

## AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

**Monsieur Jordan GARO**

Candidat au Doctorat de Chimie,  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :  
*Nanostructures pi-conjuguées à partir de précurseurs biosourcés pour des applications dans l'optoélectroniques organique.*

Dirigée par Monsieur JEAN-MARC SOTIROPOULOS et Madame KARINNE MIQUEU

le 10 mars 2023 à 10h00

Lieu : IPREM 2 Avenue du Président P. Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

Salle : Amphithéâtre IPREM

### Composition du jury :

M. JEAN-MARC SOTIROPOULOS, Directeur de recherche	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse
Mme KARINNE MIQUEU, Directrice de recherche	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-directrice de thèse
M. PIERRE FRERE, Professeur des universités	Université d'Angers	Rapporteur
M. JEAN-MANUEL RAIMUNDO, Professeur des universités	Université d'Aix Marseille	Rapporteur
Mme Christine LARTIGAU-DAGRON, Maître de conférences	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examinatrice
Mme Françoise SEREIN-SPIRAU, Professeure des universités	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Examinatrice
M. Thibaut JARROSSON, Maître de conférences	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Examineur
M. Laurent POUYSEGU, Professeur des universités	Université de Bordeaux	Examineur

## Résumé :

Les semi-conducteurs organiques (SCO) sont employés dans diverses applications telles que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) présentant l'avantage d'être légers et adaptables aux supports souples, avec des coûts d'élaboration réduits grâce à l'utilisation de films minces de matériaux d'épaisseur nanométrique. Néanmoins, ces semi-conducteurs organiques étant obtenus à partir de matières premières d'origine pétrolière car très attractives en raison de leur faible coût, des alternatives doivent être trouvées pour répondre aux préoccupations environnementales et sociétales tout en restant en accord avec la demande mondiale. Dans le cadre de notre objectif visant des applications OLED, nous avons envisagé une voie originale pour l'élaboration de motifs pi-conjugués de type Donneur-Accepteur (D-A) à faible empreinte carbone constitués de précurseurs biosourcés pertinents et présentant des propriétés d'émission selon un mécanisme de fluorescence retardée activée thermiquement (TADF). Pour cela, nous avons couplé une approche expérimentale qui implique la synthèse de ces structures biosourcées pi-conjuguées à une approche théorique faisant intervenir des travaux de modélisation moléculaire pour la description de mécanismes réactionnels ou encore le calcul des propriétés optoélectroniques des composés obtenus. En parallèle, l'approche théorique a également été employée pour guider efficacement la construction de nouvelles structures de type accepteurs non-fullerène (NFAs) pour des applications dans le domaine du photovoltaïque organique. Dans une première partie des travaux, nous nous sommes concentrés sur la construction du motif donneur biosourcé pi-conjugué pouvant être obtenu par une réaction de Diels-Alder intramoléculaire, suivie d'une réaction de déshydrogénation. Alors que d'un point de vue expérimental les conditions opératoires mises en œuvre pour réaliser la réaction de Diels-Alder sous activation micro-ondes dans l'éthanol a conduit à une réaction secondaire, l'approche théorique nous a permis de démontrer qu'une substitution nucléophile de premier ordre semble privilégiée face à la réaction de Diels-Alder. Cette dernière est finalement effectuée avec un rendement global de 94% en utilisant le diméthylacétamide tandis que l'emploi du nitrobenzène en tant que solvant et oxydant a permis de réaliser avec succès la réaction de déshydrogénation avec un rendement global de 91%. Pour parvenir à structure D-A biosourcée cible, une étape clé vise à relier les motifs donneur et accepteur par le biais d'une réaction de Sonogashira ou du couplage de Negishi. Néanmoins, afin de contourner des difficultés nous empêchant d'atteindre le produit de couplage, il a été décidé de très légèrement modifier la molécule cible et avons pu synthétiser et caractériser plusieurs composés D-A, dont le motif biosourcé pi-conjugué avec un rendement de 11%. Par conséquent, une évaluation préliminaire des propriétés optoélectroniques des différents composés D-A a été réalisée par spectroscopie d'absorption et de fluorescence ainsi que par une étude théorique. Ces premières données expérimentales et théoriques doivent encore être approfondies afin de vérifier les performances de ces structures pi-conjuguées novatrices vis-à-vis de la propriété de TADF. Finalement, une dernière partie des travaux s'est focalisée sur la modélisation de propriétés optoélectroniques de molécules de type A-D-A, qui peuvent jouer le rôle de matériau accepteur d'électrons dans les cellules solaires organiques. A partir de quatre unités centrales donneuses d'électrons, plus de soixante-dix composés ont été étudiés en employant des motifs accepteurs dérivés de l'indane-1,3-dione ou encore de la rhodanine. Dans certains cas, la confrontation des données calculées aux données expérimentales a notamment permis de démontrer une précision convenable du niveau de théorie employé, nous autorisons à envisager de nouvelles cibles d'intérêts pour les applications visées.