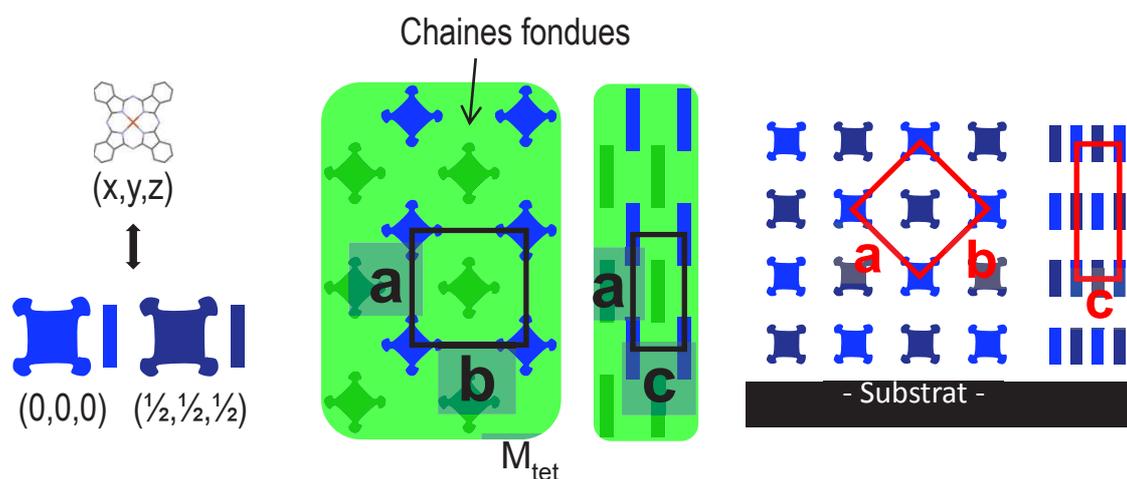


Figure II.26 : Représentation schématique de l'organisation mésomorphe des phthalocyanines  $H_2Pc(OR)_8$  et  $CuPc(OR)_8$ .

La forte densité de chaînes ramifiées périphériques empêche l'empilement des molécules au sein de colonnes et entraîne la formation d'une auto-organisation monomoléculaire des phtalocyanines au sein d'un réseau carré avec intercalation des couches successives (mésophase notée  $M_{tet}$ ).

#### 4. 3. c. Conclusion

L'ensemble des phtalocyanines symétriques Pcs tétra- et octa-substituées par les chaînes ramifiées a fait l'objet d'une caractérisation approfondie des propriétés thermiques et structurales. Ce travail a permis d'étudier les propriétés de ces systèmes en fonction du nombre de groupements périphériques (4 ou 8 chaînes), du type de chaînes (OR, SR et  $SO_2R$ , avec  $R = 2$ -butyloctyl) et en fonction du type de complexation ou non ( $H_2Pc$ ,  $ZnPc$ ,  $CuPc$  et  $MnClPc$ ).

Tout d'abord, les composés sont des solides à température ambiante qui se fluidifient à des températures comprises entre 85 et 260°C pour les composés les plus encombrés stériquement (i.e. les phtalocyanines octa-substituées et pour la sulfone  $ZnPc(SO_2R)_4$ ). Pour les autres systèmes tétra-substituées, les composés sont infusibles et se dégradent ( $T_{deg} > 300^\circ C$  pour la majorité des phtalocyanines) avant leur température de ramollissement.

Les températures de transitions de phases et l'examen des textures des mésophases ont été effectuées par observation au microscope polarisant. La caractérisation structurale approfondie des molécules a été effectuée par l'analyse par diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SWAXS) des molécules. La majorité des composés s'auto-organisent pour donner des organisations colonnaires à plus ou moins longue portée, la structure consiste en un réseau bidimensionnel de colonnes de cycles phtalocyanines empilés par interactions ( $h_\pi \approx 3,4 \text{ \AA}$ ) que sépare un continuum formé par les chaînes aliphatique fondues. Des différences très importantes sont notées selon les familles de molécules et pour quelques cas particuliers.

L'organisation structurale des phtalocyanines est très dépendante de la section moléculaire des chaînes périphériques. Dans notre cas, les chaînes ramifiées occupent chacune une section moléculaire de  $\sigma_{Rch} \approx 45 \text{ \AA}^2$ , qui correspond au double d'une chaîne linéaire  $\sigma_{Rch} = 2 \times \sigma_{ch}$ . Ainsi, il se trouve que les chaînes ramifiées au nombre de 4, présentent une aire moléculaire totale en bonne adéquation avec l'aire disponible sur le pourtour des noyaux phtalocyanines, considérant des espacements  $\pi$ -intermoléculaire entre plateaux de l'ordre de  $3,4 \text{ \AA}$ . Ce constat explique que nos phtalocyanines substituées par 4 chaînes ramifiées ( $H_2Pc(OR)_4$ ,  $CuPc(OR)_4$ ,  $ZnPc(OR)_4$ ,  $ZnPc(SR)_4$ ) s'auto-organisent pour donner des mésophases colonnaires hexagonales  $Col_{hex}$  sur des plages de température remarquablement larges, qui s'étendent jusqu'à température de dégradation des composés ( $T > 300^\circ C$ ). En outre, la nature des chaînes ramifiées empêche la cristallisation du système à l'ambiante, qui permet l'établissement aux basses températures d'une seconde mésophase  $Col_{rec}$ , dans laquelle les colonnes sont constituées d'empilement de molécules inclinées. Notons enfin que la phase  $Col_{hex}$  que l'on

obtient dans pour nos phtalocyanines à 4 chaînes ramifiées est analogue à celle typiquement observée pour les phtalocyanines à 8 chaînes linéaires.

Le passage de 4 à 8 chaînes ramifiées correspond à une augmentation considérable de l'aire moléculaire pour les phtalocyanines. Ainsi, pour les phtalocyanines octa-substituées, le volume des chaînes périphériques est trop imposant pour autoriser l'empilement des macrocycles par interactions  $\pi$ . Il en résulte pour les phtalocyanines  $H_2Pc(OR)_8$  et  $CuPc(OR)_8$  un arrangement tétragonal original pour laquelle les molécules s'arrangent en couches monomoléculaires, avec positionnement des cycles aux nœuds d'un réseau carré et intercalation des couches successives. Notons que cette organisation mésomorphe tétragonale (notée  $M_{tet}$ ) n'a jamais été référencée dans la littérature. La phtalocyanine  $ZnPc(OR)_8$  semble présenter une organisation différente, qui s'apparente une mésophase tridimensionnelle avec segmentation des colonnes, qui ne se développe qu'à courte portée. Cette mésophase est toujours en cours d'étude, elle nécessite la réalisation de clichés orientés qui sera effectuée ultérieurement.

La nature du pont reliant la chaîne ramifiée au macrocycle phtalocyanine s'est avéré jouer un rôle important dans le cas particulier du sulfone, pour une question de gêne stérique. Les fonctions sulfone ( $SO_2R$ ) de la phtalocyanine  $ZnPc(SO_2R)_4$  ont pour effet de gêner l'empilement des macrocycles au point de conduire à un matériau isotrope, figé dans un état vitreux. L'analyse fine de la structure laisse cependant apparaître une structure locale proche de la phase  $Col_{hex}$ . La substitution du pont OR par le pont SR, s'est également avéré jouer un rôle, ici dans l'inclinaison des molécules dans les colonnes. Ainsi,  $ZnPc(SR)_4$  présente uniquement la phase  $Col_{hex}$ , alors que  $ZnPc(OR)_4$  présente une phase supplémentaire  $Col_{rec}$  à basse température.

Enfin, dans les dérivés  $MnClPc$ , la coordination de l'atome de chlore en position axial des macrocycles entraîne une gêne stérique pour l'empilement des molécules dans les colonnes. Les phtalocyanines arrivent cependant à contrecarrer cette gêne en s'empilant dans les colonnes de façon inclinée et avec un décalage latéral des molécules. Les molécules tétra-substituées  $MnClPc(OR)_4$  présentent ainsi cet arrangement colonnaire au sein d'une mésophase de type  $Col_{rec}$ . Pour les molécules octa-substituées  $MnClPc(OR)_8$ , les contraintes stériques au niveau des chaînes périphériques imposent une fragmentation des colonnes en groupes de quelques molécules empilées, au sein d'un réseau colonnaire, dont les paramètres sont voisins de son ceux de son homologue  $MnClPc(OR)_4$ .

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons commencé par décrire la synthèse des précurseurs phtalonitrile, qui sont utilisés ultérieurement (chapitre 3) pour la synthèse des triades D-A-D à base phtalocyanine. Ces phtalonitriles sont substitués par une ou deux chaînes OR, SR ou SO<sub>2</sub>R, et pour lesquelles R est une chaîne ramifiée 2-butyloctyl. Nous avons optimisé les conditions de réactions ; en particulier pour les phtalonitriles avec deux chaînes OR, nous avons montré l'avantage de la voie indirecte (à partir du catéchol) par rapport à la voie directe (à partir du 4,5-difluoronitrile). Les composés sont obtenus avec une bonne pureté et des rendements corrects.

Ayant à notre disposition ces précurseurs, nous avons ensuite cherché à préparer des phtalocyanines symétriques à 4 ou 8 chaînes périphériques. Celles-ci ont été synthétisées par tétracyclomérisation selon des protocoles connus. Elles ont été purifiées par chromatographie sur silice suivie d'une chromatographie d'exclusion stérique, qui ont conduits à des composés de bonne pureté (vérifiée par RMN, analyse élémentaire et spectre de masse Maldi-ToF) et avec des rendements corrects.

Avec ces phtalocyanines, l'objectif était de vérifier le rôle des longues chaînes ramifiées périphériques sur les propriétés des phtalocyanines d'un point de vue de la solubilité, de l'absorption, de l'organisation structurale et des propriétés thermiques. Nous avons ainsi étudié le rôle du nombre et du type de chaîne OR, SR et SO<sub>2</sub>R, ainsi que la nature du métal de complexation (ou pas).

Au niveau de la solubilité, la substitution des phtalocyanines par les longues chaînes ramifiées 2-butyloctyl s'est révélé être très bénéfique puisque les molécules présentent une grande solubilité dans les solvants organiques usuels. La solubilité devient même exceptionnelle dans le cas des phtalocyanines octa-substituées puisque ces macromolécules sont solubles dans les solvants peu communs comme l'hexane ou le diéther.

Les différentes séries de phtalocyanines synthétisées présentent des spectres d'absorption parfaitement conformes à ceux publiés dans la littérature pour des systèmes similaires. Dans le cas particulier des phtalocyanines de manganèse, on observe un fort décalage bathochrome des bandes B et Q par rapport à celles des métallophtalocyanines classiques, qui confirment les résultats de caractérisation chimique *i.e.* l'oxydation du Mn(II) en Mn(III) et la présence de l'atome de chlore coordonné sur le métal.

Les propriétés thermiques et structurales des phtalocyanines symétriques ont ensuite été caractérisées par une combinaison des techniques d'analyse thermogravimétrique (ATG), de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), d'observation au microscope polarisant (POM) et de diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SWAXS).

Les résultats montrent que les phtalocyanines sont stables thermiquement jusqu'à des températures de 300°C et au-delà. Seuls les systèmes encombrés stériquement (*i.e.* les phtalocyanines octasubstituées ou porteurs de

pont sulfone) peuvent se fluidifier à des températures comprises entre 85 et 260°C. Les autres sont infusibles et se dégradent avant leur passage à l'état liquide.

La majorité des phtalocyanines présente une organisation colonnaire à plus ou moins longue portée. La structure consiste en un réseau bidimensionnel de colonnes de molécules de phtalocyanines empilées par interactions ( $h_{\pi} \approx 3,4 \text{ \AA}$ ), que sépare un continuum formé par les chaînes aliphatiques dans un état fondu. On relève des différences de structure importantes selon le nombre et le type de chaînes, ainsi que selon le métal de complexation (ou pas).

Tout d'abord, on montre que pour les phtalocyanines tétra-substituées ( $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OR})_4$ ,  $\text{CuPc}(\text{OR})_4$ ,  $\text{ZnPc}(\text{OR})_4$ ,  $\text{ZnPc}(\text{SR})_4$ ), les 4 chaînes aliphatiques ramifiées représentent une aire moléculaire en adéquation avec l'aire disponible sur le pourtour des macrocycles aromatiques empilés à des distances  $\pi$ -intermoléculaires de 3,4 Å. Il en résulte pour ces phtalocyanines, des mésophases colonnaires d'une remarquable stabilité. Dans ces mésophases, les colonnes occupent les nœuds d'un réseau hexagonal ( $\text{Col}_{\text{hex}}$ ) et/ou rectangulaire ( $\text{Col}_{\text{rec}}$ ). Ces organisations sont présentées sur une large plage de température, depuis les températures négatives, jusqu'à la température de dégradation thermique des molécules. Notons que les organisations obtenues avec nos phtalocyanines à 4 chaînes ramifiées sont analogues à celles typiquement observée pour les phtalocyanines à 8 chaînes linéaires. Ce comportement s'explique par le fait que nos chaînes ramifiées présentent une section moléculaire deux fois plus grande que celle des chaînes linéaires ( $\sigma_{\text{Rch}} = 2 \times \sigma_{\text{ch}}$ ).

Le passage de 4 à 8 chaînes ramifiées entraîne une augmentation d'aire moléculaire considérable qui n'est plus compatible avec un empilement de molécules à longue portée dans les colonnes et à des distances intermoléculaires de l'ordre de 3,4 Å. Il en résulte pour les phtalocyanines  $\text{H}_2\text{Pc}(\text{OR})_8$  et  $\text{CuPc}(\text{OR})_8$  un arrangement tétragonal original qui n'a, à notre connaissance, jamais été décrit. Dans cette organisation notée  $\text{M}_{\text{tet}}$ , les molécules s'arrangent en couche monomoléculaire au sein d'un réseau carré et avec intercalation des couches successives. La phtalocyanine  $\text{ZnPc}(\text{OR})_8$  quant à elle, présente une organisation différente toujours en cours d'étude, qui s'apparente à une mésophase colonnaire mais avec une segmentation des colonnes en groupes de quelques molécules.

Nous avons également montré que la nature des chaînes (OR, SR et  $\text{SO}_2\text{R}$ ) peut jouer un rôle important dans l'organisation structurale. Le cas le plus frappant concerne les chaînes sulfone, qui apportent une gêne stérique dans l'empilement des macrocycles. Il en résulte pour le composé  $\text{ZnPc}(\text{SO}_2\text{R})_4$  un matériau isotrope et amorphe, mais présentant seulement à l'échelle locale une pré-organisation colonnaire. La différence entre les chaînes OR et SR est plus subtile, puisque la phtalocyanine  $\text{ZnPc}(\text{OR})_4$  présente les mésophases  $\text{Col}_{\text{rec}}$  et

$Col_{hex}$  (i.e. molécules inclinées et non dans les colonnes), alors que la phtalocyanine  $ZnPc(SR)_4$  ne présente que la phase  $Col_{rec}$ .

Enfin, la coordination axiale des phtalocyanines de manganèse (III) par l'atome de chlore, entraîne une gêne pour l'empilement des molécules dans les colonnes. Les molécules arrivent toutefois à s'empiler mais de façon inclinée et avec un décalage latéral. Les molécules  $MnCIPc(OR)_4$  présentent cet arrangement colonnaire au sein d'une mésophase de type  $Col_{rec}$ . Pour les molécules  $MnCIPc(OR)_8$ , on retrouve un réseau colonnaire analogue à celui de  $MnCIPc(OR)_4$ , mais le volume considérable des chaînes périphériques impose une fragmentation des colonnes en groupes de quelques molécules.

***Chapitre 3 : Synthèse des triades de type  
donneur-accepteur-donneur  
à base de phtalocyanine***



## 1.Introduction

Ce chapitre a pour objectif de décrire d'abord la synthèse de précurseurs phtalocyanines non symétriques de type A3B (à partir des dérivés phtalonitriles précédents), pour être utilisés par la suite pour la préparation de triades. Ces triades sont ainsi construites à partir des précurseurs phtalocyanines (ZnPc) et d'un cœur à caractère électro-déficient, de manière à former des triades de type donneur-accepteur-donneur.

La première partie est consacrée à la synthèse des précurseurs de phtalocyanines de zinc (ZnPc), comportant un atome d'iode (pour permettre le couplage ultérieur avec l'unité centrale) ainsi que différentes chaînes. Nous avons en particulier introduit sur chaque unité phtalocyanine 3 ou 6 chaînes solubilisantes, de type OR, SR ou SO<sub>2</sub>R (avec R = 2-butyloctyl).

La seconde partie est dédiée à la synthèse des unités centrales et aux réactions de couplage pour conduire aux triades. Nous avons exploré l'utilisation de 3 cœurs différents, à base de benzothiadiazole (BTD), d'isoindigo et de diketopyrrolopyrrole (DPP), de manière à former différentes triades de type ZnPc-BTD-ZnPc, ZnPc-isoindigo-ZnPc et ZnPc-DPP-ZnPc. Les triades ont été préparées en utilisant une réaction de couplage de Stille et/ou de Suzuki, qui nous ont permis de comparer ces deux procédures. Une partie des caractérisations chimiques est présentée dans ce chapitre mais l'essentiel est reporté en annexe.

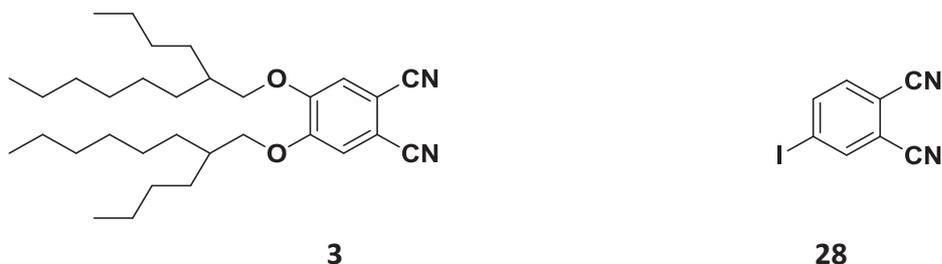
## 2. Synthèse et caractérisation des précurseurs ZnPc de type A3B

Les phtalocyanines non symétriques de types A3B sont généralement préparées par une réaction statistique de condensation entre deux phtalonitriles A et B différentes, de rapport molaire allant de 3:1 à 9:1 [188]. Au cours de cette réaction, les deux précurseurs vont réagir ensemble pour donner un mélange d'au moins six composés (dans le cas d'un phtalonitrile A symétrique). De fait, la purification par chromatographie est essentielle pour isoler efficacement le composé A3B du mélange statistique. Les rendements des composés A3B purs, publiés dans la littérature sont très variables et ne dépassent rarement les 28% [189].

Dans la partie qui va suivre est décrite la préparation de quatre phtalocyanines de zinc de type A3B, substituées par 6 chaînes OR et par 3 chaînes OR, SR et SO<sub>2</sub>R (R = 2-butyloctyl). Dans tous les cas, ces phtalocyanines sont porteuses d'un atome d'iode, qui sera utilisé dans un deuxième temps pour la préparation des triades, décrites dans le chap. 3.3. Les phtalocyanines non symétriques A3B constituent des composés de base au sein de notre projet de thèse, donc l'optimisation du mode opératoire s'est avérée nécessaire pour obtenir ces composés purs et en quantité suffisante.

### 2.1. Synthèse de phtalocyanine de zinc de type A3B à 6 chaînes OR.

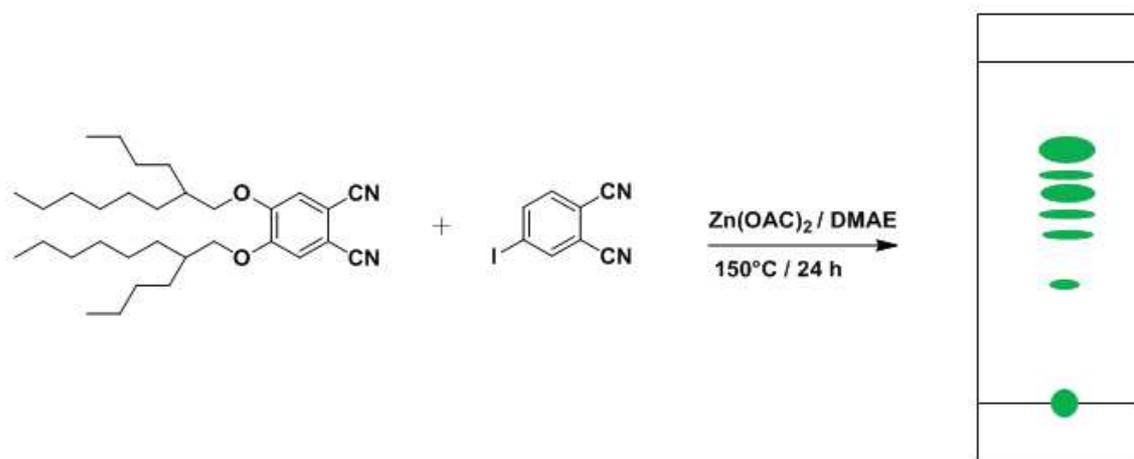
La synthèse est préparée par une réaction statistique de condensation entre le 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy]phtalonitrile **3** et le 4-iodophtalonitrile **28**. La synthèse du précurseur **3** a été décrite dans le chapitre 2 et le précurseur **28** est commercialisé chez Sigma Aldrich.



Les premiers essais de synthèse du composé A3B à 6 chaînes OR ont montré que la réaction s'accompagne d'une déiodation parasite de la phtalocyanine, qui rend la purification très compliquée et qui diminue significativement le rendement.

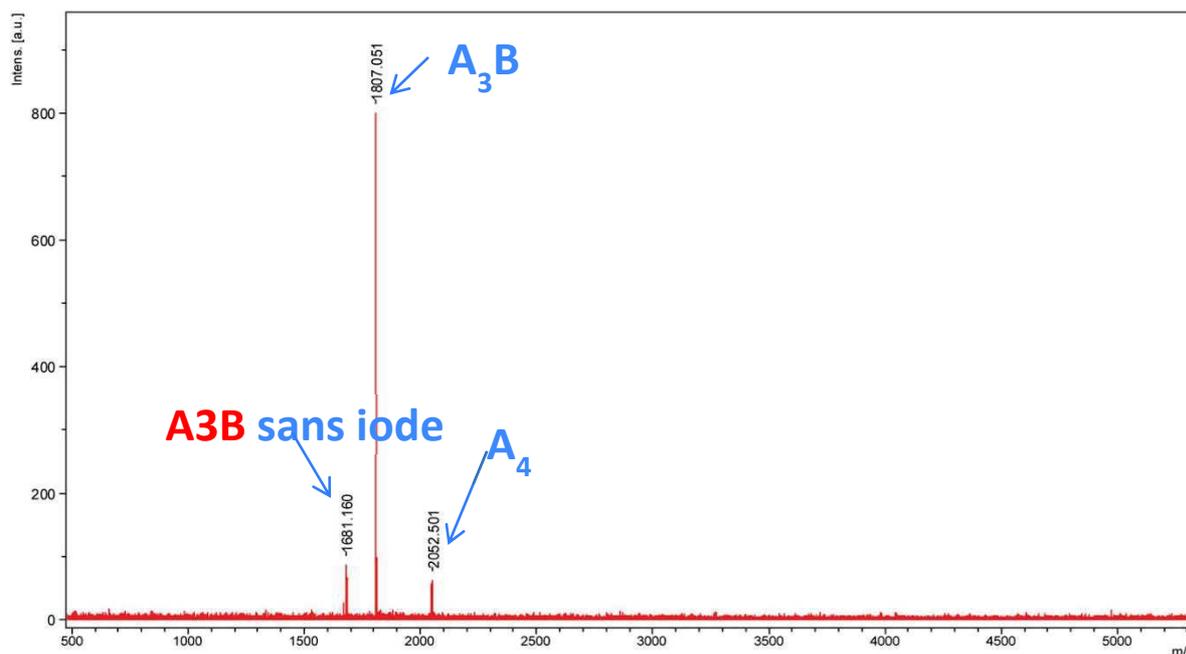
Pour les premiers essais, nous avons utilisé un rapport 5 : 1 entre les deux précurseurs, qui avait été conseillé par le professeur Tomas Torres lors d'une communication privée.

La phtalocyanine A3B est préparée selon des protocoles expérimentaux décrits dans la littérature [190]. Les premières conditions opératoires utilisées pour la synthèse d'A3B ont conduit à la formation de plusieurs composés comme illustrés dans le schéma III. 1.



**Schéma III. 1** : Réaction de synthèse du phtalocyanine A3B en présence de Zn(OAc)<sub>2</sub> avec illustration de la séquence de composés obtenus, révélée par chromatographie sur couche mince avec l'éluant toluène/acétate d'éthyle (98 : 2) (A4 > A3B sans iode > A3B > A2B2 > AB3 > AB4)

La réaction a conduit à la formation d'un mélange de composés de phtalocyanine, dont la séquence obtenue par chromatographie sur couche mince (CCM) (A4 > A3B sans iode > A3B > A2B2 > AB3 > B4) a été déterminée par spectrométrie de masse Maldi-ToF. La séparation du composé A3B, notamment du composé A3B déiodé, s'est avérée très compliquée du fait de leur polarité très proche qui a nécessité plusieurs séparations chromatographiques sur silice. Le composé A3B visé a finalement pu être isolé avec un rendement faible (7%). L'analyse par spectroscopie de masse (Maldi-ToF) sur les fractions intermédiaires ont permis de mettre en évidence la déiodation de la phtalocyanine (figure III. 1).



**Figure III. 1** : Spectre de masse Maldi-ToF d'un mélange obtenu après la 1<sup>ère</sup> séparation, mettant en évidence la réaction parasite de déiodation de la phtalocyanine.

Compte tenu des faibles rendements obtenus, l'optimisation des conditions opératoires s'est avérée nécessaire pour éviter la formation du phtalocyanine sans iode et pour augmenter le rendement du composé désiré A3B. Les différentes conditions opératoires utilisées au cours de synthèse d'A3B sont rassemblées dans le tableau suivant. Toutes les réactions sont réalisées dans le diméthylaminoéthanol (DMAE) à 150 °C.

	Nbre d'eq A	Nbre d'eq B	Sel de zinc	Temps (h)	Rendement (% A3B isolé)
Réaction 1	5	1	Zn(OAc) <sub>2</sub>	24	7
Réaction 2	5	1	ZnCl <sub>2</sub>	24	20
Réaction 3	4	1	ZnCl <sub>2</sub>	12	26
Réaction 4	3	1	ZnCl <sub>2</sub>	12	18

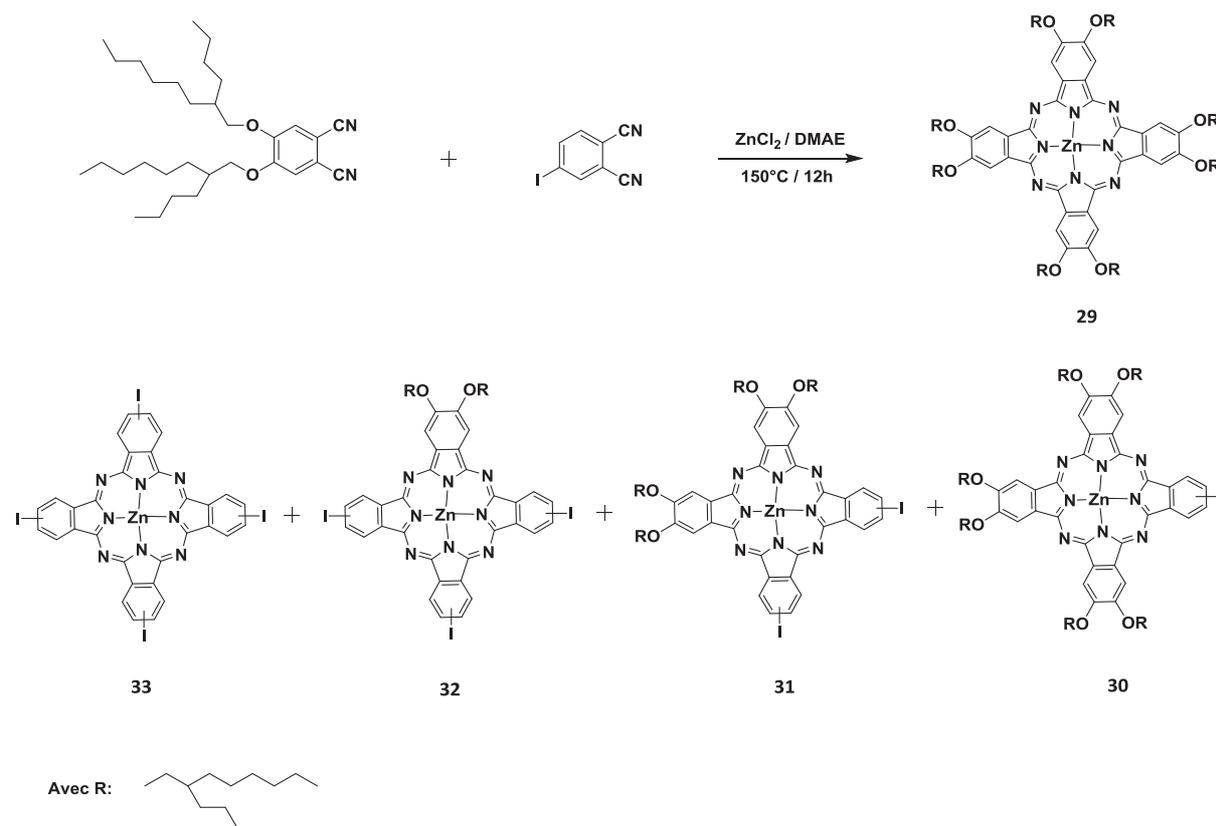
**Tableau III. 1** : Optimisation des conditions opératoires de synthèse du composé A3B

Au total, quatre conditions de synthèse ont été testées. Les réactions 1 et 2 sont réalisées dans les mêmes conditions, à l'exception du sel de zinc Zn(OAc)<sub>2</sub> (réaction 1) qui est remplacé par ZnCl<sub>2</sub> (réaction 2). Dans ce dernier cas, on constate une forte diminution de la proportion de réaction de déiodation, qui s'accompagne de

fait, d'une augmentation significative du rendement du composé A3B à 20%. Sans pour autant comprendre l'origine, ce résultat met en évidence une réduction très importante de la réaction parasite de déiodation dans le cas du  $ZnCl_2$ .

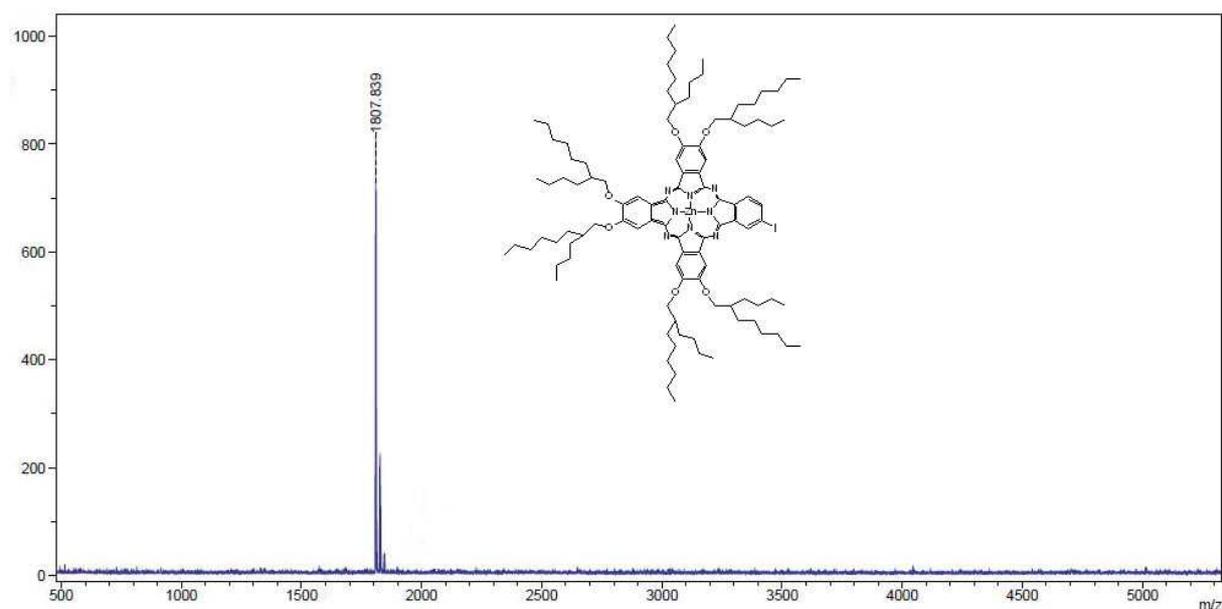
Pour les réactions 3 et 4, nous avons cherché à réduire le nombre d'équivalent, initialement fixé à 5 :1, en passant de 4 :1 à 3 :1. Par ailleurs, les réactions ont été arrêtées après 12 heures, car le suivi de la réaction par CCM nous a montré que ce temps était suffisant pour consommer tous les produits de départ. La purification des composés par chromatographie sur silice nous montre que la réduction du temps de 24h à 12h permet d'éviter la réaction de déiodation. La diminution du nombre d'équivalent à 4 :1 permet d'augmenter encore le rendement de formation du composé A3B à 26% (Tableau 1). Il faut noter que ce rendement est élevé par rapport à la littérature d'une part, et compte tenue de la réaction statistique de formation d'autre part.

L'optimisation des conditions de synthèse nous permet de retenir les meilleures conditions opératoires : Utilisation des précurseurs dans un rapport 4 :1, en présence de sel de zinc  $ZnCl_2$  dans le DMAE à 150°C pendant 12h. Le composé est séparé par chromatographie sur colonne de silice (Toluène/Acétate d'éthyle (98 : 2)). Sur le schéma 2 sont présentés les différents composés de phtalocyanines qui accompagnent la formation du composé A3B. Pour la phtalocyanine A2B2, on peut l'avoir sous forme de deux isomères (AABB, ABAB).



**Schéma III. 2 :** Synthèse du phtalocyanine de type A3B et structure des différents produits qui accompagnent la réaction.

L'identification de la structure de la phtalocyanine A3B est faite par spectrométrie de masse (maldi-TOF) et le spectre obtenu (figure III. 2) présente un pic majoritaire qui correspond à la masse théorique, ce qui confirme la bonne structure du produit synthétisé. Deux autres pics de faible intensité de masse M+16 et M+32 sont également observés, qui pourraient correspondre à une addition (ou une adsorption) d'oxygène singulet et de dioxygène sur le métal de zinc. Ce phénomène a déjà été mis en évidence par différentes techniques [191-192-193] et notamment par spectrométrie de masse [194].



**Figure III. 2** : Spectre de mase du composé A3B de type ZnPc à 6 chaîne OR.

Le composé A3B synthétisé est caractérisé par les différentes techniques de caractérisations (RMN  $^1\text{H}$ , analyse élémentaire, FTIR, UV-visible). Dans notre cas, le spectre RMN  $^1\text{H}$  est enregistré à 400 MHz dans le  $\text{CDCl}_3$  à haute température ( $57^\circ\text{C}$ ) de manière à s'assurer de la bonne solubilité du composé. Cependant, ces conditions ne nous ont pas permis de mettre en évidence les protons aromatiques.

Le spectre UV-visible réalisé dans le toluène présente les deux bandes de phtalocyanine avec un dédoublement de bande Q qui confirme la dissymétrie de la molécule (partie détaillée dans chapitre 4).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) du A3B synthétisé a été réalisée par dispersion de la poudre dans des pastilles de bromure de potassium (KBr). L'attribution des différentes bandes de spectre IR est présentée dans la partie annexe.

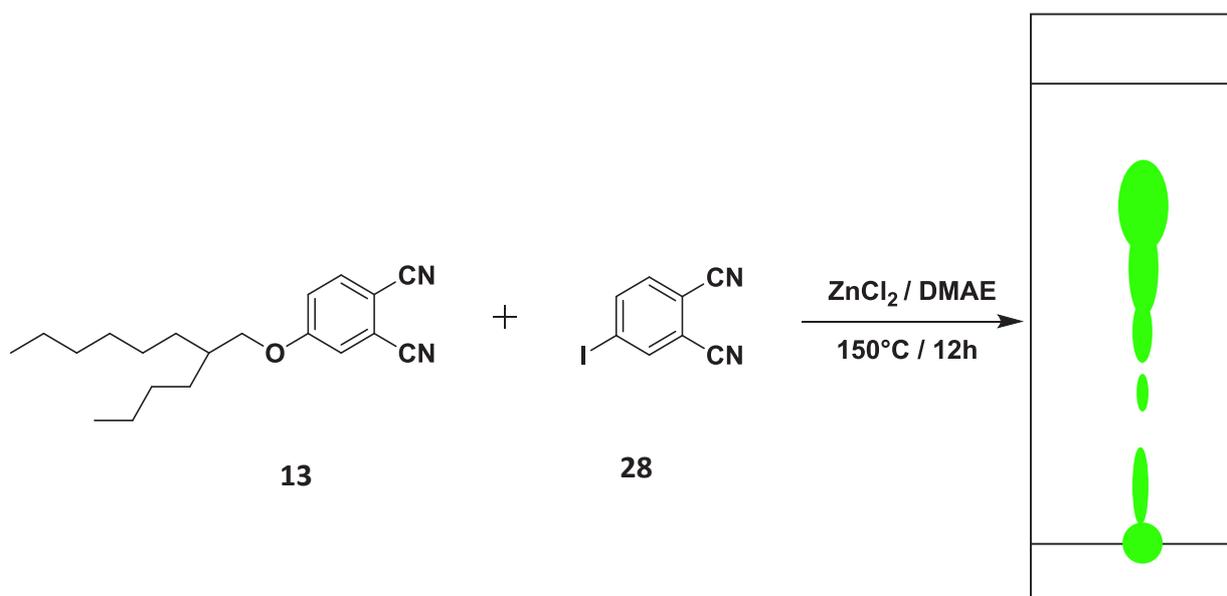
Pour conclure sur cette première synthèse de composé A3B, l'optimisation des conditions de réaction de condensation nous a permis de préparer le composé ZnPC à 6 chaînes OR avec un bon rendement (26%) par rapport à la littérature. En particulier, la limitation du temps de réaction à 12 h et l'utilisation du sel de zinc  $\text{ZnCl}_2$  nous a permis de nous affranchir de la réaction de déiodation parasite, mise en évidence par Maldi-ToF. La

chromatographie sur silice a pu être utilisé efficacement pour isoler le composé A3B visé en quantité suffisante ( $\approx 250$  mg) avec une bonne pureté. Ce composé A3B à 6 chaînes OR a été utilisé pour préparer la triade DAD1, décrite au chapitre 3.1.

Comme nous le verrons par la suite, ces plateformes phtalocyanine à 6 chaînes OR ont montré des phénomènes de photodégradation (paragraphe 3.1.c), que nous avons attribué à une trop forte densité de chaînes à caractère électro-donneurs. Dans l'objectif d'éviter ce phénomène, nous avons développé de nouveaux composés A3B, en réduisant à 3 le nombre de chaînes par unité phtalocyanine et en considérant des chaînes de type OR, SR et  $\text{SO}_2\text{R}$ . Les parties suivantes décrivent donc la synthèse de ces trois nouveaux composés AB3.

## 2.2. Synthèse de phtalocyanine de zinc de type A3B à 3 chaînes(OR).

La synthèse commence par la préparation de phtalocyanine non symétrique A3B substituée par 3 chaînes OR. Celle-ci a été synthétisée en utilisant les conditions opératoires optimisées dans le paragraphe 2.1.



**Schéma III. 3 :** Synthèse de la phtalocyanine A3B substituée par 3 chaînes OR, avec illustration de la séquence de composés obtenus, révélée par CCM avec l'éluant toluène/acétate d'éthyle (98 : 2) (le composé A3B attendu est le 2<sup>ème</sup> en partant du haut)

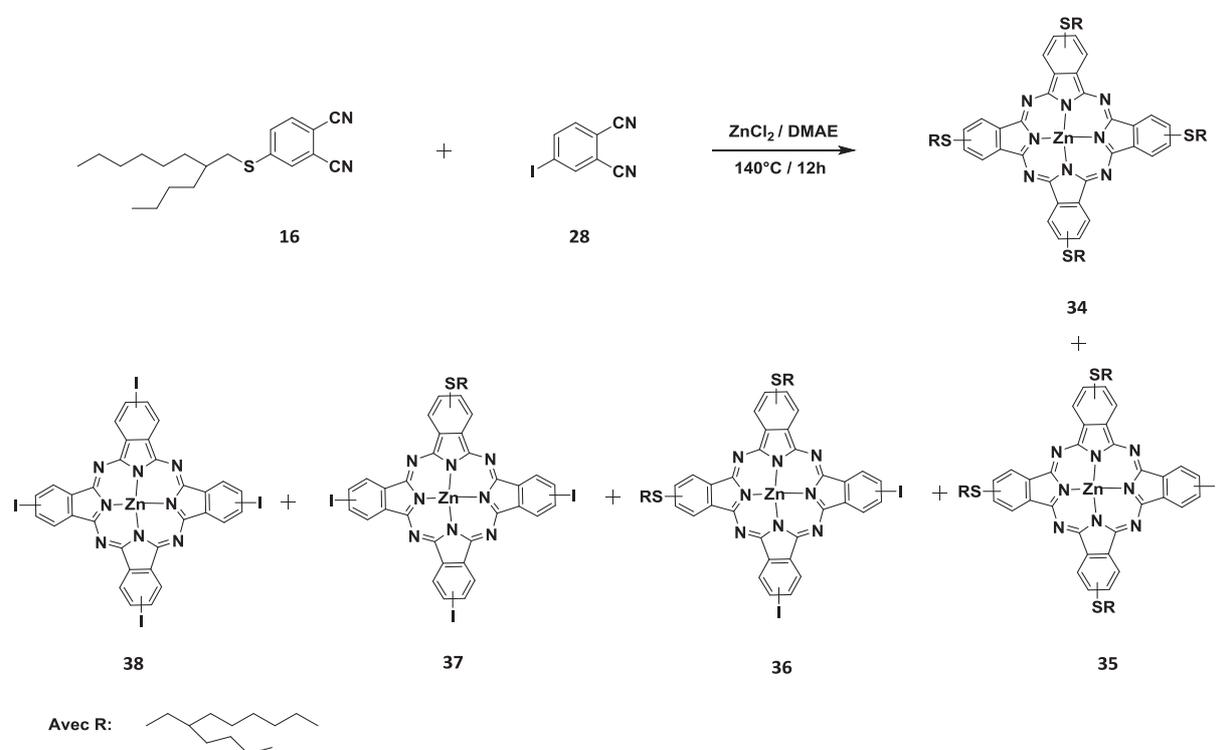
La purification du mélange s'avère plus compliquée que précédemment, du fait de la diminution des chaînes périphériques qui réduit fortement la solubilité des composés formés. Les multiples tentatives de purification par chromatographie sur colonne de silice (en testant notamment différents éluants tels que 100% toluène, toluène/acétate d'éthyle 98 :2, hexane/THF 10 :1) se sont soldées par des échecs du fait de la trop faible solubilité des composés synthétisés et de leur polarité trop proche. La purification de ce précurseur a donc été

mise de côté, pour nous focaliser sur la synthèse d'un autre précurseur phthalocyanine A3B substitué par trois chaînes SR.

La substitution des chaînes OR par des chaînes SR a été motivée par une synthèse plus facile et plus rapide, une stabilité a priori améliorée et surtout, la possibilité de transformer le groupement SR en groupements SO<sub>2</sub>R à caractère électro-accepteur, qui permettrait d'explorer plus largement les niveaux d'énergie des triades.

### 2.3. Synthèse de phthalocyanine de zinc de type A3B à chaînes (SR)<sub>3</sub>

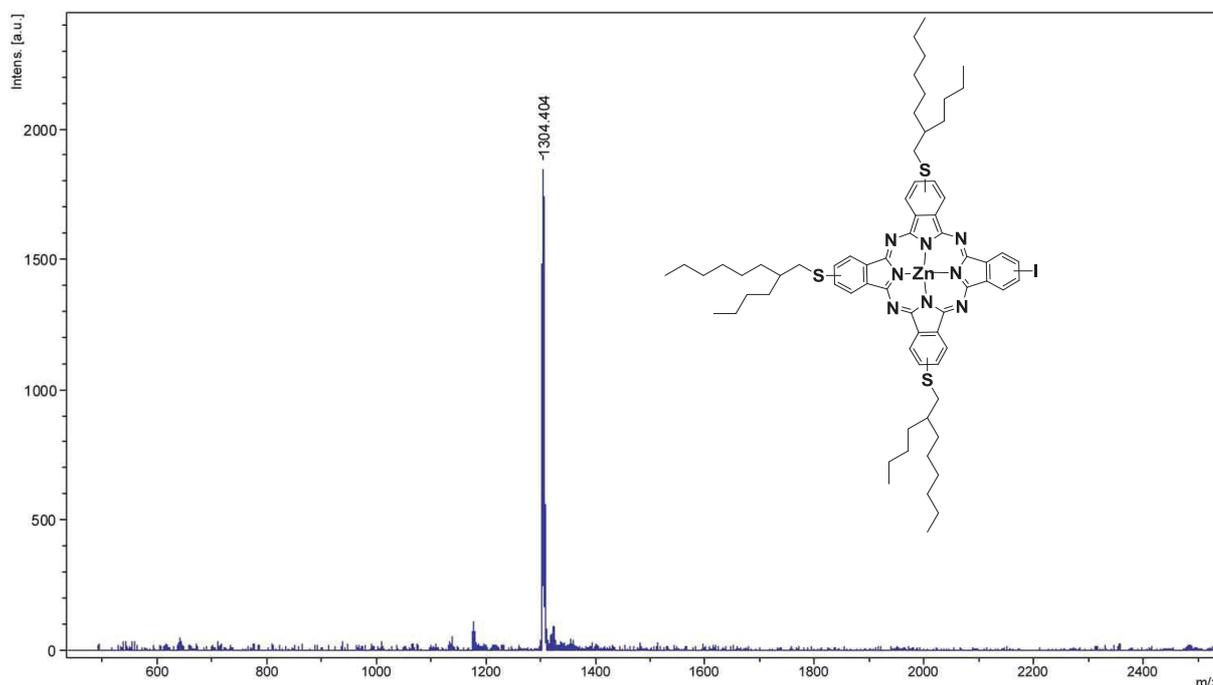
Les conditions opératoires de la réaction de condensation ont déjà été optimisées dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre. Le composé A3B à 3 chaînes SR a donc été synthétisé en reprenant ce mode opératoire mais en partant du précurseur 4-[(2-butyloctyl)thio]phthalonitrile, dont la synthèse est décrite dans le chapitre 2. La phthalocyanine A3B est obtenue selon le schéma réactionnel suivant.



**Schéma III. 4 :** Synthèse du composé A3B à 3 chaînes SR et structure des différents produits qui accompagnent réaction.

La synthèse a toujours conduit à la formation d'un mélange de plusieurs composés (A4, A3B, AABB, ABAB, AB3, B4). Nous avons toutefois pu isoler le composé A3B (2<sup>ème</sup> tâche en partant du haut sur la CCM) par chromatographie sur silice avec une bonne pureté en utilisant l'éluant tétrahydrofurane/hexane (1 : 8), et avec un bon rendement (28%).

La structure du composé A3B synthétisé est contrôlée par spectrométrie de masse (Maldi-ToF). Le spectre enregistré (figure III. 3) présente un seul pic, qui correspond à la masse attendue du composé A3B substitué par 3 chaînes SR.



La phthalocyanine non symétrique A3B, caractérisée par infra-rouge montre en particulier une bande de vibration à  $976\text{ cm}^{-1}$  (vc-I) qui témoigne de la présence de l'atome d'iode. Les spectres IR des phthalocyanines A3B et A4 sont présentés en annexe. Enfin, par spectroscopie UV-visible, le composé A3B présente un dédoublement de la bande Q qui témoigne bien de la dissymétrie de la molécule.

#### 2.4. Synthèse de phthalocyanine de zinc de type A<sub>3</sub>B à 3 chaînes (SO<sub>2</sub>R).

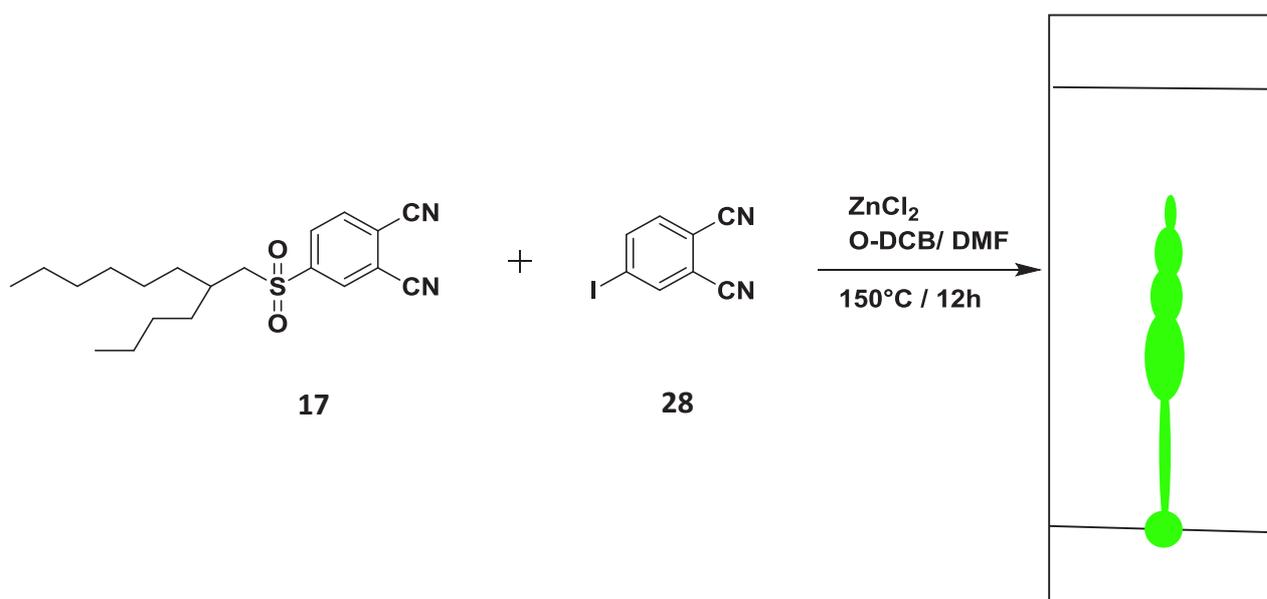
Les phthalocyanines substituées par des chaînes SO<sub>2</sub>R ont montré leur intérêt dans différents domaines d'application (photovoltaïque, optique non linéaire...) [195]. Cependant la difficulté de synthèse de ces molécules et les faibles rendements obtenus notamment, limitent le développement de ces composés.

Il existe deux voies de synthèses pour préparer nos composés A<sub>3</sub>B à 3 chaînes SO<sub>2</sub>R. La première est la voie classique qui consiste en une réaction de condensation directe entre le 4-[(2-butyloctyl)sulfonyl]phthalonitrile et le 4-iodophthalonitrile. Quelques travaux qui ont été publiés dans la littérature mentionnent l'utilisation de cette voie pour développer des complexes de phthalocyanines substitués par des chaînes SO<sub>2</sub>R [196,197].

La deuxième voie consiste à effectuer directement l'oxydation sur le composé A3B à chaînes SR, de manière à transformer ses chaînes SR en SO<sub>2</sub>R. Cette voie a été utilisée pour synthétiser des métalophthalocyanines

symétriques [198] mais elle n'a pas abouti à synthétiser la phtalocyanine d'hydrogène symétrique [199]. A notre connaissance, cette voie n'a jamais été utilisée pour synthétiser des phtalocyanines non symétrique.

Nous avons commencé par la voie classique pour laquelle nous avons mélangé les deux précurseurs en présence de chlorure de zinc. Nous avons remplacé le solvant DMAE par un mélange *o*-dichlorobenzène/diméthylformamide DCB/DMF (3 :1) pour assurer une bonne solubilité des phtalocyanines à chaînes SO<sub>2</sub>R. (Schéma III. 5).



**Schéma III. 5** : Synthèse du phtalocyanine A3B à chaînes SO<sub>2</sub>R, avec illustration de la séquence de composés révélée par CCM (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH : 30/1). L'ordre d'élution observée est inverse à celles des prédenés composés A3B synthétisés (B4 > AB3 > A2B2 > A3B > A4).

La purification du mélange s'est avérée ici très compliquée suite à la faible solubilité des composés dans la plupart des solvants organiques. Malgré les nombreux éluants testés (ex. hexane/THF 6 :1, toluène/acétate d'éthyle 10 :1, 100% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), nous obtenons systématiquement une traînée d'élution sur la CCM et les tâches sont impossibles à séparer. Nous avons effectué plusieurs tentatives de purifications (par chromatographie sur colonne sur silice classiques, chromatographie flash et par chromatographie sur couches minces préparatives) qui n'ont conduit qu'à des mélanges. Par identification avec la molécule symétrique A4, nous avons remarqué une inversion d'ordre d'élution des composés formés par rapport aux réactions précédentes, qui augmente encore la difficulté de la séparation. Ainsi, dans le cas de la synthèse des composés A3B à chaînes OR ou SR, l'ordre d'élution est A4 > A3B > A2B2 > AB3 > B4 et cet ordre s'inverse selon B4 > AB3 > A2B2 > A3B > A4 dans le cas des composés à chaînes SO<sub>2</sub>R. Nous avons également testé une purification par chromatographie sur silice en phase inverse (éluant : THF/MEOH ou Acétonitrile/MeOH...) qui s'est avéré également infructueuse.

Pour conclure sur le mode de préparation par condensation directe, la faible solubilité des composés et l'inversion de l'ordre d'élution rendent la séparation par chromatographie de colonne sur silice (phase normale ou inverse) très délicate et ne nous ont pas permis de mener à bien. La purification de ce mélange a donc été mise de côté et nous nous sommes focalisés sur la deuxième voie de synthèse par oxydation a posteriori du composé A3B.

A notre connaissance, la réaction d'oxydation directe de phtalocyanine A3B n'a jamais été mentionnée dans la littérature. Par ailleurs, il y a très peu d'articles qui décrivent l'oxydation de phtalocyanines symétriques A4 pour transformer les fonctions SR en fonctions SO<sub>2</sub>R [198]. Dans notre cas, en se basant sur les résultats de la littérature, nous avons fait une première réaction dans laquelle on a mis 7.5 équivalents de mCPBA pour 1 équivalent d'A3B (2.5 équivalents pour chaque soufre). La réaction aboutit à la formation de plusieurs composés secondaires (mélange de mono-oxydés et di-oxydés). La séparation de ce mélange est très compliquée compte tenu du grand nombre de composés secondaires formés ayant des polarités similaires. L'analyse par spectrométrie de masse (Maldi-ToF) montre que les produits secondaires sont obtenus suite à une réaction d'oxydation partielle c'est-à-dire que les 3 sulfures portés par le A3B sont partiellement oxydés (la réaction d'oxydation est bien détaillée en annexe).

Dans le but d'éviter la formation des composés secondaires, nous avons augmenté le nombre d'équivalents de mCPBA par rapport à A3B. Dans ce contexte, nous avons refait la même réaction mais en utilisant 10 équivalents de mCPBA. Au cours de cette seconde réaction, nous avons noté un changement de couleur du mélange réactionnel, du vert au jaune après 12h. Par identification de couleurs avec la phtalocyanine A3B à chaîne SO<sub>2</sub>R (bleue), ce résultat témoigne d'une dégradation de la phtalocyanine en présence d'un excès plus important de mCPBA. Ce résultat nous a montré que la préparation du composé A3B à chaînes SO<sub>2</sub>R par oxydation directe n'est pas évidente (schéma III. 6). Un excès trop faible de mCPBA entraîne une oxydation partielle avec formation d'un mélange impossible à séparer, alors qu'un excès plus important de mCPBA conduit à la dégradation de la phtalocyanine. L'optimisation de cette réaction nécessiterait de nombreux essais, que nous n'avons pas cherché à effectuer pour des contraintes de temps.

D'une manière générale, nous avons montré que la transformation des composés SR en chaînes SO<sub>2</sub>R entraînait clairement une diminution de la solubilité des molécules qui rendent leur purification très difficile. Compte tenu du temps imparti, nous avons préféré de ne pas poursuivre la préparation des composés à chaînes SO<sub>2</sub>R. Une perspective intéressante serait toutefois d'augmenter à six, le nombre de chaînes SO<sub>2</sub>R de manière à améliorer la solubilité des molécules pour faciliter leur purification.

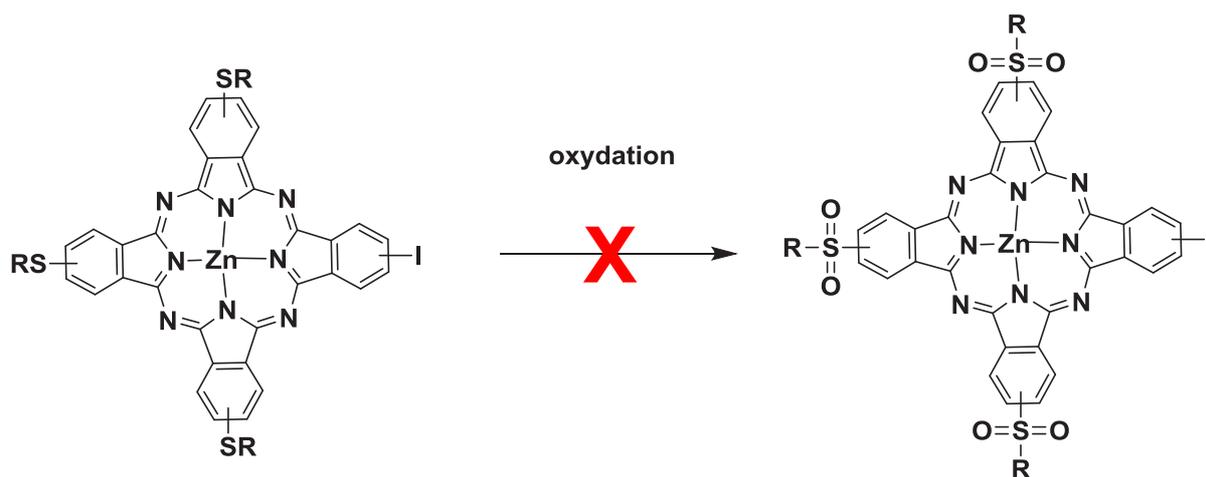


Schéma III. 6 : Réaction d'oxydation de A3B(SR) en A3B(SO<sub>2</sub>R).

## 2. 5. Conclusions

Dans cette partie, nous avons cherché à synthétiser différents composés de type AB<sub>3</sub> comportant 3 ou 6 longues chaînes (R = 2-butyloctyl) pour permettre la solubilisation de la molécule, et comportant un atome d'iode pour permettre la réaction de couplage ultérieure avec un cœur électro-accepteur (A) pour la préparation des triades (ZnPc-A-ZnPc). Au total, nous visions la synthèse de 4 composés : un dérivé A<sub>3</sub>B à 6 chaînes OR, et trois dérivés avec 3 chaînes OR, SR et SO<sub>2</sub>R. Il est à noter que la synthèse de phtalocyanines non symétriques est une tâche difficile et laborieuse. Dans notre projet de thèse, la phtalocyanine A<sub>3</sub>B représente le principal produit de départ pour développer les différentes triades ciblées pour leurs propriétés photovoltaïques. Dans cette optique, nous avons passé beaucoup de temps sur cette partie pour trouver les meilleures conditions opératoires. En dépit de toutes les difficultés que nous avons rencontrées au cours des synthèses et des purifications, nous avons pu isoler deux phtalocyanines de type A<sub>3</sub>B, la première substituée par 6 chaînes OR et la seconde, substituée par 3 chaînes SR. Ces composés ont pu être préparés en quantité suffisante ( $\approx 250$  mg/synthèse), avec une bonne pureté et avec de bons rendements ( $\approx 25\%$ ). Pour les deux autres dérivés A<sub>3</sub>B (à 3 chaînes OR et SO<sub>2</sub>R), la synthèse a pu être effectuée, mais leur purification n'a pas pu être menée à bien, malgré les efforts et les essais de purifications que nous avons déployés : ces composés présentent une solubilité trop faible dans les composés organiques pour les isoler efficacement et atteindre des degrés de pureté suffisants.

Les deux phtalocyanines A<sub>3</sub>B ainsi synthétisées (à 6 chaînes OR et à 3 chaînes SR) ont été couplées à 3 différents cœurs électro-déficients pour préparer 3 triades à base de ZnPc. La synthèse de ces triades est décrite dans la partie suivante.

### 3.Synthèse des triades

Cette partie a pour objectif de décrire la synthèse de triades à plateformes phthalocyanine de type ZnPc-A-ZnPc. Ces triades sont formées par réaction de couplage entre les précurseurs phthalocyanines A3B précédemment décrits et un cœur à caractère électrodéficient A. Selon la nature du cœur A, les réactions de couplage ont été effectuées en utilisant la réaction de Suzuki ou la réaction de Stille. Concrètement, nous avons cherché à construire différentes triades, à partir de l'association des unités phthalocyanines :

- A3B à 6 chaînes OR
- A3B à 3 chaînes SR

Avec 3 types de cœur à caractère électro-déficient à base :

- Benzothiénothiophène (BTD)
- Isoindigo
- Diketopyrrolopyrrole (DPP)

Ce chapitre est subdivisé en trois parties, correspondants à l'incorporation des trois types de cœurs A. La première partie consiste donc à traiter la synthèse des premières triades, à cœur benzothiadiazole (BTD).

#### 3.1. Triades à cœur benzothiadiazole ZnPc-BTD-ZnPc (DAD1 et DAD1')

##### 3.1.a. Introduction

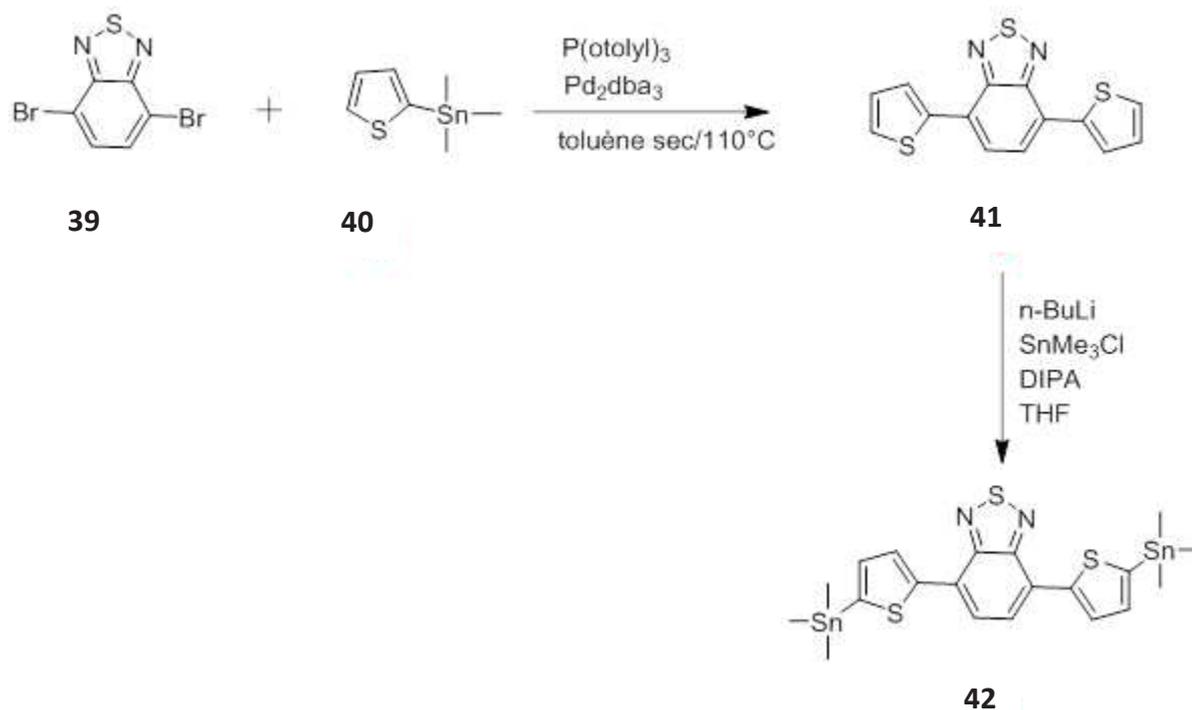
Le benzothiadiazole est caractérisé par une forte affinité, qui lui confère un caractère électro-déficient. Cette unité est abondamment utilisée dans les systèmes conjugués de type donneur-accepteur (D-A) pour obtenir des matériaux à faible bandgap pour des applications en (opto)électronique [200- 201]. A notre connaissance, les dérivés de benzothiadiazole n'ont été jamais couplés avec des dérivés de phthalocyanine.

Dans la partie qui va suivre, nous allons commencer par décrire la synthèse du cœur benzothiadiazole. Concrètement, l'unité benzothiadiazole est substituée en positions 1,4 par des unités thiophène sur lesquelles sont introduites des groupements triméthylstannyls pour permettre le couplage par réaction de Stille.

Les deux parties suivantes décrivent la synthèse des triades DAD1 et DAD1' contenant ce cœur benzothiadiazole (BTD). La triade DAD1 est construite à partir de la phthalocyanine AB3 à 6 chaînes OR et la triade DAD1' à partir de la phthalocyanine à 3 chaînes SR.

##### 3.1.b. Synthèse du cœur benzothiadiazole (BTD)

Le groupement BTD est préparé en utilisant des protocoles décrits dans la littérature [202]. La première étape consiste en la préparation du trimère thiophène-benzothiadiazole-thiophène (**41**) qui est suivie par une réaction de stannilation pour former le composé bis-stannilé (**42**).



**Schéma III. 7** : Synthèse du cœur central à base de benzothiadiazole

Le trimère thiophène-benzothiadiazole-thiophène **41** est obtenu par une réaction de couplage croisé de stille entre le benzothiadiazole et le triméthyl(thiophen-2-yl) stannane en présence de tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  comme catalyseur. La réaction est très sensible à l'oxygène, donc un barbotage par de l'argon est nécessaire avant d'introduire le catalyseur. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à  $110^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures. Le produit est isolé par chromatographie sur colonne sur silice en utilisant l'éluant cyclohexane/DCM (2 : 1). Après confirmation de la bonne pureté du composé **41** (RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ), ce dernier a été stannilé en utilisant le chlorure de triméthylstannyl pour obtenir le composé **42**. Ce composé bistannilé **42** est obtenu sous forme de poudre orangé. Son identification a été effectuée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  est présenté sur la figure III. 4. Il présente les 3 signaux attendus entre 7 et 8.5 ppm dans la zone des protons aromatiques, et le singulet à 0.45 ppm qui correspond aux 18 protons méthyles. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  confirme ainsi la bonne pureté de produit synthétisé.

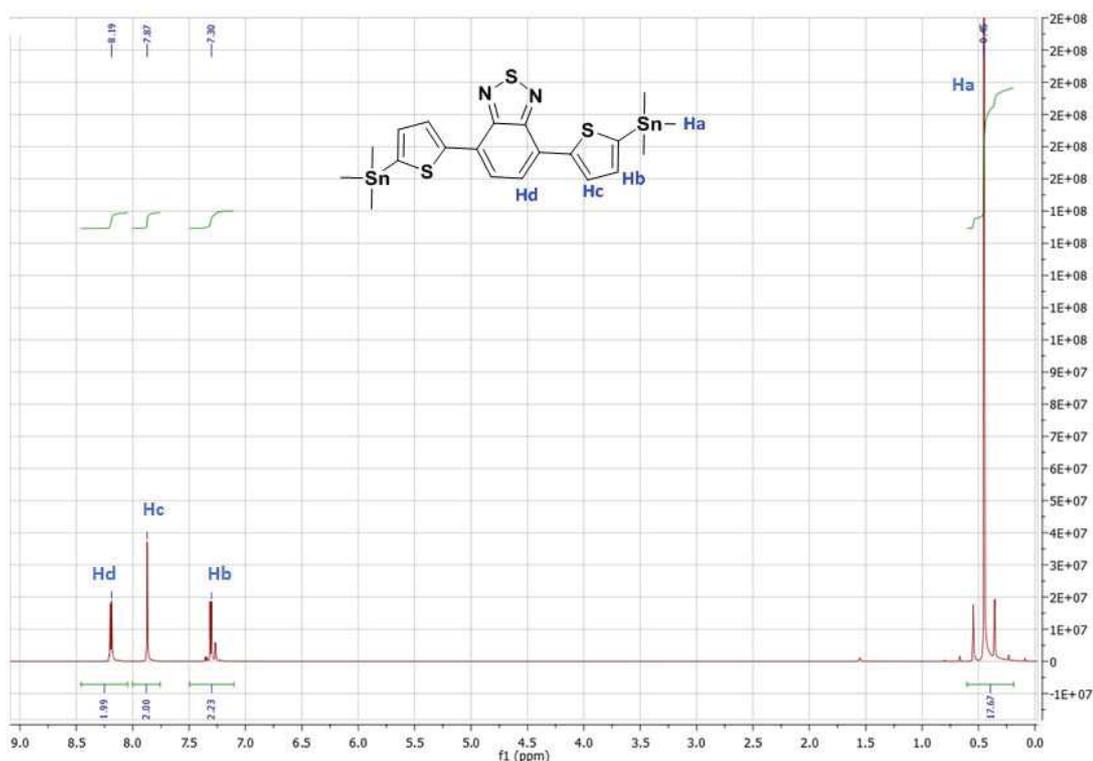


Figure III. 4 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du dérivé benzothiadiazole bistannilé

### 3.1.c. Synthèse de ZnPc-BTD-ZnPc (DAD1) par couplage de Stille

L'incorporation de groupements thiophene-benzothiadiazole-thiophene(BTD) dans des structures aromatiques est généralement effectuée par réaction de couplage de Stille. Curieusement par contre, ce type de réaction a rarement été utilisé dans le cas de couplage avec des phtalocyanines. En 2005, F. Odobel et al [203] ont publié un système de diade bichromophorique obtenu par couplage de Stille entre une phtalocyanine et un complexe de ruthénium. En 2012, H. Huang et al [204] ont développé des polymères conjugués de dithiénylbenzothiadiazole, terminés par deux unités phtalocyanine en utilisant la réaction de Stille, pour des applications photovoltaïques. Dans cette partie notre objectif consiste à préparer la première triade par la réaction de Stille entre le précurseur A3B à 6 chaînes OR (**30**) et le dérivé bis-triméthylstannylé (**42**). Nous nous sommes inspirés des conditions opératoires décrites par I. Bulut pour la préparation des triades à base triazatruxènes (ref), c'est-à-dire, en utilisant le catalyseur tris(dibenzylideneacetone) dipalladium (0)  $\text{Pd}_2\text{dba}_3$  et le ligand tri(*o*-tolyl) phosphine  $\text{P}(\text{otolyl})_3$ . D'après ces travaux, le couple  $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{P}(\text{otolyl})_3$  est particulièrement efficace pour la réaction de couplage de Stille pour former les triades de type D-A-D.

Le mécanisme de la réaction de couplage de Stille comprend trois étapes : la première consiste en l'addition oxydante du palladium entre le carbone et l'halogène, la seconde est une réaction de transmétallation dans laquelle il y a échange de ligands entre les centres métalliques et enfin, la dernière étape est une élimination réductrice du palladium et formation de la liaison carbone-carbone.

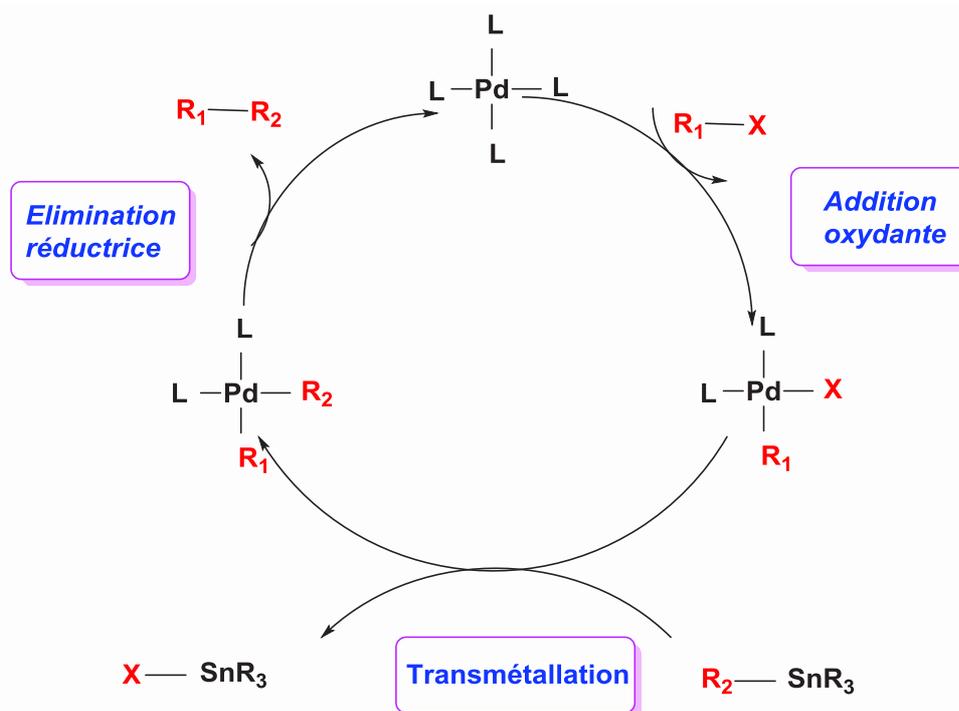
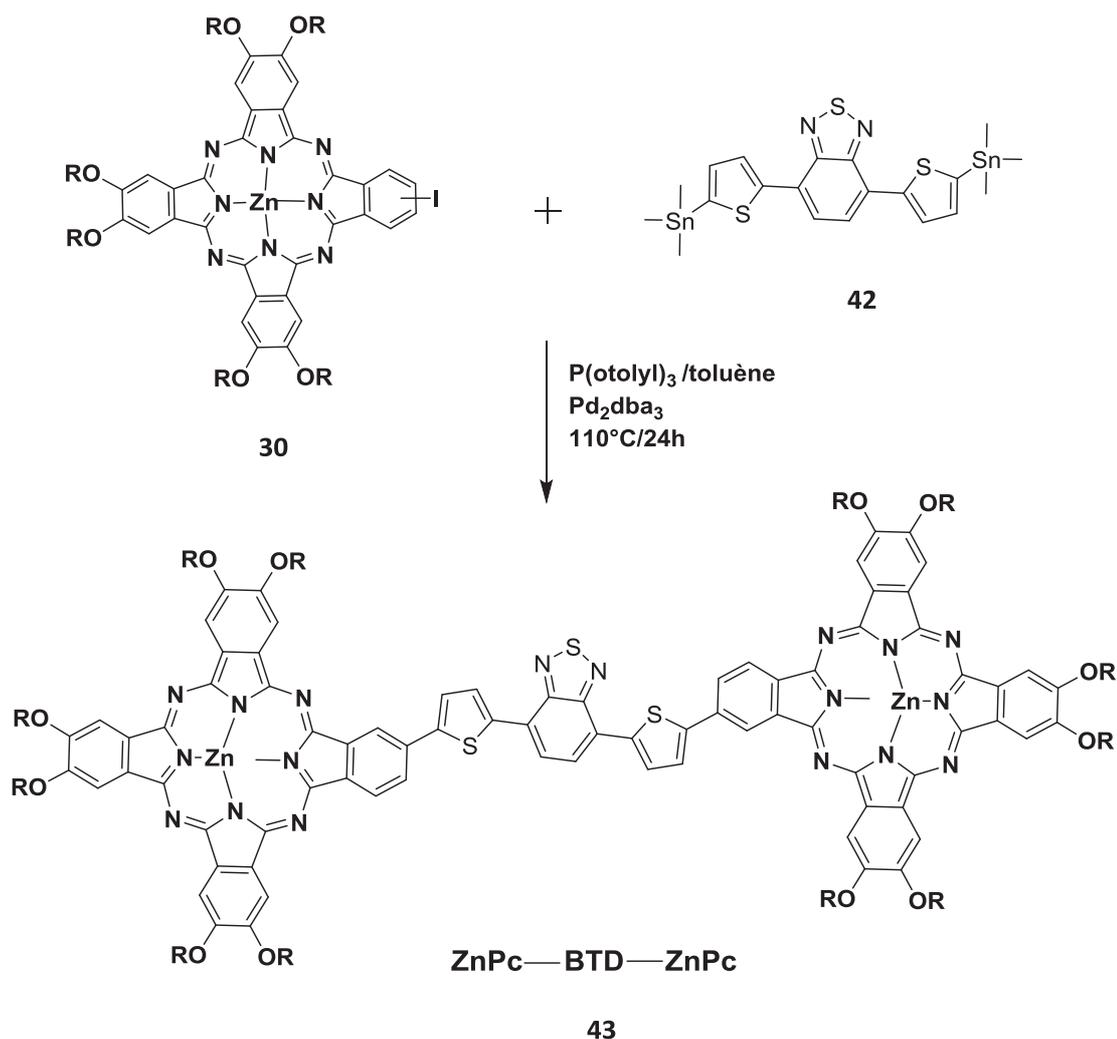


Figure III. 5 : Cycle catalytique de la réaction de Stille [205]

La sensibilité de la réaction de Stille en présence d'oxygène nécessite un bullage important d'argon du milieu réactionnel au préalable. La réaction est effectuée en utilisant le mode opératoire suivant [205].

Dans un schlenck, on mélange (250 mg, 0,13 mmol) de phthalocyanine A3B, (35 mg, 0,05 mmol) de dérivé benzothiadiazole (BTD) et (3 mg, 0.008 mmol) de  $P(o\text{-tolyl})_3$  dans 5 ml de toluène anhydre. Le mélange est dégazé par des séquences vide/argon puis on ajoute (2 mg, 0.004 mmol) de catalyseur  $Pd_2(dba)_3$  et on effectue à nouveau des dégazages vide/argon. La réaction est mise sous agitation pendant 24h à 110°C.



**Schéma III. 8 :** Synthèse de la triade ZnPc-BTD-ZnPc (DAD1)

La purification du mélange s'est révélée très compliquée du fait de la formation d'un certain nombre de produits secondaires qui accompagnent la réaction de couplage pour former la triade ZnPc-BTD-ZnPc visée. Ces produits secondaires sont issus de réactions parasites d'homocouplage entre les dérivés benzothiadiazoles bis-stannilés. Ces réactions d'homocouplage sont confirmées par spectrométrie de masse (MALDI-TOF) qui révèle des pics correspondant à des composés contenant plusieurs groupements benzothiadiazole tels que D-A-A-A-D, D-A-A-A, D-A-A-D, où D et A représentent respectivement les groupements ZnPc et BTD (voir Figure III. 6). Les réactions d'homocouplages ont déjà été décrites comme réactions parasites de la réaction de Stille [206-207]. Dans le cas d'homocouplage entre dérivés stannilés, la littérature a proposé un mécanisme faisant intervenir l'oxydation préalable du Pd(0) en Pd(II) [208-209].

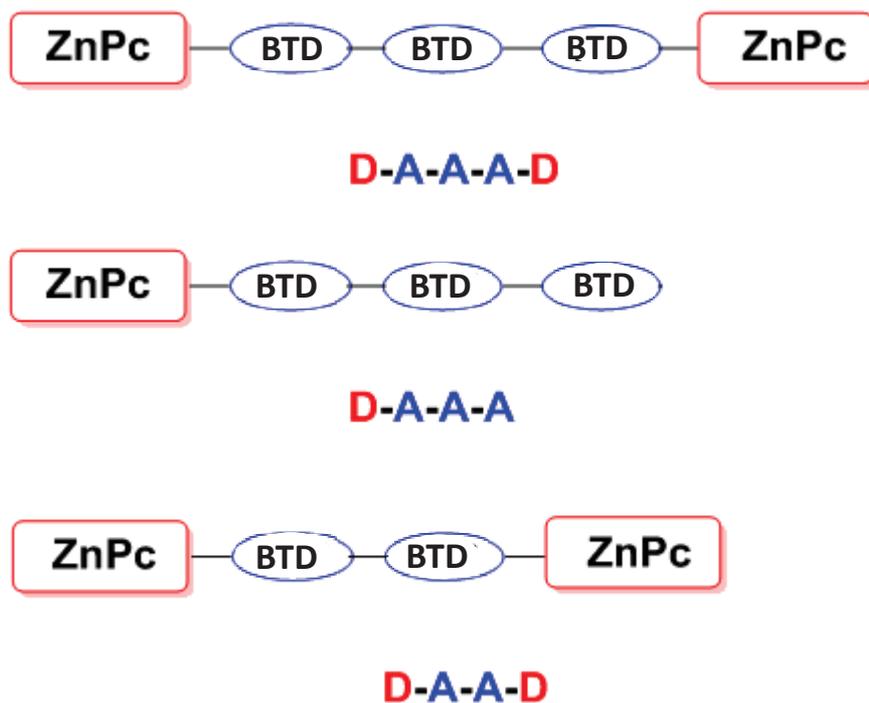


Figure III. 6 : Produits secondaires de la réaction d'homocouplage

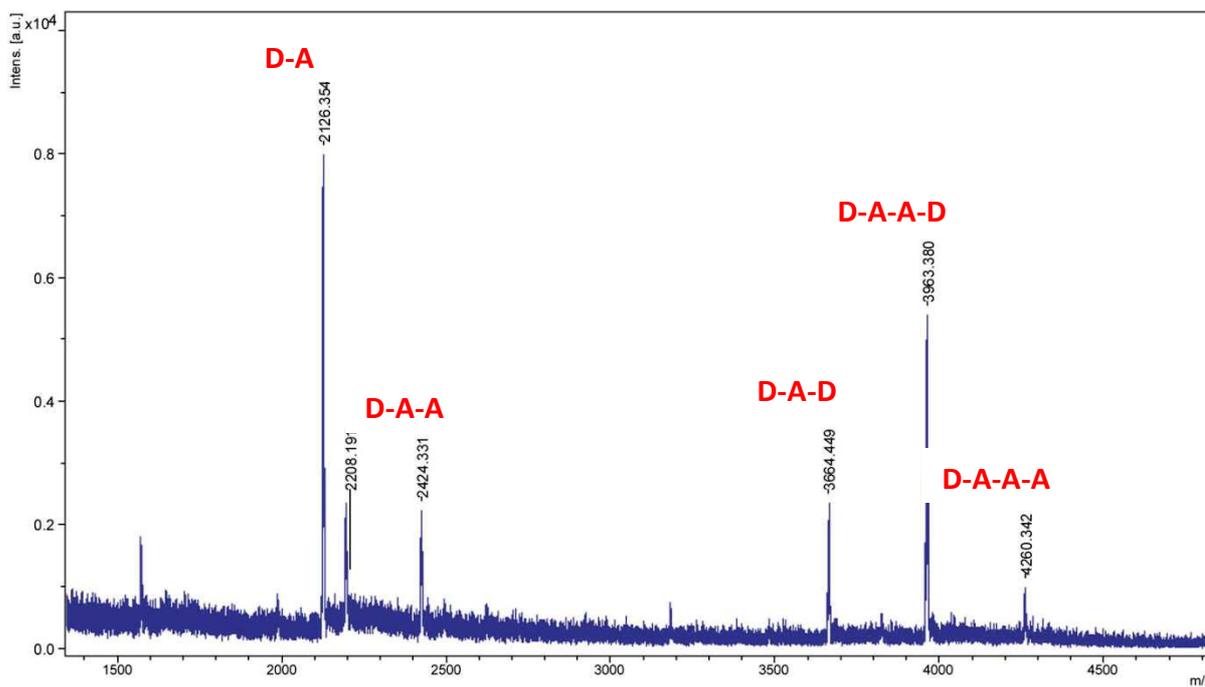
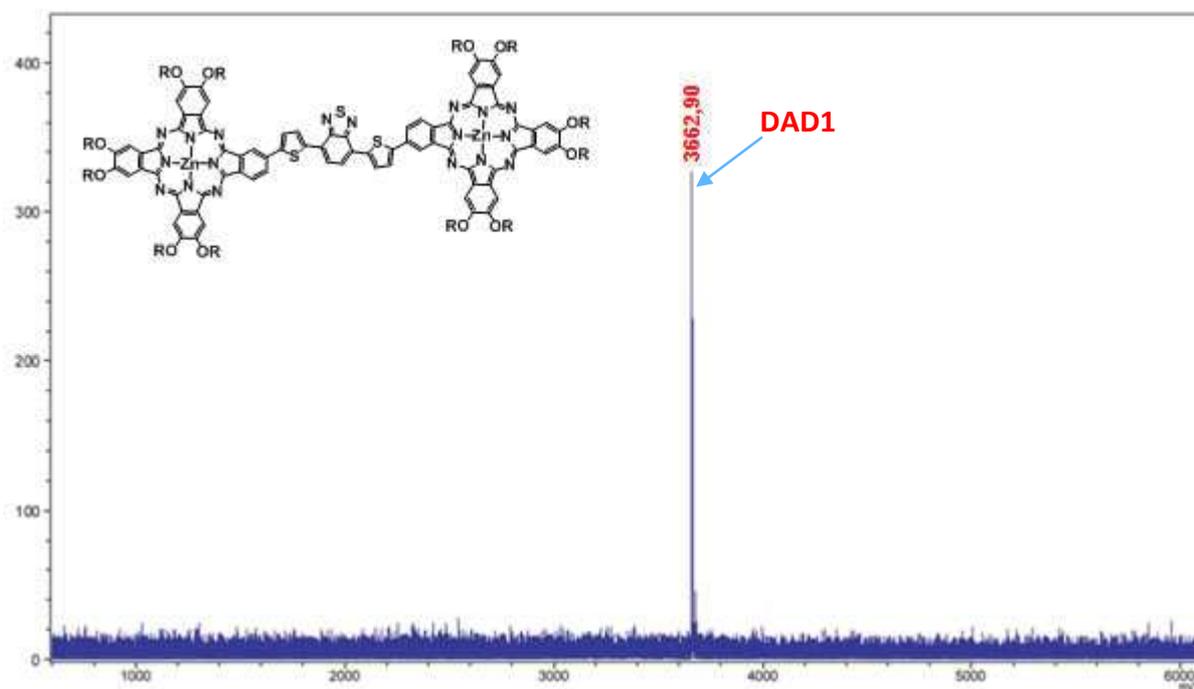


Figure III. 7 : Spectre de masse Maldi-ToF du mélange réactionnel de préparation de la triade ZnPc-BTDA-ZnPc (DAD1), mettant en évidence la formation d'homocouplages parasites entre dérivés stannilés.

Malgré la bonne solubilité du mélange réactionnel dans les solvants organiques, les composés formés possèdent une polarité très proche qui ne permet pas de purifier le mélange par chromatographie de colonne sur silice. Sur ce constat, nous avons décidé d'utiliser la technique de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour isoler notre triade. En pratique, nous avons utilisé le gel Bio-Beads SX1 de Bio-Rad (éluant : toluène), qui est donné pour une séparation de masses entre 600 et 14000 daltons. Il est à noter, que la purification par cette technique reste très compliquée, notamment pour isoler le D-A-D du D-A-A-D qui n'ont qu'une très faible différence de masse. La triade DAD1 est obtenue sous forme de poudre noire après deux purifications par SEC avec un rendement de 25%.

La structure de DAD1 est confirmée par MALdi-ToF et le spectre de masse présente un seul pic de masse 3662 qui correspond bien à la masse du composé DAD1 attendu.

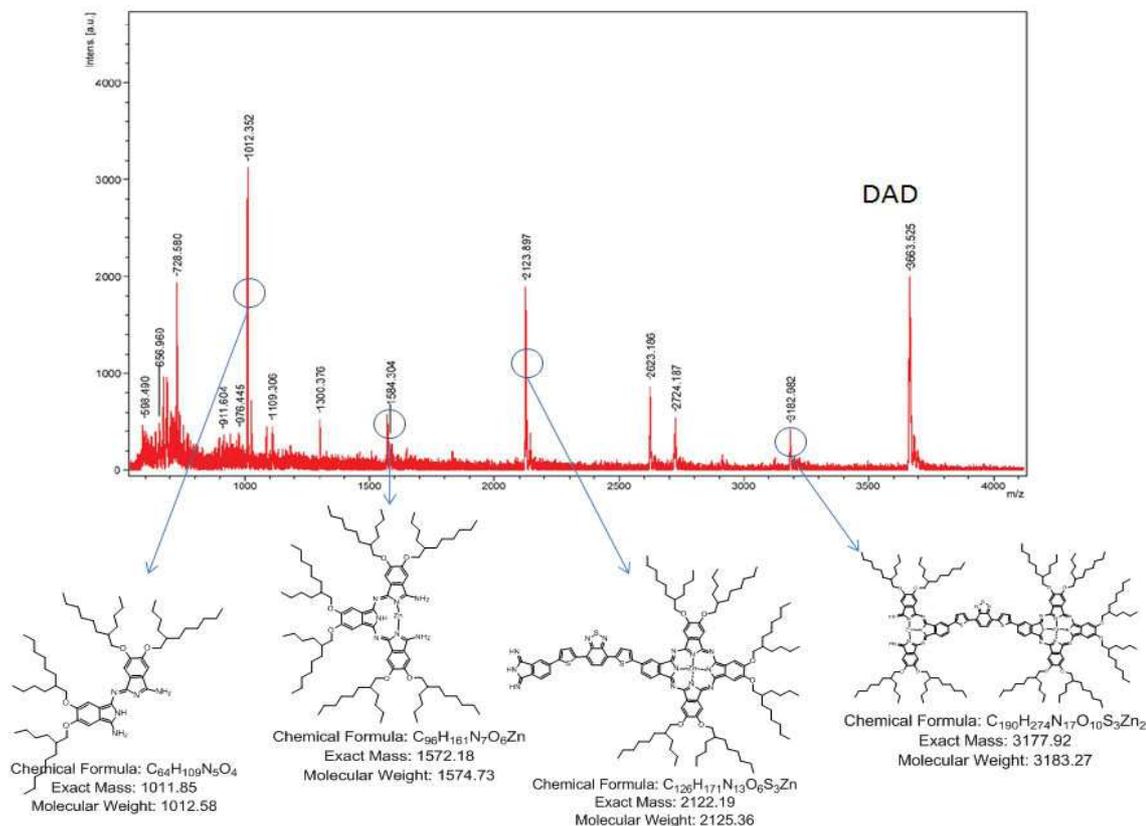


**Figure III. 8 :** Spectre de masse de la triade ZnPc-BTD-ZnPc (DAD1) après purification

Le produit synthétisé est caractérisé par spectroscopie Infra-rouge (FTIR), les résultats de l'analyse sont disponibles en annexe. La triade DAD1 est caractérisée aussi par UV-visible, ATG, DSC, DRX, GIWAXS... Les résultats sont présentés dans le chapitre 4.

La quantité de triade DAD1 obtenue étant faible (~30 mg), nous avons cherché à reproduire la synthèse en utilisant le même protocole pour le couplage et pour la purification. Les synthèses suivantes se sont révélées très délicates car nous avons été confrontés à des problèmes de dégradation des composés que nous n'avons pas connus lors de la première synthèse et qui n'ont finalement pas permis d'isoler efficacement la triade DAD1.

L'analyse Mali-TOF des mélanges (figure III. 9) nous a permis d'identifier des pics correspondant à des cassures de cycle de la phtalocyanine ce qui nous a conduit à envisager la présence de dégradation par photo-oxydation.



**Figure III. 9 :** Spectre de masse d'une fraction de mélange de la 2<sup>ème</sup> synthèse de DAD1 révélant des cassures de cycle de phtalocyanine par photo dégradation

Compte tenu des difficultés de synthèse et de purification du DAD1 associées aux problèmes de photodégradation d'une part, et de l'absence d'organisation liée à la trop forte densité de chaînes (voir chapitre 4) d'autre part, nous avons décidé d'abandonner l'idée de reproduire la synthèse de ce composé pour nous tourner vers un autre système a priori plus intéressant. Il s'agit d'une triade notée DAD1', de structure voisine à la précédente mais pour laquelle, les unités phtalocyanines à six chaînes OR sont remplacées par des phtalocyanines à trois chaînes SR.

### 3.1.d. Synthèse de DAD1' par couplage de Stille

La nouvelle synthèse consiste à modifier la nature et la proportion des chaînes ramifiées sur les unités phtalocyanines situées de part et d'autre du cœur benzothiadiazole. Nous avons ainsi réduit la densité des

chaînes en passant de 6 à 3 chaînes par unité phthalocyanine et nous avons remplacé la nature des chaînes alkoxy (OR) par des chaînes thioalkyles (SR), car la synthèse du précurseur à chaînes SR est plus facile et s'effectue avec un meilleur rendement. Par ailleurs, la réduction du nombre de chaînes est supposée améliorée à la fois la photostabilité et l'organisation des molécules.

Cette nouvelle triade DAD1' à chaînes SR est synthétisée de la même manière (réaction de Stille) que pour la triade DAD1 (schéma III. 9).

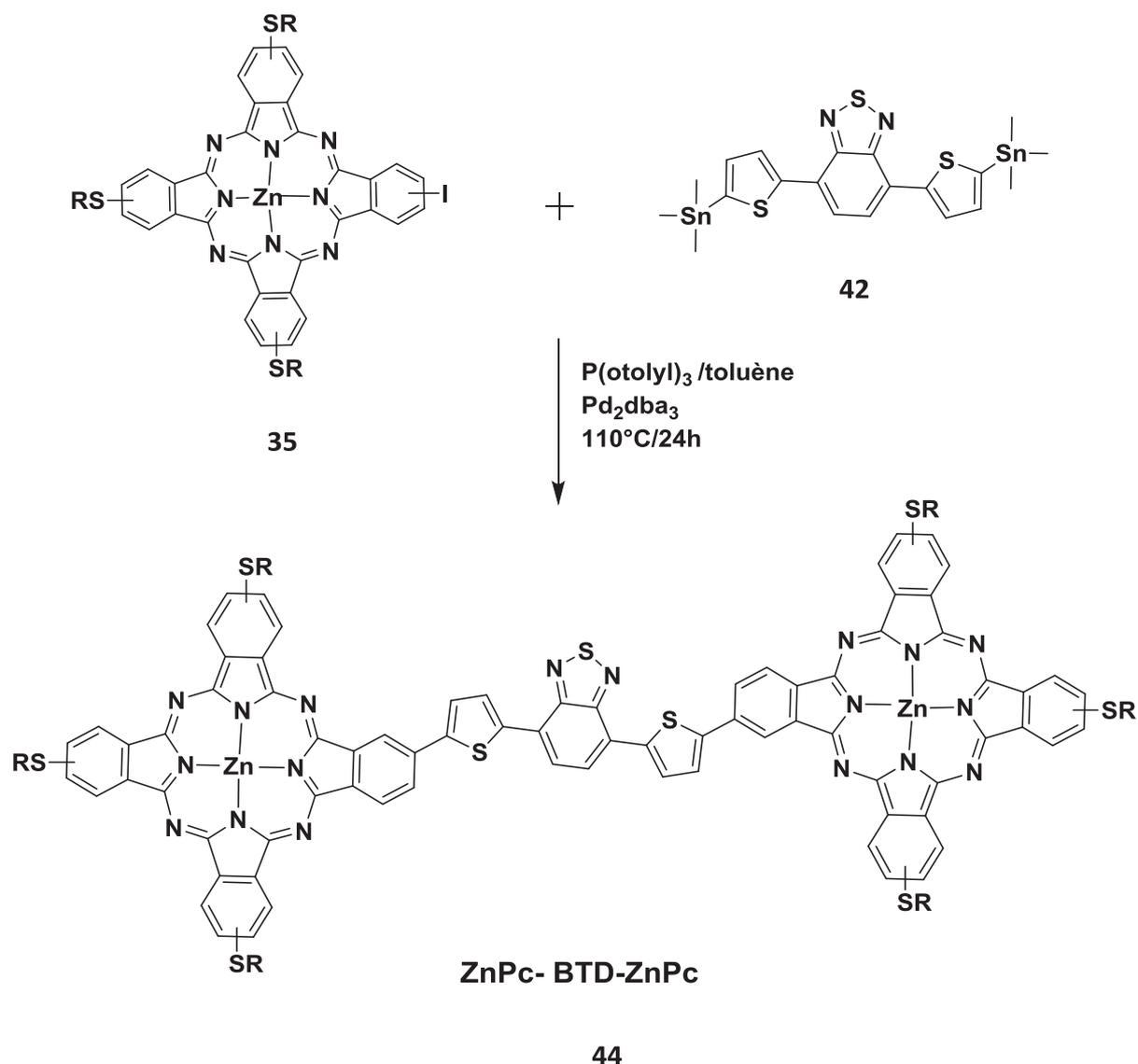
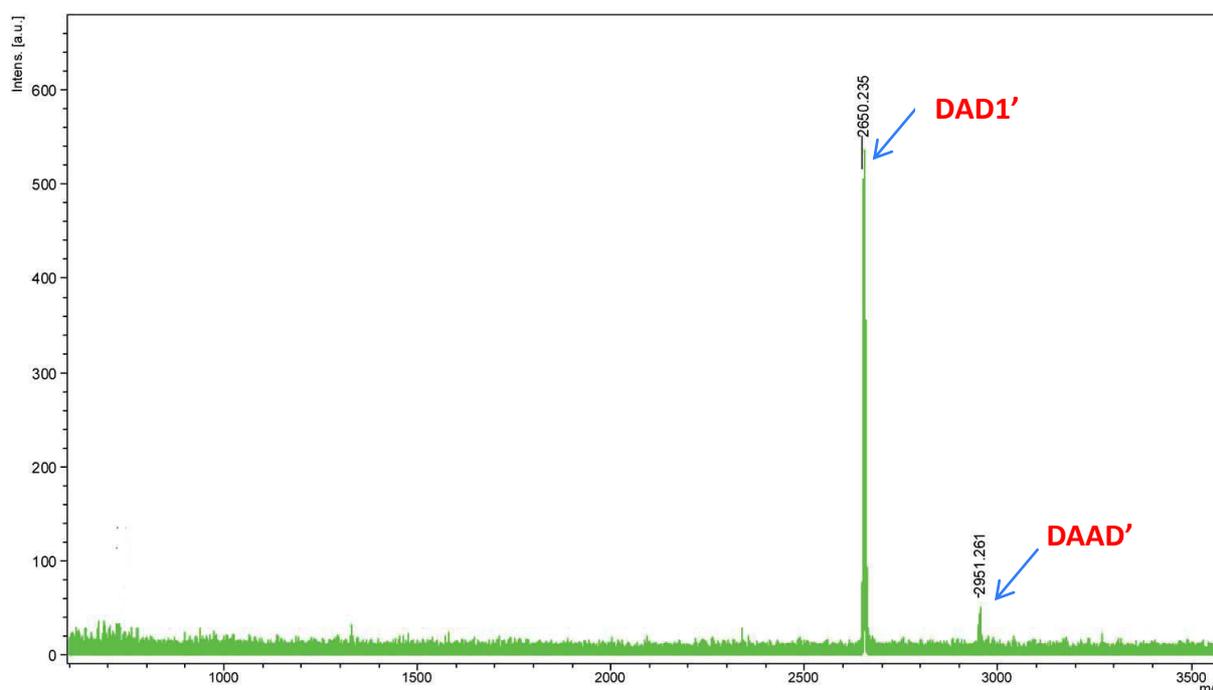


Schéma III 9 : Synthèse de la triade ZnPc-BTDT-ZnPc à chaînes SR (DAD1')

L'analyse par MALDI-TOF du mélange réactionnel a de nouveau mis en évidence des réactions d'homocouplage entre unités bistanniles (DAAAD, DAAA, DAAD, DAA...), rendant ici encore la purification par chromatographie de colonne sur silice impossible. La chromatographie d'exclusion stérique SEC (Bio-Beads

SX1, toluène) s'est avérée être l'unique solution pour purifier ce mélange. Au cours de la première purification par SEC nous avons pu isoler un mélange formé par le composé majoritaire DAD et un autre minoritaire DAAD. Une série de purifications par SEC (4 fois) a été faite dans le but d'isoler les deux composés, mais malheureusement dans tous les cas, on obtient le produit attendu DAD toujours contaminé par des traces de DAAD, qui présente une différence de masse trop proche de celle du DAD (2951 vs 2660 daltons) pour être séparé efficacement. Le spectre Maldi -ToF du mélange après 4 purifications par SEC est présenté e sur la figure III. 10. Nous n'avons pas observé de phénomène de photodégradation lors de la purification du composé DAD1'. Cependant, ce composé n'ayant pu être isolé et purifié de manière satisfaisante, nous avons préféré ne pas l'étudier pour nous focaliser sur la synthèse d'autres triades, tout aussi stables mais pouvant être purifiées plus efficacement.



**Figure III. 10 :** Spectre de masse de la triade DAD1' à chaînes SR, contaminée par des traces de composé DAAD

Il est à noter que le remplacement de 6 chaînes OR par 3 chaînes SR semble améliorer la stabilité de la triade, mais il est clair que la purification des composés DAD1 et DAD1' est très compliquée compte tenu des réactions d'homocouplages entre dérivés BTB. Dans le but de faciliter la synthèse et la purification de DAD1', nous avons cherché à vérifier si le couplage par C-H activation pouvait être une nouvelle stratégie de synthèse pour former cette triade. Ce travail est décrit dans la partie suivante.

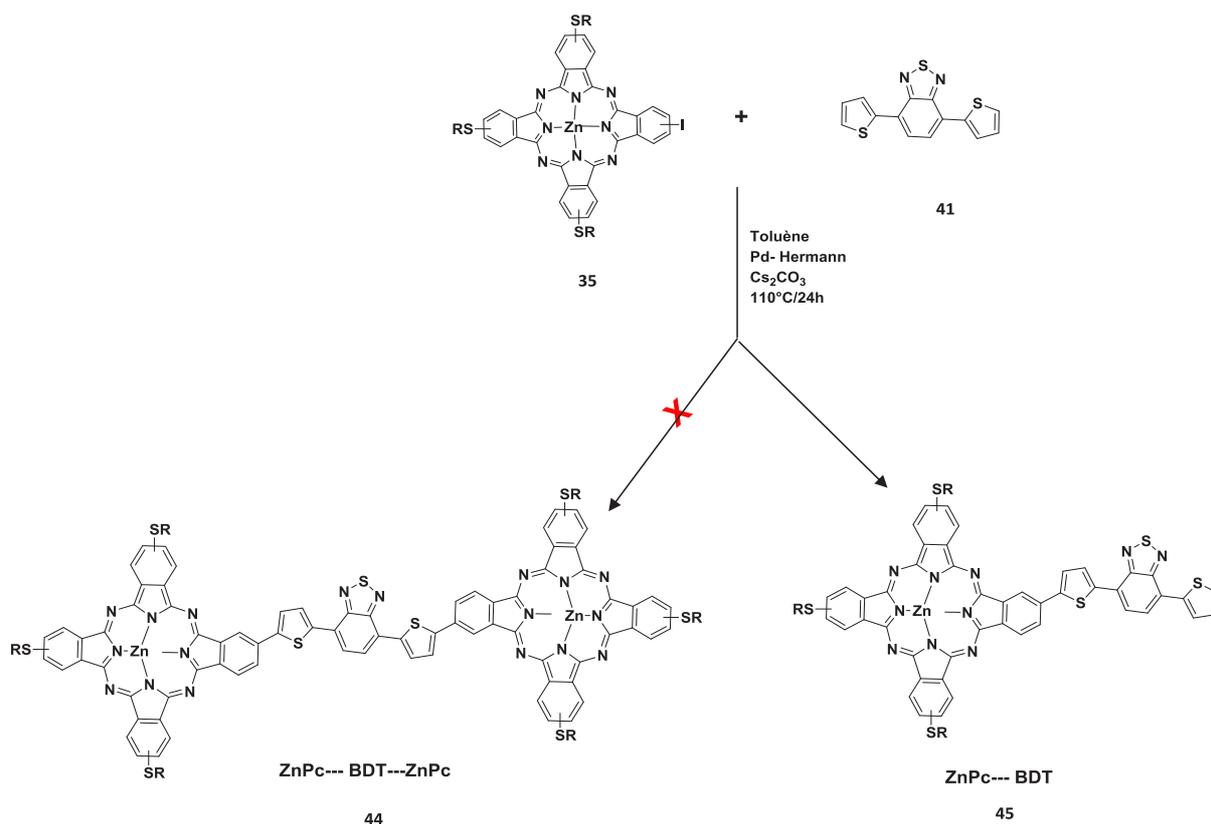
### 3.1.e. Synthèse de DAD1' par C-H activation

Le début du XXI<sup>e</sup> siècle a connu des progrès significatifs dans le domaine de la synthèse organique. Parmi les progrès méthodologiques récents, le couplage par C-H activation utilisant des métaux de transition occupe une position dominante et tend à révolutionner le domaine de chimie organique [210]. L'utilisation de la chimie de l'activation des liaisons C-H ne représente pas simplement une progression synthétique, mais il a des implications au-delà de la chimie organique pour s'étendre aux domaines de la science des matériaux, la biologie, la physique. En raison de l'omniprésence des liaisons C-H dans toutes les molécules organiques, ces liaisons ouvrent la porte à l'exploitation presque illimitée de cette stratégie pour développer des complexes qui sont difficiles à synthétiser par la chimie traditionnelle. Dans ce contexte, la synthèse de nos triades par couplage de Stille s'est avérée compliquée compte tenu des réactions d'homocouplage rendant difficile la purification de ces systèmes. Pour ces raisons, nous avons choisi d'utiliser la stratégie de la C-H activation pour synthétiser notre triade DAD1' (schéma III. 10). Il est à noter que, à notre connaissance, la réaction par C-H activation n'a été jamais utilisée sur des phtalocyanines.

La réaction consiste à effectuer le couplage entre la phtalocyanine mono-iodée non symétrique A<sub>3</sub>B **35** et un dérivé de bithiophène-benzothiadiazole (41) (schéma III. 10). Pour cette réaction, nous avons repris les conditions opératoires optimisées par P. Chavez dans sa thèse, pour la préparation de triades à base d'unités triazatruxènes [211]. Ces conditions sont les suivantes :

Dans un schlenk, on mélange (100 mg, 0,07 mmol) de phtalocyanine A<sub>3</sub>B, (10 mg, 0,03 mmol) de dérivé benzothiadiazole (BTD) et (3 mg, 0.008 mmol), (26 mg, 0.07) dans 2 ml de toluène anhydre. Le mélange est dégazé par des séquences vide/argon puis on ajoute (2 mg, 0.0015 mmol) de Pd-Herrmann et on effectue à nouveau des dégazages vide/argon. La réaction est mise sous agitation pendant 24h à 120°.

La réaction a été arrêtée après 24 heures, la CCM ne montrant plus d'évolution du mélange réactionnel. L'analyse du brut de réaction par spectroscopie de masse (Maldi-TOF) a mis en évidence la formation très majoritaire du diade DA, la triade ne représentant qu'une proportion minime. Ce résultat peut être considéré comme positif pour ce premier essai de couplage par C-H activation sur une phtalocyanine. En revanche, les quantités de triades formées sont trop faibles pour pouvoir espérer en récupérer suffisamment pour les études. De plus, les faibles quantités des précurseurs obtenus à la suite d'une purification compliquée ne permettent pas de faire beaucoup d'essais pour optimiser cette réaction. Pour ces raisons, nous avons décidé de ne pas nous attarder à optimiser cette réaction de couplage par C-H activation, pour nous consacrer à la synthèse d'autres triades avec d'autres cœurs électro-attracteurs et en utilisant une technique de couplage bien connue dans les phtalocyanines : la réaction de Suzuki.



**Schéma III. 10** : Synthèse de DAD1' par réaction C-H activation. La réaction a conduit essentiellement à la formation de diade.

### 3.1. f. Conclusion

Nous venons de voir la description de la synthèse d'une première série de triade à base phthalocyanine ZnPC-BTD-ZnPc, pour laquelle le cœur électro-déficient est un dérivé de benzothiadiazole (BTD). Deux phthalocyanines ont été considérées, la première est substituée par six chaînes OR, la deuxième par trois chaînes SR (R = 2-butyloctyl).

La première synthèse est basée sur la préparation de la triade DAD1, avec le précurseur à 6 chaînes OR, en utilisant la réaction de Stille. Il est important de noter que la réaction de Stille a rarement été utilisée dans le cas des phthalocyanines. Dans notre cas, cette réaction a conduit à la formation de la triade DAD1 visée, mais s'est accompagnée de nombreuses réactions parasites d'homocouplage qui a rendu la purification très délicate. La bonne solubilité des molécules et l'utilisation de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) nous ont cependant permis d'isoler efficacement cette triade, avec un rendement correct ( $\approx 25\%$ ). Une deuxième synthèse de ce même composé a révélé une sensibilité importante de cette molécule à la photodégradation. Cette dégradation est a priori reliée à la forte densité des chaînes alkoxy qui renforce le caractère électro-donneur de la molécule.

Dans le but de réduire le caractère électro-donneur de la molécule, nous avons cherché à synthétiser par réaction de Stille une seconde triade (DAD1'), pour laquelle les unités phtalocyanine sont substituées par trois chaînes SR. La réaction a aussi révélé la formation de produits d'homocouplage. Malgré une apparente amélioration de la stabilité de la triade, cette dernière n'a pas pu être isolée efficacement par SEC, du fait de la différence de masses insuffisante entre la triade et les composés d'homocouplages.

Nous avons également testé la préparation de la triade DAD1' en utilisant une réaction originale par C-H activation, qui n'a jamais été utilisée pour des phtalocyanines à notre connaissance. Les quantités de triades obtenues sont cependant très faibles et nécessiterait un long travail d'optimisation qui ne nous a pas semblé judicieux d'entreprendre.

En définitif, sur l'ensemble des synthèses réalisées dans cette partie, seule la première préparation du DAD1 a conduit à un matériau pur et en quantité suffisante pour être étudié plus profondément (cf. chapitre 4). Il n'en est pas moins que ces différents travaux de préparation de triades ZnPc-BTD-ZnPc nous ont permis de comprendre des aspects très importants sur la synthèse et la stabilité des triades. Nous avons ainsi attribué les phénomènes de dégradation des triades à la forte densité électronique des unités ZnPc (par la présence des nombreuses chaînes OR dans le composé DAD1). Ainsi, le passage de 6 chaînes OR (DAD1) à 3 chaînes SR (DAD1') sur les unités ZnPc semble effectivement améliorer la stabilité des composés. La réduction du nombre de chaînes (SR) conduit également à un composé bien soluble dans les solvants organiques. La principale difficulté de cette série de composés ZnPc-BTD-ZnPc réside dans sa purification difficile du fait i) de la présence de nombreux composés issus des réactions d'homocouplages provenant de la réaction de Stille et ii) des différences de masses insuffisantes entre les différents composés pour être séparés par SEC. Ce constat nous a amené à considérer la préparation de nouvelles triades en utilisant, non plus le couplage de Stille, mais le couplage de Suzuki, réputé peut-être moins efficace mais plus sélectif que le couplage de Stille [212]. Parallèlement, nous avons cherché à introduire des unités centrales électro-acceptrices A de masses plus importantes pour faciliter la séparation par SEC.

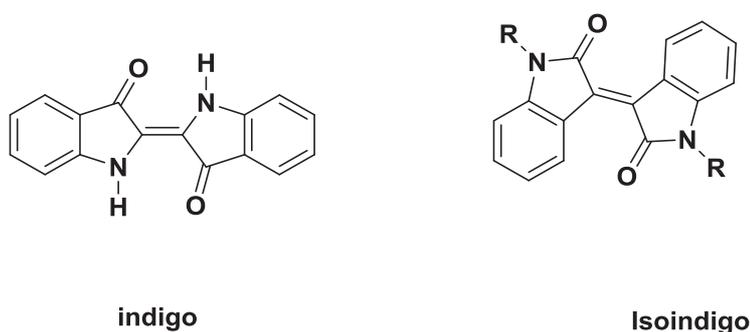
Les deux parties suivantes présentent ainsi la synthèse de nouvelles triades. Dans la partie suivante, est décrite une triade DAD2 à cœur isoindigo (chapitre 3.2 ci-dessous) et par la suite est présentée une triade DAD3 à cœur dikétopyrrolopyrrole (chapitre 3.3).

## **3.2. Triade à cœur iso-indigo : ZnPC-isoindigo-ZnPc (DAD2)**

### **3.2.a. Introduction**

L'isoindigo est un isomère du colorant indigo, qui est l'un des plus vieux colorant naturel issu de source végétale (Figure III. 11). L'utilisation de l'indigo dans les matériaux pour l'électronique organique est très récente, mais connaît aujourd'hui un vif développement dans le domaine des matériaux pour le photovoltaïque et les

transistors (OFET) [213-214-215]. Son intérêt réside dans sa grande stabilité, son fort caractère électro-déficient et la possibilité d'exploiter les groupements amine pour introduire des chaînes alkyles solubilisantes. Le groupement isoindigo est ainsi souvent associé à des unités riches en électrons pour la préparation de matériaux à faible bandgap, processables en solution. Les bons rendements de synthèse des dérivés isoindigo ont permis aujourd'hui le développement rapide d'un grand nombre de matériaux moléculaires et polymères avec des propriétés physiques remarquables. Les applications synthétiques des isoindigos reposent principalement sur le domaine des polymères et à ce jour, relativement peu d'exemples de systèmes moléculaires ont été rapportés dans la littérature, notamment pour des applications photovoltaïques [216-217-218].



**Figure III. 11** : Formules d'indigo et isoindigo

Nous avons vu dans la première partie, que la synthèse (par couplage de Stille) et la purification des triades DAD à base de phtalocyanine sont compliquées du fait d'un grand nombre de produits secondaires obtenus ayant une polarité quasi-similaire et une différence de volume hydrodynamique pas suffisamment marquée. Nous nous proposons maintenant d'abandonner le couplage de Stille, pour un nouveau type de couplage : la réaction de Suzuki-Miyaura. Au cours des deux dernières décennies, la réaction de Suzuki-Miyaura est devenue sans doute l'une des méthodes de couplage C-C la plus efficace dans le domaine de polymères [219], des systèmes conjugués, des ligands [220], une large gamme de produits naturels ainsi que de nombreux produits pharmaceutiques biologiquement actifs [221]. Cette réaction présente de nombreux avantages par rapport aux autres réactions de couplages existantes. Ces avantages résident dans la facilité des intermédiaires acides et esters boroniques, leur stabilité, la facilité de séparation du mélange des sous-produits borés [222]. Enfin, les conditions de réaction relativement douces qui permettent d'obtenir une gamme très large de produits avec des fonctionnalisations très variées. Ces dérivés, tout comme les sous-produits borés de la réaction de couplage, sont très peu toxiques, contrairement aux dérivés de l'étain utilisés dans les couplages de Stille, par exemple.

### 3.2. b. Synthèse du cœur iso-indigo

Dans la suite de notre travail, nous avons cherché à intégrer l'unité isoindigo entre deux unités de phthalocyanine de zinc, en utilisant le couplage de Suzuki. Comme mentionné précédemment, notre choix de l'unité isoindigo a été motivé par plusieurs aspects : son caractère électro-accepteur reconnu, la possibilité de fonctionnalisation par deux chaînes alkyles permettant d'améliorer la solubilité de la triade, sa masse relativement élevée qui devrait permettre une bonne séparation des sous-produits de réaction par SEC et enfin, la facilité d'introduction de groupements esters boroniques permettant d'utiliser la réaction de Suzuki. La synthèse des précurseurs isoindigos est effectuée en trois étapes, selon le schéma réactionnel suivant [223].

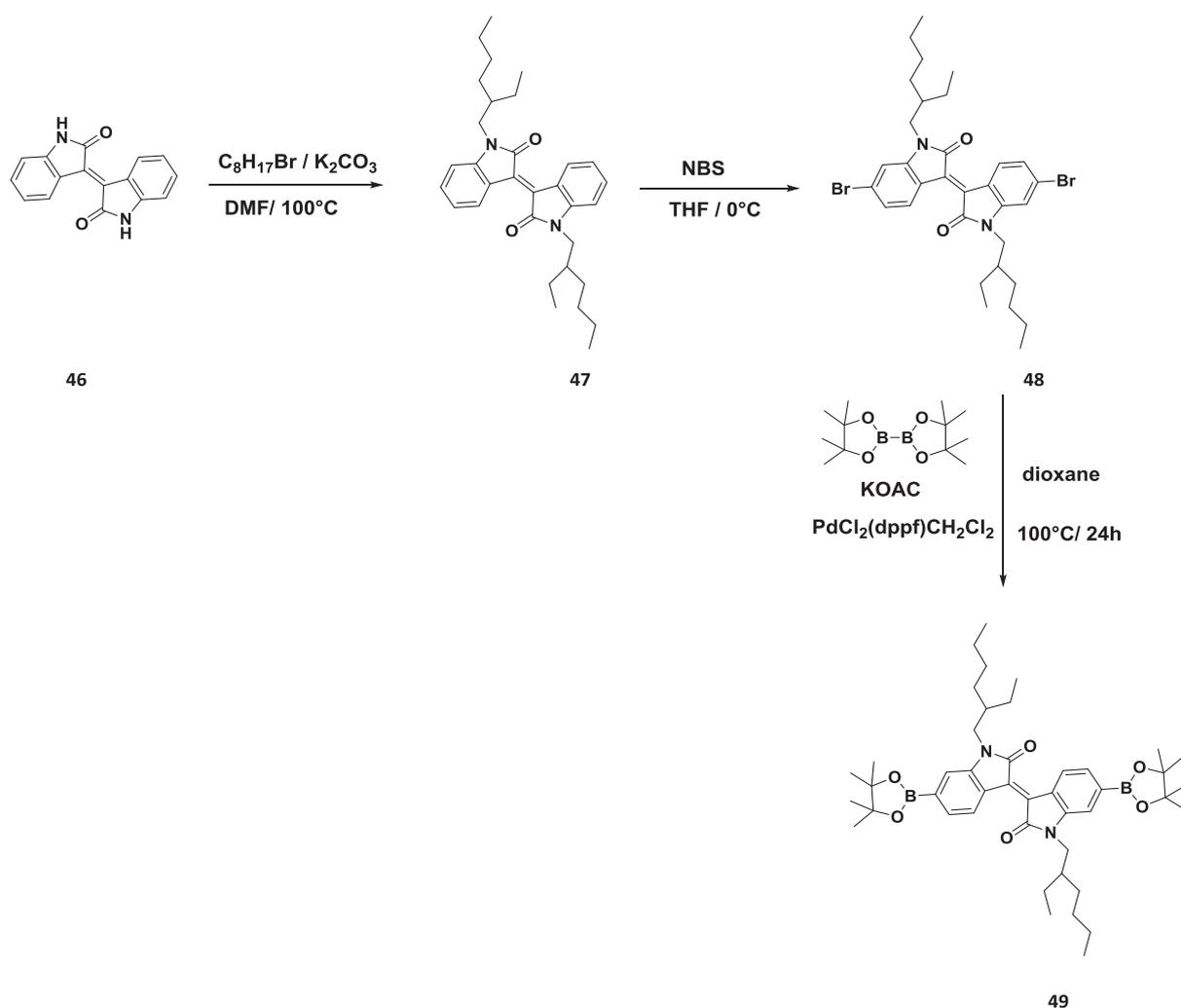


Schéma III. 11 : Schéma de synthèse de la partie centrale

La première étape consiste en la préparation du composé **47**, qui est obtenu par alkylation de l'isoindigo en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans le DMF à  $100^{\circ}\text{C}$ . Ce dernier a été ensuite utilisé dans une réaction de bromation avec le NBS dans le THF à  $0^{\circ}\text{C}$  pour former le composé dibromé **48**. Enfin, une substitution aromatique en présence

du catalyseur PdCl<sub>2</sub>(dppf) :CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et du sel KOAc dans le dioxane, permet d'obtenir le composé désiré **49**. Cette dernière réaction est très sensible à l'oxygène et nécessite de travailler rigoureusement en atmosphère inerte. Le di-ester boronique **49** n'étant pas stable au contact de la silice, ce composé est purifié par précipitation dans le méthanol. Sur les trois étapes, le rendement global de préparation du di-ester boronique atteint 35% (voir les modes opératoires détaillés en annexe).

La structure de composé finale est confirmée par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Le spectre RMN <sup>1</sup>H (figure III. 12) est donné en exemple ci-dessous.

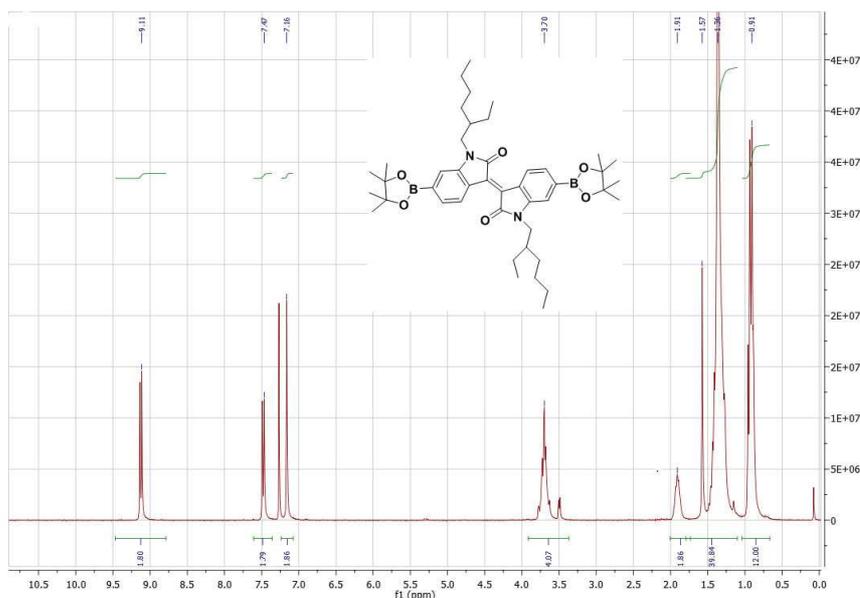


Figure III. 12 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) du précurseur di-ester boronique **49**.

Nous allons maintenant décrire la synthèse de la deuxième triade DAD2 (ZnPc-isoindigo-ZnPc), formée par deux phtalocyanines de zinc (substituées par 3 chaînes SR) et d'un cœur central dérivé d'isoindigo.

### 3.2. c. Synthèse de la triade ZnPc-isoindigo-ZnPc (DAD2) par couplage de Suzuki

La réaction de couplage de Suzuki est une réaction catalysée par un métal, typiquement le palladium, entre un halogénure de vinyle ou d'aryle et un acide ou ester boronique, en présence d'une base. Cette réaction est utilisée pour créer des liaisons carbone-carbone afin de produire des systèmes conjugués d'alcènes, de styrènes ou de composés biaryles (schéma III. 12).

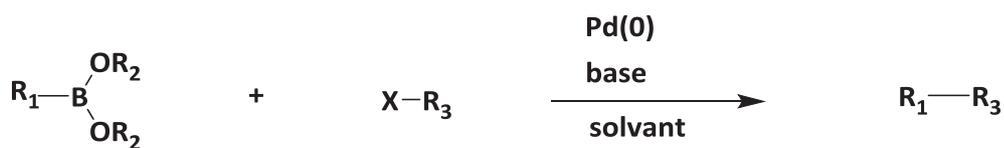


Schéma III. 12 : Schéma général de la réaction de couplage de Suzuki

$R_1$  : aryl, vinyl, alkyne ;  $X$  : halogène (I, Br, ...) ;  $R_2$  : H (acide boronique), alkyl (ester boronique) ;  $R_3$  : aryl, vinyl.

Le mécanisme de la réaction de couplage de Suzuki est présenté dans la figure.III. 13 :

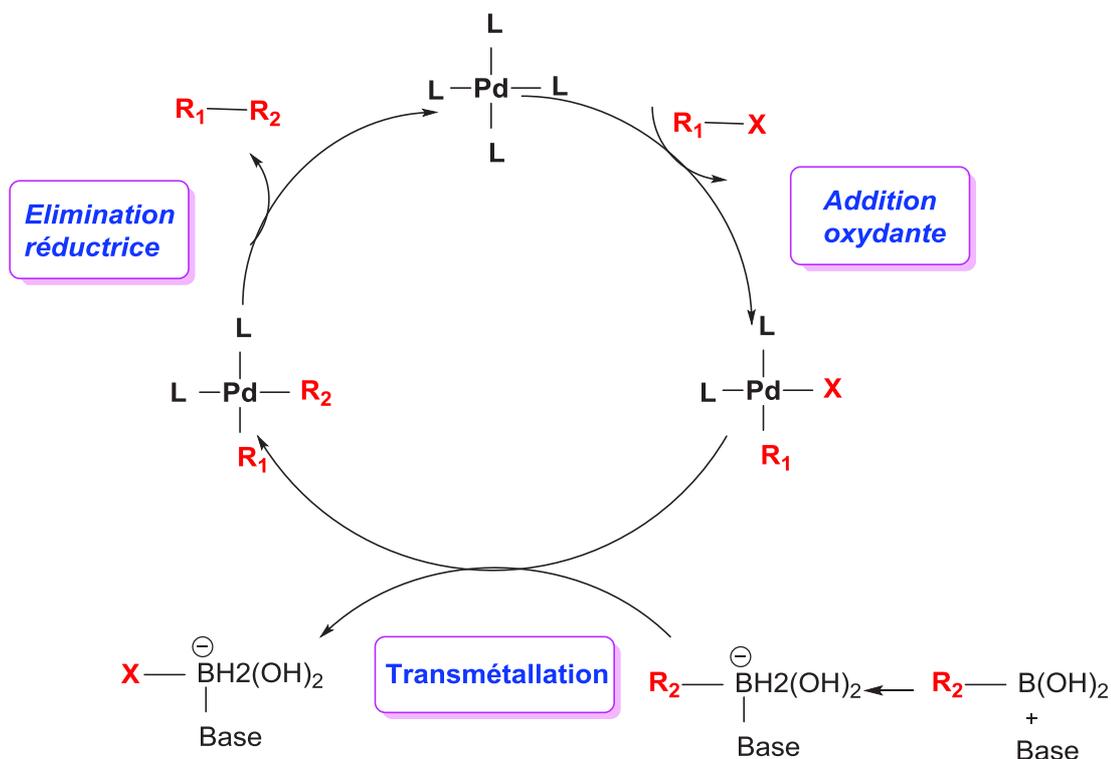
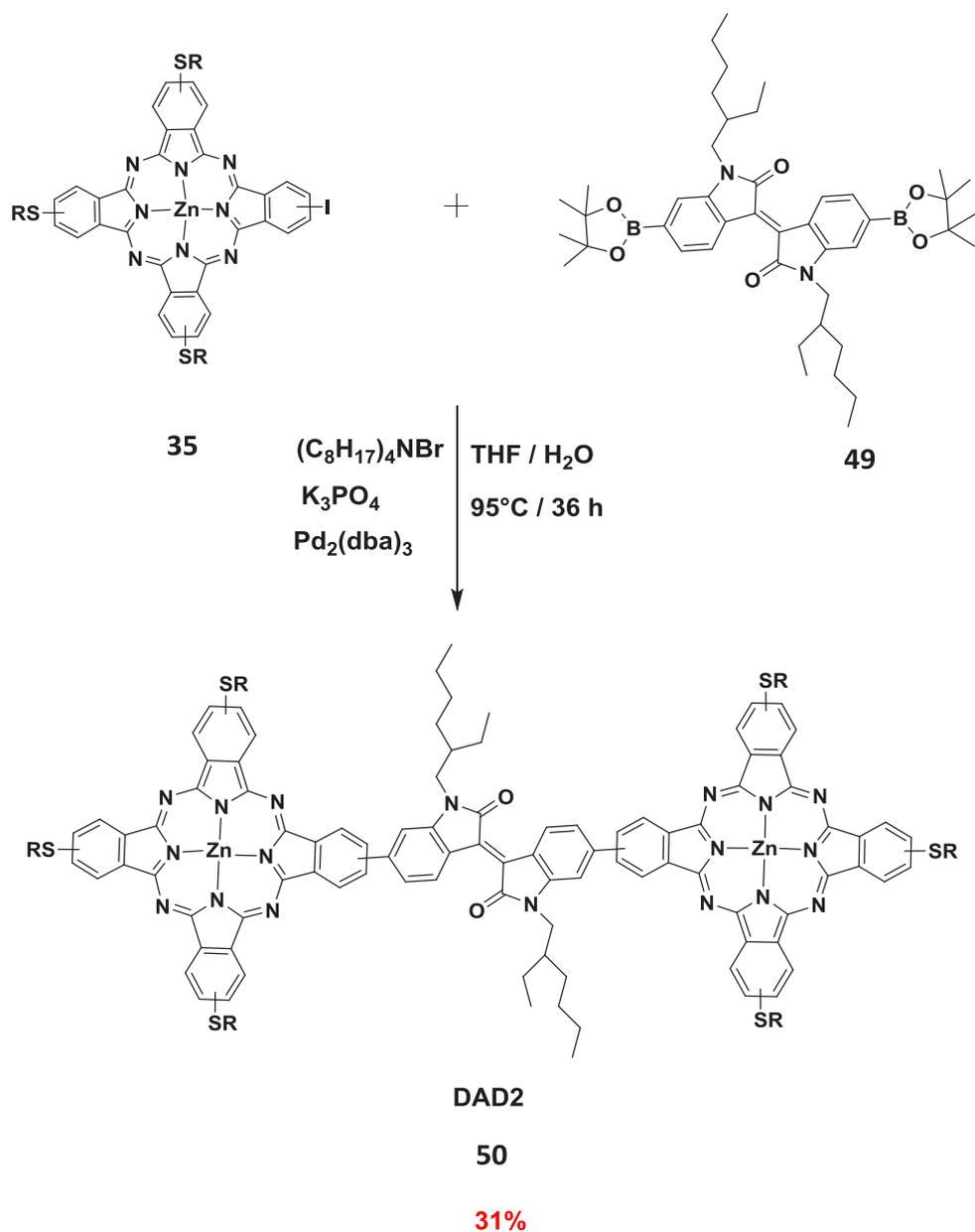


Figure III. 13 : Cycle catalytique de la réaction de Suzuki [224].

La triade DAD2 est obtenue par une réaction de couplage de Suzuki (schéma III.12) entre le phtalocyanine non symétrique A3B **35** et le dérivé d'isoindigo (**49**) en présence d'un catalyseur au palladium. La synthèse est effectuée en utilisant une procédure classique décrite dans la littérature [R]. Dans un schlenck, on introduit le phtalocyanine A3B **35** (250 mg, 2,5 eq), l'iso-indigo **49** (1 eq),  $(C_8H_{17})_4NBr$  (0,065 eq) et le  $K_3PO_4$  (3,5 eq) dans 5 mL de mélange THF/H<sub>2</sub>O (2/1). Après dégazage du milieu réactionnel par de l'argon, on ajoute le catalyseur  $Pd_2(dba)_3$  (0.035 eq) et on laisse la réaction sous agitation à 95°C pendant 36 heures.

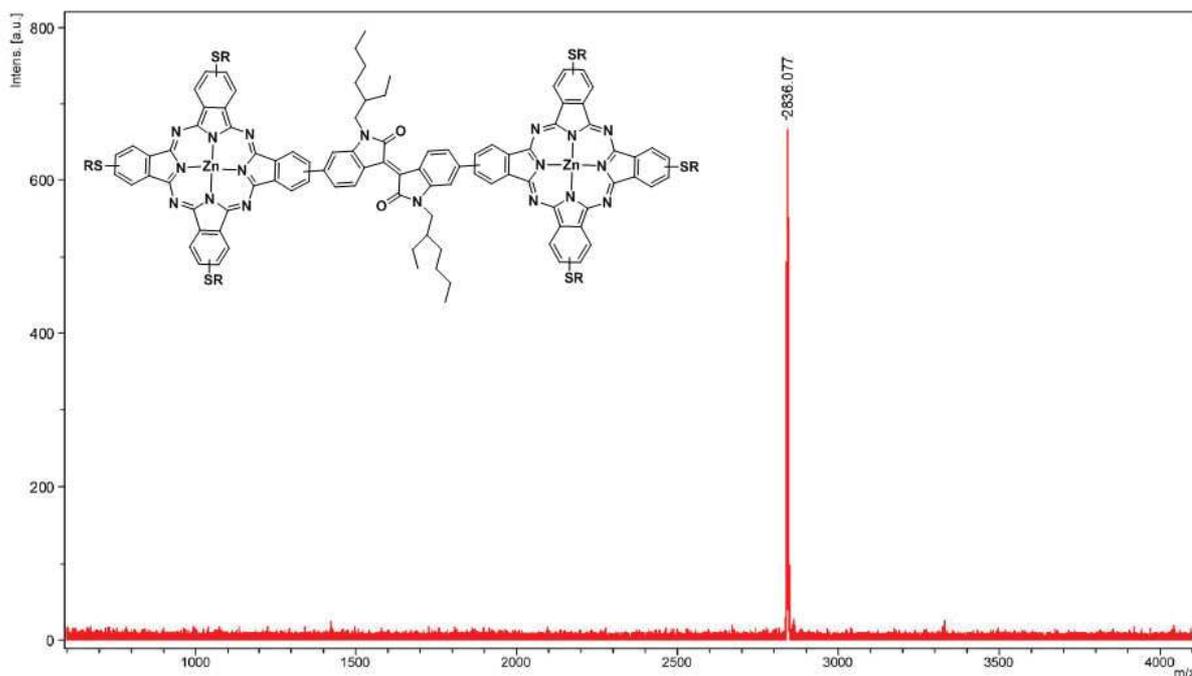


**Schéma III. 13** : Synthèse de la triade DAD2 (ZnPc-isoindigo) par couplage de Suzuki

L'identification du mélange par Maldi-ToF a mis en évidence la formation de la triade DAD visée ainsi que d'une faible quantité de diade DA. Ce résultat témoigne des bonnes conditions opératoires utilisées.

La purification de la triade a été réalisée en premier lieu, par une chromatographie de colonne sur silice en utilisant l'éluant n-hexane/THF, puis par chromatographie d'exclusion stérique (gel Bio-Beads SX1) pour obtenir la triade DAD2 (ZnPc-isoindigo-ZnPc) de bonne pureté avec un rendement de 31%.

La structure du DAD2 est validée par spectroscopie de masse Maldi-ToF (figure III. 14) qui donne une masse (m/z) qui correspond bien à la masse théorique attendue.



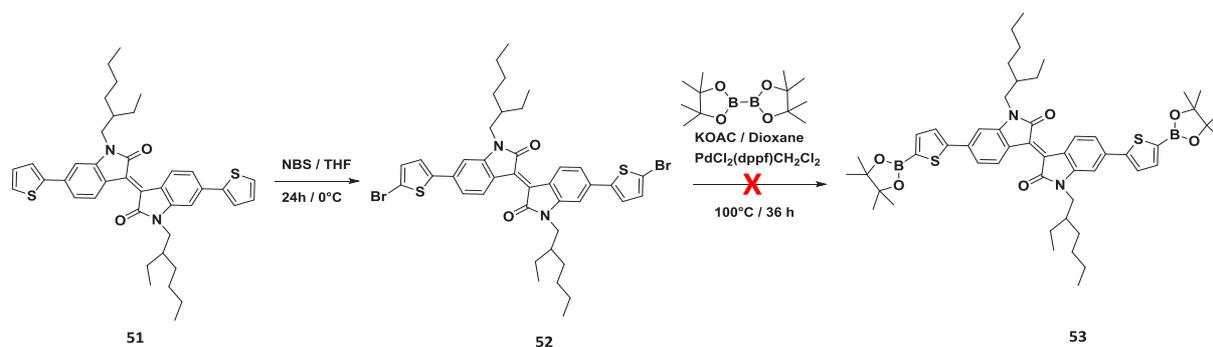
**Figure III. 14** : Spectre de masse Maldi-ToF du DAD2 (ZnPc-isoindigo-ZnPc)

La bonne pureté du produit synthétisé est confirmée par micro-analyse élémentaire et par spectroscopie Infra-rouge. Les résultats sont présentés dans la partie annexe. Les propriétés optiques, structurales et photovoltaïques sont détaillées dans le chapitre 4.

Il est à noter que la purification de la triade DAD2 a été relativement facile par rapport à celle de la première triade DAD1. Ce résultat montre bien l'intérêt du changement de structure que nous avons entrepris. En particulier, le remplacement des 6 chaînes OR par 3 chaînes SR sur les unités ZnPc a permis d'améliorer la stabilité des molécules par rapport à la photo-oxydation. La triade continue à conserver une bonne solubilité, grâce à la présence des deux chaînes solubilisantes sur le cœur isoindigo. Enfin, le choix de l'unité isoindigo s'avère encore judicieux pour sa masse relativement importante qui permet une bonne séparation par SEC.

Dans le but de pouvoir étudier l'influence de la partie centrale sur les propriétés physico-chimique de la triade, nous avons par la suite cherché à synthétiser une seconde triade à cœur isoindigo, en rajoutant des espaceurs thiophène entre les unités ZnPc et isoindigo.

Pour la synthèse du nouveau précurseur isoindigo porteur des fonctions ester boroniques, nous avons suivi la même procédure utilisée pour la synthèse des isoindigos (schéma III. 13). Partant du composé isoindigo bithiophène **51**, disponible au laboratoire, nous avons d'abord effectué une réaction de bromation du dérivé aromatique **51** dans des conditions standards de réaction (NBS, THF, 0°C). Le composé **52** ainsi obtenu a ensuite été mis en jeu dans une réaction d'addition oxydante avec le pinacol en présence de catalyseur Pd<sub>2</sub>(dppf) :CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et de KOAc dans le dioxane pour donner le composé **53**.



**Schéma III. 14** : Synthèse du second précurseur thiophène-isoindigo-thiophène porteur des fonctions esters boroniques.

La purification du mélange est faite de la même manière que précédemment mais dans ce cas, l'identification par Maldi-ToF du produit obtenu après précipitation dans le méthanol, montre la présence d'un mélange de produit et que la formation du composé **53** est faible par rapport aux autres sous-produits formés (pic moins intense). La chromatographie sur couche mince montre que le produit n'est pas stable sur la silice, à la vue du grand nombre de tâches (7 tâches) sur la CCM même après la neutralisation de la silice par la triéthylamine (2%). Ces résultats montrent donc que la purification du composé **53** par chromatographie sur silice n'est pas possible. Dans le but d'augmenter le rendement de synthèse du composé **53** par rapport aux produits secondaires formés, une seconde réaction a été faite dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, mais en augmentant le nombre d'équivalents du pinacol de 1 à 1,5 équivalents et du KOAc de 4 à 6 équivalents ainsi que le temps de la réaction de 24h à 48h. Cependant, après traitement du produit réactionnel, on obtient toujours un mélange avec une faible proportion de composé visé. Ce résultat nous a conduits à abandonner cette synthèse, pour nous focaliser sur une nouvelle triade avec un cœur différent (voir la partie 3.3 suivante).

### 3.2. d. Conclusions

Nous venons de voir la description de la synthèse d'une triade DAD2 à base de phtalocyanine, contenant un cœur central de type isoindigo (ZnPc-isoindigo-ZnPc). Les modifications chimiques qui ont été apportées par rapport à la première triade (DAD1, ZnPc-BTD-ZnPc) ont été bénéfiques sur plusieurs points. Tout d'abord, l'utilisation des unités phtalocyanines à 3 chaînes SR (au lieu des 6 chaînes OR du DAD1) semble avoir réduit suffisamment le caractère électro-donneur de la molécule pour améliorer sa stabilité face à la photo-oxydation. Ensuite, l'utilisation du cœur isoindigo a permis le couplage par réaction de Suzuki et d'éviter ainsi la formation de réactions d'homocouplages parasites. Ce cœur isoindigo a également permis d'introduire deux chaînes alkyles supplémentaires qui conduisent à une bonne solubilité de la triade. Enfin, le cœur isoindigo constitue une masse suffisamment importante pour permettre une bonne séparation par SEC de la triade vis-à-vis des

sous-produits de réaction. En définitive, la triade DAD2 a pu être préparée et isolée relativement facilement pour obtenir un composé de bonne pureté avec un bon rendement de 31%.

Dans ce travail, nous avons également cherché à préparer une seconde triade à cœur isoindigo, mais présentant une unité thiophène entre les unités ZnPc et isoindigo. La synthèse n'a cependant pu être menée à terme du fait de la dégradation du précurseur ester boronique. Les résultats de la caractérisation de la triade DAD2 (ZnPc-isoindigo-ZnPc) sont décrits dans le chapitre 4.

Dans la partie suivante, nous allons maintenant décrire la synthèse de la troisième triade (DAD3, ZnPC-DPP-ZnPc), contenant un cœur diketopyrrolopyrrole (DPP).

### 3.3. Triade à cœur diketopyrrolopyrrole : ZnPC-DPP-ZnPc (DAD3)

#### 3.3. a. Introduction

La première formation de DPP a été observée pendant une tentative de Reformatskii sur le benzonitrile pour préparer 2-azétinones par Farnum, Mehta et ses collègues [225]. Au cours des dernières années, le groupement diketopyrrolopyrrole (DPP) qui a un caractère accepteur d'électrons a reçu une attention considérable pour développer des matériaux de type donneur-accepteur (D-A) pour une variété d'applications, en particulier l'optoélectronique et le photovoltaïque organique [226-227]. Les matériaux à base de DPP ont été progressivement exploités par diverses applications optiques et électrique vu leurs excellentes propriétés fluorescentes, leur rendement de conversion de puissance élevé (PCE allant jusqu'à 9.4%) et leurs valeurs de mobilité des porteurs élevées (plus de  $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) [228-229-230-231-232].

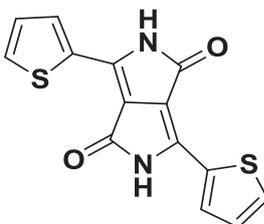


Figure III. 15 : Structure de DPP

En 2008, Weiwei Li et al ont utilisé les dérivés DPP comme bloc déficient en électrons pour développer des polymères pour l'utilisation dans les cellules solaires organiques [233]. Ensuite, En 2009, la même équipe a montré que ces matériaux peuvent être utilisés dans le domaine de fabrication des transistors [234]. Depuis 2009, les polymères à base de DPP ont attiré beaucoup d'attention, et de nouveaux matériaux ont été conçus entraînant des PCE supérieurs à 8% dans les cellules solaires organiques à base des polymères [235-236].

L'unité diketopyrrolopyrrole (DPP) a déjà été introduite dans des molécules en haltère synthétisées par l'équipe de N. Leclerc à Strasbourg [87]. Ces systèmes conduisent à des performances photovoltaïques très

intéressantes (>5%). Par ailleurs, les dérivés DPP peuvent être fonctionnalisés par des esters boroniques, qui autorisent l'utilisation de la réaction de couplage de Suzuki. Ce constat nous a encouragé à utiliser cette unité comme cœur central pour développer une nouvelle triade à base de phtalocyanine de zinc (ZnPc-DPP-ZnPc). En plus, en 2014, Molina et al ont couplé les dérivés de DPP avec des dérivés de phtalocyanines qui sont substitués par des groupements t-butyles qui rendaient le système peu soluble (agrégats). Ces systèmes conduisent à des rendements photovoltaïques égaux à 1.04%.

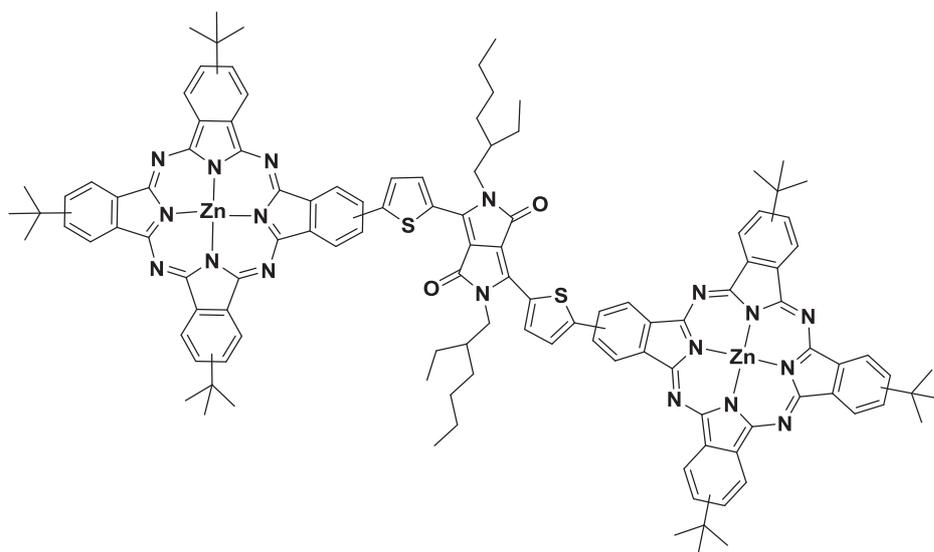


Figure III. 16 : Triade ZnPc-DPP-ZnPc synthétisé par Molina et al [152].

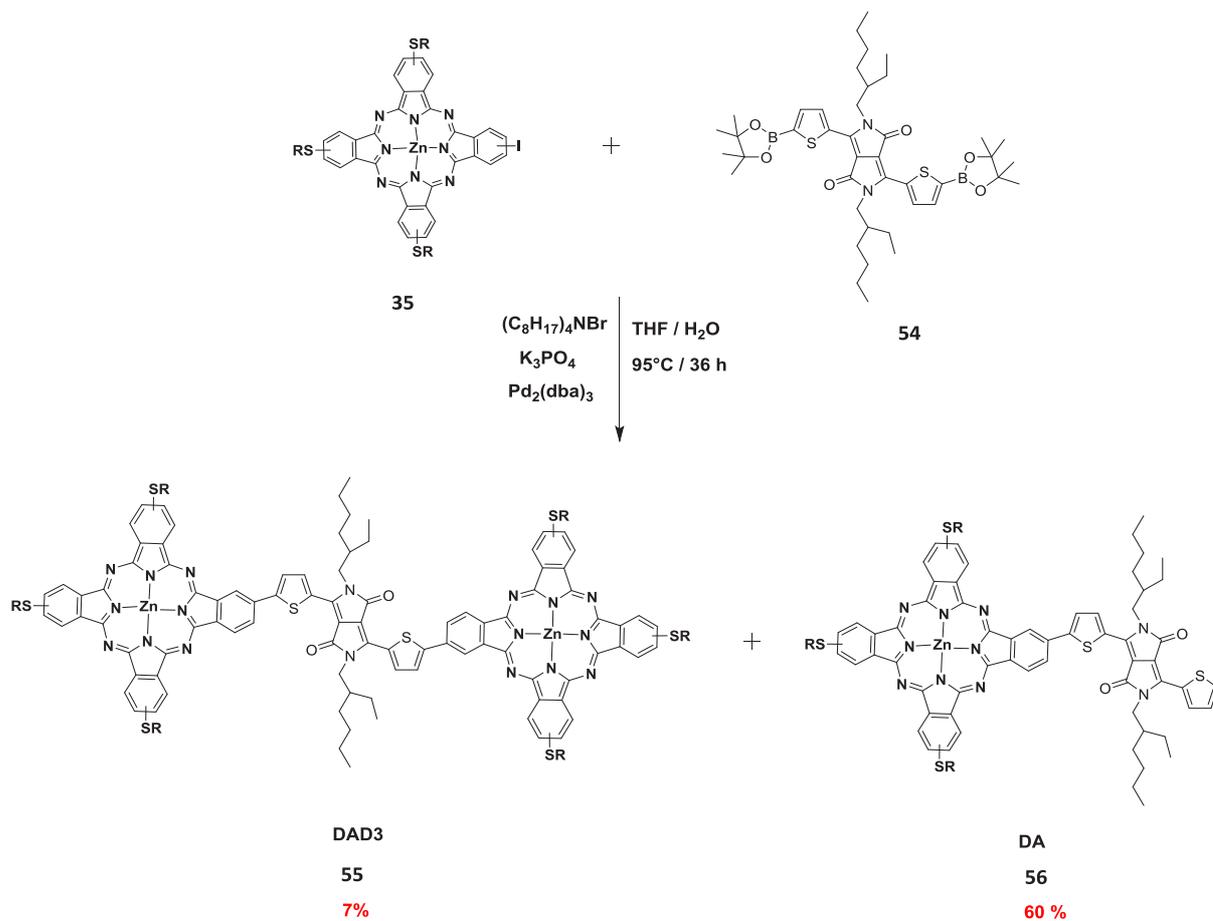
Compte tenu de la stabilité relative des esters boroniques qui rend leur purification compliquée, nous avons opté pour un précurseur DPP bis-borylé commercial (composé **54**).

### 3.3. b. Synthèse de ZnPc-DPP-ZnPc (DAD3) par couplage de Suzuki

La triade ZnPc-DPP-ZnPc est obtenue par une réaction de couplage de Suzuki entre la phtalocyanine non symétrique A3B à trois chaînes SR (**35**) et le cœur électro-déficient DPP bis-ester boronique (**54**), en présence de catalyseur  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ . La réaction étant sensible à l'oxygène, il est nécessaire de dégazer préalablement le mélange et d'opérer la réaction sous atmosphère inerte. Pour la synthèse de ZnPc-DPP-ZnPc, nous avons repris les mêmes conditions opératoires utilisées par Molina.

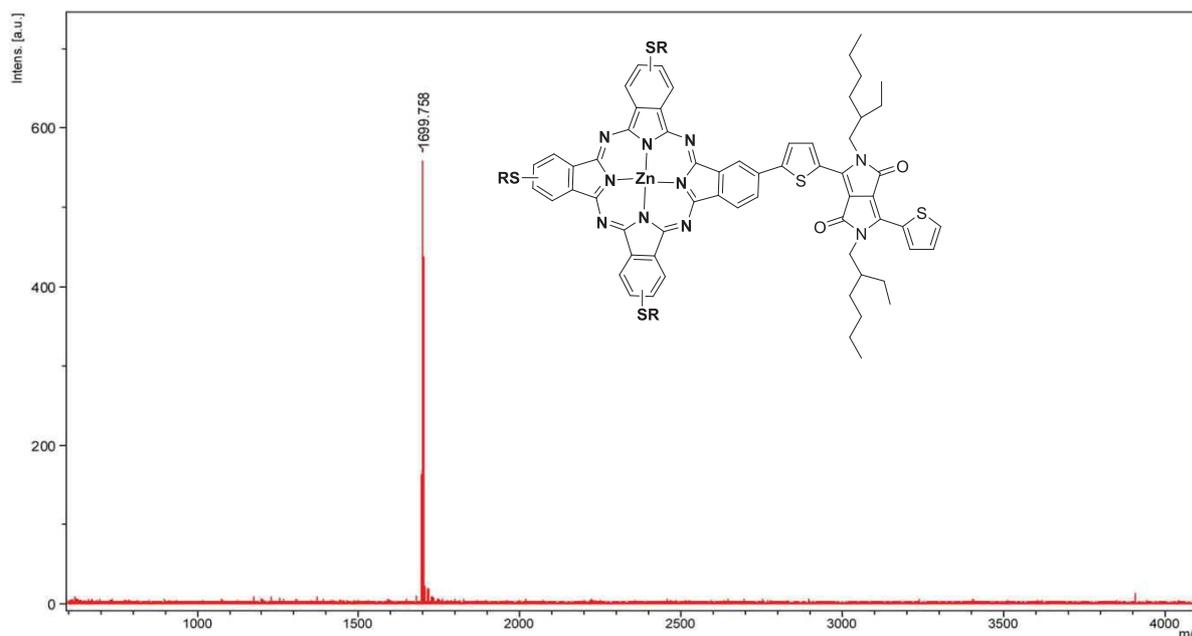
Dans un schlenck, on mélange (200 mg, 0,15 mmol) de phtalocyanine A3B, (48 mg, 0,06 mmol) de composé **54**, [(103 mg, 0,48 mmol) de  $\text{K}_3\text{PO}_4$  dans 1.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ], (1.3 mg, 0,003 mmol) de  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$  dans 3.5 ml de THF. Le mélange est dégazé par des séquences vide/argon puis on ajoute (3 mg, 0,002 mmol) de catalyseur  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  et on effectue à nouveau des dégazages vide/argon. La réaction est mise sous agitation pendant 24h à 80°C.

La triade ZnPc-DPP-ZnPc est synthétisée selon le schéma réactionnel suivant (schéma III. 15).



**Schéma III. 15** : Synthèse de la triade DAD3 (ZnPc-DPP-ZnPc), en présence de  $Pd_2(dba)_3$

Une purification par chromatographie de colonne sur silice permet d'isoler la triade DAD3 en faible proportion (7% de rendement) de la diade DA nettement majoritaire (60% de rendement). La structure des deux composés obtenus après la purification a été confirmée par spectroscopie de masse (Maldi-ToF).

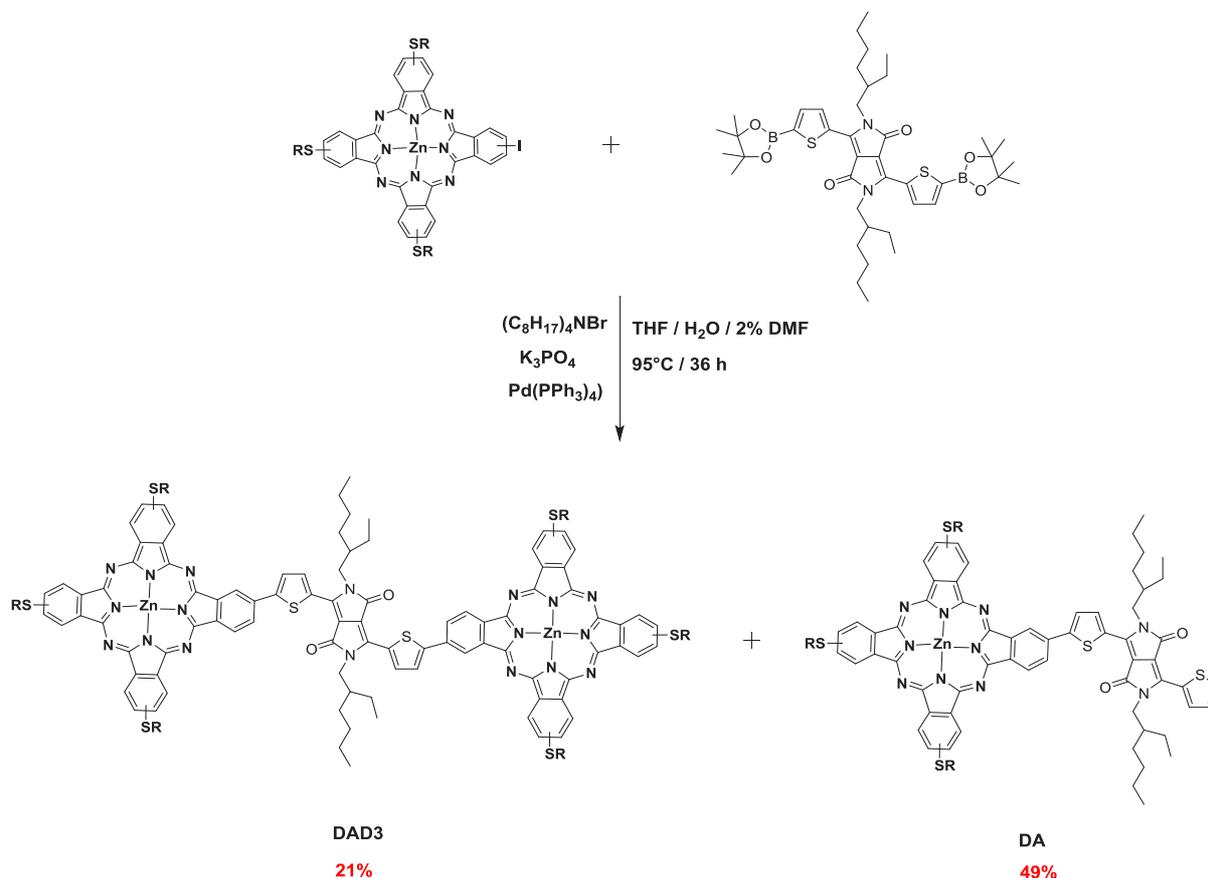


**Figure III. 17** : Spectre de masse du produit majoritaire (DA) issu de la réaction de couplage de Suzuki entre la phthalocyanine **35** et le dérivé DPP bis-ester boronique **54**.

La faible proportion de DAD3 obtenue montre que les conditions utilisées pour ce premier couplage avec le cœur DPP ne sont pas satisfaisantes et doivent être améliorées.

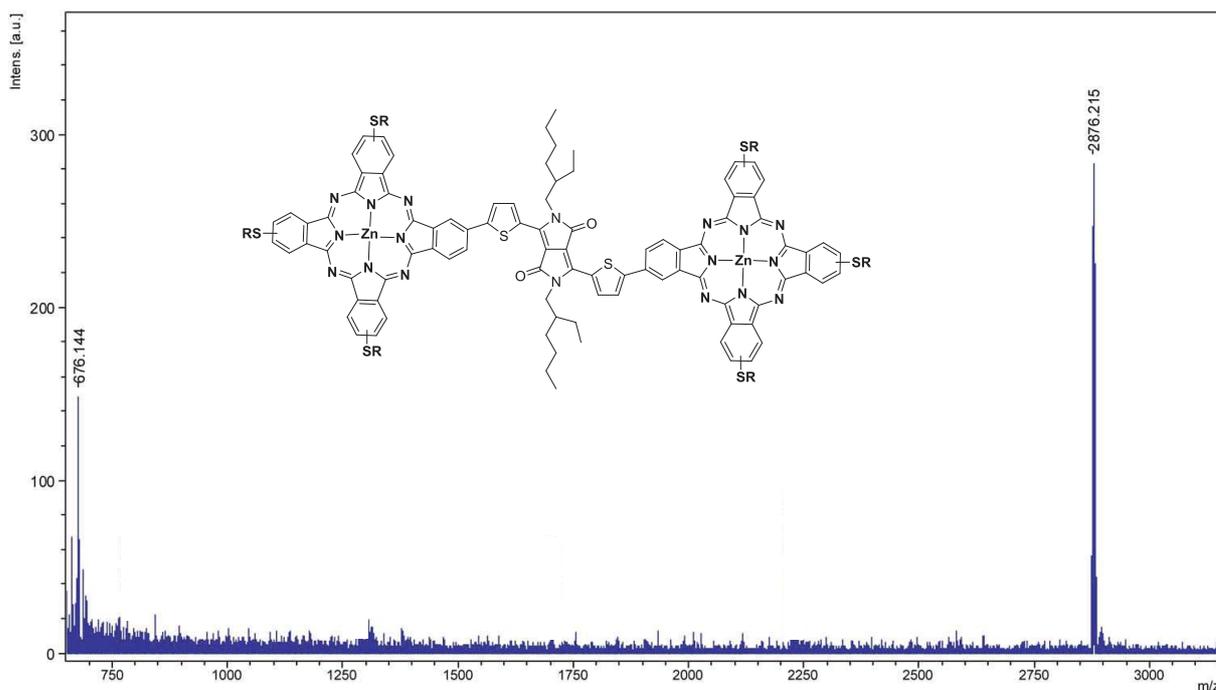
On trouve ainsi dans la littérature des conditions opératoires variées pour le couplage de Suzuki. Il est bien entendu que l'efficacité de la réaction dépend de nombreux facteurs, tels que le type de catalyseur, le ligand, le solvant, la température.

Pour notre deuxième essai de réaction, nous avons essayé de modifier les conditions opératoires utilisées dans la première manipe. En effet, le catalyseur  $\text{Pd}(\text{dba})_3$  est remplacé par le  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , on a ajouté 2% de DMF afin d'augmenter la miscibilité de mélange THF/ $\text{H}_2\text{O}$  et on a augmenté la température de la réaction jusqu'à  $95^\circ\text{C}$  et le temps de la réaction jusqu'à 48h.



**Schéma III. 16** : Deuxième synthèse de DAD3 en présence de  $Pd(PPh_3)_4$ [28]

La triade DAD3 a été isolée du mélange réactionnel par chromatographie sur colonne de silice. Par rapport au premier couplage, Les nouvelles conditions opératoires ont permis d'améliorer significativement le rendement de synthèse de 7 à 21%. Ce résultat montre que le choix du catalyseur est de grande importance dans le couplage du Suzuki ; il démontre en particulier ici l'intérêt du changement de catalyseur  $Pd_2(dba)_3$ , par le système plus actif  $Pd(PPh_3)_4$ . La bonne structure du DAD3 a été confirmée par analyse Maldi-ToF. (Figure III. 16). Les résultats de la caractérisation chimique de la triade sont présentés en annexe. Les résultats de la caractérisation physico-chimiques (UV-vis, niveaux d'énergie, modélisation...) sont développés dans le chapitre 4.



**Figure III. 18** : Spectre Maldi-ToF du DAD3 (ZnPc-DPP-ZnPc)

Nous venons de voir la description de la synthèse de la triade DAD3, à base de phtalocyanine et contenant un cœur central à base de diketopyrrolopyrrole (ZnPc-DPP-ZnPc). La modification des conditions opératoires avec notamment l'utilisation du catalyseur plus actif  $\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_4$ , a permis d'améliorer significativement l'efficacité du couplage de Suzuki et d'atteindre un rendement correct (21%). Comme pour le DAD2, la présence des 3 chaînes SR sur les phtalocyanines conduit à un matériau suffisamment stable et bien soluble dans les solvants organiques. L'utilisation du cœur DPP a permis d'utiliser la réaction de Suzuki et d'éviter la formation de produits d'homocouplages que nous avons rencontrés pour la réaction de Stille (DAD1). Ce cœur a également permis d'introduire deux chaînes solubilisante supplémentaires. Enfin, la purification de la triade a pu être effectuée sans difficulté particulière par chromatographie sur silice. Cette triade a fait l'objet d'un certain nombre d'analyses et de caractérisations (voir chapitre 4) qui ont consommé la totalité du produit disponible. Une troisième réaction de couplage est donc prévue pour terminer les caractérisations et notamment décrire les propriétés structurales et photovoltaïques de cette nouvelle triade.

#### 4. Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre s'articule autour de deux parties : la première concerne la synthèse et la caractérisation des phtalocyanines non symétrique A3B et la seconde porte sur la préparation des triades de type donneur-accepteur-donneur à base de phtalocyanine.

Dans la première partie, nous avons cherché à développer différentes phtalocyanines non symétriques de type A3B, substituées par un atome d'iode (pour les couplages ultérieurs) et par 3 ou 6 chaînes alkyles de type OR, SR et SO<sub>2</sub>R (avec R= 2-butyloctyl). Parmi ces différentes variantes possibles, nous avons réussi à mettre au point la synthèse et la purification de deux plateformes A3B ; la première comporte 6 chaînes OR et la seconde, 3 chaînes SR. Ces précurseurs phtalocyanines ont pu être préparés de bonne pureté, en grande quantité (> 500 mg par synthèse) et avec un bon rendement (≈25%), compte tenu du type de réaction par condensation statistique. Ces deux précurseurs phtalocyanines ont été caractérisés par spectrométrie de masse Maldi-ToF, Infra-rouge et spectroscopie UV-visible.

Dans la deuxième partie, nous avons utilisé les précurseurs phtalocyanines précédents pour préparer trois triades à base de phtalocyanine de zinc (ZnPc). Celles-ci sont constituées d'unités ZnPc à caractère électro-donneur et d'un cœur électro-accepteur dérivé de benzothiadiazole (BTD), d'isoindigo ou de diketopyrrolopyrrole (DPP). Les trois triades ainsi synthétisées présentent les architectures ZnPc-BTD-ZnPc (DAD1), ZnPc-isoindigo-ZnPc (DAD2) et ZnPc-DPP-ZnPc (DAD3). Le composé DAD1 est préparé à partir de la phtalocyanine à 6 chaînes OR, alors que les composés DAD2 et DAD3 sont construits à partir de la phtalocyanine à 3 chaînes SR. Deux types de réactions de couplage ont été utilisés pour préparer ces triades : la réaction de Stille et la réaction de Suzuki. La première a servi à préparer le DAD1, alors que la seconde a été utilisée pour préparer les DAD2 et DAD3. Ces travaux ont permis de montrer que la réaction de Stille a conduit à de nombreuses réactions d'homocouplage parasites, rendant la séparation et purification du DAD1 par des techniques chromatographiques (sur silice et par exclusion stérique) très longues et délicates. La triade DAD1 est obtenue avec un rendement de 26%. En revanche, la réaction de Suzuki n'a pas conduit à la formation de produits de couplage permettant ainsi une séparation plus aisée. Les composés DAD2 et DAD3 ont été obtenus respectivement avec un rendement autour de 30 et 20%. Les trois triades ont été obtenues avec une excellente pureté comme le confirment les analyses par spectrométrie de masse (Maldi-TOF), micro-analyse élémentaire et Infra-rouge.

Pendant ces travaux de synthèse, nous avons été confrontés à des problèmes de dégradation avec rupture des unités phtalocyanines, causés très vraisemblablement par un processus de photo-oxydation. Ce phénomène a été mis en évidence sur les systèmes de DAD1, pour lesquels les unités phtalocyanines sont fortement électro-donneurs du fait de leur fonctionnalisation par six chaînes OR. Ce problème de dégradation a pu être surmonté de manière satisfaisante pour les triades DAD2 et DAD3, en considérant des unités phtalocyanines substituées seulement par 3 chaînes SR.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les propriétés spectroscopiques et structurales, avant d'aborder les propriétés de transport de charge et photovoltaïques de nos triades.

***Chapitre 4 : Caractérisation des triades à base de phthalocyanine de type donneur-accepteur-donneur***



## 1.Introduction

Ce quatrième chapitre est consacré aux propriétés des trois triades DAD1, DAD2 et DAD3, et en particulier à la caractérisation de leurs propriétés optiques, structurales, la mesure des niveaux d'énergie HOMO et LUMO et leur comparaison avec les valeurs théoriques, les propriétés de transport de charge, et enfin à la caractérisation des performances photovoltaïques.

Il est noté que les multiples caractérisations qui ont été faites nécessitent une collaboration avec des groupes de recherche strasbourgeois d'origines diverses et de compétences complémentaires.

Tout d'abord les propriétés optiques de nos produits ont été étudiées en solution et en film. Elles sont mesurées par spectroscopie UV-visible à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

L'étude des propriétés thermiques a été réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les propriétés structurales ont été réalisées par des mesures de diffraction de rayons X sur poudre (DRX) et sous incidence rasante (GIWAXS), ainsi que par observations au microscope optique polarisant. L'ensemble de ces caractérisations ont été réalisées en collaboration avec B. Heinrich ont été effectuées à l'IPCMS et en Corée sur l'accélérateur de Pohang pour les études GIWAXS.

Les mesures des niveaux d'énergie HOMO ont été déterminées par spectroscopie photo-électronique (PESA) à l'Institut des Sciences et d'Ingénierie Supramoléculaire (ISIS).

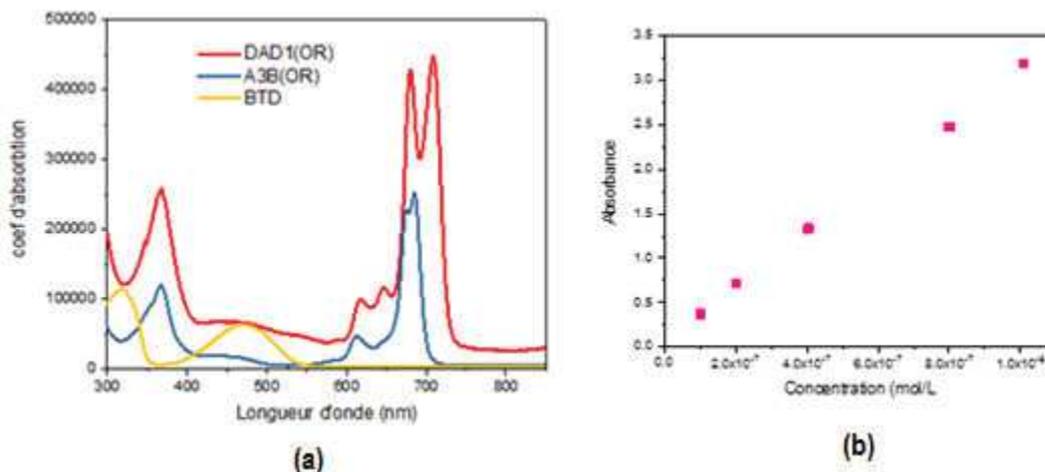
La détermination des propriétés de transport de charge ainsi que les performances photovoltaïques sont réalisées au laboratoire ICUBE de Strasbourg en collaboration avec Patrick Lévêque et Nicolas Leclerc.

## 2.Caractérisation des propriétés optiques des triades

### 2.1. Propriétés optiques de DAD1

Les phtalocyanine sont largement utilisés dans divers domaines d'application à cause de sa forte absorption dans le domaine de visible. D'une manière générale, Le spectre UV-visible de ces molécules présente deux bandes d'absorption, la bande Q et la bande soret B. En effet, la longueur d'onde de ces bandes dépend essentiellement du métal, du substituant et de la nature de solvant utilisés.

La triade DAD1 montre une solubilité remarquable dans une grande variété de solvants organiques, y compris le toluène, le cyclohexane et même d'éthyle-éther (Figure IV.2). L'absence d'agrégation est confirmée par la linéarité de la loi de Beer-Lambert pour toute la gamme de mesure de la concentration explorée ( $10^{-6}$  M).



**Figure IV.1. (a) :** Spectre UV-visible du DAD1 et des précurseurs A3B (ZnPc) et BTD dans le THF à des concentrations de l'ordre de  $10^{-7}$  M ; **(b)** variation de l'absorbance de DAD1 en fonction de la concentration dans le toluène.

D'après les résultats enregistrés ci-dessus (Figure IV.1. (a)), on peut conclure que la forte densité volumique des chaînes alkoxy sur les fragments de phtalocyanine permet de réduire favorablement les forces de cohésion des unités phtalocyanines. La triade ZnPc-BTD-ZnPc présente une solubilité dans les solvants organiques similaire ou même meilleure que celle observée pour les homologues de type TAT. L'observation de la Figure IV.1. (a) montre que le spectre du précurseur phtalocyanine A3B présente les deux bandes caractéristiques des phtalocyanines : la bande Soret B et la bande Q respectivement à 342 nm et à 683 nm. On observe un léger dédoublement de la bande Q (10 nm) qui est attribué à la dissymétrie de la molécule. Le spectre de la partie centrale électro-déficiente BDT présente une large bande centrée à 471 nm. L'examen du spectre de ZnPc-BDT-ZnPc montre que lorsqu'on introduit la partie centrale BDT entre deux fragments de ZnPc, on observe un décalage bathochrome de 25 nm de la bande Q du ZnPc vers le rouge ainsi qu'un net dédoublement de cette bande (28 nm). Ce phénomène est expliqué par l'extension de la conjugaison électronique et du fort couplage électronique entre les unités ZnPc donneurs d'électrons et le colorant BDT électro-déficent. En plus, l'analyse du spectre montre que l'insertion de l'unité BDT permet d'augmenter le domaine d'absorption de la triade depuis le proche UV jusqu'au proche infrarouge, en particulier en remplissant la région entre 400 et 600 nm, absente dans le ZnPc pur. Le spectre UV-visible en film de DAD1 (Figure IV.2) présente une large bande d'absorption intense entre 600 et 900 nm avec un fort décalage vers le rouge. Le gap optique mesuré est égal 1.45 eV. L'élargissement de la bande Q ainsi que l'effet bathochrome traduisent la présence de fortes interactions intermoléculaires à l'état solide.

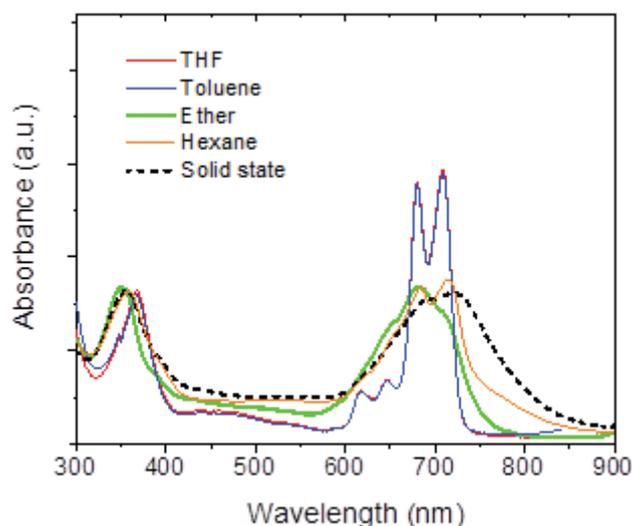


Figure IV.2 : Spectres d'absorption du DAD1 en solution dans différents solvants et sous forme de film.

## 2.2. Propriétés optiques de DAD2

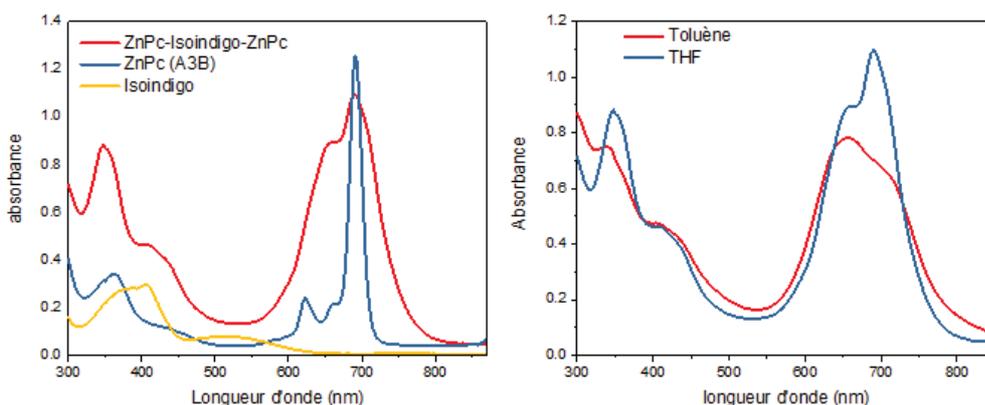


Figure IV.3 : a) Spectre UV-visible du DAD2 dans le THF ; b) Effet de solvant sur le spectre UV-visible du DAD2

Les spectres UV-visible du DAD2 en solution dans le toluène et dans le THF sont présentés sur la figure IV.3. b. La comparaison des deux spectres montre une structure de bande mieux résolue et un meilleur coefficient d'extinction molaire dans le THF qui tend à indiquer une meilleure solubilité de la triade dans le THF que dans le toluène. Ce phénomène peut traduire des effets d'agrégation de la triade DAD2 dans le toluène. Ce résultat semble confirmer les informations de la littérature qui mentionnent que les solvants coordinants (ex. THF) améliorent la solubilisation des systèmes phthalocyanines [237]. Dans la suite de ce travail, nous avons ainsi effectué nos comparaisons de spectres d'absorption de la triade DAD2 et de ses précurseurs dans le THF. L'analyse du spectre UV-visible du DAD2 dans le THF nous montre un élargissement de la bande Q du DAD2 (entre 550 et 800 nm) par rapport à la phthalocyanine A3B. Cet élargissement témoigne d'un fort couplage

électronique entre la partie donneur d'électron (ZnPc) et la partie accepteur d'électron (isoindigo). Ce couplage s'accompagne également d'un effet bathochrome jusqu'à environ 800 nm en solution. Par ailleurs, l'incorporation de l'unité isoindigo entre les unités ZnPc permet d'obtenir une absorption complémentaire dans la zone entre 400 et 600 nm où la phtalocyanine n'absorbe pas.

Les spectres d'absorption des films ont également été enregistrés pour le DAD2 et les phtalocyanines A3B et A4 (figure IV.4). On constate que les films de A3B et A4 présentent un spectre similaire et très large, qui témoignent de la présence de fortes interactions intermoléculaires et qui semblent indiquer que le nombre de chaînes ramifiées (3 ou 4) n'influe pas sur l'organisation de ces dérivés en phase solide. La triade DAD2 présente un effet bathochrome de son maximum d'absorption de 40 nm par rapport à celui du composé A3B. Ce résultat sous-entend une amélioration de la conjugaison électronique dans le DAD2, entre les unités électro-donneur ZnPc et le cœur central électro-déficient isoindigo. Le gap optique mesuré est égal à 1.42 eV.

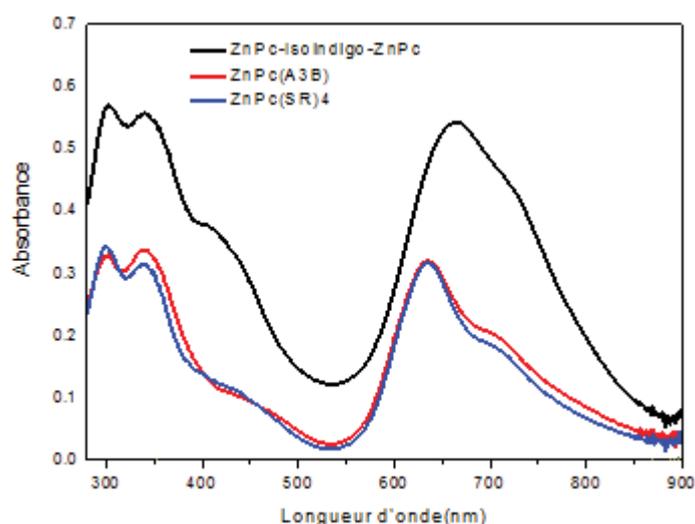
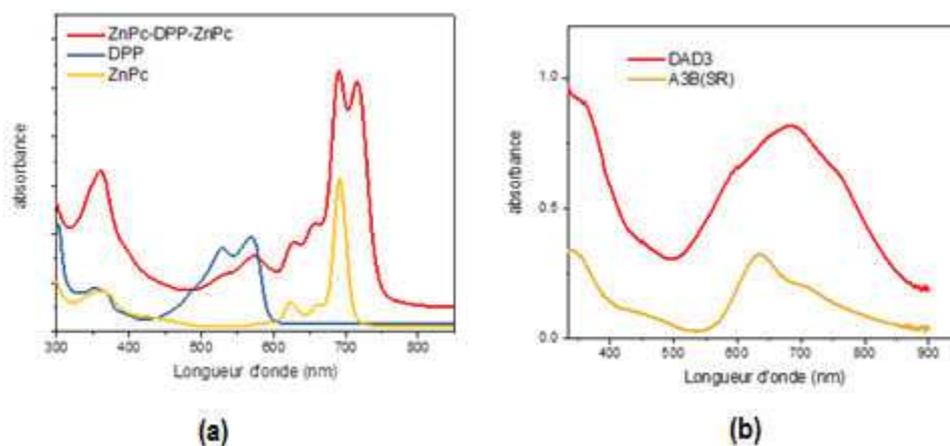


Figure IV.4 : Spectre UV-visible du DAD2 et de ses précurseurs A3B et A4, en film

### 2.3. Propriétés optiques de DAD3

Comme nous avons vu dans le cas des DAD1 et DAD2, l'analyse des spectres UV-visibles du DAD3, A3B(SR) et DPP montrent que lorsqu'on introduit la partie centrale DPP (électro-déficiente) entre deux unités de phtalocyanine ZnPc, on élargit le système  $\pi$ -conjugué ce qui provoque un effet bathochrome de la bande Q vers le rouge par rapport à la phtalocyanine A3B (Figure IV.5. a). Ici encore, l'examen du spectre UV-visible de DAD3 (rouge) montre que le fort couplage électronique entre ZnPc et DPP permet de remplir la zone intermédiaire entre 400-600 nm, où la phtalocyanine n'absorbe pas.

L'examen du spectre UV-visible en film de la triade DAD3 montre un effet bathochrome du maximum d'absorption de 50 nm par rapport à celui de A3B(SR) (Figure IV.5. b). Ce phénomène a également été observé dans le cas des DAD1 et DAD2.



**Figure IV.5 :** Spectre UV-visible du DAD3 et de ses précurseurs A3B(SR) et DPP en solution dans le THF (a) et en film (b).

## 2.4. Conclusion

L'étude des propriétés optiques des triades DAD1, DAD2 et DAD3 a montré que les triades synthétisées présentent une bonne solubilité dans le THF et une bonne absorption dans le domaine de visible. L'analyse fine de l'allure des spectres dans le THF montre cependant une structure de bande mieux résolue dans le cas des DAD1 et DAD3 qui semblent indiquer une meilleure solubilité pour ces deux triades. Lorsqu'on introduit la partie centrale électro-déficente (BTD, Isoindigo, DPP) entre deux phthalocyanines, on obtient les résultats suivants :

- Une large absorption sur tout le domaine du visible, entre le proche UV et le proche infrarouge. On observe en particulier un remplissage de la zone d'absorption entre 400 et 600 nm, c.à.d. dans la région où le phthalocyanine n'absorbe pas.
- Un effet bathochrome de la bande Q vers des longueurs d'ondes plus élevées qui témoigne d'une bonne conjugaison électronique entre les unités ZnPc électro-donneuses et les unités centrales électro-acceptrices. Cet effet provoque une diminution du gap optique pour atteindre des valeurs  $E_g < 1.4$  eV.

Les résultats de ces caractérisations optiques sont encourageants dans la perspective d'utiliser ces triades pour la préparation de cellules solaires organiques.

### 3. Calcul théorique et mesure des niveaux énergétiques des triades

La détermination des niveaux HOMO et LUMO à l'état solide est classiquement réalisée par voltampérométrie cyclique, en milieu acétonitrile. Dans notre cas cependant, nous n'avons pas utilisé cette technique du fait de la solubilité de la triade DAD1 dans l'acétonitrile. Nous avons plutôt opté pour des mesures en phase solide par spectroscopie photo-électronique (PESA), qui est une méthode très pratique et rapide pour déterminer les niveaux d'énergie. Cette technique ne donne toutefois accès qu'aux niveaux HOMO. La littérature nous montre que les résultats obtenus par PESA sont similaires à ceux obtenus sur des films par voltampérométrie cyclique. [238].

Avant de présenter les résultats expérimentaux obtenus pour les triades DAD1, DAD2 et DAD3, nous allons tout d'abord étudier l'étude théorique réalisée en parallèle par P. Lévêque. Cette étude consiste à anticiper par calcul de type DFT (Density Fonctionnal Theory) les tendances d'évolution des niveaux d'énergie HOMO et LUMO en fonction de la partie accepteur d'électron (BTD, isoindigo et DPP), la partie donneur d'électron (ZnPc) restant inchangée. Pour connaître les propriétés géométriques et électroniques des triades synthétisées, les calculs DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP/6-311+G\* dans le vide ont été réalisés à l'aide du logiciel Spartan 10. Les longues chaînes alkyloxy périphériques ont été remplacées par des groupes méthoxy pour conserver un temps de calcul raisonnable.

#### 3.1. Niveaux d'énergie des triades DAD1, DAD2 et DAD3

D'un point de vue conformationnel, les triades DAD1, DAD2 et DAD3 montrent une structure assez planaire suggérant une bonne conjugaison électronique entre les fragments ZnPc et l'unité centrale tout au long de la molécule (figure IV.6). Les orbitales frontières données dans la figure IV.6 montrent les localisations spécifiques des orbitales moléculaires occupée la plus haute (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) et vide la plus basse (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Les HOMO sont essentiellement situés sur les fragments ZnPc, tandis que les LUMO sont principalement situés sur l'unité centrale des fragments BTD, isoindigo et DPP, ce qui démontre clairement que les unités ZnPc et la partie centrale (BTD, Isoindigo, DPP) ont respectivement un caractère électro-donneur et électro-accepteur.

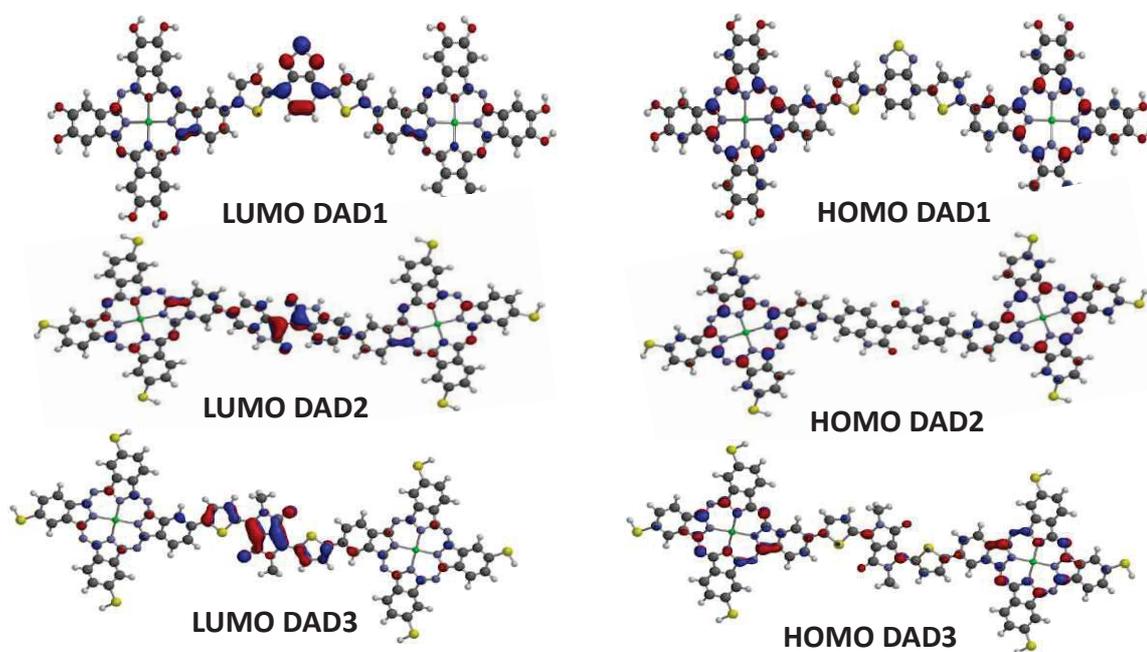


Figure IV.6 : HOMO et LUMO des triades DAD1, DAD2, DAD3

Les valeurs d'énergie HOMO et LUMO calculées des triades DAD1, DAD2 et DAD3 sont représentées ci-dessous.

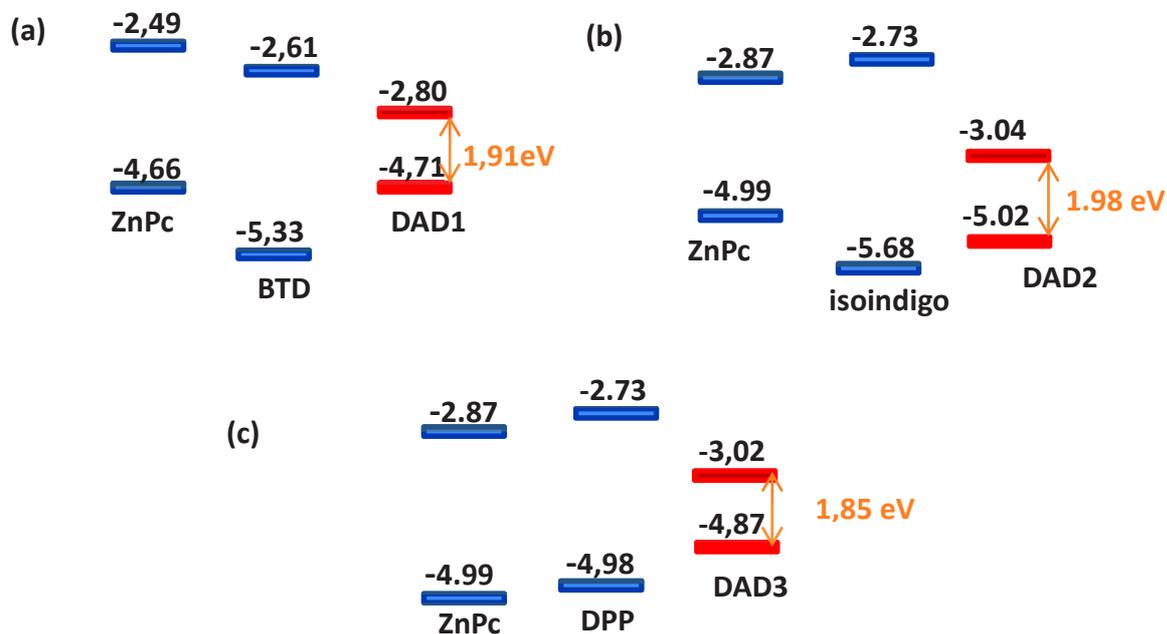


Figure IV.7 : (a) niveaux d'énergie HOMO, LUMO calculés pour ZnPc(OR)<sub>8</sub>, BTd et DAD1

(b) niveaux d'énergie HOMO, LUMO calculés pour ZnPc(SR)<sub>4</sub>, isoindigo et DAD2

(c) niveaux d'énergie HOMO, LUMO calculés pour ZnPc(SR)<sub>4</sub>, DPP et DAD3

Pour les triades DAD1 et DAD2, les écarts énergétiques entre les HOMO des constituants (ZnPc(OR) et BTd pour DAD1 et ZnPc(SR) et isoindigo pour DAD2) sont trop importants pour permettre une bonne hybridation. En effet cet écart est de 0,67 eV pour DAD1 et 0,69 eV pour DAD2. En conséquence, la HOMO des triades DAD1 et DAD2 sont proches de la HOMO la moins profonde des constituants, à savoir de la HOMO du ZnPc dans les deux cas. Au contraire, les HOMO calculées pour les constituants de DAD3 sont très proches en énergie (écart de 0,1 eV) et doivent pouvoir donner lieu à une hybridation efficace. En conséquence, la HOMO de DAD3 est moins profonde que la moins profonde des HOMO de ses constituants. Suivant la même logique, les LUMO des constituants pour les trois triades sont suffisamment proches en énergie pour donner lieu à une hybridation correcte (0,12 eV pour DAD1, 0,14 eV pour DAD2 et DAD3). La LUMO des trois triades est donc plus profonde que la LUMO la plus profonde de ses constituants à savoir la LUMO de BTd pour DAD1 et celle de ZnPc(SR) pour DAD2 et DAD3.

Les résultats du calcul théorique et les mesures expérimentales par PESA réalisés pour DAD1, DAD2 et DAD3 sont regroupés dans les tableaux suivants.

Composé	Calculs (DFT)			Mesures		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)	HOMO <sup>a</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	Eg <sup>c</sup> (eV)
ZnPc-I (OR) <sub>6</sub>				-5.04		
ZnPc(OR) <sub>8</sub>	-4.66	-2.49	2.17	-4.93		
TBD	-5.35	-2.61	2.74	-5.79		
ZnPc-BTD-ZnPc	-4.71	-2.80	1.91	-4.97	- 3.56	1.41

**Tableau IV.1** : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO calculés et mesurés pour DAD1

Composé	Calculs (DFT)			Mesures		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)	HOMO <sup>a</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	Eg <sup>c</sup> (eV)
ZnPc-I SR) <sub>3</sub>				- 4.95		
ZnPc(SR) <sub>4</sub>	- 4.99	- 2.87	2.12	- 4.80		
Isoindigo	-5.68	- 2.73	2.95			
ZnPc-isoindigo-ZnPc	-5.02	- 3.04	1.98	-5.00	- 3.58	1.42

**Tableau IV.2** : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO calculés et mesurés pour DAD2

Composé	Calculs (DFT)			Mesures		
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Eg (eV)	HOMO <sup>a</sup> (eV)	LUMO <sup>b</sup> (eV)	Eg <sup>c</sup> (eV)
ZnPc-I (SR) <sub>3</sub>				- 4.95		
ZnPc(SR) <sub>4</sub>	- 4.99	- 2.87	2.12	- 4.80		
DPP	- 4.98	- 2.47	2.51			
ZnPc-DPP-ZnPc	- 4.87	-3.02	1.85	- 5.06	- 3.66	1.40

**Tableau IV.3** : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO calculés et mesurés pour DAD3

L'analyse des résultats des trois tableaux ci-dessus montre que les valeurs expérimentales mesurées par PESA (HOMO) pour les trois triades DAD1, DAD2, DAD3 sont proches des valeurs calculées. Ce résultat est intéressant et montre que les valeurs de HOMO sont plus ou moins constantes, quelles que soient les différences de structure chimique des triades, c'est-à-dire la substitution des 6 chaînes OR par 3 chaînes SR ou encore la nature du cœur électro-déficient. En outre, on observe que le niveau HOMO des triades est quasiment identique à la valeur de la HOMO des unités phtalocyanine de départ. Ce constat semble indiquer que le niveau de la HOMO de la triade est déterminé par la HOMO de l'unité phtalocyanine. Ce résultat étonnant corrobore le comportement observé pour les triades à base TAT, pour lesquels les valeurs de la HOMO semblent imposées par la valeur de la HOMO des unités TAT [87].

La valeur du gap optique Eg<sup>c</sup> des trois triades est déterminée par la relation suivante :

$$Eg \text{ (eV)} = 1240/\lambda_{\max}(\text{nm})$$

La valeur de  $\lambda_{\max}$  est déterminée à partir du spectre UV-visible en film et représente la longueur d'onde au seuil d'absorption.

Les valeurs du gap optique Eg<sup>c</sup> de DAD1, DAD2 et DAD3 est égale à 1,41 eV, 1,45 eV, 1,40 eV.

Les valeurs d'énergie de gap mesurées par absorption UV-visible et celles calculées sont substantiellement différentes pour au moins deux raisons. En premier lieu, le seuil d'absorption représente l'énergie minimale pour créer un exciton et non une paire électron/trou libre. Il est très communément observé que l'énergie de gap déterminée comme la soustraction des LUMO et HOMO mesurées par voltampérométrie cyclique est supérieure à celle déterminée par le seuil d'absorption du spectre UV-visible d'une quantité égale à l'énergie de liaison de

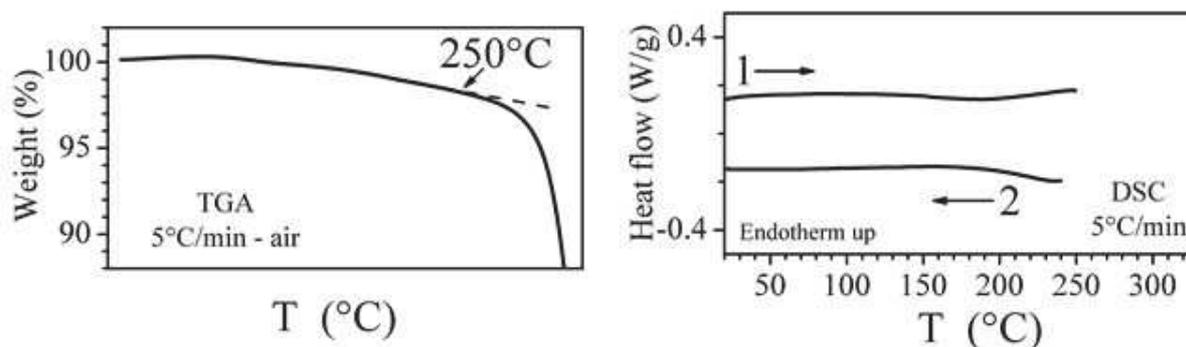
l'exciton [239]. En second lieu, les calculs DFT ne prennent pas en compte explicitement le premier niveau excité et donnent souvent lieu à une énergie de LUMO très surestimée [240]. Ces deux raisons expliquent pourquoi l'énergie de gap calculée par DFT est significativement supérieure à celle mesurée par PESA et absorption UV-visible.

#### 4. Propriétés thermiques et structurales des triades.

L'étude des propriétés structurales de nos triades DAD1, DAD2 a été réalisée par le Dr. Benoît Heinrich en Corée (Laboratoire de l'Accélérateur de Pohang (PAL)), à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble et à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). En raison de la faible quantité obtenue au cours de la synthèse du DAD3, la caractérisation structurale est reportée après la rédaction du manuscrit.

##### 4.1 Propriétés thermiques et structurales du DAD1.

Le DAD1 a tout d'abord fait l'objet d'une caractérisation de ces propriétés thermiques. L'analyse de la courbe ATG montre que la triade DAD1 présente une bonne stabilité jusqu'à la température de début de dégradation (environ 250°C), avec une perte de masse de 5% à 300°C, pour une rampe de 5°C/min (figure IV.8). A température ambiante, la triade DAD1 s'est avérée être un solide vitreux noirâtre, ramollissant graduellement en une pâte épaisse non-biréfringente au-dessus de 180°C. Ce comportement indique un état amorphe qui est en cohérence avec l'absence des transitions de phase dans les courbes DSC jusqu'à 250°C (figure IV.8).



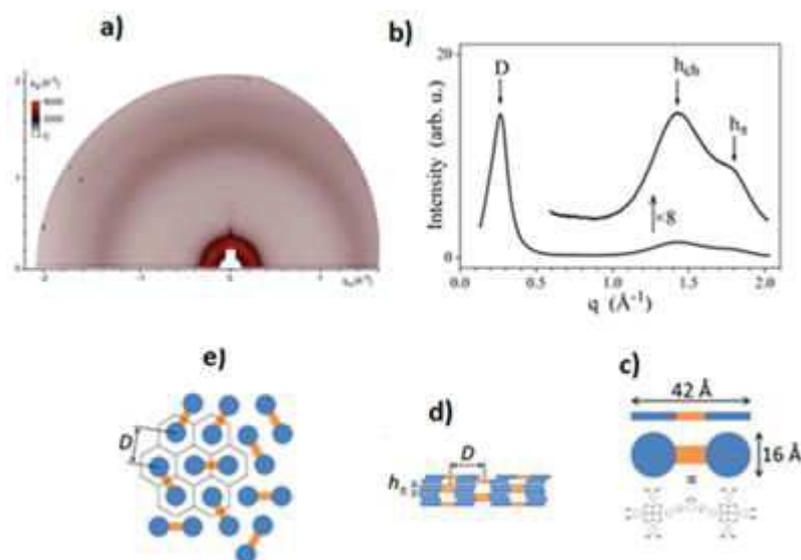
**Figure IV.8 :** Gauche : Analyse thermogravimétrie (ATG) de la triade DAD1 ; Droite : Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la triade DAD1

Les mesures de GIWAXS ont été effectuées sur la ligne synchrotron PLS-II 9A U-SAXS au Laboratoire de l'Accélérateur de Pohang (PAL) en Corée. L'échantillon consistait en une couche de DAD1 déposée par enduction centrifuge (ou « spin-coating ») sur une plaquette de silicium à partir d'une solution à 1 mg/ml dans

$\text{CHCl}_3$ . Les rayons X provenant de l'ondulateur sous vide (IVU) ont été monochromatisés en utilisant des doubles-cristaux de Si (111) focalisés sur le détecteur et des miroirs de type K-B. Les motifs ont été enregistrés avec un détecteur CCD 2D (Rayonix SX165). La distance entre l'échantillon et le détecteur était d'environ 225 mm pour une énergie de 11,08 keV (1,119 Å).

Les expériences GIWAXS sur un film mince ont confirmé l'absence d'ordre à longue portée, car elles conduisaient à un cliché sans réflexion fine, mais l'examen du profil GIWAXS représenté dans la figure IV.9. (a) a montré la présence de plusieurs signaux larges caractéristique de l'auto-assemblage nanoségrégré à l'échelle locale. En effet, le profil présente : une bande de diffusion large  $h_{ch}$  centrée autour de 4,5 Å, qui correspond à la distance latérale entre les chaînes fondues, une bande de diffusion  $h_{\pi}$  à 3,5 Å, qui correspond aux cycles phtalocyanine  $\pi$ -empilés (ZnPc), et une bande correspondant à une périodicité corrélée à courte distance D de 24 Å, qui provient de l'arrangement des piles de macrocycles ZnPc.

Cette composition du cliché est conforme à une structure de type mésophase colonnaire, dans laquelle les colonnes ZnPc sont séparées par une périphérie indifférenciée de chaînes aliphatiques et de ponts BTB et s'organisent en un réseau bidimensionnel corrélé à courte distance (figures IV.9.b-d). Un tel ordre colonnaire à courte portée persistant dans les états amorphes a déjà été rapporté pour des architectures moléculaires incluant des segments de chaînes incompatibles [241]. La persistance des piles de mésogènes dans l'état liquide isotrope était dans ce premier cas induite par les interfaces de nanoségrégation en périphérie des colonnes, alors qu'elle est ici la conséquence du pontage des colonnes ZnPc avec les cœurs BTB.



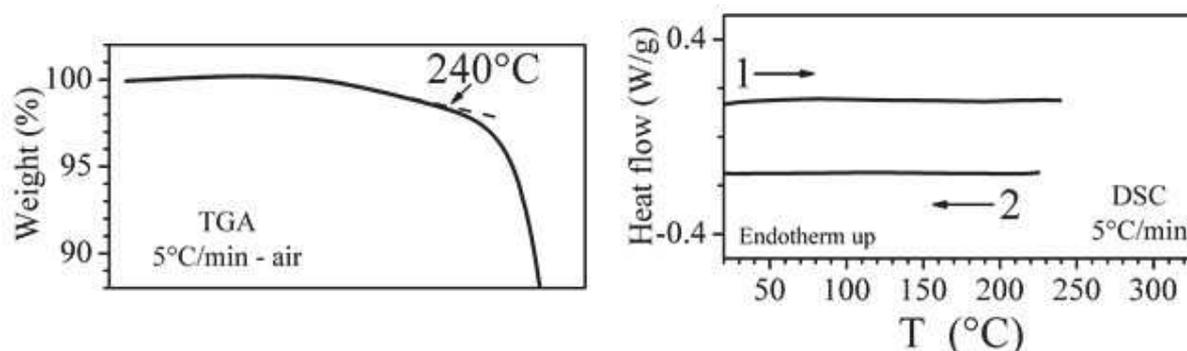
**Figure IV.9. a)** : Chliché de diffusion des rayons X en incidence rasante (Giwax) d'un film mince à température ambiante  
**b).** Profil d'intensité en fonction du vecteur de diffusion obtenu par integration du cliché Giwax.  
**c)** : Représentation schématique de la triade DAD1 (unité ZnPc en bleu, et unité BTB en orange). **d)** : Modèle de l'empaquetage moléculaire dans la phase amorphe structurée à l'échelle locale, avec des piles de ZnPc de forme

irrégulière, espacées par les ponts et les chaînes fondues. **e)** : Arrangement latéral des piles de ZnPc premières voisines, entourées de la périphérie de ponts et de chaînes, qui dessinent une structure locale de type colonnaire

L'influence du pontage sur la géométrie de la structure peut être évaluée à partir de la hauteur de colonne par molécule  $h_{mol}$  (i.e. la hauteur du segment cylindrique correspondant à une molécule, qui est obtenue à partir du rapport du demi-volume moléculaire ( $V_{mol} \approx 5500 \text{ \AA}^3$ ) et de la section colonnaire en considérant une géométrie hexagonale ( $S \approx 2/\sqrt{3} D^2 = 650 \text{ \AA}^2$ ) [242]). Cette valeur  $h_{mol}$  est supérieure à l'espacement moyen des cycles ZnPc  $h_{\pi}$  (4,2 Å par rapport à 3,5 Å), comme pour les mésophases colonnaires de nombreux dérivés de MPc [243] et pour les polymorphes cristallins de CuPc pur (CSD-2103883 [244]), qui s'empilent avec des déplacements latéraux dans des colonnes inclinées. La géométrie de l'auto-assemblage est donc peu affectée par le pontage, ce qui contraste avec son effet délétère sur l'ordre à longue distance.

#### 4.2. Propriétés thermiques et structurales du DAD2

La triade DAD2 s'est révélée être un solide noirâtre, à température ambiante et au chauffage jusqu'à dégradation. La courbe ATG montre un début de dégradation de la triade à autour de 240°C, la perte masse atteignant 5% à 280°C, avec une rampe de 5°C/min. La courbe DSC ne présente aucun événement thermique en dessous de 240°C (Figure IV.10).

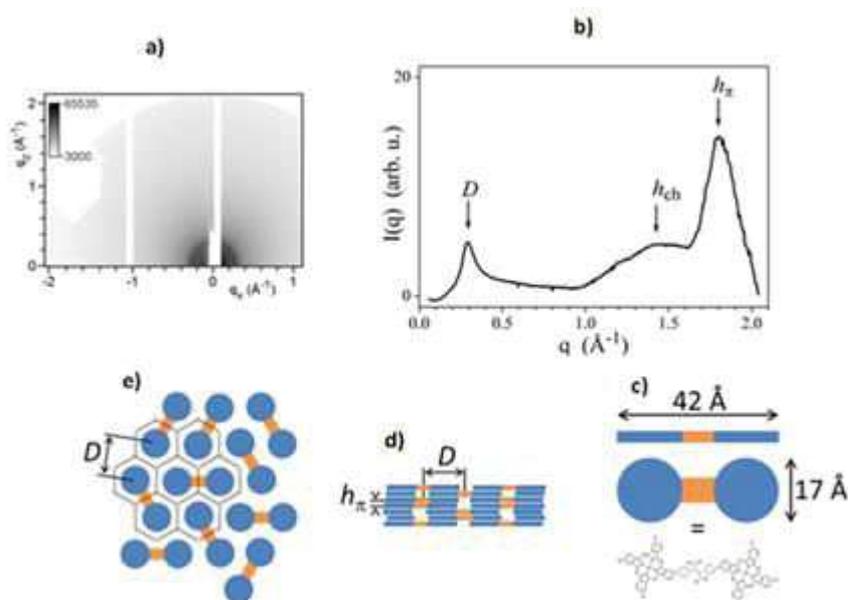


**Figure IV.10** : Gauche : Analyse thermogravimétrie (ATG) de la triade DAD2 ; Droite : Analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la triade DAD2

Les caractérisations structurales ont été effectuées en utilisant les mêmes techniques et appareils que pour le DAD1.

Comme avec la triade DAD1, l'expérience GIWAXS a conduit à un cliché sans réflexion fine mais le profil GIWAXS présente plusieurs signaux larges, confirmant l'auto-assemblage moléculaire dans un état amorphe avec une structure nanoségrégée à l'échelle locale (figure IV.11.b). Spécifiquement, ces signaux consistent en des larges bandes de diffusion  $h_{ch}$  autour de 4,5 Å, qui correspondent aux distances latérales entre les chaînes fondues, et  $h_{\pi}$  à 3,5 Å qui correspond à la distance entre deux plateaux phtalocyanine (ZnPc) empilés (figure

IV.11.d), en plus de la périodicité locale  $D$  de 21,5 Å (figure IV.11.e). qui correspond à l'arrangement des piles de Pc. De nouveau, cette composition des clichés est conforme à une structure de type mésophase colonnaire, dans laquelle les colonnes Pc, séparées par une périphérie indifférenciée de chaînes aliphatiques et de ponts isoindigo s'organisent dans un réseau bidimensionnel corrélé à courte distance. La hauteur de colonne par molécule  $h_{\text{mol}}$  ( $V_{\text{mol}} \approx 4150 \text{ \AA}^3$ ,  $S \approx 535 \text{ \AA}^2$ ,  $h_{\text{mol}} \approx 3,9 \text{ \AA}$ ) dépasse légèrement  $h_{\pi}$ , car les anneaux ZnPc s'inclinent légèrement hors du plan colonnaire ( $\psi \approx 26^\circ$ ). Cette inclinaison est la même que dans la structure cristalline CSD-CUPOCY13 de la phtalocyanine de cuivre pure ( $h = 3,41 \text{ \AA}$ ,  $h_{\text{mol}} = 3,77 \text{ \AA}$ ,  $\psi = \arccos(h_{\pi}/h_{\text{mol}}) = 25^\circ$ ), révélant que l'empilement incliné naturel des anneaux de ZnPc est à peine influencé par les chaînes et les ponts. Leur insertion entre les colonnes empêche cependant le développement de l'ordre latéral à longue distance et l'organisation moléculaire moyenne est donc macroscopiquement amorphe.



**Figure IV.11. a)** : Cliché de diffusion des rayons X en incidence rasante (Giwax) d'un film mince à température ambiante **b)**. Profil d'intensité en fonction du vecteur de diffusion obtenu par intégration du cliché Giwax.

**c)** : Représentation schématique de la triade DAD2 (ZnPc) en bleu, isoindigo en orange). **d)** : Modèle de l'empaquement moléculaire dans la phase amorphe structurée à l'échelle locale, avec des piles de ZnPc de forme irrégulière, espacées par les ponts et les chaînes fondues. **e)** : Arrangement latéral des piles de ZnPc, entourées de la périphérie de ponts et de chaînes, qui dessinent une structure locale de type colonnaire

Pour conclure, l'étude des propriétés structurales des triades DAD1 et DAD2 montre que ces composés présentent une bonne stabilité jusqu'à la température de dégradation (250°C). Les courbes DSC et les observations par microscopie en lumière polarisée indiquent que ces triades ne présentent aucune transition de phase en-dessous de la température de dégradation et conservent la structure amorphe de l'état initial.

Néanmoins, l'examen des profils de diffusion X a montré que ces triades s'auto-organisent à l'échelle locale en une structure proche de celle d'une mésophase colonnaire.

Bien que ces deux triades présentent des comportements amorphes similaires, leur origine diffère légèrement l'une de l'autre. Dans le cas de la triade DAD1, la présence des 6 chaînes ramifiées volumineuses sur les unités ZnPc gêne considérablement les interactions intermoléculaires entre les unités ZnPc qui entraîne l'établissement d'un état amorphe assez fluide mais présentant une organisation de type colonnaire à l'échelle locale. Dans le cas de la triade DAD2 par contre, la réduction du nombre de (6 à 3) chaînes périphériques est suffisante pour permettre l'établissement d'interactions intermoléculaires entre les plateaux ZnPc. Ces interactions intervenant aux deux extrémités de la triade, cette dernière se trouve figée dans un état amorphe présentant une pré-organisation colonnaire à l'échelle locale. Les forces de cohésion étant tellement fortes, le système ne peut être fondu, ni même ramolli par traitement thermique. En définitive, la triade DAD2 se trouve définitivement figée dans son état amorphe initial, obtenu après l'évaporation du solvant.

## 5. Propriétés de transport de charges et photovoltaïques

### 5.1. Propriétés de transport de charges

Les propriétés de transport de charge ont été déterminées dans des dispositifs à transistors à effet de champ organique (OFET) avec une configuration de contact de fond et de grille inférieure (Figure IV.12). Seul le transport des trous a été observé et les valeurs de mobilité ont été estimées à partir des caractéristiques de transfert dans le régime linéaire. Les détails de la fabrication des dispositifs OFET peuvent être trouvés dans l'annexe.

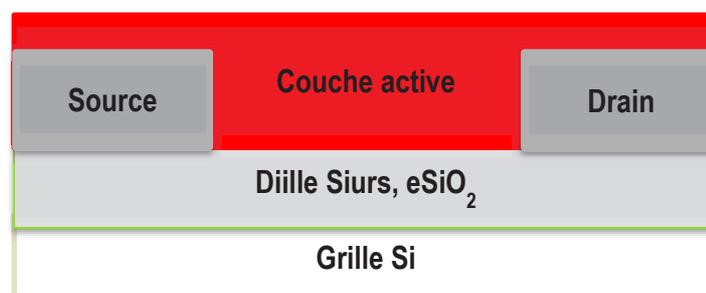


Figure IV.12 : Architecture d'un transistor FET de type bottom gate-bottom contact

Au cours de notre projet de thèse, nous avons pu mesurer les propriétés de transport de charge de la triade DAD1. Les mesures de transport pour les deux autres triades DAD2 et DAD3 doivent être effectuées très prochainement. Les valeurs de mobilités de charge mesurées pour le DAD1 sont regroupées dans le tableau IV.4.

Mobilité des Trous	Echantillon brut	Conditions à recuit		
$\mu_h \pm \Delta\mu$	$(3.3 \pm 1.1) \times 10^{-8}$	100°C pour 10min	150°C pour 10min	200°C pour 10min
		$(4.3 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(1.2 \pm 1.1) \times 10^{-6}$	$(5.9 \pm 0.1) \times 10^{-6}$

**Tableau IV.4 :** Valeurs de mobilité des trous déterminées par OFET

L'analyse de tableau ci-dessous montre que la mobilité des trous est fortement dépendante du recuit thermique, car les valeurs augmentent très fortement de  $\mu_h = 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (depuis le brut) à des valeurs non négligeables d'environ  $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  après 10 minutes de recuit à 200°C. Ce résultat montre clairement qu'un ramollissement des matériaux à température élevée est nécessaire pour améliorer l'organisation moléculaire des empilements colonnaires. Comme le matériau ne présente que des empilements moléculaires à courte distance, la mobilité des trous reste limitée à des valeurs modestes.

Même modeste, cette valeur de mobilité de trous constitue un résultat prometteur pour l'utilisation des triades comme matériaux donneurs pour les propriétés photovoltaïques. Ce résultat obtenu pour le DAD1 laisse présager que les autres triades DAD2 et DAD3 puissent également présenter des mobilités de trous.

## 5.2. Propriétés photovoltaïques

Au cours de ce travail de thèse, nous avons synthétisé trois triades comportant un cœur benzothiadiazole (BTD), isoindigo et dikétopyrrolopyrrole (DPP). Néanmoins, pour la triade DAD1 à cœur BTD, étant donné la complexité à purifier cette triade, du fait des nombreux sous-produits d'homocouplages parasites et de sa propension à se photodégrader, les caractérisations (chimiques, optiques, structurales) ont consommé la totalité du peu de produit synthétisé. La quantité de la triade DAD3 a également été totalement consommée, mais ce composé étant plus stable et la synthèse plus facile que celle de la triade DAD1, une deuxième synthèse est prévue très prochainement pour finaliser les caractérisations de transport de charge et photovoltaïque de cette triade. Nous n'avons donc pas eu encore l'occasion de caractériser leurs propriétés photovoltaïques. Nous nous sommes donc focalisés sur la caractérisation de la dernière triade DAD2.

Cependant, ici aussi la faible quantité de triade DAD2 à base d'isoindigo ne nous a pas permis de réaliser plus de deux séries de cellules), ce qui est trop peu pour faire évoluer les différents paramètres de mise en œuvre. En conséquence, nous sommes partis des conditions publiées par Molina et al. [152] sur une molécule similaire.

Nous avons ainsi considéré une structure de cellule inverse, comme schématisée sur la figure IV.13 et avons retenu le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) comme solvant et l'unique ratio D/A de 1,5 : 1. Le seul paramètre que nous avons fait varier est la concentration en DAD2 (5 et 7 mg/mL) dont il est attendu un impact sur l'épaisseur de la couche active.

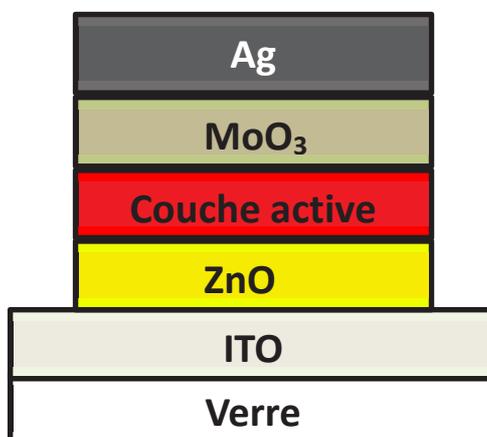


Figure IV.13 : Architecture de la cellule inverse utilisée

Les résultats de nos mesures sont regroupés dans le tableau suivant (tableau IV.1 et les courbes J(V) correspondantes sont dessinées dans la figure IV.14.

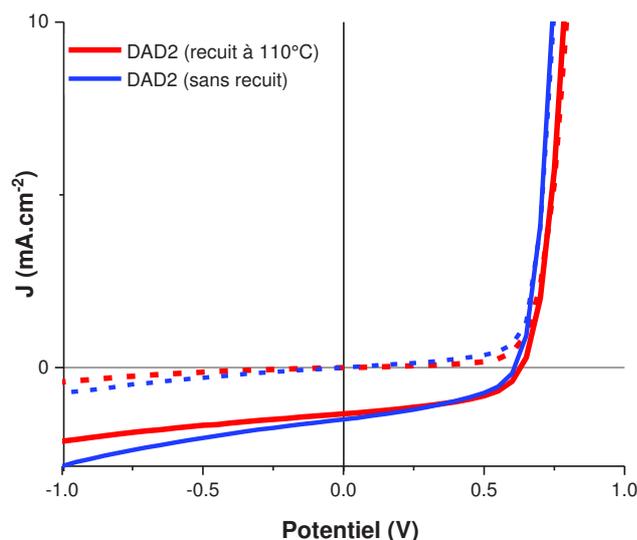
Concentration	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
5 mg/mL	540	1,04	35,4	0,20
7 mg/mL	623	1,50	41,4	0,38
7 mg/mL (recuit à 110°C)	632	1,35	47,4	<b>0,40</b>

Tableau IV. 5 : résultats photovoltaïques de la triade DAD2

En se basant sur les résultats enregistrés dans le tableau IV.1, nous avons observé une augmentation négligeable du rendement photovoltaïque (+0,02%) après un recuit à 110°C. Il est difficile de tirer des conclusions sur ces quelques résultats. On note cependant une  $V_{oc}$  correcte avec une valeur maximale égale à 632 mV. Cette valeur est en bon accord avec la règle empirique établie par Scharber et al [245] qui définit la  $V_{oc}$  théorique comme la différence entre les niveaux LUMO de l'accepteur ( $\text{PC}_{71}\text{BM}$ , HOMO = -4,1 eV) et HOMO du donneur (DAD2, HOMO = 5.0 eV) à laquelle on retranche 0,3 V, ce qui donne bien une  $V_{oc}$  estimée autour de 0.6 V.

La légère augmentation de rendement de conversion lorsque l'on augmente la concentration, est à relier à la qualité du film obtenu après spin-coating. En effet, il semble que cette molécule soit peu filmogène. En conséquence des films très inhomogènes ont été obtenus, particulièrement à une concentration de 5 mg/mL.

Toujours est-il que les faibles  $J_{sc}$  et  $FF$  mettent en valeur la limite intrinsèque de cette triade, à savoir sa faible mobilité de trous, mesurée par OFET à  $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ . Cette valeur, très faible, limite le transport et la collecte des charges au sein de la couche active et est très probablement responsable de ces résultats modestes. Nous pouvons assez aisément faire l'hypothèse que ces mauvaises propriétés de transport de charges proviennent du manque d'organisation à longue distance (structure amorphe) déduite par DRX.



**Figure VI.14** : Courbe J-V du DAD2 (7 mg/mL avec ou sans recuit) sous illumination. Les films ont été déposés à la tournette à une concentration de 7 mg/mL dans le chloroforme ; les courbes en pointillé correspondent aux mesures sous obscurités.

## 6. Conclusions

Ce quatrième chapitre est consacré à la caractérisation et l'étude des propriétés de nos trois triades donneur-accepteur-donneur, pour lesquelles l'unité « donneur » est une plateforme phtalocyanine (ZnPc) et la partie « accepteur » est un dérivé de benzothiadiazole (DAD1 : ZnPc-BTD-ZnPc), d'isoindigo (DAD2 : ZnPc-isoindigo-ZnPc) et de diketopyrrolopyrrole (DAD3 : ZnPc-DPP-ZnPc).

Du point de vue des propriétés optiques tout d'abord, l'introduction de la partie électro-déficiente centrale entre les deux unités ZnPc entraîne un décalage bathochrome du maximum de la bande Q des phtalocyanines, qui témoigne d'un fort couplage électronique entre les unités ZnPc et le coeur électro-déficient. Cet effet est accompagné d'un remplissage de la quasi-totalité du domaine du visible, avec en particulier la zone entre 400-600 nm dans laquelle le ZnPc n'absorbe pas. Sous forme de film, l'absorption s'étend largement vers les grandes longueurs d'onde ( $\approx 900 \text{ nm}$ ) pour conduire ainsi à des gaps optiques très faibles, de l'ordre de 1.4 eV.

La présence des longues chaînes ramifiées sur les plateformes ZnPc confère aux molécules une grande solubilité dans les solvants organiques. Une solubilité remarquable est observée en particulier pour la triade DAD1, substituée par 6 chaînes alkoxy par unité ZnPc, qui est soluble dans une grande variété de solvants incluant l'hexane et le d'éthyle-éther.

La conformation et les propriétés électroniques des triades ont été déterminées par calculs théoriques (DFT), en utilisant la fonctionnelle B3LYP/6-311+G\* dans le vide à l'aide du logiciel Spartan 10 (collaboration P. Lévêque, ICube, Strasbourg). Les résultats nous montrent une répartition des orbitales HOMO et LUMO, respectivement sur les unités phtalocyanines et le cœur central, qui confirment le caractère électro-donneur du ZnPc et électro-déficient du cœur central. Les valeurs de la HOMO mesurées par spectroscopie photoélectronique (PESA) sont très proches des valeurs théoriques. De manière étonnante cependant, on constate que les valeurs de HOMO expérimentales des trois triades sont très similaires entre elles, et qu'elles correspondent aux valeurs des phtalocyanines de départ ( $\approx -5.0$  eV). Ce résultat semble indiquer que la HOMO de la triade est déterminée par la HOMO de la phtalocyanine et ce, quelle que soit la nature du cœur central. Un tel comportement a été déjà observé pour les séries de triades synthétisées par N. Leclerc et al, pour lesquelles les unités électro-donneuses terminales sont des plateformes aromatiques triazatruxènes (TAT).

Les propriétés thermiques et structurales ont été caractérisés pour les triades DAD1 et DAD2 (collaboration interne B. Heinrich). Ces composés présentent tout d'abord une bonne stabilité thermique. Ils présentent toutes les deux un état amorphe et infusible jusqu'à des températures au-delà de 180°C. L'analyse fine de leur structure par diffraction des rayons X révèle la présence d'une organisation colonnaire à courte portée, dans laquelle les colonnes sont constituées d'empilements d'unités phtalocyanines. Bien que ces deux triades présentent un comportement amorphe similaire, leur origine différente légèrement l'une de l'autre. Dans le cas du DAD1, la pré-organisation colonnaire dans l'état amorphe provient de la gêne stérique considérable causée par la présence des 6 chaînes ramifiées périphériques sur l'unité ZnPc qui empêche leur empilement à longue portée. Dans le cas du DAD2, le pré-ordre colonnaire s'explique par la réduction drastique du nombre de chaînes (de 6 à 3) qui autorise cette fois les interactions intermoléculaires entre plateaux ZnPc. Ces interactions qui s'établissent au niveau des deux unités phtalocyanines (entre colonnes adjacentes) imposent alors des forces de cohésion considérables qui figent les molécules dans un état amorphe. En définitif, pour le DAD2, les forces de cohésion sont tellement fortes que le milieu ne peut se ramollir pour s'auto-organiser à longue portée.

Les propriétés de transport de charge ont été caractérisées pour le DAD1. Les triades DAD2 et DAD3 seront étudiées ultérieurement. En pratique, les mobilités de trous ont été mesurées à partir de transistors à effet de champ (OFET) (collaboration P. Lévêque, ICube, Strasbourg). Ces mesures montrent bien l'existence d'un

transport de trous pour lequel les valeurs de mobilité augmentent très significativement après recuits thermiques jusqu'à atteindre des valeurs de  $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Ce résultat démontre qu'un ramollissement du matériau est nécessaire pour améliorer l'organisation du matériau. Comme le matériau ne présente que des empilements colonnaires à courte portée, la mobilité reste limitée à des valeurs modestes.

Enfin, les propriétés photovoltaïques ont été caractérisées pour la triade DAD2 (collaboration N. Leclerc, ICPEES, Strasbourg). La triade DAD3 sera étudiée ultérieurement. En pratique, la triade a été testée en association avec le PC<sub>71</sub>BM comme matériau accepteur (ratio 1.5 :1), dans des hétérojonctions en volume, au sein de cellules de structure inverses. La faible quantité de matière disponible ne nous a pas permis de multiplier les essais et d'optimiser les conditions (ratio triade/PC<sub>71</sub>BM, temps et température de recuit, ajout d'additif...). Néanmoins, l'analyse des quelques courbes I(V) obtenues montrent clairement un comportement photovoltaïque, conduisant à des rendements modestes de 0,4%. Ces faibles valeurs s'expliquent surtout par l'absence d'optimisation des conditions de mesures. Elles peuvent également être expliquées par différents paramètres, notamment une valeur du Voc faible (632 mV), qui traduit une valeur de la HOMO insuffisamment profonde ( $\approx 5.0 \text{ eV}$ ), ou encore une mobilité de porteurs faible, liée à une organisation à trop courte portée dans un état figé.

# ***Conclusion générale***

Le photovoltaïque organique (OPV) est considéré comme une alternative prometteuse dans le domaine de l'énergie renouvelable pour offrir de nouveaux types de dispositifs flexibles et diminuer le coût de l'électricité. En effet, les meilleures performances photovoltaïques obtenues via des procédés en solution, sont basées sur des dispositifs à hétérojonction en volume dont la couche active est constituée par un mélange de deux semi-conducteurs, l'un est à caractère donneur d'électron et l'autre à caractère accepteur d'électron. Les semi-conducteurs organiques pour l'OPV (polymères ou systèmes moléculaires) conçus par les chimistes sont souvent le fruit d'un long travail d'ingénierie moléculaire pour optimiser les différentes propriétés du matériau permettant d'assurer un fonctionnement efficace du dispositif. L'idée de ce projet de thèse repose sur des travaux antérieurs effectués par notre équipe de recherche, qui a développé des systèmes moléculaires au design particulièrement prometteur pour le photovoltaïque organique. Ces systèmes sont des triades d'architecture en haltère D-A-D, pour lesquels le groupe « électro-donneur » D est une plateforme aromatique de type triazatruxène (TAT) qui s'est avéré être un élément clé du système en assurant notamment son organisation supramoléculaire. Dans ce contexte, l'objectif de ma thèse a consisté à développer d'autres séries de triades D-A-D, mais en considérant une plateforme aromatique D plus large, de type phtalocyanine. Outre son originalité, l'incorporation des phtalocyanines au sein des triades devait nécessairement influencer l'ensemble des paramètres régissant les performances photovoltaïques, c'est-à-dire, l'organisation structurale, les niveaux d'énergie, le domaine d'absorption du spectre solaire et le transport de charge.

Au commencement de ce travail, une attention toute particulière a été portée sur le design moléculaire. Nous avons notamment cherché à optimiser la fonctionnalisation des phtalocyanines en utilisant de longues chaînes alkyles ramifiées dans le but d'obtenir des triades bien solubles dans les solvants organiques et susceptibles de conduire à des organisations mésomorphes colonnaires favorables pour le transport de charge et les propriétés photovoltaïques. Nous avons également cherché à modifier la partie centrale « électro-déficiente » A, de manière à moduler les propriétés d'absorption et les niveaux d'énergie, en particulier.

Concrètement, trois triades ont été synthétisées (appelées DAD1, DAD2 et DAD3) basées sur des phtalocyanines de zinc (ZnPc). Les unités ZnPc des triades sont porteuses de 6 chaînes OR (DAD1) ou 3 chaînes SR (DAD2 et DAD3), pour lesquels les groupements R sont des chaînes 2-butyloctyles. Ces trois triades différentes par la nature du groupement A :

- DAD1 (ou ZnPc-BTD-ZnPc) comporte un groupe central benzothiadiazole BTD
- DAD2 (ou ZnPc-isoindigo-ZnPc) comporte un groupe central isoindigo
- DAD3 (ou ZnPc-DPP-ZnPc) comporte un groupe central dikétopyrrolopyrrole DPP

La première partie de la thèse concerne la préparation des matériaux. Elle a représenté la majeure partie du travail de thèse. Elle a nécessité la mise au point des conditions de synthèse pour préparer d'abord les précurseurs phtalonitriles, les intermédiaires phtalocyanines non symétriques (A3B), les groupements électro-déficients A et enfin, les triades. Notons que plusieurs séries de phtalocyanines symétriques A4 ont également été synthétisées pour étudier notamment la relation entre la fonctionnalisation des ZnPc et la stabilisation de mésophases colonnaires.

La synthèse des triades a constitué un défi tout particulier. Pour cette synthèse, deux types de réactions de couplage ont été testés : la réaction de Stille et la réaction de Suzuki. Ces travaux ont montré la supériorité de la réaction de Suzuki, qui ne s'accompagne pas de formation de produits d'homocouplages parasites difficiles à séparer, que nous avons rencontrés avec la réaction de Stille. Les triades ont été isolées et purifiées par des techniques chromatographiques (sur silice et par exclusion stérique) avec une bonne pureté et des rendements corrects. Au cours des purifications, nous avons été confrontés à des problèmes de photodégradation en solution, entraînant la fragmentation des macrocycles phtalocyanines. Ce phénomène a surtout été mis en évidence avec la triade DAD1, pour laquelle l'unité phtalocyanine a un fort caractère électro-donneur du fait de la présence des six chaînes OR. Une étude sur des phtalocyanines modèles (symétriques) semble révéler un processus de photo-oxydation avec une étape préalable de coordination d'oxygène. Ce phénomène de dégradation a pu être surmonté de manière satisfaisante pour les triades DAD2 et DAD3, en considérant des unités phtalocyanines substituées seulement par 3 chaînes SR.

La seconde partie de la thèse a porté sur la caractérisation et l'étude des matériaux. Elle a représenté une partie conséquente du travail. Elle a aussi impliqué plusieurs collaborateurs et couvert de nombreux domaines allant de des niveaux d'énergie, des propriétés optiques, thermiques, structurales, de transport, jusqu'à la préparation des cellules photovoltaïques et leur caractérisation.

Les premières caractérisations ont porté sur les phtalocyanines symétriques (A4). Ces dernières ont servi de molécules de références pour vérifier dans un premier temps, le rôle des chaînes ramifiées sur la bonne solubilité des molécules. Elles ont surtout permis ensuite d'étudier par diffusion des rayons X l'organisation structurale des phtalocyanines en fonction des paramètres moléculaires : le nombre et la nature des chaînes ramifiées (OR, SR et SO<sub>2</sub>R) et la présence d'une complexation (Zn, Cu ou Mn) ou pas. Cette étude montre que la majorité des molécules présente une organisation colonnaire, la structure consiste en un réseau bidimensionnel de colonnes de molécules empilées par interactions  $\pi$  ( $h_{\pi} \approx 3,4 \text{ \AA}$ ), que sépare un continuum formé par les chaînes aliphatiques dans un état fondu. L'analyse fine de la structure par diffusion des rayons X permet de relever des différences structurales importantes en fonction des paramètres moléculaires. Elle permet

surtout de relever le rôle prépondérant du nombre et du type de chaînes périphériques sur la portée des organisations. Ainsi, la substitution des phtalocyanines par 4 chaînes ramifiées permettent d'obtenir des mésophases colonnaires hexagonales ou rectangulaires d'une remarquable stabilité, qui s'explique par la bonne adéquation des aires moléculaires de ces chaînes avec l'aire disponible sur le pourtour des macrocycles aromatiques empilés à des distances  $\pi$ -intermoléculaires de 3,4 Å.

La plus grande partie des caractérisations a été effectuée sur les triades. Du point de vue des propriétés optiques tout d'abord, les triades absorbent sur l'ensemble du domaine du visible (jusqu'à 900 nm), et notamment dans la zone entre 400 et 600 nm grâce à la contribution du groupe central électro-accepteur. La présence des longues chaînes ramifiées périphériques sur les plateformes ZnPc confère aux triades une grande solubilité dans les solvants organiques ; l'exemple le plus frappant est pour le DAD1 avec ses 6 chaînes OR par unité ZnPc, qui est soluble dans les solvants peu communs tels que l'hexane ou le diéthyl éther. En ce qui concerne les niveaux énergétiques, on constate que les valeurs de la HOMO (mesurées par PESA ou calculées) sont très similaires pour toutes les triades et qu'elles correspondent aux valeurs des phtalocyanines de départ ( $\approx -5.0$  eV). Ce résultat semble indiquer que la HOMO de la triade est déterminée par la HOMO de la phtalocyanine de départ et ce, quel que soit la nature du cœur électro-déficient central. Un tel comportement a déjà été observé pour les séries de triades synthétisées par N. Leclerc, pour lesquels les unités D sont des plateformes triazatruxènes. La caractérisation des propriétés thermiques et structurales effectuée sur les triades DAD1 et DAD2 montre un état amorphe et infusible. L'analyse fine de leur structure par diffraction des rayons X révèle la présence d'une organisation colonnaire, mais uniquement à courte portée. Bien que ces deux triades présentent un comportement amorphe similaire, leur origine diffère l'une de l'autre. Dans le cas du DAD1, l'absence d'organisation à longue portée est due à la trop forte densité des 6 chaînes ramifiées sur les unités ZnPc qui gêne l'empilement des molécules par interactions  $\pi$ - $\pi$ . Dans le cas du DAD2 par contre, l'absence d'organisation à longue portée s'explique par la réduction drastique du nombre (de 6 à 3) de chaînes par unité ZnPc qui autorise l'établissement d'interaction  $\pi$  entre macrocycles ZnPc. Ces interactions qui interviennent au niveau des deux unités ZnPc par triade (et entre colonnes adjacentes) imposent alors des forces de cohésion considérables qui figent les molécules dans un état amorphe. Ainsi pour le DAD2, les forces de cohésion sont tellement fortes que le milieu ne peut se ramollir pour s'auto-organiser à longue portée. Les mesures de mobilité mesurées pour le DAD1 confirment bien l'existence d'un transport de trous. Les valeurs augmentent significativement après recuits thermiques témoignant du besoin de ramollissement du matériau pour aider à son organisation. Cependant les valeurs obtenues restent modestes ( $\mu \approx 6 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V.s) compte tenu de la courte portée des empilements moléculaires. Enfin, les propriétés photovoltaïques ont été caractérisées, jusqu'à présent pour la triade DAD2, en association avec le fullerène PC<sub>71</sub>BM. La faible quantité de matière disponible

ne nous a pas permis de multiplier les essais et d'optimiser les conditions de mesures. Cependant, les résultats montrent clairement un comportement photovoltaïque, avec toutefois un rendement faible (0,4%). Ce faible rendement s'explique par l'absence d'optimisation des conditions. Il s'explique aussi par une valeur de Voc faible, que traduit une valeur de HOMO insuffisamment profonde ou encore, par une mobilité de trous trop faible, liée à une organisation à trop courte portée.

Pour conclure, les travaux que nous avons effectués montrent que les systèmes D-A complexes à base de phtalocyanines pour les propriétés photovoltaïques constituent un défi à plusieurs niveaux. La chimie tout d'abord ; elle nécessite des modes de couplages performants et des techniques de purification fastidieuses par chromatographie qui limitent les quantités de produits isolés. La photostabilité constitue aussi un aspect important. Elle nécessite une attention toute particulière du design moléculaire, de manière à éviter de renforcer le caractère électro-donneur des unités phtalocyanines, via leur fonctionnalisation. Enfin, la fonctionnalisation des unités phtalocyanine est primordiale, de manière à rendre les molécules suffisamment solubles, mais aussi pour favoriser les auto-assemblages moléculaires par interactions  $\pi$ . En définitive, les phtalocyanines semblent peu adaptées à l'architecture moléculaire de triade D-A-D pour l'OPV. La présence des deux unités Pc par molécule, complexifie considérablement la gestion de la solubilité et de l'organisation structurale. Sur les systèmes à trois chaînes par ZnPc que nous avons synthétisés (ex. DAD2 ou DAD3), une solution serait d'accroître plus encore la longueur des chaînes ramifiées, de manière à atteindre un état de ramollissement du système permettant d'aider à l'organisation structurale. Une autre alternative est de considérer la substitution des unités Pc par 6 longues chaînes OR ou SR (structure analogue au DAD1), mais linéaires. Dans ce cas, il est nécessaire de contrecarrer le fort caractère électro-donneur des unités Pc, qui est préjudiciable pour la photostabilité de la molécule, en envisageant par exemple la présence d'atome de fluor en position  $\alpha$  (équatoriale) des unités Pc.



# ***Références bibliographiques***



- [1] R. P. Linstead, **(1934)**. J. Chem. Soc. 1934, 1016.
- [2] Linstead, R. P., Assoc. Br. **(1933)** Advanced Science, 465.
- [3]. De la Torre, G., Claessens, C. G., & Torres, T. **(2000)**. European Journal of Organic Chemistry, 2000(16), 2821
- [4] De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., & Torres, T. **(2004)**. Chemical Reviews, 104(9), 3723
- [5] Garcia, J., Gonzalez, A., Gouloumis, A., Maya, E. M., Perez, M. D., VAZQUEZ, P., & TORRES, T. **(1998)**. Turkish Journal of Chemistry, 22(1), 23
- [6] McKeown, N. B. **(1998)**. (No. 6). Cambridge University Press.
- [7] Martínez-Díaz M. V.; Torres T. In Handbook of Porphyrin Science; Kadish, K. M.; Smith, R. M.; Guillard, R., Eds.; World Scientific: Singapore, **2010**; Vol. 10, Chapter 45, pp. 141
- [8] Hoppe, H., & Sariciftci, N. S. **(2004)**. Journal of materials research, 19(7), 1924
- [9] Bekale, L. A. **(2012)**. Élaboration de cellules solaires organiques à base de tétra-tert-butyl-phthalocyanine de zinc (TTB-ZnPc) (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières).
- [10] Braun, A.; Tcherniac, J. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft **1907**, 40, 270.
- [11] Yadav, K. K., Poonam, & Chauhan, S. M. **(2014)**. Synthetic Communications, 44(19), 2797.
- [12] Keller, T. M., Price, T. R., & Griffith, J. R. **(1980)**. (08), 613
- [13] (a). Yang, J. **(2006)**. Synthesis of novel red-shifted phthalocyanines (Doctoral dissertation, Dublin City University)
- [14] F. Baumann, U. Patent, **(1952)**. US2613128 A, 2(613),128
- [15] Hirsch, A., Lamparth, I., & Karfunkel, H. R. **(1994)**. Angewandte Chemie International Edition, 33(4), 437
- [16] Mckeown, N. B. **(2004)**. Science of Synthesis, 17, 1237.
- [17] Wöhrle, D., & Krawczyk, G. **(1986)**. Polymer Bulletin, 15(3), 193
- [18] a) Sommerauer, M., Rager, C., & Hanack, M. **(1996)**. Journal of the American Chemical Society, 118(42), 10085. b) Rodríguez-Morgade, S., & Hanack, M. (1997). Synthesis. Chemistry-A European Journal, 3(7), 104
- [19] Oliver, S. W., & Smith, T. D. **(1987)**. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, (11), 1579.
- [20] a) Rager, C., Schmid, G., & Hanack, M. **(1999)**. Chemistry European Journal, 5, 280. (b) Leznoff, C. C., D'Ascanio, A. M., & Yildiz, S. Z. (2000). Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 4(1), 103
- [21] a) Day, V. W., Marks, T. J., & Wachter, W. A. **(1975)**. Journal of the American Chemical Society, 97(16), 4519. (b) Busch, D. H., & Stephenson, N. A. (1990). Coordination Chemistry Reviews, 100, 119
- [22] García-Frutos, E. M., Fernández-Lázaro, F., Maya, E. M., Vázquez, P., & Torres, T. **(2000)**. Journal of Organic Chemistry 65(21), 6841
- [23]. Makhseed, S., Bumajdad, A., Ghanem, B., Msayib, K., & McKeown, N. B. **(2004)**. Tetrahedron letters, 45(25), 4865
- [24] Claessens, C. G., Hahn, U., & Torres, T. **(2008)**. The Chemical Record, 8(2), 75.
- [25] Tolbin, A. Y., Tomilova, L. G., & Zefirov, N. S. **(2007)**. Russian Chemical Reviews, 76(7), 681.
- [26] Wang, A., Long, L., & Zhang, C. **(2011)**. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 71(1-2), 1
- [27] Chi-Feng Lin, Mi Zhang, Shun-Wei Liu, Tien-Lung Chiu, & Jiun-Haw Lee. **(2011)**. Int J Mol Sci, 12(1), 476.
- [28] a) Torres, T. **(2000)**. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 4(4), 325. b) De la Torre, G., & Torres, T. (2002). Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 6(04), 274.
- [29] Nevin, W. A., Liu, W., Greenberg, S., Hempstead, M. R., Marcuccio, S. M., Melnik, M., & Lever, A. B. P. **(1987)**. Inorganic Chemistry, 26(6), 891
- [30] Ikeda, Y., Konami, H., Hatano, M., & Mochizuki, K. **(1992)**. Chemistry letters, 21(5), 763-766.

- [31] Linssen, T. G.; Hanack, M. (1994). *Chemische Berichte*, 127, 2051.
- [32] Clarkson, G. J., McKeown, N. B., & Treacher, K. E. (1995). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (14), 1817
- [33] Treacher, K. E., Clarkson, G. J., Ali-Adib, Z., & McKeown, N. B. (1996). *Chemical Communications*, (1), 73
- [34] Kingsborough, R. P., & Swager, T. M. (2000). *Angewandte Chemie International Edition*, 39(16), 2897
- [35] Haas, M., Liu, S. X., Neels, A., & Decurtins, S. (2006). *European journal of organic chemistry*, 2006(24), 5467
- [36] Kudrik, E. V., Nikolaev, I. U., Shaposhnikov, G. P., Usol'tseva, N. V., & Bykova, V. V. (2000). *Mendeleev communications*, 10(6), 222.
- [37] Vagin, S., Frickenschmidt, A., Kammerer, B., & Hanack, M. (2005). *European journal of organic chemistry*, 2005(15), 3271
- [38] de la Torre, G., Claessens, C. G., & Torres, T. (2000). *European Journal of Organic Chemistry*, 2000(16), 2821
- [39] Kobayashi, N., Ishizaki, T., Ishii, K., & Konami, H. (1999). *Journal of the American Chemical Society*, 121(39), 9096.
- [40] Zhao, Z., Nyokong, T., & Maree, M. D. (2005). *Dalton Transactions*, (23), 3732.
- [41] Woehrle, Dieter; Krawczyk, Gerhard. (1986). *Bull.*, 15, 193.
- [42] Hirth, A., Sobbi, A. K., & Wöhrle, D. (1997). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1(03), 275.
- [43] Leznoff, C. C., & Hall, T. W. (1982). *Tetrahedron Letters*, 23(30), 3023.
- [44] Leznoff, C.; Can, C. (2000). *The Journal of Chemical*, 78, 167.
- [45] De La Torre, G., Vazquez, P., Agullo-Lopez, F., & Torres, T. (2004). *Chemical Reviews*, 104(9), 3723.
- [46] Bottari, G., Olea, D., Gómez-Navarro, C., Zamora, F., Gómez-Herrero, J., & Torres, T. (2008). *Angewandte Chemie International Edition*, 47(11), 2026.
- [47] Zhang, Y., Cai, X., Bian, Y., Li, X., & Jiang, J. (2008). *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(13), 5148.
- [48] Chen, H. Y., & Chao, I. (2006). *Chem Phys Chem*, 7(9), 2003.
- [49] da Silva, C. V. C. J. (2007). *Hilho DA. Olivier Y. Silbey R. Brédas J. L. Chem. Rev*, 107, 926.
- [50] Liu, K., Lei, Y., & Wang, G. (2013). *The Journal of chemical physics*, 139(20), 204306.
- [51] He, H., Lei, Y., Xiao, C., Chu, D., Chen, R., & Wang, G. (2012). *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(30), 16038-16046.
- [52] Kuznetsova NA, Makarov DA, Yuzhakova OA, Solovieva LI & Kaliya OL. (2010) *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 14: 968
- [53]. Kuznetsova NA, Okunchikov VV, Derkacheva VM, Kaliya OL & Lukyanets EA. (2005) *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 9: 393
- [54] Cook MJ, Chambrier I, Cracknell SJ, Mayes DA and Russell DA. (1995). *Photochem. Photobiol.* ; 62, 542
- [55] Słota, R., & Dyrda, G. (2003). *Inorganic chemistry*, 42(18), 5743.
- [56] Liao, M. S., & Scheiner, S. (2001). *The Journal of Chemical Physics*, 114(22), 9780.
- [57] Kubiak, R., Janczak, J., & Ejsmont, K. (1995). *Chemical physics letters*, 245(2-3), 249.
- [58] Janczak, J., & Kubiak, R. (2001). *Polyhedron*, 20(24), 2901.
- [59] Stillman, M.; Nyokong T. Leznoff, C. C., Lever, A. B. P. (1989).; VCH Publishers: New York, 1, 3.
- [60] Janczak, J., & Kubiak, R. (2002). *Polyhedron*, 21(3), 265-274.
- [61] Janczak, J., & Kubiak, R. (2003). *Inorganica chimica acta*, 342, 64-76.
- [62] Rudolf, S., Gabriela, D. (2003). *Inorganic Chemistry*, 42(18), 5743.
- [63] Tebello, N. (2007). *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 1707.

- [64] Nina A, K., Oleg L.K. J. **(2012)**. Porphyrins and Phthalocyanine, 16, 706.
- [65] A. T. Davidson. **(1982)**. J. Chem. Phys. 77, 168.
- [66] Esra Nur Kaya., Mahmut Durmus., Mustafa Bulut. **(2014)**. Journal of Organometallic Chemistry, 774, 94.
- [67] Renjie Li., Xianxi Zhang., Peihua Zhu., Dennis K. P. Ng., Nagao, Kobayashi., & Jianzhuang, Jiang. **(2006)**. Inorg. Chem., 45, 2327
- [68] (a). Elif, C. K., Mahmut D., Ekrem, Y, Halit, K. (2014). Turk J Chem, 38: 1118. (b) Yilmaz, I.; Bekaroglu, O. **(1996)**. Chem. Ber. 129, 967
- [69] Mikhalenko, S. A.; Luk'yanets, E. A. Zh. **(1969)**. Obshch. Khim., 39, 2129.
- [70] James S. Shirk, Richard G. S. Pong, Steven R. Flom, Heino Heckmann, and Michael Hanack. **(2000)**. J. Phys. Chem. A, 104 (7), 1438
- [71] George, R. D.; Snow, A. W.; Shirk, J. S.; Barger, W. R. **(1998)**. J. Porphyrins Phthalocyanines, 2, 1.
- [72] H. Schultz., H. Lehmann., M. Rein. M. Hanack, **(1991)**. Struct. Bonding, 74, 41; b) D. Schlettwein., D. Wohrle., F. Karmann., U. Melville. (1994). Chem. Mater, 6, 3
- [73] Fujikake, H., Murashige, T., Sugibayashi, M., & Ohta, K. **(2004)**. Applied physics letters, 85(16), 3474
- [74] Wang, H., Zhu, F., Yang, J., Geng, Y., & Yan, D. **(2007)**. Advanced Materials, 19(16), 2168
- [75] Eichhorn, H. **(2000)**. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 4(1), 88
- [76] Warman, J. M., Kroeze, J. E., Schouten, P. G., & van de Craats, A. M. **(2003)**. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 7(05), 342
- [77] Sosa-Vargas, L., Nekelson, F., Okuda, D., Takahashi, M., Matsuda, Y., Dao, Q. D., & Shimizu, Y. **(2015)**. Journal of Materials Chemistry C, 3(8), 1757
- [78] Fujikake, H., Murashige, T., Sugibayashi, M., & Ohta, K. **(2004)**. Applied physics letters, 85(16), 3474
- [79] Eichhorn, H. (2000). Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 4(1), 88
- [80] A. Goetzberger, C. Hebling., and H.-W. Schock., Photovoltaic materials, history, status and outlook, (2003). Materials Science and Engineering, 40, 1
- [81] D.M. Chapin, C.S. Fuller, and G.L. Pearson (1954). J. Appl. Phys. 25, 676
- [82] Sariciftci, N. S., & Heeger, A. J. **(1994)**. Int. J. Mod. Phys. **8**, 231
- [83] Smilowitz, L., Sariciftci, N. S., Wu, R., Gettinger, C., Heege, A. J., & Wudl, F. **(1993)**. Phys. Rev. B **47**, 13 835.
- [84] Kan, B., Li, M., Zhang, Q., Liu, F., Wan, X., Wang, Y., & Zuo, Y. **(2015)**. Journal of the American Chemical Society, 137(11), 3886
- [85] Zuo, Y., Zhang, Q., Wan, X., Li, M., Zhang, H., Li, C., & Chen, Y. **(2015)**. Organic Electronics, 19, 98
- [86] Zhao, W., Li, S., Yao, H., Zhang, S., Zhang, Y., Yang, B., & Hou, J. **(2017)**. Journal of the American Chemical Society, 139(21), 7148
- [87] Bulut, I., Chávez, P., Mirloup, A., Hualmé, Q., Hébraud, A., Heinrich, B., & Lévêque, P. (2016). Journal of Materials Chemistry C, 4(19), 4296
- [88] Dou, L., You, J., Hong, Z., Xu, Z., Li, G., Street, R. A., & Yang, Y. **(2013)**. Advanced materials, 25(46), 6642.
- [89] Brabec, C. J., Zerza, G., Cerullo, G., De Silvestri, S., Luzzati, S., Hummelen, J. C., & Sariciftci, S. **(2001)**. Chemical Physics Letters, 340(3-4), 232
- [90] Collins, B. A., Tumbleston, J. R., & Ade, H. **(2011)**. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2(24), 3135.
- [91] Jou, J. H., Wu, M. H., Shen, S. M., Wang, H. C., Chen, S. Z., Chen, S. H., . & Hsieh, Y. L. **(2009)**. Applied Physics Letters, 95(1), 184.
- [92] Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., & Brabec, C. J. **(2006)**. Advanced materials, 18(6), 789

- [93] Deibel, C., Strobel, T., & Dyakonov, V. (2010). *Advanced Materials*, 22(37), 4097
- [94] Tang, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2), 183
- [95] Stübinger, T., & Brütting, W. (2001). *Journal of Applied Physics*, 90(7), 3632
- [96] Xue, J., Uchida, S., Rand, B. P., & Forrest, S. R. (2004). *Applied Physics Letters*, 85(23), 5757
- [97] Peumans, P., & Forrest, S. R. (2001). *Applied Physics Letters*, 79(1), 126
- [98] Wang, D. H., Kim, J. K., Park, O. O., & Park, J. H. (2011). *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1434
- [99] [http://www.heliatek.com/newscenter/latest\\_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuhrer/?lang=en#](http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuhrer/?lang=en#):
- [100] Lunt, R. R., Giebink, N. C., Belak, A. A., Benziger, J. B., & Forrest, S. R. (2009). *Journal of Applied Physics*, 105(5), 053711.
- [101] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., & Heeger, A. J. (1995). *Science*, 270(5243), 1789.
- [102] Halls, J. J. M., Walsh, C. A., Greenham, N. C., Marseglia, E. A., Friend, R. H., Moratti, S. C., & Holmes, A. B. (1995). *Nature*, 376(6540), 498.
- [103] Schmidtke, J. P., Friend, R. H., Kastler, M., & Müllen, K. (2006). *The Journal of chemical physics*, 124(17), 174704.
- [104] Schmidt-Mende, L., Fechtenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R. H., & MacKenzie, J. D. (2001). *Science*, 293(5532), 1119
- [105] Schwartz, P. O., Biniek, L., Zaborova, E., Heinrich, B., Brinkmann, M., Leclerc, N., & Méry, S. (2014). *Journal of the American Chemical Society*, 136(16), 5981
- [106] Bu, L., Guo, X., Yu, B., Qu, Y., Xie, Z., Yan, D., & Wang, F. (2009). *Journal of the American Chemical Society*, 131(37), 13242
- [107] O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). *Nature*, 353, 737-740.
- [108] Liang, Y., Wu, Y., Feng, D., Tsai, S. T., Son, H.J., Li, G., Yu, L. (2009). *Journal of the American Chemical Society*, 131,56.
- [109] Z, He., C, Zhong., X, Huang., W, Y. Wong., H, Wu., L, Chen., S, Su., Y, Cao. (2011). *Adv. Mater*, 23, 4636.
- [110] Z. Z, He., C, Zhong., S, Su., M, Xu., H, Wu., Y, Cao. (2012). *Nat. Photonics*, 6, 591.
- [111] Kan, B., Zhang, Q., Li, M., Wan, X., Ni, W., Long, G., & Chen, Y. (2014). *Journal of the American Chemical Society*, 136(44), 15529
- [112] Beaupre, S., & Leclerc, M. (2013). *Journal of Materials Chemistry A*, 1(37), 11097
- [113] Schwartz, P. O., Zaborova, E., Bechara, R., Lévêque, P., Heiser, T., Méry, S., & Leclerc, N. (2013). *New Journal of Chemistry*, 37(8), 2317

- [114] Schwartz, P. O., Biniek, L., Zaborova, E., Heinrich, B., Brinkmann, M., Leclerc, N., & Méry, S. (2014). *Journal of the American Chemical Society*, 136(16), 5981
- [115] Bura, T., Leclerc, N., Bechara, R., Lévêque, P., Heiser, T., & Ziessel, R. (2013). *Advanced Energy Materials*, 3(9), 1118
- [116] Bulut, I., Lévêque, P., Heinrich, B., Heiser, T., Bechara, R., Zimmermann, N., & Leclerc, N. (2015). *Journal of Materials Chemistry A*, 3(12), 6620
- [117] Zhou, J., Wan, X., Liu, Y., Zuo, Y., Li, Z., He, G., & Chen, Y. (2012). *Journal of the American Chemical Society*, 134(39), 16345
- [118] Hwang, Y. J., Courtright, B. A., Ferreira, A. S., Tolbert, S. H., & Jenekhe, S. A. (2015). *Advanced materials*, 27(31), 4578
- [119] Baran, D., Kirchartz, T., Wheeler, S., Dimitrov, S., Abdelsamie, M., Gorman, J., & Kaienburg, P. (2016). *Energy & environmental science*, 9(12), 3783
- [120] Elemans, J. A., van Hameren, R., Nolte, R. J., & Rowan, A. E. (2006). *Advanced Materials*, 18(10), 1251.
- [121] DI CARLO, A. Workshop on Nanoscience for Solar Energy Conversion, 2008.
- [122] a) Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N., & Han, L. (2006). *Japanese journal of applied physics*, 45(7L), L638. b) Nazeeruddin, M. K., Pechy, P., Renouard, T., Zakeeruddin, S. M., Humphry-Baker, R., Comte, P., & Spiccia, L. (2001). *Journal of the American Chemical Society*, 123(8), 1613
- [123] Ito, S., Miura, H., Uchida, S., Takata, M., Sumioka, K., Liska, P., & Grätzel, M. (2008). *Chemical Communications*, (41), 5194.
- [124] Martínez-Díaz, M. V., Ince, M., & Torres, T. (2011). *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 142(7), 699.
- [125] Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2011). *Science*, 334(6056), 629
- [126] Singh, V. K., Kanaparthi, R. K., & Giribabu, L. (2014). *Rsc Advances*, 4(14), 6970.
- [127] (a) Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., Wöhrlé, D., Schnurpfeil, G., Schneider, G., & Trombach, N. (1999). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(03), 230. (b) He, J., Benkö, G., Korodi, F., Polívka, T., Lomoth, R., Åkermark, B., & Sundström, V. (2002). *Journal of the American Chemical Society*, 124(17), 4922.
- [128] He, J., Benkö, G., Korodi, F., Polívka, T., Lomoth, R., Åkermark, B., & Sundström, V. (2002). *Journal of the American Chemical Society*, 124(17), 4922.
- [129] (a) Reddy, P. Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H. J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., & Nazeeruddin, M. K. (2007). *Angewandte Chemie International Edition*, 46(3), 373-376. (b) Mori, S., Nagata, M., Nakahata, Y., Yasuta, K., Goto, R., Kimura, M., & Taya, M. (2010). *Journal of the American Chemical Society*, 132(12), 4054-4055.

- [130] a) Morandeira, A., López-Duarte, I., O'Regan, B., Martínez-Díaz, M. V., Forneli, A., Palomares, E., & Durrant, J. R. (2009). *Journal of Materials Chemistry*, 19(28), 5016. (b) Yanagisawa, M., Korodi, F., Bergquist, J., Holmberg, A., Hagfeldt, A., Åkermark, B., & Sun, L. (2004). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8(10), 1228.
- [131] (a) Yum, J. H., Jang, S. R., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., Cid, J. J., Torres, T., & Nazeeruddin, M. K. (2008). *Langmuir*, 24(10), 5636. (b) Salvatori, P., Marotta, G., Cinti, A., Anselmi, C., Mosconi, E., & De Angelis, F. (2013). *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(8), 3874.
- (c) Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Officer, D. L., Campbell, W. M., Burrell, A. K., & Grätzel, M. (2004). *Langmuir*, 20(15), 6514.
- [132] Cid, J. J., Yum, J. H., Jang, S. R., Nazeeruddin, M. K., Martínez-Ferrero, E., Palomares, E., & Torres, T. (2007). *Angewandte Chemie*, 119(44), 8510
- [133] Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., Wöhrle, D., Schnurpfeil, G., Schneider, G., & Trombach, N. (1999). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 3(03), 230-237.
- [134] Reddy, P. Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H. J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., & Nazeeruddin, M. K. (2007). *Angewandte Chemie International Edition*, 46(3), 373.
- [135] Cid, J. J., Yum, J. H., Jang, S. R., Nazeeruddin, M. K., Martínez-Ferrero, E., Palomares, E., & Torres, T. (2007). *Angewandte Chemie*, 119(44), 8510.
- [136] Seikel, E., Oelkers, B., & Sundermeyer, J. (2012). *Inorganic chemistry*, 51(4), 2709.
- [137] a) Palomares, E., Martínez-Díaz, M. V., Haque, S. A., Torres, T., & Durrant, J. R. (2004). *Chemical communications*, (18), 2112. b) Rodríguez-Morgade, M. S., Pellejà, L., Torres, T., & Palomares, E. (2013). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17(08), 814.
- [138] Morandeira, A., López-Duarte, I., O'Regan, B., Martínez-Díaz, M. V., Forneli, A., Palomares, E., & Durrant, J. R. (2009). *Journal of Materials Chemistry*, 19(28), 5016.
- [139] a) Martín-Gomisa, L., Barea, E. M., Fernández-Lázaroa, F., Bisquert, J., & Sastre-Santos, Á. (2011). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 15(09), 1004. b) Lin, K. C., Doane, T., Wang, L., Li, P., Pejic, S., Kenney, M. E., & Burda, C. (2014). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126, 155-162.
- [140] a) O'Regan, B. C., López-Duarte, I., Martínez-Díaz, M. V., Forneli, A., Albero, J., Morandeira, A., & Durrant, J. R. (2008). *Journal of the American Chemical Society*, 130(10), 2906.
- [141] a) Ragoussi, M. E., Cid, J. J., Yum, J. H., de la Torre, G., Di Censo, D., Grätzel, M., & Torres, T. (2012). *Angewandte Chemie International Edition*, 51(18), 4375
4375. b) Ragoussi, M. E., Yum, J. H., Chandiran, A. K., Ince, M., De La Torre, G., Grätzel, M., & Torres, T. (2014). *ChemPhysChem*, 15(6), 1033
- [142] García-Iglesias, M., Cid, J. J., Yum, J. H., Forneli, A., Vázquez, P., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T. (2011). *Energy & Environmental Science*, 4(1), 189.
- [143] a) Cid, J. J., García-Iglesias, M., Yum, J. H., Forneli, A., Albero, J., Martínez-Ferrero, E., & Torres, T. (2009). *Chemistry-A European Journal*, 15(20), 5130. b) Silvestri, F., García-Iglesias, M., Yum, J. H., Vázquez, P., Victoria Martínez-Díaz, M., Grätzel, M., & Torres, T. (2009). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13(03), 369.
- [144] Leznoff, C. C.; Lever, A. B. P. (1996) VCH Publishers (LSK) Ltd. Cambridge, 1,4.
- [145] McKeown, N. B. (1998.) Cambridge University Press: Cambridge,
- [146] De La Torre, G., Nicolau, M., Torres, T. (2001). New York, 1.
- [147] Peumans, P., Bulović, V., & Forrest, S. R. (2000). *Applied Physics Letters*, 76(19), 2650.
- [148] Peumans, P., & Forrest, S. R. (2001). *Applied Physics Letters*, 79(1), 126.

- [149] Xue, J., Uchida, S., Rand, B. P., & Forrest, S. R. (2004). *Applied Physics Letters*, 85(23), 5757.
- [150] Linssen, T. G., Dürr, K., Hanack, M., & Hirsch, A. (1995). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1), 103.
- [151] Fischer, M. K., López-Duarte, I., Wienk, M. M., Martínez-Díaz, M. V., Janssen, R. A., Bäuerle, P., & Torres, T. (2009). *Journal of the American Chemical Society*, 131(24), 8669.
- [152] Molina, D., Guerrero, A., Garcia-Belmonte, G., Fernández-Lázaro, F., & Sastre-Santos, Á. (2014). *European Journal of Organic Chemistry*, 2014(21), 4585
- [153] Molina, D., El-Khouly, M. E., El-Kemary, M., Fukuzumi, S., Fernández-Lázaro, F., & Sastre-Santos, Á. (2016). *Chemistry-A European Journal*, 22(49), 17800.
- [154] Beck, A., Mangold, K. M., & Hanack, M. (1991). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 124(10), 2315
- [155] Nguyen, T. Q., Bushey, M. L., Brus, L. E., & Nuckolls, C. (2002). *Journal of the American Chemical Society*, 124(50), 15051
- [156] Koptyaev, A. I., Galanin, N. E., & Shaposhnikov, G. P. (2015). *Макрогетероциклы*, 8(2), 156
- [157] Özge Kurta, İbrahim Özçeşmeci, Atif Kocab, Ahmet Güla and Makbule Burkut Koçaka. (2016). *Dyes and Pigments*
- [158] Han, K. J., & Kay, K. Y. (2005). *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 26(8), 1274
- [159] Gürol, İ., Durmuş, M., & Ahsen, V. (2010). *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(8), 1220
- [160] Bhardwaj, N., Andraos, J., & Leznoff, C. C. (2002). *Journal of chemistry*, 80(2), 141
- [161] Banerjee, S., Chattopadhyay, A., Banerjee, A., Haridas, M., Saini, P., Das, M., & Maurya, Y. K. (2015). *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 25(4), 753
- [162] van Nostrum, C. F., Picken, S. J., Schouten, A. J., & Nolte, R. J. (1995). *Journal of the American Chemical Society*, 117(40), 9957
- [163] Gonidec, M., Luis, F., Vilchez, À., Esquena, J., Amabilino, D. B., & Veciana, J. (2010). *Angewandte Chemie International Edition*, 49(9), 1623; b) Martynov, A. G., Birin, K. P., Gorbunova, Y. G., & Tsivadzea, A. Y. (2013). *Macroheterocycles*, 6(1), 23
- [164] Hwang, M. C., Jang, J. W., An, T. K., Park, C. E., Kim, Y. H., & Kwon, S. K. (2012). *Macromolecules*, 45(11), 4520
- [165] (a). Duan, Qingfeng; Bao, Meng; Mou, Zonggang; Chen, Bo; Chen, Yan; Li, Jiqing. *Jinan Daxue Xuebao*, (2009). *Ziran Kexueban*, 23, 241. (b). Kalashnikova, I. P., Zhukov, I. V., Tomilova, L. G., & Zefirov, N. S. (2003). *Russian chemical bulletin*, 52(8), 1709.
- [166] Yahyazadeh, A., Azimi, V. (2012). *Elixir International Journal*, 9991.
- [167] Csokai, V., Parlagh, G., Grofcsik, A., Kubinyi, M., & Bitter, I. (2003). *Synthetic communications*, 33(10), 1615.
- [168] Uddin, M. A., Lee, T. H., Xu, S., Park, S. Y., Kim, T., Song, S., & Woo, H. Y. (2015). *Chemistry of Materials*, 27(17), 5997.
- [169] Ragoussi, M. E., Katsukis, G., Roth, A., Malig, J., de la Torre, G., Guldi, D. M., & Torres, T. (2014). *Journal of the American Chemical Society*, 136(12), 4593
- [170] (a) Ovchenkova, E. N., & Lomova, T. N. (2015). *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 89(2), 190-195. (b) Lever, A. B. P., Wilshire, J. P., & Quan, S. K. (1981). *Inorganic Chemistry*, 20(3), 761.
- [171] Işci, Ü. Dumoulin, F., Ahsen, V., & Sorokin, A. B. (2010). *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14(04), 324.
- [172] Zhang, Y., Ma, P., Zhu, P., Zhang, X., Gao, Y., Qi, D., & Jiang, J. (2011). *Journal of Materials Chemistry*, 21(18), 6515.

- [173] Tylleman, B., Gbabode, G., Amato, C., Buess-Herman, C., Lemaur, V., Cornil, J., & Sergeyev, S. (2009). *Chemistry of materials*, 21(13), 2789. (b) Trukhina, O., Rudolf, M., Bottari, G., Akasaka, T., Echegoyen, L., Torres, T., & Guldi, D. M. (2015). *Journal of the American Chemical Society*, 137(40), 12914.
- [174] Şener, M. K., Koca, A., Gül, A., & Koçak, M. B. (2007). *Polyhedron*, 26(5), 1070.
- [175] Wróbel, D., & Boguta, A. (2002). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 150(1-3), 67.
- [176] Şirin, A., Zayim, E. Ö., & Sesalan, B. Ş. (2017). *Chemical Papers*, 71(11), 2107. (b) L. E. Lyons, J. R. Walsh, J. W. White. (1960). *J. Chem. Soc.*, 167.
- [177] Altun, S., Odabaş, Z., Altındal, A., & Özkaya, A. R. (2014). *Dalton Transactions*, 43(21), 7987.
- [178] Lever, A. B. P., Pickens, S. R., Minor, P. C., Licoccia, S., Ramaswamy, B. S., & Magnell, K. (1981). *Journal of the American Chemical Society*, 103(23), 6800.
- [179] Obirai, J., & Nyokong, T. (2005). *Electrochimica acta*, 50(16-17), 3296.
- [180] Topal, S. Z., İşci, Ü. Kumru, U., Atilla, D., Gürek, A. G., Hirel, C., & Dumoulin, F. (2014). *Dalton Transactions*, 43(18), 6897.
- [181]. Simon, J., & Bassoul, P. (1989). *Phthalocyanine based liquid crystals: towards submicronic devices. Phthalocyanines Properties and Applications*, 2.
- [182]. Lelievre, D., Petit, M. A., & Simon, J. (1989). *Liquid Crystals*, 4(6), 707.
- [183]. Hoshino, A., Takenaka, Y., & Miyaji, H. (2003). *Structural Science*, 59(3), 393-403.
- [184]. The Cambridge Structural Database. Unknown.
- [185]. Wynne, K. J. (1984). *Inorganic Chemistry*, 23(26), 4658.
- [186]. The Cambridge Structural Database. Ch. Czech, L. Kalinowsky, M. U. Schmidt, (2017). *Acta Cryst B*73, 744
- [187]. Myśliwiec, D., Donnio, B., Chmielewski, P. J., Heinrich, B., & Stepień, M. (2012). *Journal of the American Chemical Society*, 134(10), 4822.
- [188] Nemykin, V. N., Dudkin, S. V., Dumoulin, F., Hirel, C., Gurek, A. G., & Ahsen, V. (2014). *Arkivoc*, 1, 142.
- [189] Bottari, G., de la Torre, G., Guldi, D. M., & Torres, T. (2010). *Chemical reviews*, 110(11), 6768.
- [190] Eva, M.; García, F. David, D. Purificación Vázquez, Tomás Torres SYNLETT (2006), 19, 3231.
- [191] Furlan, A., Scheld, H. A., & Huber, J. R. (1997). *The Journal of chemical physics*, 106(16), 6538.
- [192] Nina, A. K.; Oleg, L. K. *Journal Porphyrins Phthalocyanines* 2012, 16, 705.
- [193] Feringán, B., Romero, P., Serrano, J. L., Folcia, C. L., Etxebarria, J., Ortega, J., & Sierra, T. (2016). *Journal of the American Chemical Society*, 138(38), 12511.
- [194] Lessmann, R., Hong, Z., Scholz, S., Maennig, B., Riede, M. K., & Leo, K. (2010). *Organic Electronics*, 11(4), 539.
- [195] de la Escosura, A., Martínez-Díaz, M. V., Guldi, D. M., & Torres, T. (2006). *Journal of the American Chemical Society*, 128(12), 4112.
- [196] Garcia-Frutos, E. M. O' Flaherty, S. M. Hold G.de la Gerre, S.V. Maier, S. Vasquez, P. Balau, W. Torres, T. (2003). *Synthesis Metals*, 1479-1780.
- [197] Trukhina, O., Rudolf, M., Bottari, G., Akasaka, T., Echegoyen, L., Torres, T., & Guldi, D. M. (2015). *Journal of the American Chemical Society*, 137(40), 12914.
- [198] Zhang, Y., Ma, P., Zhu, P., Zhang, X., Gao, Y., Qi, D., & Jiang, J. (2011). *Journal of Materials Chemistry*, 21(18), 6515.
- [199] Tylleman, B., Gbabode, G., Amato, C., Buess-Herman, C., Lemaur, V., Cornil, J., & Sergeyev, S. (2009). *Chemistry of materials*, 21(13), 2789.
- [200] Du, J., Biewer, M. C., & Stefan, M. C. (2016). *Journal of Materials Chemistry A*, 4(41), 15771.

- [201] SambathKumar, B., Shyam Vinod Kumar, P., Deepakrao, F. S., Kumar Iyer, S. S., Subramanian, V., Datt, R., & Somanathan, N. (2016). *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(47), 26609.
- [202] Biniek, L., Chochos, C. L., Leclerc, N., Boyron, O., Fall, S., Lévêque, P., & Heiser, T. (2012). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50(9), 1861.
- [203] Odobel, F., & Zabri, H. (2005). *Inorganic chemistry*, 44(16), 5600.
- [204] Huang, H., Cao, Z., Gu, Z., Li, X., Zhao, B., Shen, P., & Tan, S. (2012). *European Polymer Journal*, 48(10), 1805.
- [205] Stille, J. K. (1986). *Angewandte Chemie International Edition*, 25(6), 508.
- [206] Zhang, X., Qu, Y., Bu, L., Tian, H., Zhang, J., Wang, L. & Wang, F. (2007). *Chemistry-A European Journal*, 13(21), 6238.
- [207] Verstappen, P., Cardinaletti, I., Vangerven, T., Vanormelingen, W., Verstraeten, F., Lutsen, L., & Maes, W. (2016). *RSC Advances*, 6(38), 32298.
- [208] Espinet, P., & Echavarren, A. M. (2004). *Angewandte Chemie International Edition*, 43(36), 4704.
- [209] van Asselt, R., & Elsevier, C. J. (1994). *Organometallics*, 13(5), 1972.
- [210] Rudenko, A. E., & Thompson, B. C. (2015). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53(2), 135.
- [211] Gutekunst, W. R., & Baran, P. S. (2011). *Journal of the American Chemical Society*, 133(47), 19076.
- [212] Herrmann, W.A., Brossmer, C.; Ofele, K., Reisinger, C.P., Priernerier, T., Beller, M., Fischer, H. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1995, 1844.
- [213] SambathKumar, B., Shyam Vinod Kumar, P., Deepakrao, F. S., Kumar Iyer, S. S., Subramanian, V., Datt, R., & Somanathan, N. (2016). *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(47), 26609.
- [214] Deng, P., & Zhang, Q. (2014). *Polymer Chemistry*, 5(10), 3298.
- [215] Stalder, R., Mei, J., Graham, K. R., Estrada, L. A., & Reynolds, J. R. (2013). *Chemistry of Materials*, 26(1), 664.
- [216] Stalder, R., Mei, J., & Reynolds, J. R. (2010). *Macromolecules*, 43(20), 8348.
- [217] Jung, J. W. (2017). *Dyes and Pigments*, 137, 512.
- [218] Grand, C., Baek, S., Lai, T. H., Deb, N., Zajaczkowski, W., Stalder, R & Reynolds, J. R. (2016). *Macromolecules*, 49(11), 4008.
- [219] Kertesz, M., Choi, C. H., & Yang, S. (2005). *Chemical reviews*, 105(10), 3448.
- [220] Kaye, S., Fox, J. M., Hicks, F. A., & Buchwald, S. L. (2001). *Advanced Synthesis & Catalysis*, 343(8), 789.
- [221] Kotha, S., Lahiri, K., & Kashinath, D. (2002). *Tetrahedron*, 58(48), 9633.
- [222] Hal, DG. (2005). Editor. Wiley-VCH; Weinheim, 1–99.
- [223] J, Mei., K, R. Graham., R, Stalder., & J. R, Reynolds. (2010). *Organic Letters* 12(4) 660.
- [224] Miyaura, N., Suzuki, A. (1979). *Chemical Communications*, 866. (b) Miyaura, N., Yanagi, T., Suzuki, A. (1981) *Synthetic Communications*, 513.
- [225] Farnum, D. G., Mehta, G., Moore, G. G., & Siegal, F. P. (1974). *Tetrahedron Letters*, 15(29), 2549.
- [226] Qu, S., & Tian, H. (2012). *Chemical Communications*, 48(25), 3039.
- [227] Tieke, B., Rabindranath, A. R., Zhang, K., & Zhu, Y. (2010). *Beilstein journal of organic chemistry*, 6, 830.
- [228] Nketia-Yawson, B., Lee, H. S., Seo, D., Yoon, Y., Park, W. T., Kwak, K., & Noh, Y. Y. (2015). *Advanced Materials*, 27(19), 3045.

- [229] Li, Y., Singh, S. P., & Sonar, P. (2010). *Advanced Materials*, 22(43), 4862
- [230] Li, Y., Sonar, P., Murphy, L., & Hong, W. (2013). *Energy & Environmental Science*, 6(6), 1684
- [231] Miao, J. Xiao, L. Deng, W. Kan, Y. Liang, T. Wang, C. Huang, F. Peng, J. Cao, Y. Liu, F. Russell, T. P. Wu, H. Peng, X. (2016). *Advanced Materials*, 28, 47276
- [232] Back, J. Y., Yu, H., Song, I., Kang, I., Ahn, H., Shin, T. J., & Kim, Y. H. (2015). *Chemistry of Materials*, 27(5), 1732
- [233] Wienk, M. M., Turbiez, M., Gilot, J., & Janssen, R. A. (2008). *Advanced Materials*, 20(13), 2556
- [234] Bijleveld, J. C., Zoombelt, A. P., Mathijssen, S. G., Wienk, M. M., Turbiez, M., de Leeuw, D. M., & Janssen, R. A. (2009). *Journal of the American Chemical Society*, 131(46), 16616
- [235] Hendriks, K. H., Heintges, G. H., Gevaerts, V. S., Wienk, M. M., & Janssen, R. A. (2013). *Angewandte Chemie International Edition*, 52(32), 8341.
- [236] Choi, H., Ko, S. J., Kim, T., Morin, P. O., Walker, B., Lee, B. H., & Heeger, A. J. (2015). *Advanced Materials*, 27(21), 3318.
- [237] Ghani, F., Kristen, J., & Riegler, H. (2012). *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(2), 439.
- [238] Keyworth, C. W., Chan, K. L., Labram, J. G., Anthopoulos, T. D., Watkins, S. E., McKiernan, M., & Williams, C. K. (2011). *Journal of Materials Chemistry*, 21(32), 11800.
- [240] Bulut, I., L ev eque, P., Heinrich, B., Heiser, T., Bechara, R., Zimmermann, N., & Leclerc, N. (2015). *Journal of Materials Chemistry A*, 3(12), 6620.
- [239] Zhang, G., & Musgrave, C. B. (2007). *The journal of physical chemistry A*, 111(8), 1554.
- [240] Alameddine, B., Aebischer, O. F., Heinrich, B., Guillon, D., Donnio, B., & Jenny, T. A. (2014). *Supramolecular Chemistry*, 26(2), 125.
- [241] My liwiec, D., Donnio, B., Chmielewski, P. J., Heinrich, B., & Stepie n, M. (2012). *Journal of the American Chemical Society*, 134(10), 4822.
- [242] Weber, P., Guillon, D., & Skoulios, A. (1991). *Liquid Crystals*, 9(3), 369.
- [243] Hoshino, A., Takenaka, Y., & Miyaji, H. (2003). *Structural Science*, 59(3), 393.
- [244] Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., Denk, P., Waldauf, C., Heeger, A. J., & Brabec, C. J. (2006). *Advanced materials*, 18(6), 789.
- Street, R. A. Schoendorf, M. Roy, A. Lee, J. H. (2010). *Physical Review B*. 81, 205307

# ***Annexe***

## **1. Appareillage et technique de caractérisation**

### **1.1. Réactifs et solvant**

Tous les réactifs utilisés pour les synthèses ont été fournis par les sociétés Alfa Aesar, Acros, TLC, Sigma-Aldrich. Ils ont été utilisés en l'état, sans purification supplémentaire. Les solvants anhydres ont quant à eux été fournis par la société Sigma-Aldrich en bouteille de 250 mL sur tamis moléculaire. Les solvants deutérés ( $\text{CDCl}_3$ , THF) ont été fournis par Sigma-Aldrich.

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

Chromatographie de colonne d'exclusion de taille : silice provient de la société Fluka Analytics (gel Biorad SX1 ((domaine de séparation < 14000 daltons) ; SX3 (domaine de séparation < 2000 daltons).

### **1.2. Caractérisation chimique des matériaux**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de tous les produits synthétisés ont été enregistrés sur un des deux spectromètres : Bruker avance 300 (300 MHz) à l'IPCMS ou le Bruker 400 Ultrashield TM (400 MHz) à haute température à L'ECPM.

Les spectres de masse (MALDI-TOF) ont été effectués par le laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organiques de L'IPHC à l'ECPM de Strasbourg et au service de Spectrométrie de Masse de l'institut de Chimie sur le site de l'esplanade.

### **1.3. Etude des propriétés optiques par UV-Visible**

Les analyses de spectrophotométrie UV-visible ont été réalisées à l'aide d'une spectrophotométrie Hitachi U-3000. Les spectres d'absorptions de toutes les triades DAD1, DAD2, DAD3 ; Phtalocyanines symétriques MPc et la partie à caractère accepteur d'électron (BTD, Isoindigo ; DPP) ont été mesurés en solution dans le toluène et dans le tétrahydrofurane (THF). Alors que les films ont été déposés par spin coating à partir des solutions dans le  $\text{CHCl}_3$ .

### **1.4. Etude de structure**

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été mesurées à l'IPCMS par le Dr. Benoit Henrichi sur l'appareil Hi-Res TGA 2950 de TA instrument. Tous les échantillons ont été chauffés de  $25^\circ\text{C}$  à  $300^\circ\text{C}$  avec une rampe de chauffage de  $10^\circ\text{C}$  par minute.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été effectuée sur une DSC Q2000 de TA Instrument sous atmosphère contrôlée. Les échantillons présentent une masse comprise entre 0,5 et 2,5 mg. Ils ont été chauffés

jusqu'à 200-300°C avec une rampe de 10°C par minutes puis refroidis jusqu'à 0°C (5°C/min). Les températures de transition thermique ont été déterminées lors d'un second cycle chauffage/refroidissement.

Les mesures GIXS ont été réalisées à la ligne de faisceau ID10-EH1-LS de l'ESRF à Grenoble. L'échantillon consistait en une plaquette de DAD2 layer déposée par centrifugation sur une plaquette de silicium à partir d'une solution à 1 mg/ml dans  $\text{CHCl}_3$ . Les rayons X provenant de l'onduleur ont été monochromatisés en utilisant des cristaux de Si (111) et focalisés à une taille de faisceau de 220 x 6  $\mu\text{m}$ . Les motifs ont été enregistrés avec un détecteur 2D MAXIPIX. La distance entre l'échantillon et le détecteur était d'environ 225 mm pour l'énergie de 11.08 keV (1.119 Å).

### **1.5. Elaboration des dispositifs photovoltaïques**

Nous avons utilisé la structure inverse, comme dispositif photovoltaïque :

Substrat de verre/ITO/ZnPc-A-ZnPc :  $\text{PC}_{71}\text{BM}/\text{MoO}_3/\text{Ag}$

Dans notre cas nous avons réalisé, la structure standard en utilisant le poly(3,4-éthylène-dioxy-2,4-thiophène poly(styrène sulfonate)) (PEDOT: PSS) afin d'éviter la protonation des azotes des macrocycles.

La couche active est obtenue par un dépôt à la tournette sur l'ITO. Enfin la cathode ou l'anode est déposée par évaporation sous vide. L'élaboration des cellules est réalisée en deux étapes fondamentales :

- Dépôt de la couche active
- Dépôt de cathode ou l'anode

Il est intéressant de noter qu'une partie de l'élaboration des dispositifs, ainsi que leur caractérisation électrique sont réalisés en boîtes à gants, dans lesquelles l'atmosphère est contrôlée et inerte (azote). J'ai eu l'occasion de participer à l'élaboration des cellules, notamment pour l'étude concernant les semi-conducteurs moléculaires.

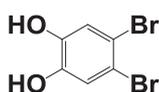
### **1.6. Dépôt de la couche active**

La couche active est composée d'un mélange de deux matériaux : un matériau à caractère donneur d'électron et un matériau à caractère accepteur d'électron (le  $\text{PC}_{71}\text{BM}$ ). Il est à noter, que les semi-conducteurs moléculaires à base de phtalocyanine synthétisés sont sensibles à l'oxygène, à la lumière et au chloroforme donc il faut prendre toutes les précautions au cours de la réalisation des cellules (filtration de  $\text{CHCl}_3$  sur alumine). Une fois que la quantité pesée correspondant au ratio souhaité pour chaque matériau, le mélange est dissout dans le  $\text{CHCl}_3$  puis placé sous agitation dans la boîte à gants pendant 2 h à 60°C. Normalement pour avoir une solution homogène il faut laisser minimum 24 h sous agitation mais dans notre cas, nous avons laissé le mélange sous agitations pendant 2 h afin d'éviter la dégradation du macorocycle.

### 1.7. Dépôt de la cathode

La dernière étape consiste à déposer l'électrode de MoO<sub>3</sub>/Ag par évaporation sous vide (10<sup>-7</sup> mbar) à travers un masque. L'épaisseur des couches est de 120 nm pour l'aluminium, 7 nm pour le MoO<sub>3</sub> et 120 nm pour l'Ag.

## 2. Partie expérimentale



7

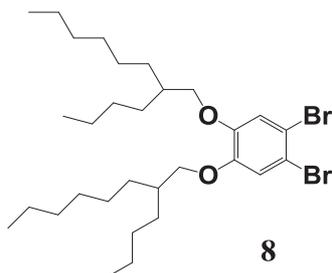
### 4,5-dibromobenzene-1,2-diol (7)

Solide blanc : masse de produit obtenu = 52 g

Rendement : 83%

On solubilise 22 g de catéchol dans 300 mL de CCl<sub>4</sub> à 0°C ensuite on ajoute goutte à goutte 62 g de dibrome (Br<sub>2</sub>). Le mélange est mis sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Le produit 7 est purifié par recristallisation dans le toluène.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 8,01 (s, 2H); 6,98 (s, 2H). **RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ (ppm) = 155,2; 120,8; 118,4.



8

### 1,2-dibromo-4,5-bis[(2-butyl)octyl]oxy benzene (8)

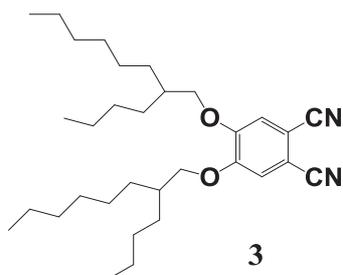
Liquide (huile) : masse de produit obtenu = 15,8 g

Rendement : 88%

On mélange 4 g de composé 7 avec 14,5 g de tosylate dans 30 mL de DMF. On ajoute par fraction 19 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Agitation pendant 24 h à 100°C. Le mélange est refroidi à température ambiante puis extraction avec Ether/H<sub>2</sub>O. La phase organique est lavée par HCl (0.1 M) ensuite par NaHCO<sub>3</sub>. Le composé 8 est isolé par chromatographie sur silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cyclohexane : 1:6).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 7,05 (s, 2H); 3,80 (d, 4H); 1,77 (m, 2H); 1,28(m, 32H); 0,89 (m, 12H).

**RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) : δ (ppm) = 155,9; 120,8; 118,5; 108,0; 77,2; 37,5; 31,7; 28,9; 26,4; 22,9; 13,4.



### 4,5-bis[(2-butyloctyl)oxy] phthalonitrile (3)

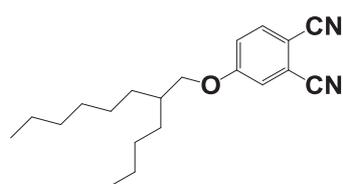
Liquide (huile) : masse de produit obtenu = 3,25 g

Rendement : 78%

On mélange le composé (8) (2 g, 3,32 mmol) et  $Zn(CN)_2$  (0,54 g, 4,62 mmol) dans 10 mL de DMF. On fait le vide/argon pendant 30 min. on ajoute le  $Pd(PPh_3)_4$  (0,76 g, 0,66 mmol) sous argon. La réaction est mise sous agitation pendant 24 h à 90°C. Extraction par éther/ $H_2O$  et la phase organique est séchée par  $MgSO_4$ . Le composé **3** est isolé par chromatographie sur silice (Acétate d'éthyle/cyclohexane (1:8)).

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7,1 (s, 2H); 3,9 (d, 4H); 1,87 (m, 2H); 1,29 (m, 32H); 0,89 (m, 12H). **RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 155,0; 116,6; 111,3; 108,2; 77,0; 72,1; 37,5; 31,8; 29,6; 26,7; 22,7; 14,0.

**Elemental analysis:** calcd.: %C, 77,37, %H, 10,53, %N, 5,64 found: %C, 77,37, %H, 10,55, %N, 5,64.



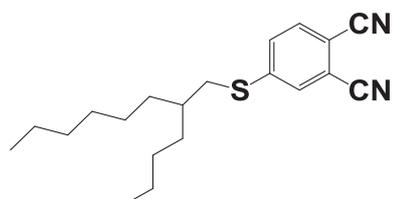
### 4-[(2-butyloctyl)oxy] phthalonitrile (13)

Liquide (huile) : masse de produit obtenu = 6 g

Rendement: 89%

**Procédure générale :** On mélange le 4-nitroptalonitrile (1 eq) avec le ROH (2 eq) dans 10 mL de DMF. On ajoute  $K_2CO_3$  (3 eq). La réaction est mise sous agitation sous argon pendant 24 h à 90°C. le produit final est isolé par chromatographie de colonne sur silice.

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7,68 (s, 1H); 7,31 (d, 1H); 7,19 (d, 1H); 3,91 (m, 2H); 1,81 (m, 1H); 1,28 (m, 16H); 0,88 (s, 6H). **RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 162,4; 135,1; 119,3; 117,3; 115,7; 106,8; 72,1; 37,6; 31,7; 29,5; 26,7; 22,9; 14,0.



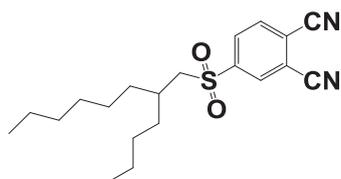
### 4-[(2-butyloctyl)thio] phthalonitrile (16)

Liquide : masse de produit obtenu = 3,2 g

Rendement: 91%

**Procédure générale :** On mélange le 4-nitroptalonitrile (1 eq) avec le RSH (2 eq) dans 10 mL de DMF. On ajoute  $K_2CO_3$  (3 eq). La réaction est mise sous agitation sous argon pendant 24 h à 90°C. Le produit est isolé par chromatographie de colonne sur silice ( $CH_2Cl_2$  : cyclohexane ; 2:1).

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 7,64 (s, 1H); 7,55 (d, 1H); 7,48 (d, 1H); 2,97 (m, 2H); 1,73 (m, 1H); 1,28 (m, 16H); 0,91 (s, 6H). **RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 147,5; 132,8; 129,7; 116,1; 115,5; 115,1; 110,5; 31,8; 31,7; 29,1; 28,9; 28,7; 29,1; 26,7; 22,5; 14,0.



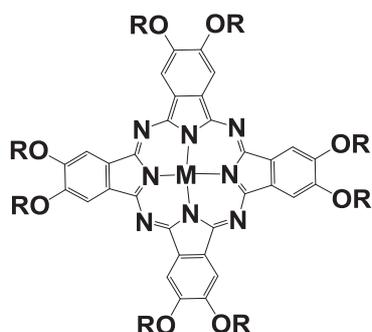
### 4-[(2-butyloctyl) sulfonyl] phthalonitrile (17)

Liquide : masse de produit obtenu = 2,3 g

Rendement : 79%

**Procédure générale :** On mélange le composé **16** (1 eq) avec le mCPBA (3 eq) dans 10 mL de  $CH_2Cl_2$  anhydre. La réaction est mise sous agitation sous argon pendant 24 h à température ambiante. Le produit **17** est isolé par chromatographie de colonne sur silice ( $CH_2Cl_2$  : cyclohexane ; 5:1).

**RMN  $^1H$**  ( $CDCl_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 8,34 (s, 1H); 8,29 (d, 1H); 8,10 (d, 1H); 3,10 (m, 2H); 1,89 (m, 1H); 1,18 (m, 16H); 0,90 (s, 6H). **RMN  $^{13}C$**  ( $CDCl_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 144,3; 134,6; 133,0; 132,5; 119,3; 117,3; 114,1; 114,0; 56,0; 37,6; 31,6; 28,2; 26,7; 22,4; 13,9.



**Procédure générale :** On mélange le composé **3** (1 eq) avec le  $MCl_2$  (0,3 eq) dans 5 mL de DMAE. Agitation pendant 24 h à 140°C sous argon. Le mélange est filtré sur Célite. Le produit final est purifié d'abord par chromatographie sur silice (100% toluène) puis par chromatographie d'exclusion de taille (SX3).

**M = Zn ; Cu ; MnCl ; H<sub>2</sub>**

### ZnPc(OR)<sub>8</sub> (18)

Solide vert : 800 mg

Rendement : 60%

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ (ppm) = 9,07 (s, 8H); 4,38 (d, 16H); 1,95 (m, 8H); 1,31(m, 48H); 0,90 (m, 48H).  
**Maldi-TOF** m/z : 2052,08. **Analyse élémentaire** : calculé : %C = 74,90; %H = 10,22; %N = 5,46. mesuré : %C 74,77; %H = 10,19; %N = 5,38. **UV- visible** (nm) : λ<sub>max</sub> 368; 676.

### **CuPc(OR)<sub>8</sub> (19)**

**Solide vert** : 720 mg

**Rendement** : 55%

**Maldi-TOF** m/z : 2048,39. **analyse élémentaire** : calculé : %C = 74,97; %H = 10,22; %N = 5,46. mesuré : %C 74,50; %H = 10,24; %N = 5,31. **UV- visible** (nm) : λ<sub>max</sub> 350; 677.

### **MnClPc(OR)<sub>8</sub> (20)**

**Solide vert** : 700 mg

**Rendement** : 51%

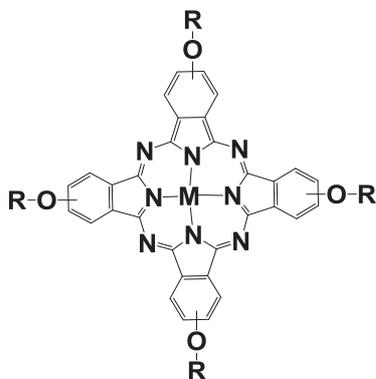
**Maldi-TOF** m/z : 2042,41. **Analyse élémentaire** : calculé : %C = 74,97; %H = 10,22; %N = 5,46. mesuré : %C 74,50; %H = 10,24; %N = 5,31. **UV- visible** (nm) : λ<sub>max</sub> 353; 520; 676.

### **H<sub>2</sub>Pc(OR)<sub>8</sub> (21)**

**Solide vert** : 420 mg

**Rendement** : 43%

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 9,16 (s, 8H); 4,23 (d, 16H); 2,16 (m, 8H); 1,22 (m, 48H); 0,85 (m, 48H); - 3.51 (s, 2H). **Maldi-TOF** m/z : 1987,79 ; **Analyse élémentaire** : calculé : %C = 76,80; %H = 10,52; %N = 5,45. mesuré : %C 77,29; %H = 10,64; %N = 5,63. **UV- visible** (nm) : 351; 662; 702.



**M = Zn ; Cu ; MnCl ; H<sub>2</sub>**

**Procédure générale** : On mélange le composé **13** (1 eq) avec le MCl<sub>2</sub> (0,3 eq) dans 5 mL de DMAE. Agitation pendant 24 h à 140°C sous argon. Le mélange est filtré sur Célite. Le produit final est purifié d'abord par chromatographie sur silice (100% toluène) puis par chromatographie d'exclusion de taille (SX3).

### ZnPc(OR)<sub>4</sub> (22)

Solide vert : 730 mg

Rendement : 55%

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 8,43 (d, 2H); 7,76 (s, 1H); 7,34 (d, 2H); 4,31 (d, 8H); 2,07 (m, 4H); 1,33 (m, 24H); 0,96 (m, 24H). **Maldi-TOF** m/z : 1312,64. **Analyse élémentaire : calculé** : % C = 73,06; %H = 8,58; %N = 8,52. **mesuré** : %C 72,40; %H = 8,58; %N = 8,22. **UV- Visible** (nm) : λ<sub>max</sub> 362; 682.

### CuPc(OR)<sub>4</sub> (23)

Solide vert: 600 mg

Rendement : 50%

**Maldi-TOF** m/z : 1311,66. **Analyse élémentaire : calculé** : %C = 73,16; %H = 8,60; %N = 8,53. **mesuré**: %C 72,68; %H = 8,52; %N = 8,33. **UV- visible** (nm) : λ<sub>max</sub> 364; 681.

### MnClPc(OR)<sub>4</sub> (24)

Solide vert : 450 mg

Rendement : 47%

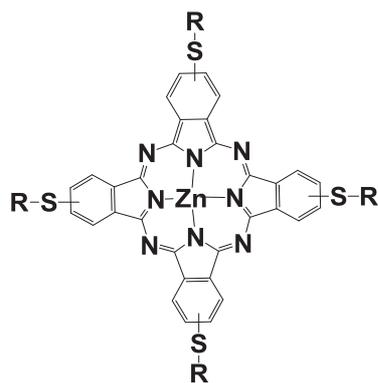
**Maldi-TOF** m/z : 1303,56. **Analyse élémentaire : calculé** : %C = 71,70; % H = 8,42; %N = 8,36. **mesuré** : %C 71,70; %H = 8,02 ; %N = 8,28. **UV- visible** (nm) : λ<sub>max</sub> 393; 515; 729.

### H<sub>2</sub>Pc(OR)<sub>4</sub> (25)

Solide vert : masse de produit obtenu = 230 mg

Rendement : 40%

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 8,55 (d, 2H); 7,95 (s, 1H); 7,36 (d, 2H); 4,37 (d, 8H); 2,16 (m, 4H); 1,51 (m, 24H); 1,15 (m, 24H); -3.30 (s, 2H). **Maldi-TOF** m/z : 1250,81. **Analyse élémentaire : calculé** : %C = 76,60; %H = 9,15; %N = 8,90. **mesuré** : %C 76,76; %H = 9,18; %N = 8,95. **UV- visible** (nm) : λ<sub>max</sub> 348, 666; 704.



26

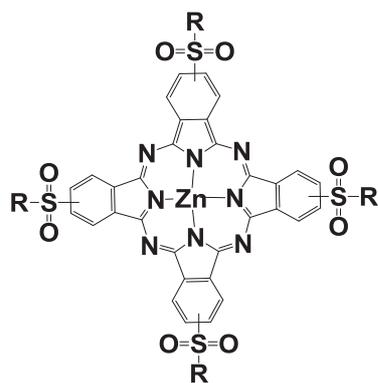
**ZnPc (SR)<sub>4</sub> (26)**

Solide vert : 175 mg

Rendement : 35%

**Procédure générale :** même procédure que ZnPc(OR)<sub>4</sub>.

**Maldi-TOF** m/z : 1312,64. **Analyse élémentaire :** calculé : %C = 73,06 ; %H = 8,58 ; %N = 8,52. mesuré : %C 72,40 ; %H = 8,58 ; %N = 8,22. **UV- Visible** (nm) : 360; 693.



27

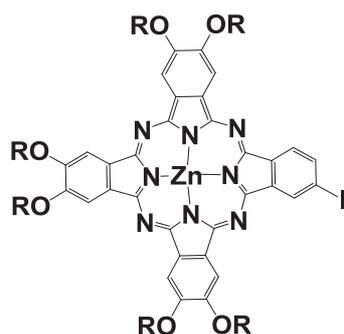
**ZnPc (SO<sub>2</sub>R)<sub>4</sub> (27)**

Solide bleu: 175 mg

Rendement: 35%

**Procédure générale :** On mélange le composé 17 (1 eq) avec MCl<sub>2</sub> (0,3 eq) dans un mélange *o*-dichlorobenzène/DMF (3:1). Le mélange est mis sous agitation à 140°C pendant 24 h. Le mélange est filtré sur Célite. Le produit final est purifié d'abord par chromatographie sur silice (100% toluène) puis par chromatographie d'exclusion de taille (SX3).

**Maldi-TOF** m/z : 1312,64. **Analyse élémentaire :** calculé : %C = 73,06 ; % H = 8,58 ; %N = 8,52. mesuré : %C 72,40 ; %H = 8,58 ; %N = 8,22. **UV- Visible** (nm) : λ<sub>max</sub> 362; 683.



**30**

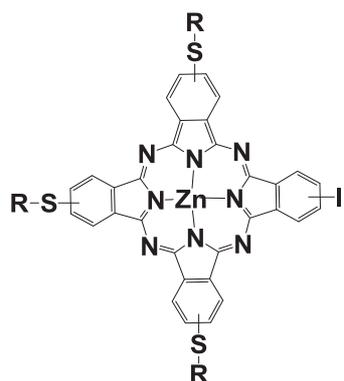
**A<sub>3</sub>B(OR)<sub>6</sub> (30)**

**Solide vert : 250 mg**

**Rendement : 26%**

**Procédure générale** : On mélange le composé **3** (4 eq), le 4-iodophtalonitrile **28** (1 eq) et ZnCl<sub>2</sub> (0,3 eq) dans 4 mL de DMAE. La réaction est mise sous agitation pendant 12 h à 140°C sous atmosphère inerte. Le mélange est refroidi à température ambiante puis filtré sur célite. Le composé **30** est purifié par chromatographie sur silice en utilisant toluène/acétate d'éthyle (98:2).

**Maldi-TOF m/z** : 1807,93. **FT-IR** (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955; 2922; 2853; 1715; 1597; 1493; 1453; 1378; 1275; 1205; 1110; 1097 (C-I); 1052; 887; 856; 742; 726. **UV-visible** (THF ; nm) : 367, 675, 684.



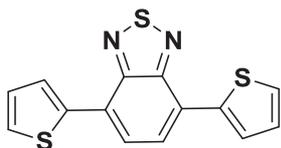
**A<sub>3</sub>B(SR)<sub>3</sub> (35)**

**Solide vert : 270 mg**

**Rendement : 28%**

**Procédure générale** : On mélange le composé **16** (4 eq), le 4-iodophtalonitrile **28** (1 eq) et ZnCl<sub>2</sub> (0,3 eq) dans 4 mL de DMAE. La réaction est mise sous agitation pendant 12 h à 140°C sous atmosphère inerte. Le mélange est refroidi à Tamb puis filtré sur célite. Le composé **35** est purifié par chromatographie sur silice en utilisant (Hexane/THF ;6/1).

**Maldi-TOF m/z**: 1304,40. **FT-IR** (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2911; 2849; 1688; 1596; 1369; 1304; 1275; 1205; 1110; 1091 (C-I); 1072; 887; 819; 742; 735. **UV-visible** (Toluène ; nm) : 362, 691.



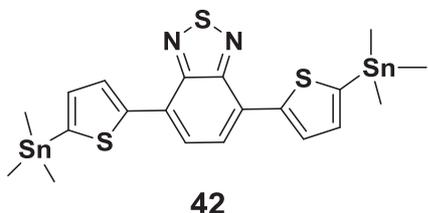
**4,7-di(thiophen-2-yl) benzo-1,2,5- thiadiazole (41)**

**Poudre orangée : 560 mg**

**Rendement : 61%**

**Procédure générale :** on mélange 4,7-dibromobenzo-1,2,5-thiadiazole (1 g, 3,4 mmol), 2-(triméthylstannile)-thiophène (2,5 g, 10,2 mmol) ; Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (9 mg, 0,1 mmol) ; P(otolyl)<sub>3</sub> (13 mg, 0,4 mmol) dans 15 mL de toluène sec. La réaction est mise sous agitation pendant 24 h à 110°C. Le produit **41** est purifié par recristallisation dans le méthanol.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ (ppm) = 8,12 (d, 2H); 7,87 (s, 1H); 7,46 (d, 2H); 7,24-7,20 (dd, 2H). **RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) : δ (ppm) = 152,0; 139,3; 129,1; 127,4; 126,7; 126,0; 125,1.



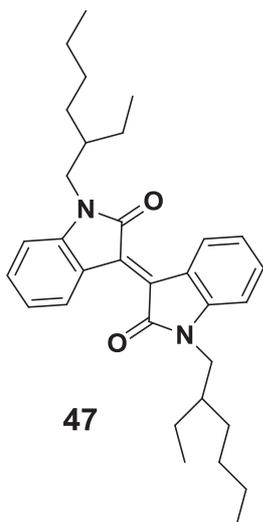
**Composé (42)**

**Poudre orangée : 240 mg.**

**Rendement : 71%**

**Procédure générale :** 4,7-di(thiophen-2-yl)benzo-1,2,5-thiadiazole **41** (1,4 g, 4,6 mmol), diisopropylamine (1,6 mL, 11,5 mmol) ; *n*-Buli 2,5 M dans hexane (4,6 mL, 11,5 mmol) et chlorure de triméthylétain 1 M dans THF (12 mL, 12 mmol). Le produit est isolé par recristallisation dans l'acétonitrile.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : δ (ppm) = 8,19 (d, 2H); 7,88 (s, 2H); 7,30 (d, 2H); 0,44 (s, 9H). **RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) : δ (ppm) = 152,7 ; 145,0 ; 140,2 ; 136,1 ; 128,4 ; 125,8. -8,1.



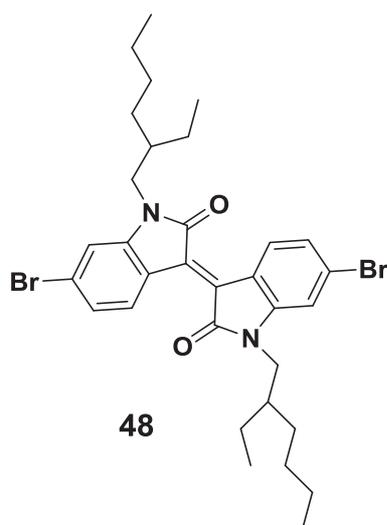
**(E)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione (47)**

**Poudre marron : 2,2 g**

**Rendement : 93%**

**Procédure générale :** On mélange le (E)-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione (2,0 g, 4,76 mmol) ; K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3,3 g, 23,8 mmol) et 1-bromo -2 étylhexane (4,3 g, 11,9 mmol) dans 50 mL de DMF à 100°C pendant 18 h. Le produit **47** est isolé par chromatographie sur silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Ether de pétrole ; 1:4).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 9,14 (d, 2H); 7,42 (s, 2H); 7,13 (d, 2H); 6,87 (d, 2H); 3,68 (m, 4H); 1,85 (d, 2H); 1,37 (m, 18H); 0,96 (s, 12H).



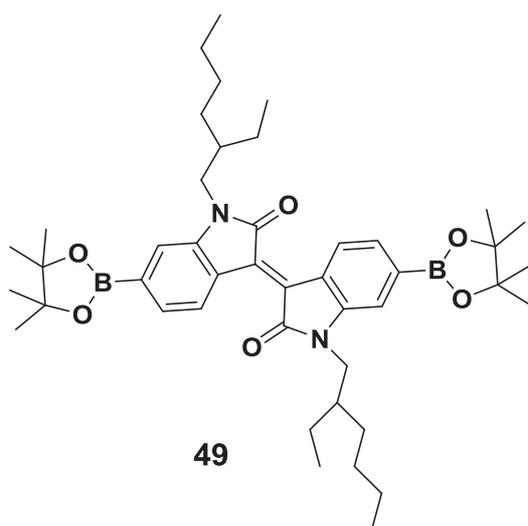
**(E)-6,6'-dibromo-1,1'-bis(2-ethylhexyl)-[3,3'-biindolinylidene]-2,2'-dione (48)**

Poudre marron : 1,6 g

Rendement : 81%

**Procédure générale :** Composé **47** (2,0 g, 4,10 mmol) ; NBS (2,19, 12,30 mmol) dans le THF à température ambiante pendant 24 h. Le produit est isolé par chromatographie sur silice (THF: hexane; 1:3).

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 9,02 (d, 2H); 7,16 (s, 2H); 6,91 (d, 2H); 3,64 (m, 4H); 1,84 (d, 2H); 1,32 (m, 18H); 0,94 (s, 12H). **RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) : δ (ppm) = 168,3; 146,4; 132,8; 128,9; 124,2; 113,5; 84,1; 44,1; 37,4; 30,6; 28,6; 24,9; 23,1.



**Composé (49)**

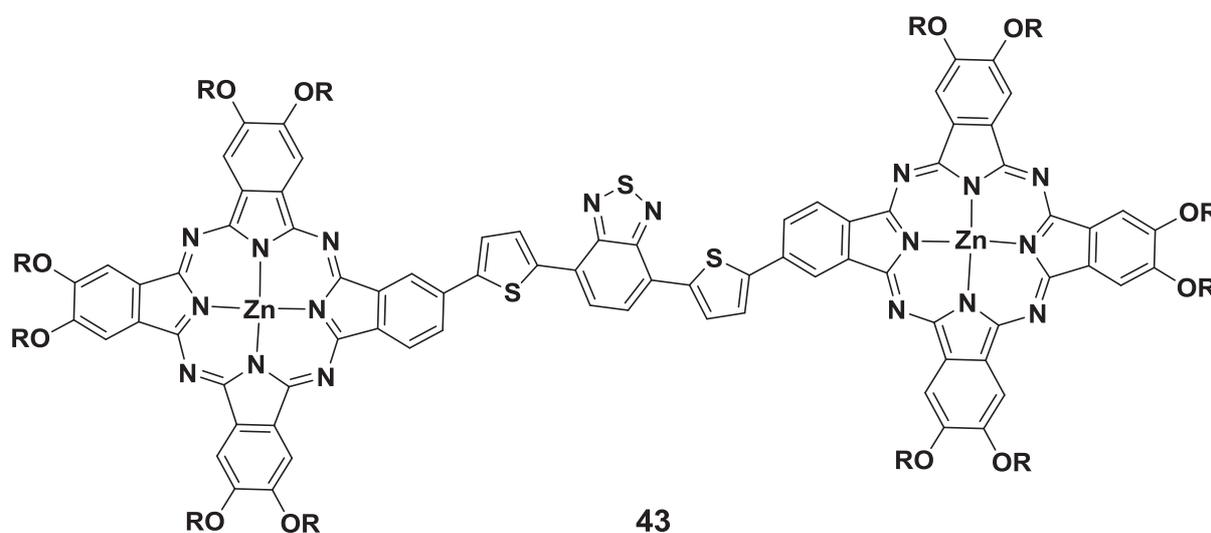
Poudre marron : 260 mg

Rendement : 51%

**Procédure générale :** Dans un schlenck, (500 mg, 0,778 mmol) de composé **48**, (790 mg, 3,11 mmol) de bis(pinacolato)diboronet (458, 4,67 mmol) de KOAc sont solubilisé dans 4 mL de dioxane anhydre. On fait le vide/argon pendent 30 min puis on ajoute (127 mg, 0,155 mmol) de PdCl<sub>2</sub>(dppf)CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La réaction est mise sous agitation pendent 24 h à 100°C. Le produit **49** est purifié par recristallisation dans l'éthanol.

**RMN <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 9,13 (d, 2H); 7,49 (s, 2H); 7,16 (d, 2H); 3,70 (m, 4H); 1,90 (d, 2H); 1,36 (m, 40H); 0,93 (s, 12H). **RMN <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ (ppm) = 168,1; 144,4; 134,3; 128,9; 124,2; 113,5; 84,1; 44,1; 37,4; 30,6; 28,6; 24,9; 23,1; 14,1; 10,7.

### Triade DAD1: ZnPc-BTD-ZnPc



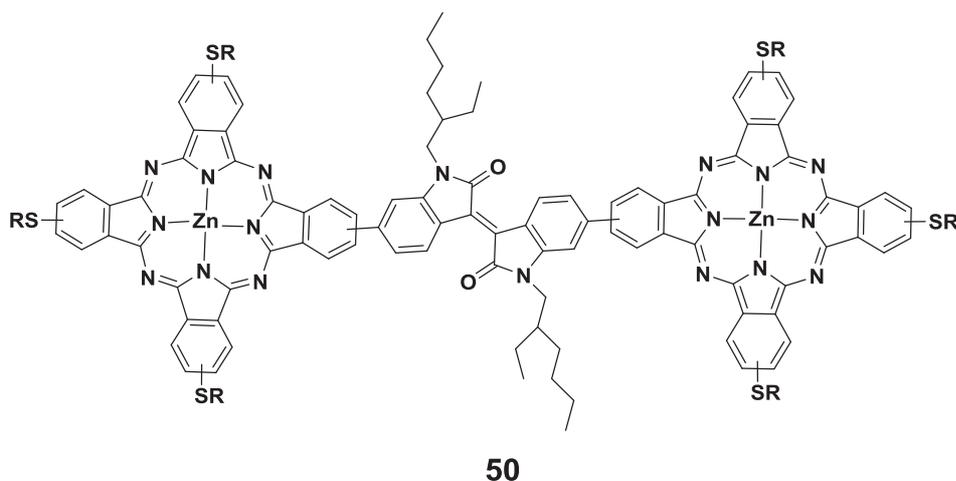
**Poudre verte :** 46 mg

**Rendement :** 25%

**Procédure générale :** Dans un schlenck, (250 mg, 0,13 mmol) de composé 30, (35 mg, 0,05 mmol) de 42 et (2,7, 0,008 mmol) de P(*o*-tolyl)<sub>3</sub> sont solubilisés dans 5 mL de toluène sec. On fait le vide/argon pendent 30 min puis on ajoute (2,02 mg, 0,002 mmol) de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>. La réaction est mise sous agitation pendent 24 h à 110°C. Le DAD1 est purifié par chromatographie de colonne sur silice et par chromatographie d'exclusion de taille (SX1).

**Maldi-TOF m/z :** 3662,90 [M]<sup>+</sup>. **FT-IR (KBr):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2954; 2922; 2853; 1602; 1493; 1454; 1378; 1363; 1275; 1203; 1091; 1047; 884; 857; 828 (ν<sub>N-S</sub>); 796 (ν<sub>C-H</sub> thiophene); 744; 726; 509.

### Triade DAD2: ZnPc-isoindigo-ZnPc



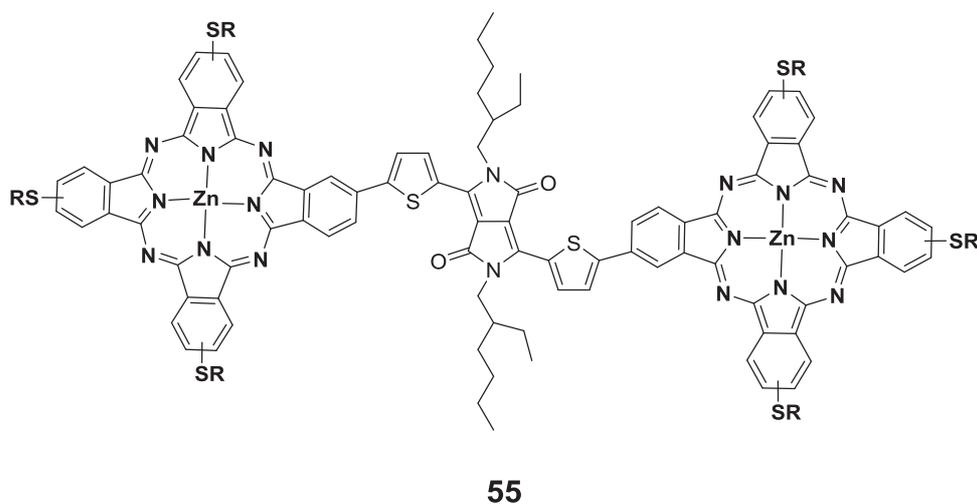
**Poudre verte : 46 mg**

**Rendement : 30%**

**Procédure générale :** Dans un Schlenk, (200 mg, 0,15 mmol) de composé **35**, (38 mg, 0,05 mmol) d'isoindigo (38 mg, 0,17 mmol) de  $K_3PO_4$  et (1,81 g, 3,32 mmol) sont solubilisés dans un mélange (THF :  $H_2O$  ; 3,5:1,5). On fait le vide/argon pendant 30 min puis on ajoute (1,64 mg, 0,001 m mol) de  $Pd_2(dba)_3$ . La réaction est mise sous agitation pendant 24 h à 95°C. Le DAD2 est purifié par chromatographie de colonne sur silice (THF/Hexane ; 8:1) et par chromatographie d'exclusion de taille (SX1) dans le toluène.

**Maldi-TOF m/z :** 2835,41  $[M]^+$ . **FT-IR (KBr):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 2913; 2856; 1694; 1598; 1455; 1369; 1307; 1073; 817; 737.

### Triade DAD3: ZnPc-DPP-ZnPc



**Poudre verte : 27 mg**

**Rendement : 20%**

**Procédure générale :** Dans un Schlenck, (200 mg, 0,15 mmol) de composé **35**, (47 mg, 0,061 mmol) de 2,5-bis-(2-ethylhexyl)-3,6-bis[5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-thiophen-2-yl]-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione; (103 mg, 0,48 mmol) de  $K_3PO_4$  et (1,81, 3,32 mmol) de  $(C_8H_{17})_4NBr$  sont solubilisés dans un mélange (THF :  $H_2O$  : DMF ; 3,5:1,5:0,6 mL). On fait le vide/argon pendant 30 min puis on ajoute (1,64 mg, 0,001 mmol) de  $Pd_2(dba)_3$ . La réaction est mise sous agitation pendant 24 h à 95°C. le DAD2 est purifié par chromatographie de colonne sur silice (THF/Hexane ; 6:1) et par chromatographie d'exclusion de taille (SX1) dans le toluène.

**Maldi-TOF m/z :** 2876,21  $[M]^+$ . **FT-IR (KBr):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 2953; 2921; 2856; 2195; 1664 (C=O lactam), 1608; 1548; 1486; 1444; 1393 (C–N), 1322; 1279;1255.

