

Université de Reims Champagne-Ardenne



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Reims-Champagne-Ardenne

Spécialité Chimie Organique

par

Mathieu Queste

Synthèse de semi-conducteurs de type pérylène pour application en électronique organique

Soutenue le 16 Septembre 2010 devant le jury composé de :

Mme. Francine Agbossou-Niedercorn, Directrice de Recherche au CNRS, ENSCL, Université Lille 1

Mr. Philippe Gros, Directeur de Recherche au CNRS, Université Henri Poincaré, Nancy

Mr. Guillaume Wantz, Maître de Conférences ENSCPB, Université de Bordeaux

Mr. Louis Giraudet, Professeur, Université de Reims Champagne-Ardenne

Mr. Norbert Hoffmann, Directeur de Recherche au CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne

REMERCIEMENTS

Ce mémoire est le résultat d'un travail effectué en cotutelle entre les laboratoires LMEN (Laboratoire de Microscopies et d'Etude et Nanostructures) et Photochimie de l'ICMR (Institut de Chimie Moléculaire de Reims UMR 6229 CNRS).

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Professeur Louis Giraudet et Directeur de Recherche Norbert Hoffmann de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs et soutenue pendant ce travail de recherche.

Merci aux docteurs Gassama Abdoulaye, Simonetti Olivier, avec lesquels j'ai pu avoir des discussions enrichissantes.

J'exprime ma gratitude à Mme Francine Agbossou-Niederborn, Mr Philippe Gros et Mr Guillaume Wantz, d'avoir acceptés de faire partie du jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Christian Delafontaine, membre de l'unité ICMR pour ses moments de détente.

Merci aussi au Conseil Régional de Champagne Ardenne pour le financement de cette thèse.

Enfin, merci à mes parents Denise et Joël ainsi qu'à ma sœur Hélène. Leur soutien inconditionnel et leur compréhension, m'ont permis de mener ce travail de thèse jusqu'au bout.

RESUME

Ce travail porte sur l'étude de semi-conducteurs organiques à base de pérylène utilisés en microélectronique notamment dans la fabrication des transistors organiques à effet de champ (OFETs).

L'objectif est la synthèse de molécules de pérylène en tenant compte des spécificités de ces matériaux puis leurs caractérisations électriques dans des transistors tests.

Dans un premiers temps, il est apparu utile et nécessaire de réaliser différentes architectures de pérylène soit par réaction directe depuis le pérylène commercial dans sa version acide tétracarboxylique dianhydride ou de manière plus difficile par fonctionnalisation du noyau.

Ensuite, par diverses techniques électrochimiques, nous avons réalisé des mesures permettant d'accéder aux niveaux énergétiques de nos molécules. En effet, la détermination de ces derniers est essentielle sur le bon fonctionnement et les performances des composants électriques.

Enfin, des transistors ont été réalisés avec différentes molécules, permettant d'estimer les performances électriques de nos matériaux organiques semi-conducteurs à partir des mesures des caractéristiques courant/tension.

ABSTRACT

This study focuses on organic semiconductors based on perylene derivatives for electronic applications, especially in the fabrication of organic field effect transistors (OFETs).

The main objective is the synthesis of perylene based molecules, taking advantage of its specificities, and their electrical characterization through the realization of test transistors.

First, various perylene derivative architectures were achieved by direct reaction from the tetracarboxylic dianhydride acid perylene or with by direct functionalization of the core.

Then, using electrochemical technics, we determined the energy levels of our molecules. The knowledge of these levels is essential for the realization of high performance transistors.

Finally, test transistors were fabricated using some perylene based semiconductors, and their output current/voltage characteristics were measured in order to evaluate the molecule electrical behavior.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	3
RESUME	5
ABSTRACT	7
SOMMAIRE	9
LEXIQUE	13
INTRODUCTION GENERALE.....	15
I. L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE : HISTORIQUE, ENJEUX, DOMAINES D'APPLICATION, TECHNIQUES DE FABRICATION ET PERSPECTIVES.....	17
II. DEMARCHE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE	19
II.1 Analyse du besoin et objectif du projet	19
II.2 Approche proposée.....	21
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP EN ELECTRONIQUE ORGANIQUE.....	23
I.1 ELECTRONIQUE	25
I.1.1 Introduction	25
I.1.2 Domaines d'application des OFETs.....	26
I.1.3 Les procédés de fabrication des OFETs.....	32
I.1.3.1 Les techniques d'impression.....	33
I.1.3.2 L'impression jet d'encre	36
I.1.3.3 Conclusion	38
I.1.4 Le transistor à effet de champ.....	39
I.1.4.1 Bref historique.....	39
I.1.4.2 Principe et modes de fonctionnement des OFETs.....	41
I.1.4.2.1 Principe.....	41
I.1.4.2.2 Les différents modes de fonctionnement du TFT	42
I.1.4.2.3 Contacts ohmiques et injection des charges	44
I.1.4.3 Caractéristiques électriques des transistors à effet de champ.....	46
I.1.4.3.1 Courbes de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$	46
I.1.4.3.2 Courbes de transfert.....	47
I.1.4.4 Définitions et extraction des paramètres du transistor	47
I.1.4.4.1 Mobilité effet de champ (μ)	48
I.1.4.4.2 Tension de seuil (V_T)	49
I.1.4.4.3 I_{ON}/I_{OFF}	49
I.1.4.4.4 Pente au seuil (S)	50
I.1.4.5 Les différentes architectures de transistors à effet de champ.....	50
I.2 CHIMIE.....	52
I.2.1 Généralités sur les polymères conjugués	52
I.2.1.1 Définition de la notion de polymères conjugués.....	52
I.2.1.2 Notion de bandes dans les polymères conjugués semi-conducteurs	55
I.2.1.3 Notion de densité d'états électroniques (DOS)	58
I.2.1.4 Notion de longueur de conjugaison	59

1.2.1.5 Notion de porteur de charges	60
1.2.1.5.1 Origine des porteurs de charge	61
1.2.1.5.2 Nature des porteurs de charge	62
1.2.1.6 Modèles de transport de charges dans les polymères semi-conducteurs	63
1.2.2 Matériaux semi-conducteur utilisés dans les OFETs	66
1.2.2.1 Polymères semi-conducteurs.....	66
1.2.2.2 Le pérylène	72
1.2.2.3 Petites molécules autres que les motifs pérylènes	74
1.2.3 Applications et technologies émergentes à base de transistors organiques	76
1.2.3.1 Matrices actives d'écrans souples	78
1.2.3.2 Etiquette Radio Fréquence (RFID)	79

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES DERIVES PERYLENIQUES 83

II.1 INTRODUCTION.....	85
II.2 BIBLIOGRAPHIE	89
II.3 SYNTHÈSE DES COMPOSES PERYLENIQUES	103
II.3.1 Réaction d'halogénéation	103
II.3.1.1 Chloration	103
II.3.1.2 Bromation	107
II.3.1.2.1 Dibromation	107
II.3.1.2.2 Tétrabromation	110
II.3.1.2.3 Cas particuliers des diamines.....	112
II.3.2 Réaction de Couplage C-C	114
II.3.2.1 Réaction de type Suzuki	114
II.3.2.2 Réactions de cyanation.....	118
II.3.2.3 Réaction de type Sonogashira.....	122
II.3.2.4 Réaction de type Vollhardt.....	123
II.3.3 Réaction de type Hagihara	126
II.4 CONCLUSION	127
II.5 MODE OPERATOIRE	129
II.5.1 Instrumentations et solvants	129
II.5.1.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	129
II.5.1.2 Spectrométrie de Masse (SM)	130
II.5.1.3 Analyse Élémentaire.....	130
II.5.1.4 Spectrométrie Infrarouge (IR)	130
II.5.1.5 Spectrométrie Ultraviolet (UV)	130
II.5.1.6 Pouvoirs rotatoires.....	131
II.5.1.7 Chromatographie	131
II.5.1.8 Solvants et réactifs	131
II.5.2 Synthèses des dérivés de pérylène	132
II.5.2.1 Réaction d'halogénéation	132
II.5.2.1.1 Chloration	132
II.5.2.1.2 Bromation	139
II.5.2.1.2.1 Tétrabromation.....	139
II.5.2.1.2.2 Dibromation.....	143
II.5.2.2 Réaction de couplage C-C.....	149

CHAPITRE III : FABRICATION ET CARACTERISATIONS DES OFETS

.....	157
III.1 CARACTERISATIONS PHYSICOCHEMISTIQUES	159
III.1.1 Introduction	159
III.1.2 Spectrométrie d'absorption et d'émission (UV – Fluo)	159
III.1.3 Voltampérométrie cyclique.....	161
III.1.3.1 Etalonnage de l'électrode de référence Ag/Ag ⁺ vs Fc/Fc ⁺	163
III.1.3.2 Calcul des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les pérylènes bismides tétra et dihalogénés.....	164
III.1.3.3 Calcul des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les pérylènes bisimides tétra et disubstitués	166
III.1.4 Conclusion	167
III.2. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES	168
III.2.1 Introduction	168
III.2.2 Technologie de réalisation des transistors	169
III.2.3 Caractérisation électrique des transistors	173
III.2.3.1 Description du protocole des mesures électriques	173
III.2.3.2 Présentation de quelques résultats de mesures électriques.....	175
III.2.3.2.1 Autres molécules testées présentant un effet de champ ...	178
III.2.3.2.2 Molécules testées ne présentant aucun effet de champ....	180
III.2.4 Conclusion	181
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	185

LEXIQUE

Electronique :

OTFT : Organic Thin Film Transistor

OFET : Organic Field Effect Transistor

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Occupied Molecular Orbital

Chimique :

CCM : Chromatographie Couche Mince

CGM : Charge Generating Material

CMS : Spectroscopie à Modulation de Charges

DBN : Diazacyclononène

CD : Dichroïsme Circulaire

DMF : Diméthylformamide

F8T2 : poly(9,9-dioctylfluorène-co-bithiophène)

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

IR : Infrarouge

NMP : N-méthylpyrrolidinone

PBIs : Pérylène Bisimides

PTAA : Polytriarylamine

PTCDA : Pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique Acide Dianhydride

PTCDI : Pérylène Tétracarboxydiimide

P3HT : Poly(3-hexylthiophène)

P3HT RR : Poly(3-hexylthiophène) Régio Régulier

PQT12 : Poly(3,3''-diodécylquaterthiophène)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SCO : Semi-conducteur Organique

SM : Spectrométrie de Masse

THF : Tétrahydrofurane

TMS : Tétraméthylsilane

TTF : Tétrathiafulvalène

UV : Ultraviolet

INTRODUCTION GENERALE

En guise d'introduction, la première partie a pour objectif de présenter le cadre général dans lequel s'intègre cette thèse : l'électronique organique. La seconde sera dédiée à la description de la démarche scientifique et à l'exposé du plan.

I. L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE : HISTORIQUE, ENJEUX, DOMAINES D'APPLICATION, TECHNIQUES DE FABRICATION ET PERSPECTIVES.

L'acte de naissance de l'électronique organique a sans doute été la découverte, à la fin des années 1970, du premier "polymère conducteur" (Heeger, MacDiarmid, Shirakawa, prix Nobel de chimie 2000). Après bien des avatars, c'est finalement sous leur forme "non dopée", ou "semi-conductrice", que ces nouveaux matériaux se sont révélés les plus prometteurs. Après être resté pendant près de dix ans un domaine de recherche très confidentiel, l'électronique organique connaît depuis le début du 21^{ème} siècle une formidable montée en puissance. Au cours de la dernière décennie, des percées impressionnantes ont été faites en électronique organique, les chercheurs dans ce domaine ayant appris à fabriquer des appareils électroniques en utilisant des polymères semi-conducteurs plutôt que du silicium. Les éléments constitués de ces matériaux organiques sont souples. De plus, ils sont moins coûteux et plus faciles à fabriquer que les éléments en silicium. On s'en sert pour produire des cellules solaires, des écrans d'affichage et des éléments logiques entrant dans la composition des vitrages intelligents et du papier électronique.

Afin de mieux comprendre ce que représente l'électronique organique, il suffit simplement de répondre à la question suivante : Qui a-t-il de commun entre ces trois applications futures que sont un écran enroulé dans un stylo bille, une puce plastique lue automatiquement par une borne radiofréquence et un panneau plastique capable de capter la lumière solaire pour la transformer en énergie électrique ? L'électronique organique, qui connaît aujourd'hui un engouement sans précédent. On estime que ce secteur innovant pourrait générer 30 milliards d'euros d'ici 2015. Essentiellement utilisés jusqu'à présent pour leur qualité de flexibilité et parfois pour leurs propriétés d'isolants électriques, les plastiques ou polymères, se retrouvent aujourd'hui dotés de propriétés électriques et optiques. D'où l'émergence de l'électronique plastique que l'on appelle aussi l'électronique organique ou encore électronique moléculaire.

Il y a une quarantaine d'années, l'industrie des semi-conducteurs s'est développée autour de matériaux tels que le Si et le GaAs. Cependant, depuis quelques années, cette même industrie s'intéresse à d'autres matériaux : "les polymères".

En effet, à côté des isolants et des photorésines, il existe une catégorie de matériaux organiques moins connue : les polymères conducteurs. De nombreuses perspectives d'applications font de l'électronique organique un champ de recherche majeure.

Les semi-conducteurs organiques sont en passe de s'imposer comme les matériaux clef de l'électronique à faible coût. Ils présentent la possibilité d'être déposés en couches minces par des procédés de mise en forme peu onéreux et compatibles avec les procédés de fabrication de la microélectronique. Leurs applications phares sont les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs : **O**rganic **L**ight **E**mitting **D**iode). Commercialisées dès 1999, elles équipent aujourd'hui de nombreux baladeurs MP3. Le domaine des écrans plats est le plus mature actuellement ce qui démontre bien l'intérêt pour la filière organique. Un autre type de composant électronique organique est le transistor (OFET : **O**rganic **F**ield **E**ffect **T**ransistor), dont on envisage l'utilisation par exemple pour la réalisation d'étiquettes électroniques (les fameux RFID : **R**adio **F**requency **I**dentification) directement imprimés sur les emballages. Enfin l'activité dans le domaine du photovoltaïque ne fléchit pas. Très prometteuse pour la production d'énergie bas coût, les cellules photovoltaïques s'insèrent facilement dans les objets courants.

Outre les produits tels que diodes et transistors organiques (respectivement OLEDs et OFETs ou OTFTs), déjà disponibles sur le marché, beaucoup d'autres applications sont à l'étude : écrans couleurs flexibles enroulables sur une feuille de plastique, cellules photovoltaïques, lasers, biocapteurs, capteurs de gaz, puces tout plastiques, etc...

Bien que l'engouement du secteur microélectronique envers ces nouveaux matériaux soit principalement économique, on peut les considérer comme des alternatives aux matériaux classiques pour d'autres raisons. L'avantage majeur est la facilité de fabrication. En effet, à côté de la technique classique d'évaporation sous vide, il existe aujourd'hui des polymères solubles, ce qui rend possible de nombreuses autres techniques pour l'application de ces matériaux. Dans ce domaine en pleine expansion, toujours dans l'optique de faciliter le dépôt de la couche polymère, des techniques sont à l'étude telles que l'impression jet d'encre, ou encore le "stamping" (impression par tampon), qui consiste à appliquer le polymère sur le substrat par

contact ou par pression (de la même façon qu'une impression sur T-shirt). Des caractéristiques telles que leur tenue mécanique, leur structure flexible, les rendent également intéressants à d'autres points de vue. Un avantage important par rapport au silicium amorphe réside dans la possibilité de déposer ces matériaux sur des substrats à basse température, les rendant compatibles avec des substrats flexibles.

II. DEMARCHE SCIENTIFIQUE DE L'ETUDE

Pour le développement des applications, certains progrès majeurs sont encore nécessaires. Nous proposons ici une analyse des besoins pour le développement des diverses applications visées et nous explicitons notre approche en réponse à ces besoins. Nous détaillons ensuite le plan de ce mémoire et la démarche scientifique de l'étude.

II.1 Analyse du besoin et objectif du projet

Aujourd'hui, il ne fait plus de doute que les étiquettes RFID (**R**adio **F**requency **I**dentification, puces silicium permettant de stocker et de lire des informations à distance grâce aux ondes radiofréquences) vont s'imposer comme outil de traçabilité. Le prix de ces étiquettes, même dans la perspective d'un déploiement massif, restera voisin de 10 centimes d'euros, ce qui interdira leur utilisation sur des produits élémentaires de faible valeur ajoutée (brique de lait, pot de yaourt, ...). En effet, les moyens technologiques mis en œuvre pour la fabrication de la puce elle-même restent complexes et coûteux (centrale de technologie silicium) et pour être fonctionnelles, ces puces doivent être reportées dans une étiquette contenant une antenne de couplage pour la télé-alimentation et pour permettre la communication.

Les transistors à base de matériaux organiques font l'objet de recherche et développement : leurs performances, bien qu'en progrès constant, sont encore limitées et leur technologie reste emprunte d'étapes proches des technologies silicium. Cela rend leur fabrication coûteuse pour le moment. Pour lever cette difficulté, des laboratoires et des start-up développent des technologies d'impression pour permettre à terme la réalisation complète de ces circuits. Ces techniques

permettront la réalisation de circuits intégrés à un prix infiniment plus faible que la filière classique microélectronique.

Il s'agit d'une rupture technologique majeure dans les technologies de réalisation de circuits intégrés. Les conséquences sont très importantes pour la répartition des acteurs et pour les retombées économiques.

Parmi les techniques d'impression, la technologie jet d'encre présente de nombreux avantages : souplesse d'utilisation, relative simplicité de mise en œuvre, coût des équipements et du fonctionnement, choix des supports d'impression, ...est très bien adaptés à l'activité de recherche.

Le projet dans lequel s'intègre cette thèse adresse deux verrous bloquant l'impression des étiquettes RFID sur l'emballage :

- Les performances des transistors organiques sont trop modestes pour permettre de téléalimenter une étiquette de type RFID et de dialoguer avec elle par radio-fréquences. Il faut améliorer les caractéristiques des matériaux et la technologie pour lever ce premier point.
- Les technologies d'impression n'ont pas encore démontré leurs capacités à réaliser de manière suffisamment reproductibles des circuits intégrés fonctionnels entièrement par ces techniques. Certaines étapes sont encore empreintes de la technologie silicium et ne permettent pas d'atteindre les objectifs de coût. Il s'agit ici de maîtriser la chimie mise en œuvre et de contrôler les interfaces. La reproductibilité des dimensions des objets imprimés est aussi un point clé.

Pour conclure, les perspectives d'application de l'électronique organique sont très vastes, et les marchés potentiels sont considérables : l'affichage et le photovoltaïque sont aujourd'hui les domaines les plus actifs. Les techniques d'impression se développent pour la fabrication des composants électroniques organiques et l'avenir industriel de ces technologies ne fait plus aucun doute. Du point de vue des matériaux, la situation est encore très ouverte et beaucoup reste sans doute à faire pour trouver les molécules répondant aux nombreux challenges : performances électriques, fonctionnalisation, stabilité, etc...

II.2 Approche proposée

Nous venons de présenter le cadre de l'électronique plastique et plus particulièrement de l'électronique imprimée et ses domaines d'application, basés sur l'utilisation de matériaux solubles et des technologies d'impression. Le composant élémentaire de tout circuit électronique est le transistor. C'est pour cette raison que l'étude se focalise sur le développement de ce composant, brique de base de toute fonction électronique. Le travail consiste à développer et caractériser des transistors en intégrant la compatibilité avec l'impression jet d'encre.

Cette thèse co-dirigé entre le laboratoire RSA équipe photochimie et le LMEN assurera la cohérence entre l'activité de synthèse organique et son application à la réalisation de transistors.

Le travail décrit dans ce mémoire, suit le plan suivant :

- Dans un premier chapitre divisé en deux parties, j'exposerai d'abord les concepts fondamentaux du transistor organique imprimé. Puis, après une présentation rapide des diverses applications des OFETs et des différentes techniques de fabrication, je me focaliserai sur le transistor organique en lui-même. La deuxième partie de ce chapitre sera dédiée à une bibliographie sur les semi-conducteurs organiques.
- Le second chapitre sera une compilation des synthèses des molécules organiques semi-conductrices à base de pérylène. Il débutera par une bibliographie relative aux différentes méthodes de synthèse utilisées pour ce type de molécule. La partie expérimentale sera regroupée dans ce chapitre.
- Dans le troisième chapitre, je présenterai les caractéristiques résultantes des transistors test obtenus à partir des molécules synthétisées.
- Enfin, en conclusion, nous ferons un bilan des avancées réalisées dans cette thèse en réponse au besoin et nous donnerons les perspectives ouvertes par ce travail pour parvenir aux applications.

**CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES TRANSISTORS A
EFFET DE CHAMP EN ELECTRONIQUE ORGANIQUE**

I.1 ELECTRONIQUE

I.1.1 Introduction

Différentes applications commerciales de l'électronique plastique commencent à apparaître et si la progression continue à ce rythme, cette électronique basée sur ces matériaux polymères devrait, à plus ou moins long terme, tenir une place importante dans les technologies de la vie quotidienne. Déjà différents produits sont sur le marché, notamment les afficheurs de plusieurs appareils électroniques mobiles (appareils photo, téléphone mobile, ...). Pourtant, le futur est encore plus prometteur pour cette technologie, avec la perspective d'une nouvelle génération de dispositifs électroniques bas coût, légers et flexibles, qui rempliront des fonctions traditionnellement accomplies par des composants plus chers basés sur des matériaux semi-conducteurs conventionnels tels que le silicium. L'intérêt de l'électronique plastique réside dans la possibilité de mettre en œuvre des procédés en solution, donc potentiellement grande surface et bas coût, sur tous les types de support (verre, plastique, métal, tissu, papier, ...). En microélectronique, le coût des matériaux détermine rarement celui du produit final : ce sont les différents procédés de fabrication qui vont dicter son coût final. Or, le développement de procédés en solution sur support souple devrait permettre une fabrication en rouleaux (roll to roll) sensiblement moins coûteuse, pour la fabrication en masse de circuits. La réussite va donc consister à tirer le meilleur parti du potentiel bas coût de procédés innovants, tels que ceux utilisés en imprimerie, pour la microélectronique.

L'électronique plastique bas coût fait référence aux circuits construits sur substrats souples sans aucun procédé traditionnel utilisé dans l'industrie du silicium (photolithographie). La production de ces circuits a plus à voir avec l'impression de journaux que la fabrication actuelle de puces silicium. Plusieurs techniques d'impression peuvent être utilisées pour imprimer des matériaux conducteurs, isolants et semi-conducteurs directement sur le substrat de manière additive, ce qui évite les étapes coûteuses de lithographie et de procédés sous vide généralement nécessaires pour fabriquer des puces. L'électronique imprimée est en passe de devenir un élargissement du marché de l'électronique avec des applications

nouvelles permises par le très bas coût des technologies grande surface (Figure I. 1).

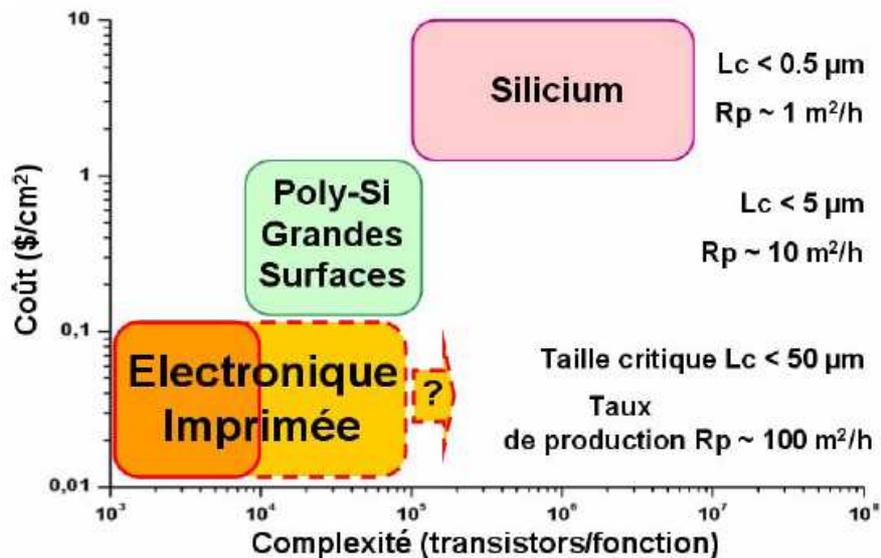


Figure I. 1 : Positionnement sur un graphique coût/complexité de l'électronique organique imprimée par rapport à la technologie silicium.

La faible mobilité des charges intrinsèques aux semi-conducteurs organiques, amène à penser que la faible fréquence de travail des transistors organiques limite significativement leur intégration dans les systèmes électroniques modernes. Bien que cela s'avère exact dans beaucoup de cas, les solutions offertes par l'électronique conventionnelle basée sur des matériaux plus performants en termes de mobilité comme le silicium cristallin. Par exemple, un transistor fonctionnant à 10 kHz devrait trouver des applications pour les matrices de commandes des écrans ou dans des dispositifs électroniques bas coût "jetables", comme des cartes d'accès ou de nouveaux contrôleurs radiofréquences dans la vie quotidienne.

I.1.2 Domaines d'application des OFETs

L'électronique plastique ouvre de nombreuses perspectives d'applications : écrans flexibles, étiquettes intelligentes RFID, objets communicants intelligents avec capteurs (gaz, biologique, ...), mémoires et source d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie, ...). Nous décrivons rapidement les plus importantes.

▪ Les écrans :

Les avantages majeurs de l'électronique imprimée résident dans la possibilité de fabriquer des dispositifs à bas coût, sur support souples et sur grandes surfaces. Un domaine où toutes ces forces convergent est celui des écrans imprimés. De nombreuses entreprises impliquées en électronique organique se focalisent sur la production de ces écrans. De fait, l'une des premières applications du transistor organique imprimé fût la fabrication de matrices actives pour les écrans électrophorétiques souples et bistables (e-paper) (Figure I. 2). Ils peuvent garder leur état (image) sans consommation d'énergie. Un apport d'énergie est seulement nécessaire pour changer d'image sur l'écran. Le papier électronique est une bonne cible comme première application des OTFTs, puisqu'elle ne nécessite pas des taux de rafraîchissement élevés, ni des vitesses de basculement rapides pour les transistors qui contrôlent les pixels. Les acteurs dans ce domaine et les réalisations évoluent rapidement.

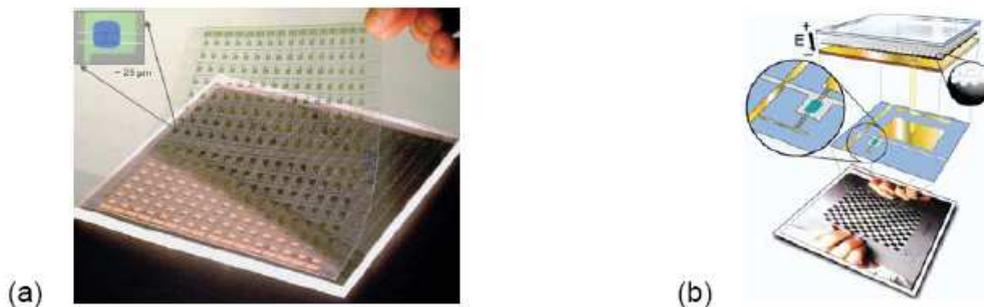


Figure I. 2 : (a) Matrice active sur substrat plastique composée de plusieurs centaines de transistors : le semi-conducteur organique est bleu, l'électrode de grille verte et les électrodes source/drain et interconnexions en or ; (b) Description de la cellule unitaire d'un écran électrophorétique pour le papier électronique¹.

L'impression par jet est une technologie prometteuse pour la réalisation d'écrans OLED (diodes électroluminescentes organiques), développée par Cambridge Display Technology (CDT), Epson et Kodak notamment, pour leur intégration dans différents appareils portables (téléphone portable, PDA, appareil photo numérique, rasoir, etc...). La société Seiko Epson Corp. a réalisé un prototype d'écran couleur 40 pouces en utilisant le jet de matière pour le dépôt des matériaux organiques et

¹ A. Rogers, *MRS Bulletin*, 2001, 26, 531

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES TRANSISTORS ORGANIQUES A EFFET DE CHAMP

d'autres démonstrateurs se succèdent à un bon rythme. Sony a récemment commercialisé la première télévision OLED fin 2007. Un des avantages majeurs de ces écrans émissifs à base d'OLEDs est une consommation divisée par quatre comparée à leur homologue à cristaux liquides. Malheureusement l'industrialisation de ces écrans OLED semble échapper à l'Europe pour se concentrer en Asie.

Toutefois, un autre événement majeur, preuve irréfutable de l'émergence de l'électronique imprimée au niveau industriel, fût l'annonce par Plastic Logic UK début 2007, de la construction d'une usine dédiée à la fabrication d'écrans avec matrices actives flexibles à Dresde, en Allemagne. Le financement, 100 millions de dollars, est l'un des plus importants de l'histoire en Europe, traduisant l'intérêt général de cette technologie et son caractère révolutionnaire. Ces matrices actives piloteront des pixels composés d'éléments électrophorétiques de la technologie E. Ink. Ces écrans, qualifiés par le slogan "take anywhere, read anywhere", seront intégrés dans des lecteurs électroniques portables (papier électronique) (Figure I. 3).



Figure I. 3 : (a), (b), (c), Vision de Plastic Logic de l'utilisation du papier électronique "take anywhere, read anywhere" utilisant la Technology E Ink® Imaging Film².

- Identification radiofréquences RFID :

Depuis 2003, sous l'impulsion notamment de Wal-Mart, groupe américain spécialisé dans la grande distribution et le département américain de la défense, il y eu un intérêt immense pour les technologies RFID. Ces étiquettes RFID peuvent stocker des informations pouvant être transmises sans fil à un lecteur. Leurs applications couvrent la sécurité, la logistique, la lutte contre la contrefaçon, etc... et le marché en 2006 était de l'ordre de 7,5 milliards de dollars³. Si de telles étiquettes RFID pouvaient être produites pour quelques centimes d'euro, cela permettrait un

² www.plasticlogic.com/hi-res.php

³ E. Rutheford, McDonald's Puts Hot Technology in Consumer's Hands, *Darwin Magazine*, 2001

développement de l'étiquetage sur la majorité des produits. Le seul moyen de les produire à si bas coût semble être l'impression. Les étiquettes RFID sont probablement l'opportunité la plus excitante pour l'électronique imprimée pour remplacer les codes-barres traditionnels. Les substrats plastiques flexibles utilisés pour cette électronique bas coût permettront l'intégration de ces étiquettes sur des produits non rigides, comme le textile ou le papier (Figure I. 4).



Figure I. 4 : Modèle d'une étiquette RFID flexible sur substrat polymère (PolyC)⁴.

Outre les composants passifs, le transistor est l'élément actif indispensable pour la réalisation de ces étiquettes RFID. Philips a été un des acteurs importants du domaine^{5,6}, et a démontré des circuits intégrés sur plastique avec plus de 300 transistors. De nombreuses sociétés travaillent sur le développement des transistors organiques et la technologie OTFT, bas coût et grand surface, est particulièrement bien adaptée au marché du tag RFID⁷. La fabrication de ces transistors peut être réalisée à basse température et donc être compatible avec des substrats plastiques souples. Le principal obstacle à surmonter pour ces tags imprimés pour l'application RFID est la fréquence de fonctionnement élevée. De ce fait, la limitation réside dans la faible mobilité des charges 0,01 à 0,1 cm²/V.s, et dans la géométrie 'grossière' comparée au silicium : les techniques d'impression autorisent la réalisation de transistors avec des longueurs de canaux généralement de l'ordre de la dizaine de micromètres au mieux.

⁴ <http://www.polyic.com>

⁵ C. J. Drury et al., *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 73, 108

⁶ G. H. Gelinck, T. C. T. Geuns, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 1487

⁷ C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, *IBM J. Res. & Dev.*, **2001**, 45, 11

- Objets communicants intelligents : "smart objects"

Les fonctionnalités de ces dispositifs sont extrêmement variées, ils peuvent notamment intégrer des capteurs (gaz, biologie, température, pression, lumière, ...), des mémoires, des sources d'énergie (cellule photovoltaïque, batterie, ...) etc ...

Sans doute, le challenge le plus immense et excitant pour l'électronique plastique est de résoudre les problèmes énergétiques du monde actuel par la réalisation de cellules solaires. Le but, est de produire efficacement de l'énergie à partir de l'énergie solaire à bas coût avec des cellules légères et flexibles intégrables partout. Bien que l'efficacité des semi-conducteurs inorganiques soit plus élevée, les semi-conducteurs organiques permettent de produire à bas coût de plus grands volumes, sur de grandes surfaces. Compte tenu du contexte énergétique planétaire, de nombreux acteurs travaillent très activement sur ces technologies à travers le monde. Les enjeux sont les rendements de conversion photovoltaïque et la fiabilité des cellules.

Un autre marché potentiel pour l'électronique organique est celui des capteurs. Les couches organiques peuvent être sensibles à de nombreux stimuli, comprenant la température, la pression, la lumière, l'identité chimique. Ces principes ont été utilisés pour le développement de nombreux types de dispositifs : capteurs chimiques, nez électronique, photodiodes (Figure I. 5). L'équipe du Professeur Someya⁸, Université de Tokyo, a développé un scanner souple à partir d'une matrice de photodiodes (Figure I. 5). Le dispositif le plus avancé actuellement est le développement d'une peau artificielle pour les robots comprenant des capteurs de pression et de température (Figure I. 5)⁸. Des actionneurs ont été réalisés en utilisant l'électronique organique⁸. La démonstration la plus marquante est la réalisation d'une feuille de braille électronique flexible (Figure I. 5).

⁸ <http://www.ntech.t.u-tokyo.ac.jp>

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES TRANSISTORS ORGANIQUES A EFFET DE CHAMP

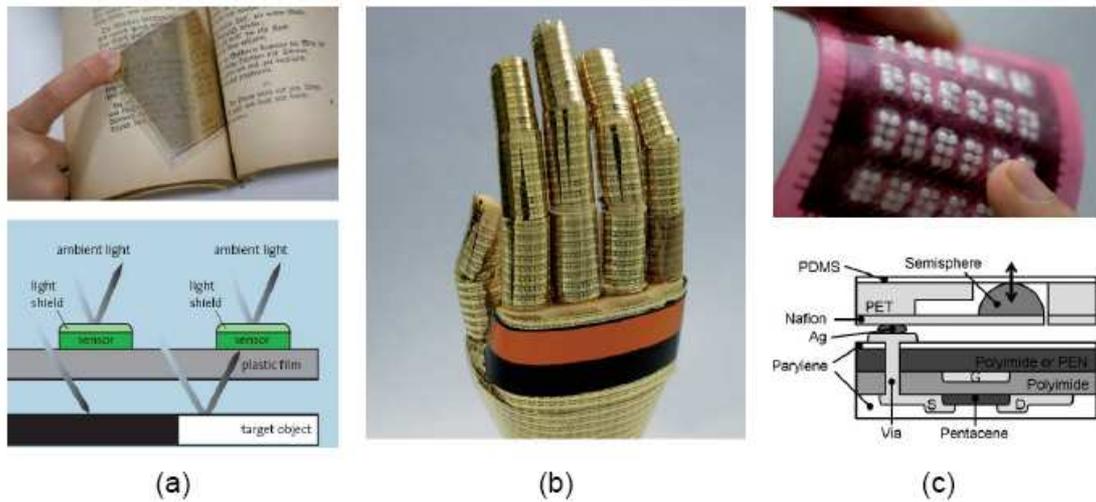


Figure I. 5 : (a) Scanner de lumière flexible à partir d'une matrice de photodiodes ; (b) "peau artificielle" à base de capteurs de pression et température ; (c) feuille de braille électronique et schéma de fonctionnement des actionneurs⁸.

L'intérêt d'utiliser les technologies d'impression pour la mise en œuvre des matériaux organiques est indéniable et constitue une véritable rupture technologique. Nous sommes encore loin d'imaginer l'ensemble des possibilités de la technologie mais cela nous laisse envisager la future omniprésence de l'électronique dans la vie de tous les jours : nous devons très prochainement vivre dans ce que l'on appelle d'ores-et-déjà "l'intelligence ambiante" (Figure I. 6).

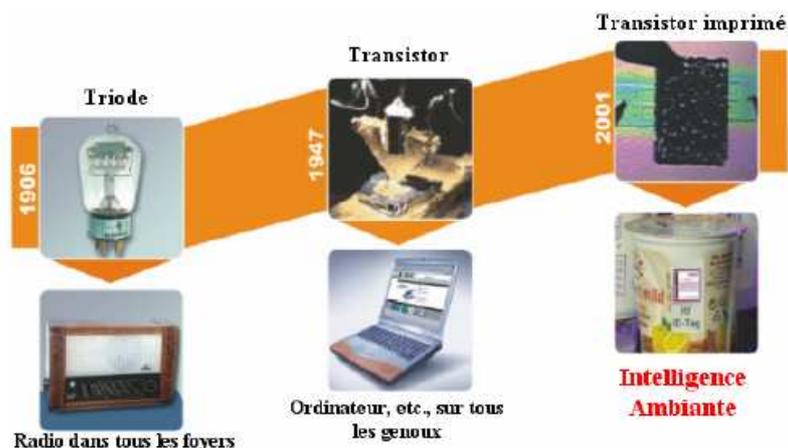


Figure I. 6 : L'électronique imprimée : une nouvelle révolution électronique ?

I.1.3 Les procédés de fabrication des OFETs

Le point de départ de l'intérêt porté aux techniques d'impression est un développement encourageant de matériaux processables en solution, avec des propriétés électroniques accrues. Dans la mise au point de technologies de production, la contrainte de coût est prépondérante. L'impression est une nouvelle opportunité. Elle permet à partir d'un matériau en solution, de réaliser de manière additive un motif structuré, réduisant ainsi le nombre d'étapes de fabrication et la quantité de matériau consommé. De plus, l'impression s'applique aux substrats souples pour la réalisation de dispositifs électroniques flexibles. Le Tableau I. 1 présente une comparaison des taux de production entre les presses standards utilisées en imprimerie et une ligne moderne de microélectronique silicium⁹. La comparaison met en évidence la rupture totale que pourrait être l'impression en production microélectronique. Les presses d'impression peuvent fonctionner à des vitesses de plusieurs centaines de mètres par minute sur des substrats de plusieurs mètres de largeur. L'utilisation de ces techniques d'impression pour le dépôt de matériaux fonctionnels pourrait mener à la production de dispositifs électroniques sur de grandes surfaces à très bas coût.

	Procédé silicium	Impression	
		Offset	Gravure
Substrat	Wafer (W)	Rouleau	Rouleau
Taille du substrat	Diamètre 0,3 m	Largeur 1,2 m	Largeur 3,8 m
Vitesse de production	6000 W/semaine	15 m/s	15 m/s
Surface produite	88 000 m ² /an	68 000 m ² /h	205 000 m ² /h
Temps d'impression d'une surface équivalente à un an de production	-	1,9 h	0,6 h

Tableau I. 1 : Comparaison du taux de production avec les techniques d'impression et le procédé silicium conventionnel⁹.

⁹ Huebler, U. Hahn, W. Beier, N. Lasch, T. Fischer, Proc. of POLYTRONIC 2002, IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Zalaegerszeg, Hongrie

Une presse de gravure, par exemple, imprime une surface équivalente à celle produite en un an sur une ligne silicium en seulement 35 minutes (Tableau I. 1). Il est évident que de telles vitesses constituent un objectif. De ce fait, il sera difficile d'obtenir des vitesses équivalentes à l'impression papier dans un premier temps, d'autant plus que plusieurs couches seront nécessaires pour la réalisation d'un circuit. Néanmoins, la comparaison met en évidence la rupture totale que pourrait être l'impression en production microélectronique.

De plus, les procédés d'impression présentent l'avantage d'être reconfigurables plus facilement que les procédés classiques utilisés sur les lignes de production silicium, ouvrant la voie à des produits dont les caractéristiques sont pilotées par les préférences du consommateur plutôt que par les contraintes de la ligne de production ("application driven").

Ainsi, le succès d'une fabrication bas coût résidera inévitablement dans l'utilisation successive en continu (roll to roll) de techniques d'impression haute cadence pour réaliser des circuits électroniques organiques sur des grandes surfaces. Pour parvenir à cet objectif, des efforts de développement, non seulement sur de nouveaux matériaux, mais aussi sur les procédés utilisés pour leur mise en œuvre sont nécessaires.

I.1.3.1 Les techniques d'impression

On peut classer les techniques d'impression en 3 principaux groupes suivant la manière avec laquelle la forme imprimante (l'élément qui va transférer l'encre sur le support à imprimer) est structurée.

- Forme imprimante avec topologie de surface : l'encre à déposer est retenue dans des trous (gravure) ou placée sur des marches (flexographie).
- Surface de la forme imprimante est fonctionnalisée chimiquement ou physiquement : la surface présente deux états de surface hydrophile/hydrophobe (offset) ou charge positive/négative (toner).
- Forme imprimante présentant des ouvertures à travers lesquelles l'encre peut s'écouler (sérigraphie), ou un ou plusieurs orifices contrôlés électriquement (jet d'encre).

Pour adapter les techniques d'impression à la réalisation de composants électroniques, les challenges sont nombreux.

En premier lieu, les encres doivent être adaptées. Les propriétés principales de l'encre sont entre autres leur viscosité, leur tension de surface, leurs propriétés d'adhésion ou de séchage, etc...

Une attention toute particulière doit être aussi adressée à la définition de l'ordre de dépôt des différentes couches. Pour une imprimante couleur standard, 4 couleurs sont imprimées simultanément. En électronique organique, des problèmes spécifiques doivent être résolus pour l'impression de plusieurs couches avec la contrainte du contrôle des propriétés électriques de chaque couche (on parle de solvants orthogonaux).

La déformation des substrats est critique pour les structures nécessitant une résolution importante : c'est le cas des transistors pour lesquels les dimensions conditionnent fortement les performances. D'autre part ces dimensions doivent être très bien contrôlées et reproductibles pour permettre la réalisation de circuits. Le comportement des substrats polymères face au stress mécanique et en température lors des différentes étapes du procédé est difficilement prévisible. Ainsi, il est primordial d'utiliser des substrats polymère avec une stabilité thermique et mécanique accrue.

Ainsi de nombreuses considérations sont à prendre en compte dans le choix d'un procédé d'impression et on comprend que la mise au point d'une fabrication soit un long processus d'optimisation.

Les principales techniques d'impression envisagées pour l'électronique organique sont : la flexographie, la sérigraphie, l'offset et le jet d'encre. Un exemple est donné sur la figure suivante (Figure I. 7), sur laquelle on distingue des antennes RFID imprimées. Dans le cas de la fabrication de transistors, le contrôle des dimensions latérales est primordial. Comme on peut voir sur le Tableau I. 2, la résolution latérale est reliée au taux de production.

	Séri-graphie	Gravure	Flexo-graphie	Offset	Jet d'encre	Procédé silicium
Résolution latérale (μm)	30 – 100	15 – 75	40 – 75	10 – 50	20 – 50	0,045
Epaisseur (μm)	3 – 15	0,8 – 8	0,8 – 8	0,5 – 2,5	0,1 – 0,5	0,05 – 2
Viscosité de l'encre (mPa.s)	500 – $5 \cdot 10^4$	50 – 200	50 – 500	$2 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$	1 – 20	-
Cadence de production (m^2/s)	< 10	60	10	20	0,01	-

Tableau I. 2 : Dimensions typiques de motifs imprimés avec les principales techniques d'impression comparées aux procédés silicium.

Malheureusement, les procédés d'impression avec la plus haute résolution sont en général ceux avec la cadence de production la plus faible.



(a)



(b)

Figure I. 7 : (a) Presse avec plusieurs stations d'impression conventionnelle (flexographie, sérigraphie, offset) dédiée aux dispositifs électroniques organiques ; (b) Station d'impression par flexographie (Acreo, Suède).

Sans entrer dans le détail, nous allons rapidement décrire le procédé jet d'encre, le LMEN s'étant récemment équipé d'un prototype d'imprimante pour application à l'électronique organique.

I.1.3.2 L'impression jet d'encre

En 1878, Lord Rayleigh a étudié la rupture d'un jet de liquide en gouttes sous l'influence d'une petite perturbation, comme une onde de pression, appliquée au liquide (Figure I. 8).

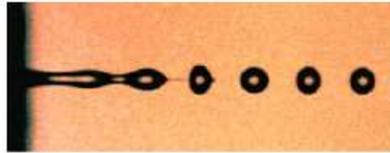


Figure I. 8 : Illustration du principe de Rayleigh.

Ce n'est qu'au début des années 60 que Richard G. Sweet à Stanford eu l'idée de développer une imprimante basée sur le principe de Rayleigh. Il découvrit que les gouttes formées à partir d'un jet continu de fluide émanant d'un orifice pouvaient être chargées électriquement à travers une électrode. Ensuite, il remarqua que la charge de chaque goutte pouvait être contrôlée indépendamment. La trajectoire de chaque goutte pouvait ainsi être contrôlée en faisant passer le jet à travers un champ électrique, la trajectoire de chaque goutte dépendant ainsi de sa propre charge (Figure I. 9).

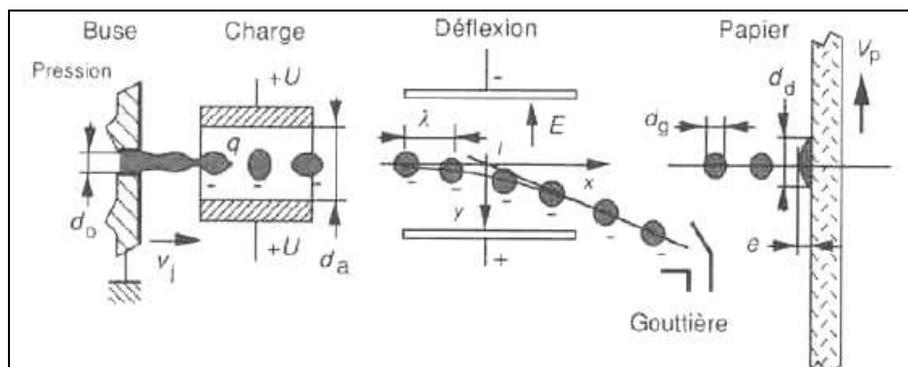


Figure I. 9 : Illustration du principe de l'impression par jet continu.

Les premières imprimantes par jet continu sont apparues (IBM notamment). Canon et Hewlett Packard développèrent ensuite un procédé par jet thermique : c'est ici une élévation brutale de la température d'une petite cavité contenant l'encre qui provoque l'éjection d'une goutte (imprimantes "bubblejet" et "Thinkjet"). L'impression par jet thermique possède l'avantage d'être une technologie "goutte à la demande" appelée

"drop on demand" : i.e. les gouttes ne sont pas émises en continu mais uniquement quand cela est nécessaire pour l'impression.

C'est en 1990 que la société Epson est parvenue à développer une technologie d'impression "drop on demand" basée sur un principe piézoélectrique plutôt que thermique. C'est la technologie aujourd'hui utilisée pour l'impression de matériaux organiques, en particulier parce qu'elle ne nécessite pas de chauffer l'encre pour l'éjecter.

Le principe de l'éjection est basé sur la création d'une onde de pression dans un micro volume d'encre, entraînant l'expulsion d'une goutte au travers un orifice comme l'illustre la Figure I. 10.

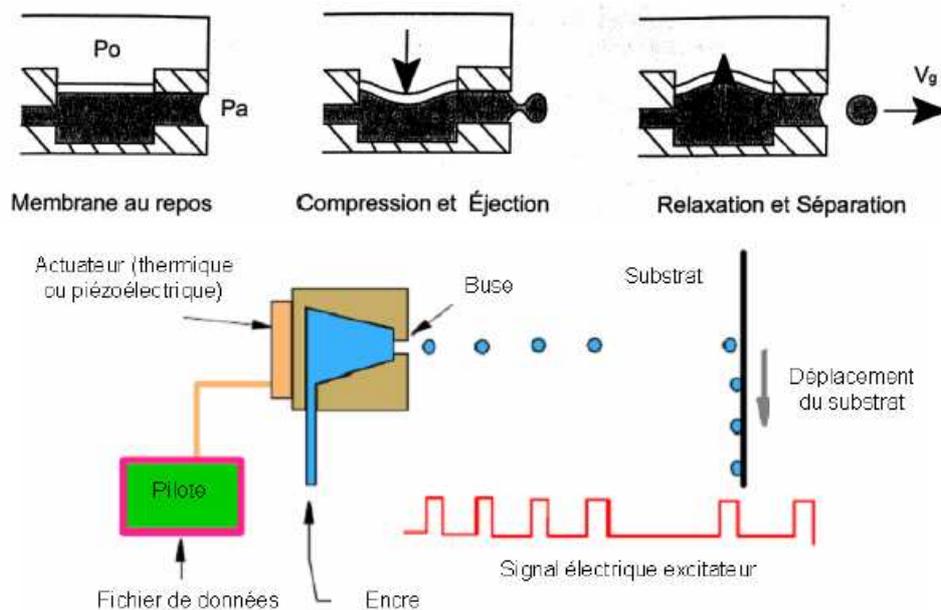


Figure I. 10 : Illustration du principe de l'impression par jet "goutte à la demande" : en haut la formation et l'éjection de la goutte hors de la cavité piézoélectrique, en bas le principe de fonctionnement d'une imprimante montrant les signaux et déplacements à synchroniser.

Au repos, la pression dans la chambre est régulée de manière à être légèrement inférieure à la pression atmosphérique (P_a), ainsi le ménisque au niveau de la buse est concave, ce qui diminue les risques de séchage de l'encre à la sortie de la buse. Sous l'action d'une impulsion électrique, le cristal piézoélectrique se déforme. La membrane est alors défléchie et le fluide contenu dans la chambre en mis en

compression. Cette compression rapide permet la formation et l'éjection d'une goutte. Lors de la relaxation, l'élément piézoélectrique reprend sa forme initiale, provoquant une dépression dans la chambre, entraînant la séparation de la goutte et l'alimentation de la chambre en encre aspirée depuis le réservoir.

Un avantage indéniable de l'impression par jet est que cette technologie est numérique et n'utilise pas de forme imprimante physique, onéreuse à réaliser. Le motif à imprimer est contenu dans un fichier informatique, rapidement modifiable suivant les designs des structures.

L'impression par jet est un procédé sans contact, où les matériaux peuvent être ajoutés par couche et uniquement où cela est nécessaire, réduisant les pertes. De plus, elle permet en principe l'impression sur tous les types de substrats : rigides, souples, ...

Enfin, la capacité des têtes jet d'encre à délivrer des gouttes d'un volume de l'ordre du pico litre et à les placer sur un substrat avec une précision de quelques microns lui donne une valeur ajoutée indéniable par rapport aux techniques d'impression traditionnelles et lui ouvre la porte vers de nouvelles applications. Entreprises, universités et laboratoires explorent actuellement l'utilisation du jet d'encre dans de nombreuses applications comme l'impression en trois dimensions, les biotechnologies, l'électronique, les MEMS, ...

I.1.3.3 Conclusion

Les technologies d'impression sont aujourd'hui très avancées et leur utilisation dans la fabrication de composants organiques ne fait plus de doute : cela constitue une vraie rupture technologique comparée aux technologies habituelles de la microélectronique. Cette évolution n'a été possible que grâce à l'utilisation de matériaux organiques en solution. Les procédés seront certainement multiples et adaptés à différents produits. La technique jet d'encre présente quand à elle quelques atouts pour faire partie des outils de ce nouveau domaine d'application.

La mise au point des procédés est complexe et nécessite la prise en compte des contraintes de fabrication très en amont, jusqu'au niveau de la synthèse des molécules organiques présentes. C'est la démarche que nous avons tenté de suivre en adressant aussi tôt que possible les contraintes du procédé d'impression.

I.1.4 Le transistor à effet de champ

Dans cette partie, nous décrivons le fonctionnement et les principales grandeurs caractéristiques des transistors à effet de champ organiques. Nous utiliserons souvent les abréviations anglo-saxonnes OFET pour "Organic Field Effect Transistor", ou OTFT pour "Organic Thin Film Transistor".

I.1.4.1 Bref historique

Si l'invention du transistor bipolaire à base de germanium par Bardeen, Brattain et Shockley^{10,11} en 1947 marque le début de la microélectronique moderne, les propriétés des transistors à effet de champ (FET) se sont avérées mieux adaptées pour la réalisation des fonctions et circuits logiques¹². Le concept du transistor à effet de champ a été initialement proposé par Lilienfeld¹³ dans les années 1930 et la première démonstration expérimentale de ces dispositifs a été réalisée en 1960 par Khang et Atala¹⁴ sous la forme du MOSFET (Métal – Oxyde – Semi-conducteur) à base de silicium.

En parallèle, les semi-conducteurs organiques sous formes de petites molécules ont été étudiés à partir des années 1950^{15,16} et une première description de l'effet de champ dans les semi-conducteurs organiques¹⁷ a été proposée au début des années 1970. En 1977, la découverte^{18,19} par A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa, du premier polymère conjugué conducteur, sous la forme du

¹⁰ J. Bardeen, W. H. Brattain, *Phys. Rev.*, **1948**, 74, 230-231

¹¹ W. Shockley, *Bell. Syst. Techn. J.*, **1949**, 28, 435

¹² G. Hadziioannou, P. F. Van Hutten, *Semiconducting Polymers : Chemistry, Physics and Engineering*, Wiley-VCH (1999), Chapitre 14

¹³ J. E. Lilienfeld, *US Patent 1747175*, **1930**

¹⁴ D. Kahn, M. M. Atala, *IRE Solid-State Device Research Conference*, Carnegie Institute of Technology, Pittsburg, Pa. **1960**

¹⁵ M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, Second Edition (1999)

¹⁶ C. R. Kagan, P. Andry, *Thin Film Transistors*, Marcel Dekker, New York (2003)

¹⁷ D. F. Barde, C. R. Westgate, *J. Phys. Chem. Solids*, **1970**, 31, 2679

¹⁸ C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. G. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098-1101

¹⁹ C. K. Chiang, M. A. Druy, S. G. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 100, 1013-1015

polyacétylène dopé, a relancé l'intérêt pour les matériaux organiques. Cette découverte leur a valu le prix Nobel de chimie en 2000. Plus tard, la mise en évidence du caractère semi-conducteur des polymères conjugués sous leur forme non dopée, a rendu envisageable leur application dans des dispositifs électroniques. A partir de là, les premières applications en transistor à effet de champ ont été réalisées en utilisant les polymères conjugués en tant que matériaux semi-conducteurs. De nombreux polymères ont été testés¹⁶ : polythiophène, polyacétylène, polythiophènevinylène, polypyrrole ou polyaniline. Parmi eux, on retiendra le travail de Koezuka²⁰ en 1987 qui a réalisé le premier FET à base de polythiophène montrant des propriétés de transistor intéressantes. L'évolution des structures chimiques des polymères conjugués et en particulier l'ajout de groupements latéraux sur la chaîne de polythiophène a rendu possible leur dépôt par voie liquide. Le P3HT régiorégulier, c'est à dire avec une alternance structurée des groupements latéraux, a été le premier polymère pour lequel il a été possible de corrélérer la mobilité à effet de champ et la microstructure du polymère^{16,21}. Ainsi, les modifications chimiques et le contrôle de l'organisation des chaînes polymères ont permis d'améliorer significativement les propriétés des transistors. La mobilité qui est un des paramètres clés du semi-conducteur en est un exemple. Entre le début des années 1980 et aujourd'hui, la mobilité dans les semi-conducteurs de la famille des polythiophènes est passée de 10^{-5} cm²/V.s à 0,1 cm²/V.s^{22,23}. Courant 2005, les équipes de Merck UK ont annoncé des mobilités de 0,6 cm²/V.s dans un dérivé de polythiophène déposé par voie liquide²⁴.

En parallèle aux travaux d'amélioration des propriétés des semi-conducteurs polymères, de nombreuses recherches sont basées sur la réalisation de transistors tout organiques^{25,26}. Les travaux du laboratoire des Matériaux Moléculaires de Thiais en 1994 montrant la faisabilité de transistors tout organiques ont ouvert la voie^{27,28}. L'objectif est de remplacer les différentes couches isolantes, semi-conductrices et

²⁰ H. Koezuka, A. Tsumara, T. Ando, *Synth. Met.*, **1987**, 18, 699-704

²¹ Z. Bao, A. Dodabalapur, A. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 4108-4110

²² H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science*, **1998**, 280, 1741-1744

²³ J. F. Chang, B. Sun, D. W. Breibey, M. M. Nielsen, T. I. Sölling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4772-4776

²⁴ I. McCulloch, M. Heeney et al., *Nature Mater.*, **2006**, 5, 328-333

²⁵ G. H. Gelinck, T. C. T. Geuns, D. M. De Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, 77, 1487-1489

²⁶ H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science*, **2000**, 290, 2123-2126

²⁷ F. Garnier, R. Hajjaoui, A. Yassar, P. Srivastana, *Science*, **1994**, 265, 1684-1686

²⁸ G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, F. Garnier, *S. State Comm.*, **1989**, 72, 381-384

conductrices par des matériaux organiques. Il est alors possible d'envisager le dépôt par voie liquide pour imprimer à bas coût de l'électronique organique.

I.1.4.2 Principe et modes de fonctionnement des OFETs

I.1.4.2.1 Principe

Le principe de base du FET est la modulation du courant entre deux électrodes, source (S) et drain (D), en fonction d'une tension appliquée sur une troisième électrode, la grille (G). La zone conductrice entre le drain et la source est appelée canal du transistor. Dans le cas des OFETs, la grille est isolée du canal par un isolant, comme illustré sur la Figure I. 11. On définit la longueur de canal (L) comme la distance entre la source et le drain, et la largeur de canal (W), encore appelée développement de grille, comme la dimension transversale de la structure. La Figure I. 11 présente une structure possible d'OFET dite "Top Contact/Bottom Gate", dans laquelle les contacts ohmiques (linéaires) drain et source sont déposés au dessus du semi-conducteur et la grille déposée en bas de la structure. D'autres configurations d'électrodes sont possibles et seront abordées plus loin.

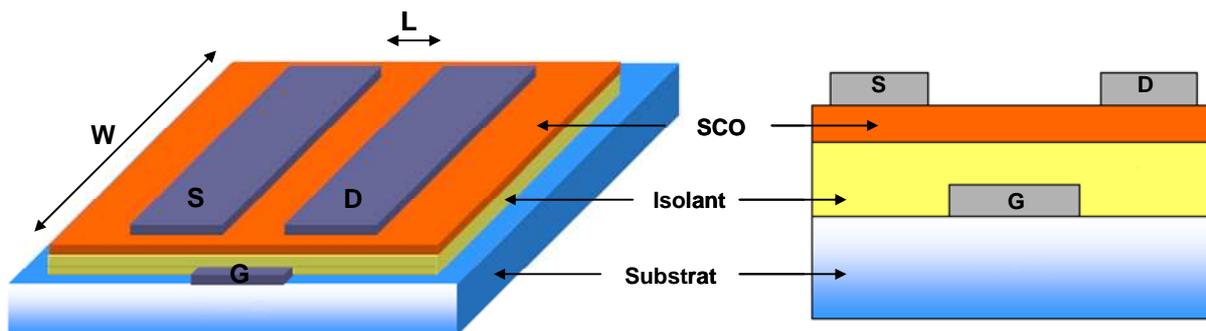


Figure I. 11 : Représentation schématique d'un transistor à effet de champ organique (OTFT).

I.1.4.2.2 Les différents modes de fonctionnement du TFT

Pour la suite, nous prendrons l'exemple d'un semi-conducteur de type n, conducteur d'électrons à l'instar de notre molécule thématique "le pérylène". Nous décrivons ici le principe de fonctionnement d'un OFET "idéal".

Le semi-conducteur organique est considéré comme intrinsèque, les porteurs de charges sont injectés depuis les deux réservoirs que constituent les électrodes source et drain²⁹. Le canal organique peut être vu comme une matrice dans laquelle les charges se déplacent. Le type de semi-conducteur (p ou n) est déterminé soit par la possibilité de n'injecter qu'un seul type de charge, soit dans le cas où un seul type de charge est effectivement mobile sous l'effet du champ électrique appliqué. Les charges ne pouvant se mouvoir sont soit piégées à l'interface isolant/SCO, soit ne disposent pas d'états accessibles pour leur transport. Cette dernière hypothèse est soutenue par les travaux de Chua et al.³⁰, qui ont montré qu'avec un traitement chimique adéquate de l'interface isolant/SCO, les matériaux pouvaient conduire aussi bien des trous que des électrons.

Le semi-conducteur organique étant pris ici de type n, le courant drain/source sera un courant d'électrons. La tension appliquée sur l'électrode de grille sera donc positive pour les accumuler à l'interface isolant/SCO. La Figure I. 12 présente le schéma d'application des tensions. La source est par convention toujours prise comme potentiel de référence. Les explications qui suivent se feront sur un OFET d'architecture 'Bottom contact/Bottom gate', où la grille est en bas et le SCO déposé au dessus des électrodes drain-source. Cette configuration est très utilisée car elle permet la réalisation des électrodes au préalable et éventuellement leur réutilisation.

²⁹ (a) S. Ogawa et al., *Synth. Met.*, **2005**, 153, 253 ; (b) E. Lim et al., *J. Appl. Phys.*, **2006**, 45, 3712

³⁰ L.-L. Chua et al., *Nature*, **2005**, 434, 194

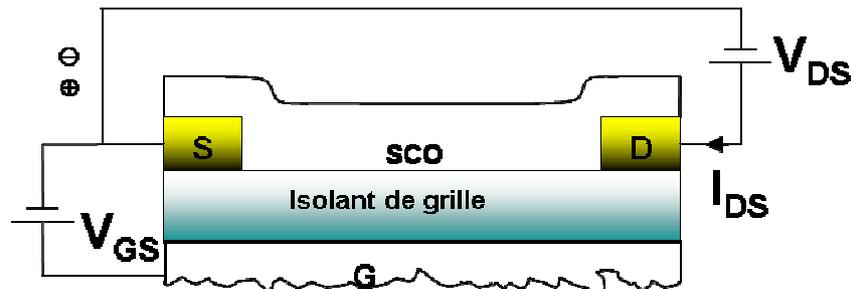


Figure I. 12 : Schéma de polarisation d'un transistor à canal n.

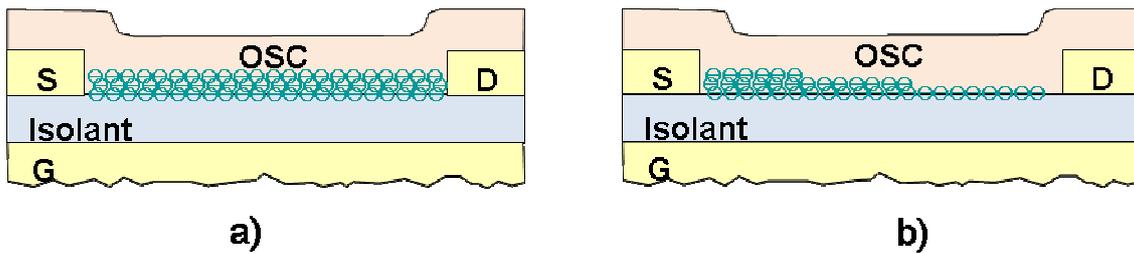


Figure I. 13 : Représentation schématique des charges accumulées dans le canal d'un transistor n : (a) seule la grille est polarisée et autorise l'accumulation d'électrons à l'interface OSC/isolant de manière homogène dans tout le canal ; (b) le drain est également polarisé, ici à la limite du pincement.

Si on applique une tension positive sur la grille ($V_{GS} > 0$ V), on accumule un canal de charges négatives (électrons) homogène à l'interface entre le semi-conducteur et l'isolant (Figure I. 13 (a)). On dit que les transistors organiques fonctionnent en accumulation. Les charges proviennent des électrodes de source et de drain. Le courant I_{DS} est nul en l'absence de polarisation entre drain et source.

Si on applique maintenant une tension drain-source (V_{DS}), les charges accumulées peuvent se déplacer sous l'effet du champ électrique, depuis la source vers le drain : un courant I_{DS} circule.

Lorsqu'on augmente la tension au niveau du drain, le courant augmente d'abord : c'est le régime linéaire. Comme le potentiel du canal varie entre le drain et la source, la répartition des charges dans le canal n'est plus homogène : il y a plus de charges accumulées au niveau de la source qu'au niveau du drain, comme cela est illustré à la Figure I. 13 (a). En augmentant encore la tension drains-source V_{DS} , la tension grille-drain finit par devenir nulle, lorsque V_{DS} atteint V_{GS} : la grille n'est plus en

mesure d'accumuler des charges dans le canal au niveau du drain. On dit alors que le canal est pincé et le courant I_{DS} sature et n'augmente plus avec V_{DS} : c'est le régime de saturation (Figure I. 13 (b)).

I.1.4.2.3 Contacts ohmiques et injection des charges

Pour que l'injection des charges entre le semi-conducteur et les électrodes de source et de drain soit efficace (contact ohmique), les niveaux électroniques du métal (niveau de Fermi : E_F) et du semi-conducteur doivent être choisis de façon à ce que les charges puissent passer de l'un à l'autre sans avoir à franchir de barrière énergétique. Le niveau de Fermi du métal est le plus haut niveau énergétique occupé par les électrons (à 0 K).

Chez les physiciens et chimistes inorganiciens, on parlera plus naturellement de Bande de conduction (BC) et Bande de Valence (BV) pour décrire le niveau énergétique respectivement le plus haut et le plus bas d'un matériau ou d'un métal qu'il soit conducteur ou semi-conducteur. A l'inverse chez les chimistes organiciens, on rencontrera l'appellation LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital, qui correspond à la bande de conduction, et le terme HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital, correspondant à la bande de valence.

De façon simplifiée, pour obtenir un contact ohmique (c'est-à-dire pour lequel la caractéristique $I = f(V)$ est linéaire), le niveau de Fermi du métal devra correspondre au niveau de la HOMO du semi-conducteur dans le cas de l'injection des trous et du niveau de la LUMO dans le cas de l'injection d'électrons (Figure I. 14). Compte tenu des niveaux HOMO et LUMO couramment rencontrés dans les polymères semi-conducteurs, l'or et le platine sont généralement utilisés pour l'injection de trous, tandis que l'aluminium ou le calcium sont bien appropriés pour l'injection des électrons. En réalité, la formation d'une bonne interface électrique est plus compliquée que le simple alignement des niveaux énergétiques et de nombreux paramètres (dipôles d'interfaces, transfert de charges, etc ...) peuvent entrer en jeu dans la formation du contact. En particulier, les phénomènes de courbure de bande sont prépondérants dans ces systèmes et peuvent dégrader ou améliorer le contact.

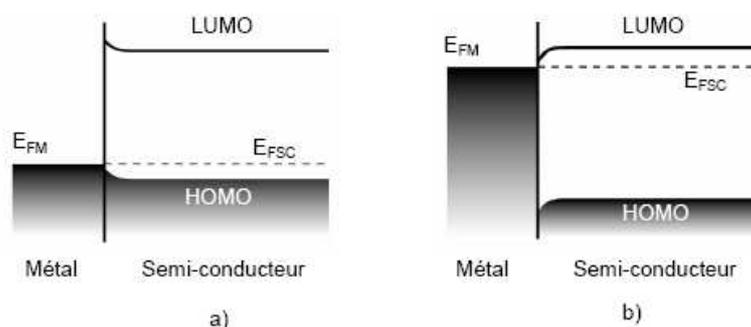


Figure I. 14 : Alignement des niveaux énergétiques pour un contact Métal – Semi-conducteur de type p (a) et de type n (b) où E_{FM} et E_{FSC} sont respectivement les niveaux de Fermi du métal et du semi-conducteur.

Les diagrammes de bande présents sur la Figure I. 15 permet de visualiser le mécanisme de conduction dans les OFETs de type n ou de type p.

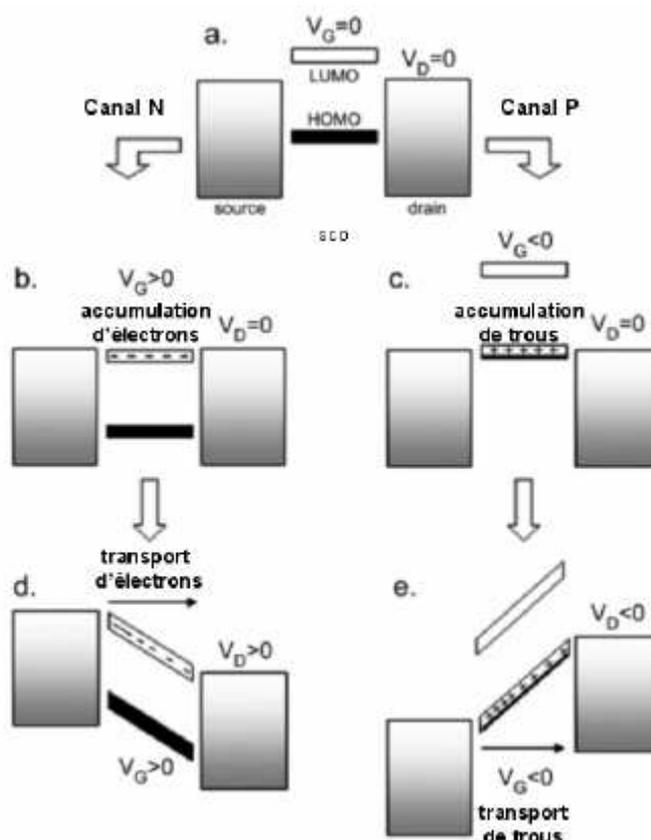


Figure I. 15 : Diagramme idéal des niveaux d'énergie dans un transistor organique.

Dans le cas des dérivés de pérylène étudiés dans cette thèse, l'or utilisé pour les contacts ohmiques n'est malheureusement pas un très bon injecteur d'électrons et cela influera sur les caractéristiques des transistors réalisés.

I.1.4.3 Caractéristiques électriques des transistors à effet de champ

Les trois caractéristiques électriques usuelles des transistors sont la courbe de sortie : $I_{DS} = f(V_{DS})$ et les courbes de transfert : $\log(I_{DS}) = f(V_{GS})$ et $\sqrt{I_{DS}} = f(V_{GS})$ en régime saturée.

I.1.4.3.1 Courbes de sortie $I_{DS} = f(V_{DS})$

Cette courbe correspond à la mesure du courant I_{DS} en fonction de la tension V_{DS} et pour différentes tensions de grille V_{GS} . La Figure I. 16, montre une courbe de sortie idéale $I_{DS} = f(V_{DS})$ pour un transistor à canal n. On y distingue la zone linéaire et la zone saturée décrite plus haut.

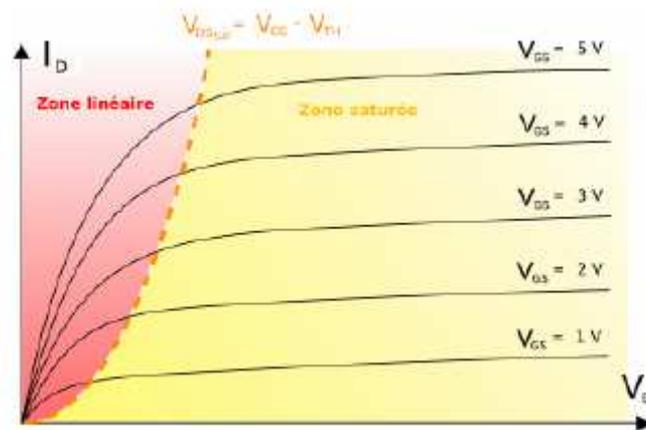


Figure I. 16 : Caractéristique idéale d'un OFET.

Cette caractéristique est souvent la première mesurée car elle permet d'évaluer d'un coup d'œil le fonctionnement qualitatif du transistor : saturation, pincement, commande de grille, amplitude du courant, fuites, etc ...

I.1.4.3.2 Courbes de transfert

Les courbes de transfert $\log(I_{DS}) = f(V_{GS})$ et $\sqrt{I_{DS}} = f(V_{GS})$ en régime saturé, sont obtenues en gardant constante la polarisation de drain et en faisant varier la polarisation de grille. Elles sont utilisées pour extraire de manière quantitative les principaux paramètres utiles à une première évaluation des performances du transistor. Un exemple de ces caractéristiques est donné sur la Figure I. 17 ci-dessous.

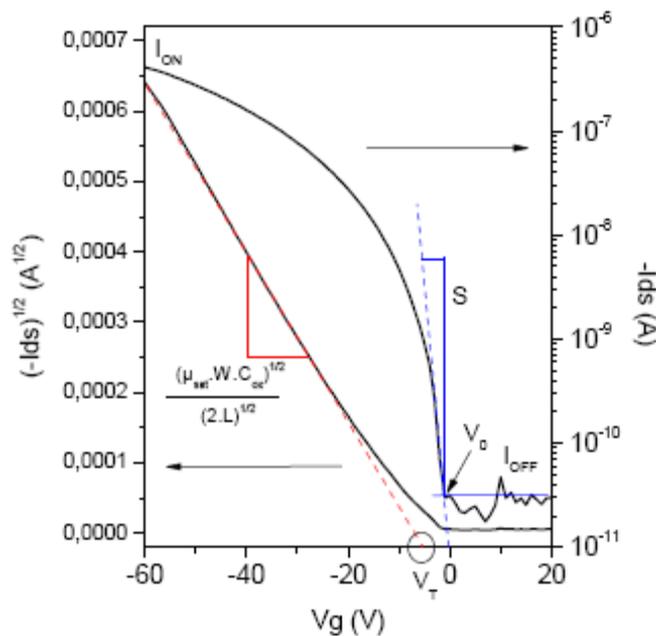


Figure I. 17 : Courbe de transfert en régime de saturation récapitulant les différents paramètres du transistor. Cas d'un semi-conducteur de type p (Poly(3,3''-dioctylterthiophène)).

A partir de cette Figure I. 17, différents paramètres importants du transistor vont être décrits maintenant.

I.1.4.4 Définitions et extraction des paramètres du transistor

Une norme de tests électriques et d'extraction des paramètres de transistors a été publiée par l'IEEE : Std 1620TM-2004 : "IEEE standard Test Methods for the Characterization of Organic Transistors and Materials".

I.1.4.4.1 Mobilité effet de champ (μ)

La mobilité peut être définie comme la facilité avec laquelle les porteurs se déplacent dans les matériaux semi-conducteurs sous l'effet d'un champ électrique : $\vec{v} = \mu \vec{E}$. La mobilité à effet de champ, extraite des caractéristiques des transistors, diffère généralement de la mobilité intrinsèque du matériau, mesurée par temps de vol³¹, car elle est déterminée pour de fortes densités de charges dans le matériau. De plus, ce n'est pas une mobilité de volume, mais une mobilité de l'interface isolant – semi-conducteur, donc dans une zone particulièrement sensible à la technologie.

La mobilité s'exprime en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Une mobilité élevée est nécessaire pour réaliser des transistors ayant un courant élevé et des temps de réponses rapides, ou un gain important. C'est un paramètre clef. Cependant, les valeurs de mobilité obtenues jusqu'à maintenant dans les polymères n'ont pas dépassés celle du silicium amorphe ($\approx 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). A titre de comparaison la mobilité des électrons dans le silicium cristallin peut atteindre $1300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette comparaison montre une fois de plus que l'électronique plastique ne peut prétendre devenir une alternative à la technologie silicium.

► En régime linéaire, le canal est composé d'une couche de charges continues entre source et drain et le courant I_{DS} augmente linéairement avec la tension V_{DS} . Ainsi, l'équation ci-dessous décrit le comportement du transistor dans ce régime :

$$I_{DS} = \frac{WC_i}{L} \left(V_{GS} - V_T - \frac{V_{DS}}{2} \right) V_{DS}$$

Avec : W, la largeur du canal ; L, la longueur du canal ; C_i , la capacité par unité de surface de l'isolant de grille ; V_{DS} , la polarisation drain/source ; V_{GS} , la polarisation grille/source et V_T , la tension de seuil.

► En régime de saturation, pour $V_{DS} > V_{GS} - V_T$, le courant n'augmente plus avec V_{DS} et son évolution est régit par l'équation suivante :

³¹ E. Lebedev, T. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, W. Brütting, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 2686-2688

$$I_{D,sat} = \frac{WC_i}{2L} (V_{GS} - V_T)^2$$

Dans ce régime, la mobilité μ est extraite de la pente de la droite obtenue en portant $\sqrt{I_{DS}}$ en fonction de $(V_{GS} - V_T)$, selon l'expression suivante :

$$\mu = \frac{2.L}{W.C_i} \left(\frac{\partial I_{DS}^{1/2}}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}}$$

Un exemple est donné sur la Figure I. 17.

I.1.4.4.2 Tension de seuil (V_T)

En première approximation, la tension de seuil est la tension de grille à partir de laquelle un canal de conduction commence à se former. La façon la plus commune de la déterminer est de prendre la valeur de la tension d'intersection entre la partie linéaire de la caractéristique $\sqrt{I_{DS}} = f(V_{GS})$ et l'axe de V_{GS} . Sur la Figure I. 17, elle est voisine de 0 V en théorie. En toute rigueur, elle dépend de l'alignement des niveaux énergétiques entre la grille et le semi-conducteur. Dans le cas de matériaux semi-conducteurs intrinsèques, elle n'a pas d'expression analytique rigoureuse. C'est un paramètre extrêmement sensible à la technologie (états d'interface, pièges, etc...). Son contrôle (y compris sa dérive) constitue une des difficultés majeures à surmonter pour la réalisation de circuits à base de transistors organiques. En pratique son extraction s'avère sensible aux défauts des contacts ohmiques drain et source. C'est toutefois un bon indicateur de la technologie.

Pour des études physiques, on préférera la tension V_0 , telle qu'extraite de la caractéristique $\log(I_{DS}) = f(V_{GS})$ comme illustré à la Figure I. 17. Elle est encore appelée U_{ONSET} ou $U_{TURN-ON}$. Son extraction est plus robuste que la tension de seuil et elle est très directement liée à la structure grille/isolant/OSC.

I.1.4.4.3 I_{ON}/I_{OFF}

Le rapport de commutation I_{ON}/I_{OFF} est le rapport des courants I_{DS} qui traversent le transistor quand il est passant (en toute rigueur à $V_{GS}-V_T = V_{DS}$) ou bloqué (courant

planché I_{OFF} de la Figure I. 17). Il est extrait sur la caractéristique $\log(I_{DS}) = f(V_{GS})$. Le rapport I_{ON}/I_{OFF} est critique puisqu'il détermine la qualité du transistor en tant que commutateur électrique. Les bons transistors affichent des valeurs de l'ordre de 10^5 - 10^8 . Les circuits logiques travailleront à tension de grille proche du seuil pour une plus grande rapidité de commutation. Le courant I_{ON} est lié à la mobilité du matériau semi-conducteur, alors que le courant I_{OFF} est un courant de fuite, dont l'origine peut être très diverse selon les technologies (isolant, dopants résiduels...).

I.1.4.4 Pente au seuil (S)

La pente au seuil (S) est la pente de la courbe $I_{DS} = f(V_{GS})$ au voisinage de V_0 (Figure I. 17), extraite de la caractéristique $\log(I_{DS}) = f(V_{GS})$. Elle est exprimée en Volts par décade : V/décade. C'est aussi un paramètre important pour les circuits logiques, tout aussi sensible à la technologie que la tension de seuil, en particulier vis à vis des défauts profonds ou de la dérive. Les bons transistors organiques affichent des valeurs sensiblement inférieures au V/décade.

I.1.4.5 Les différentes architectures de transistors à effet de champ

Il est possible d'envisager plusieurs géométries de transistors organiques. Le Tableau I. 3 montre les 4 architectures de base utilisant un empilement "classique" des différentes couches du transistor. On les classifie comme grille basse (Bottom gate : BG) ou grille haute (Top gate : TG) selon que la grille est respectivement en dessous ou au dessus du semi-conducteur et contacts au-dessus (Top contact : TC) ou contacts en-dessous (Bottom contact : BC) en fonction de la position des contacts source et drain par rapport au semi-conducteur. Du point de vue des performances, ces différentes architectures ne sont pas équivalentes et chaque géométrie possède ses avantages et ses inconvénients en fonction des matériaux, des technologies de dépôt utilisées et des propriétés finales de transistor. Les architectures les plus utilisées sont le BC-TG^{32,33}, le BC-BG³⁴, et la structure TC-BG³⁵.

³² H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science*, **2000**, 290, 2123-2126

³³ A. Knobloch, A. Manuelli, A. Bernds, W. Clemens, *J. Appl. Phys.*, **2004**, 96, 2286-2291

³⁴ E. Huitema, E. V. Veenendaal, G. Gelinck, F. Touwslager, P. V. Lieshout, *Journal of the SID* 12/3, **2004**, 221-226

³⁵ B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, S. Gardner, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1141-1144

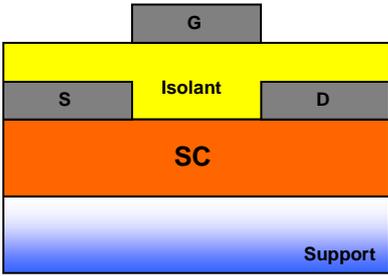
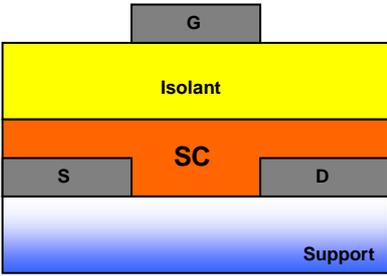
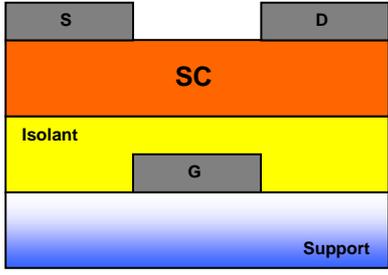
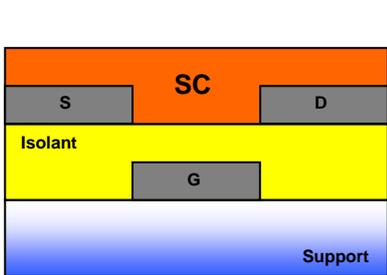
ARCHITECTURES DES OFETs	Contacts au-dessus "Top Contact (TC)"	Contacts en-dessous "Bottom Contact (BC)"
Grille haute "Top Gate (TG)"	 <p style="text-align: center;">"TC-TG"</p>	 <p style="text-align: center;">"BC-TG"</p>
Grille basse "Bottom Gate (BG)"	 <p style="text-align: center;">"TC-BG"</p>	 <p style="text-align: center;">"BC-BG"</p>

Tableau I. 3 : Différentes architectures "classiques" de transistors à effet de champ organique (OTFT ou OFET).

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé la géométrie grille basse et contact en dessous. Elle est intéressante car elle permet de réaliser une étude sur les paramètres liés au semi-conducteur, tout en gardant les premières couches, embases de transistor, identiques pour toutes les expériences. Le semi-conducteur est déposé sur des électrodes pré-existantes.

I.2 CHIMIE

I.2.1 Généralités sur les polymères conjugués

I.2.1.1 Définition de la notion de polymères conjugués

La notion de conjugaison dans les polymères est associée à l'existence de liaisons multiples. Pour comprendre cette notion, il est intéressant de raisonner à partir de l'exemple de l'atome de carbone et de la liaison carbone – carbone. Sa dernière couche électronique comporte 4 électrons non appariés susceptibles de former des liaisons chimiques avec d'autres atomes. La forme des orbitales électroniques qui correspond au volume tridimensionnel où la probabilité de trouver l'électron est la plus grande, va dépendre du type de liaison formé. Ainsi, quand un atome de carbone forme des liaisons chimiques avec 4 autres atomes, il est dans un état d'hybridation sp^3 . Les extrémités des 4 liaisons forment un tétraèdre centré sur l'atome de carbone formant chacune un angle de $109,5^\circ$ (Figure I. 18). Le diamant est un exemple de structure tridimensionnelle basée sur l'hybridation sp^3 des atomes de carbone. Ces liaisons fortes dites covalentes sont composées d'électrons fortement localisés autour du noyau. Elles sont appelées liaison simple ou encore liaison σ .

Quand l'atome de carbone forme des liaisons chimiques avec 3 autres atomes, il est dans un état d'hybridation sp^2 . Les 3 orbitales sont coplanaires et sont chacune séparées par un angle de 120° (Figure I. 18). Le 4^{ème} électron ne participant pas aux 3 liaisons précédentes, se trouve alors dans une orbitale p_z qui est perpendiculaire au plan des liaisons sp^2 . Ainsi, lorsque deux atomes de carbone hybrides sp^2 sont liés par une liaison σ , les orbitales p_z des électrons non liés ont la possibilité de se recouvrir et former ce que l'on appelle une liaison π (Figure I. 18)³⁶. Une liaison carbone – carbone constituée d'une liaison σ et d'une liaison π est appelée double liaison. Compte tenu de la nature du recouvrement des orbitales, les liaisons σ sont plus fortes que les liaisons π . Le graphite qui se structure sous forme de plans, est un exemple d'organisation de l'atome de carbone basée sur l'hybridation sp^2 .

³⁶ M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, Second Edition (1999)

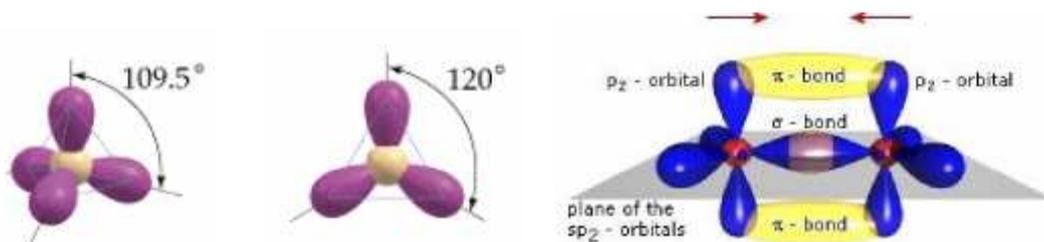


Figure I. 18 : Représentation du carbone hybridé sp^3 , sp^2 et de la double liaison (σ et π).

Dans le cas des polymères, la notion de conjugaison est significative de l'alternance simple liaison et double liaison le long de la chaîne macromoléculaire. L'exemple type et historique de cette famille de polymère est la chaîne polyacétylène^{37,38} (Figure I. 19 (a)). Compte tenu de la planéité de la chaîne macromoléculaire due à la double liaison et grâce aux recouvrements des orbitales p_z (Figure I. 19 (b)), les électrons impliqués dans les liaisons π ont la particularité de pouvoir être délocalisés. Les liaisons simples et doubles peuvent être permutées le long de la chaîne. Dans le cas du polyacétylène, les deux conformations proposées en Figure I. 19 (a) de la chaîne infinie ont la même énergie et ont la même probabilité d'existence (système dégénéré). Cette particularité n'est pas vraie pour les autres polymères conjugués où le fait d'interchanger doubles et simples liaisons conduit à des formes du polymère énergétiquement différentes (système non dégénéré). Dans ce cas, le polymère conjugué possède une conformation stable pour laquelle l'énergie du système est la plus basse. En poussant plus loin le raisonnement sur le polyacétylène, il serait possible d'imaginer que les électrons libres de chacune de orbitales p_z , se répartissent également entre tous les atomes de carbone aboutissant à des liaisons C – C de longueurs équivalentes et à une conduction de type métallique. Cependant, Peierls³⁹ a montré que cette conformation n'était pas stable et que l'alternance double liaison et simple liaison, qui ont par ailleurs deux longueurs différentes⁴⁰ est une condition de stabilité de la chaîne macromoléculaire.

³⁷ C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. G. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098-1101

³⁸ C. K. Chiang, M. A. Druy, S. G. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 100, 1013-1015

³⁹ R. E. Peierls, *Quantum theory of solids*, Oxford University Press, London (1955)

⁴⁰ S. Curren, A. Stark-Hauser, S. Roth, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, HS Nalva ed., vol. 2, 1-59

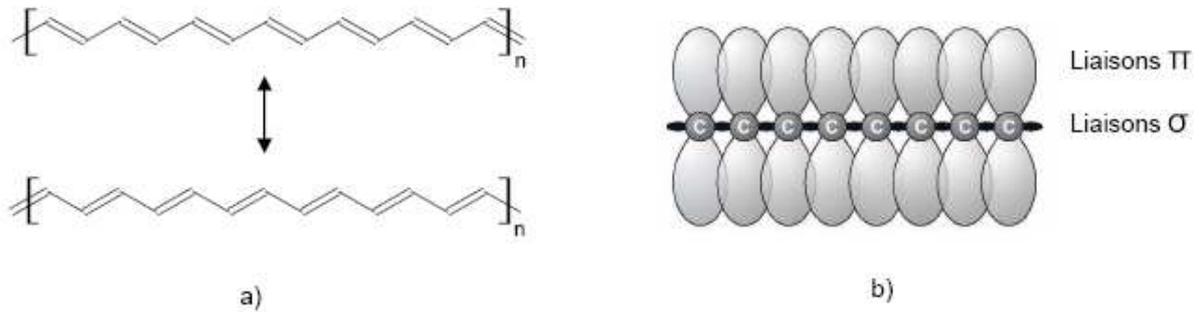


Figure I. 19 : (a) Formes de résonance du polyacétylène ; (b) représentation du recouvrement des orbitales π le long de la chaîne polyacétylène.

La possibilité de délocalisation des électrons π est à l'origine des excellentes propriétés électroniques des polymères conjugués, mobilité élevée à l'état semi-conducteur et conductivité forte si le polymère est dopé. Par comparaison les chaînes polymères polyoléfiniques comme le polyéthylène ne sont constituées que de liaisons covalentes σ . La bande interdite entre les orbitales σ liantes et antiliantes est très large, ce qui leur confère de bonnes propriétés d'isolants électriques.

Ainsi, toutes les applications émergentes de l'électronique (transistors) et de l'optoélectronique organique (diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques) sont basées sur les propriétés physiques et chimiques caractéristiques de délocalisation des électrons mis en jeu dans la liaison π . Figure I. 20 montre quelques exemples de polymères conjugués couramment utilisés.

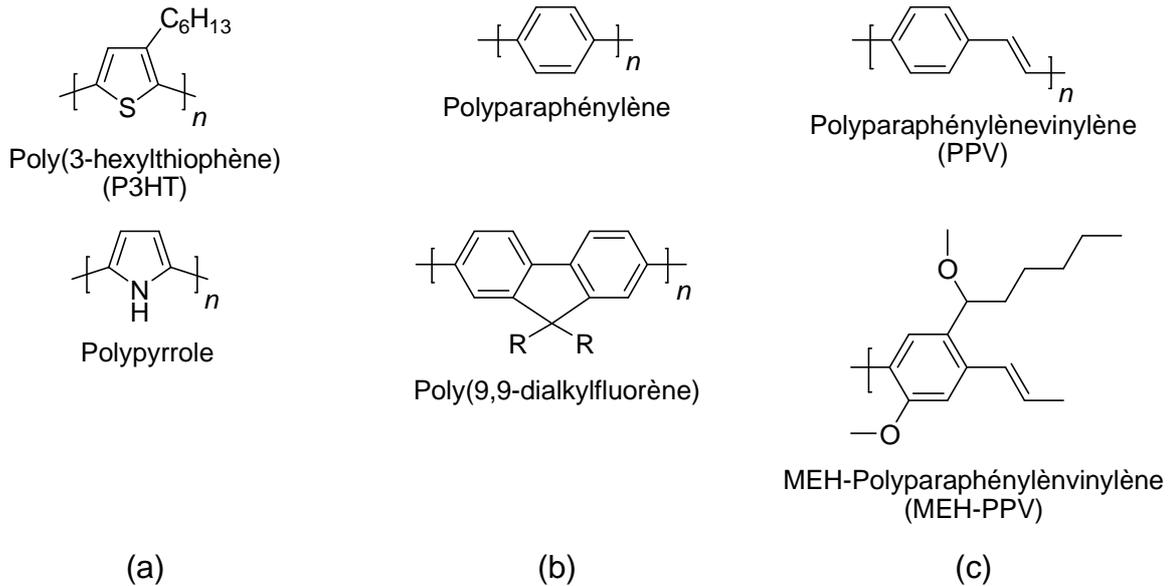


Figure I. 20 : Exemple de polymères conjugués utilisés en électronique et optoélectronique organique : (a) systèmes hétérocycliques ; (b) systèmes aromatiques et (c) systèmes mixtes.

I.2.1.2 Notion de bandes dans les polymères conjugués semi-conducteurs

La notion de bande dans les polymères conjugués est un concept qui a été repris de la physique des semi-conducteurs inorganiques. Les matériaux semi-conducteurs inorganiques cristallins du type Si ou Ge sont caractérisés d'une part par des atomes liés par des liaisons covalentes et d'autre part, par un ordre à grande distance. En l'absence de désordre, les électrons peuvent être délocalisés dans tout le volume. On peut définir des niveaux énergétiques qui sont le résultat de la nature quantique des orbitales électroniques qui se regroupent pour former des bandes. On parle ainsi de bande de valence et de bande de conduction, les deux bandes étant séparées énergétiquement par un gap⁴¹.

Pour illustrer cette notion dans le cas des polymères, il est intéressant de suivre l'évolution des orbitales atomiques puis moléculaires. Les électrons dans les atomes occupent des orbitales atomiques dont les énergies sont quantifiées et leur comportement est bien décrit par la mécanique quantique. Lorsque deux atomes mettent leurs électrons en commun pour former une molécule, les orbitales

⁴¹ S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York (1981)

atomiques se combinent pour former des orbitales moléculaires qui elles aussi obéissent à la mécanique quantique, c'est-à-dire que les niveaux d'énergie des électrons sont bien définis. La physique quantique prévoit que les deux orbitales moléculaires créées correspondent à deux niveaux énergétiques : un niveau de faible énergie dit orbitale liante, dans laquelle vont se trouver les deux électrons lorsque le système est dans son état fondamental et un niveau de plus haute énergie dit orbitale anti-liante qui est vide à l'état fondamental. Ce schéma est vrai à la fois pour les liaisons σ et les liaisons π , mais il nous intéressera plus dans le cas des liaisons π car ce sont uniquement elles qui vont jouer un rôle dans le transport de charges dans les polymères conjugués.

Ainsi le cas le plus simple est illustré (Figure I. 21) par la molécule d'éthylène et de ces orbitales liante (π) et anti-liante (π^*). Si on passe à la molécule de butadiène qui comporte deux doubles liaisons séparées par une simple liaison, du fait du recouvrement électronique entre les deux doubles liaisons, les énergies des orbitales liantes et anti-liantes du système formé par les deux liaisons π , vont légèrement être décalées par rapport aux énergies des orbitales de la molécule à une seule liaison π . On peut continuer le raisonnement en augmentant le nombre d'enchaînement simple liaison – double liaison et à chaque fois les énergies des orbitales vont être légèrement décalées les unes par rapport aux autres, jusqu'au cas des polymères conjugués où le nombre d'enchaînement de ce type de liaison sera tellement grand que l'on ne parlera plus d'orbitales discrètes, mais de bandes d'énergie.

Le sommet de la bande d'énergie correspondant aux orbitales liantes π , est généralement appelé HOMO. L'ensemble de la bande est analogue de la bande de valence dans les matériaux semi-conducteurs inorganiques. En négligeant l'agitation thermique et l'absorption de photons, tous les électrons de valence sont regroupés dans cette bande, lorsque le système est dans son état fondamental. L'énergie de la HOMO par rapport au vide est appelé "potentiel d'ionisation" et est notée PI. Le bas de la bande d'énergie correspondant aux orbitales anti-liantes π^* est appelé LUMO et est l'analogue du bas de la bande de conduction des semi-conducteurs inorganiques. A l'état fondamental, cette bande est vide d'électrons (Figure I. 21). L'énergie de la LUMO par rapport au vide est appelée "affinité électronique", notée AE.

La différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO correspond à la largeur de la bande interdite, appelée gap. Le gap dans les polymères conjugués varie autour de 2eV.

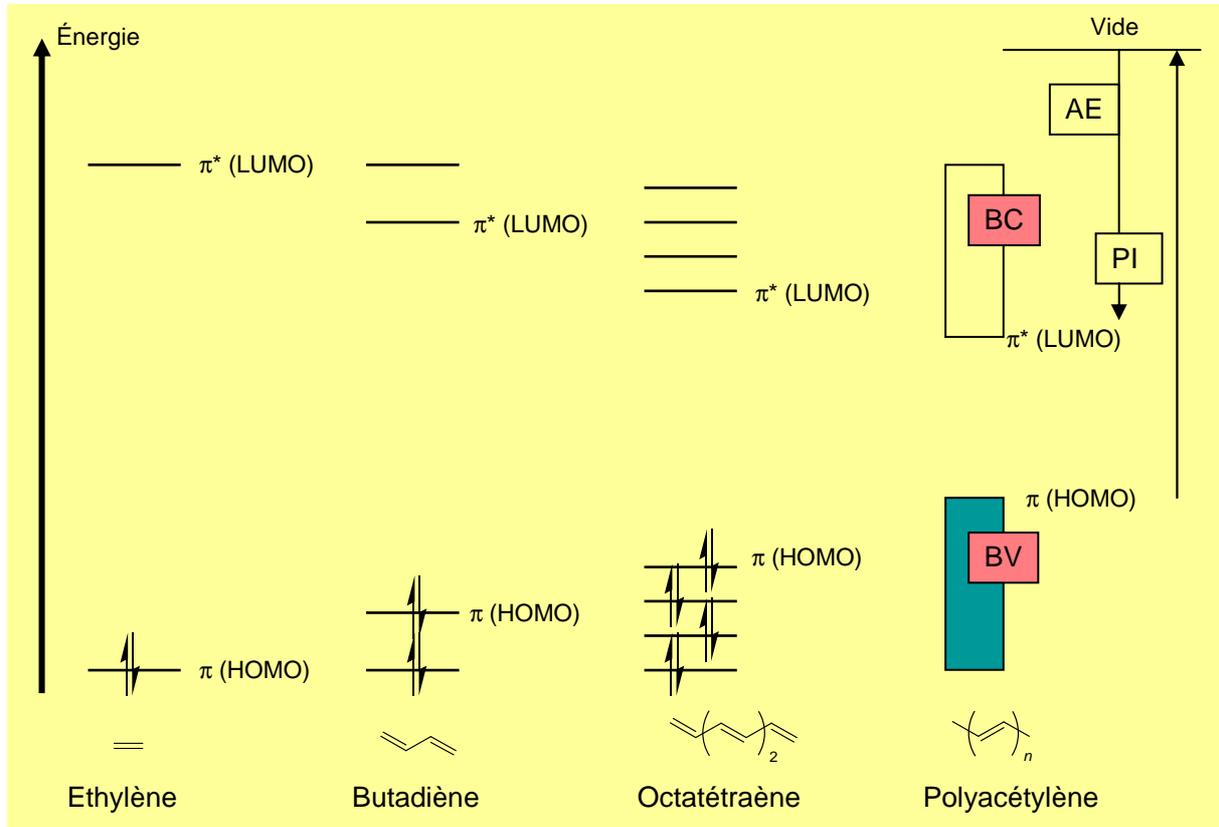


Figure I. 21 : Construction des bandes énergétiques π et π^* .

Cette description en termes de bandes qui est assez naturelle dans le cas de la structure 1D "ordonnée" de la chaîne macromoléculaire devient plus difficile à étendre dans le cas du matériau polymère tridimensionnel. Contrairement aux cristaux inorganiques possédant un ordre dans les trois dimensions, les matériaux polymères conjugués sont constitués de liaisons covalentes dites fortes le long de la chaîne macromoléculaire, mais également de liaisons faibles dites de Van der Waals entre les différentes chaînes. Le matériau polymère peut souvent être considéré comme un mélange d'ordre moléculaire et supramoléculaire à plusieurs échelles. On le trouve à une dimension le long de la macromolécule puis à deux ou trois dimensions en fonction des matériaux et de leur capacité à s'ordonner, cristalliser, localement, notamment par empilement π (mise face à face des groupements cycliques aromatiques). Ces cristallites sont le plus souvent dispersées dans une

matrice globalement amorphe. Il en résulte que les bandes électroniques peuvent être très anisotropes et étroites dans certaines directions de l'espace et que la structure de bandes est facilement "interrompue" à cause du désordre dans le système.

I.2.1.3 Notion de densité d'états électroniques (DOS)

La densité d'état ou DOS (Density of State) définit la structure électronique du matériau semi-conducteur dans son ensemble. Elle correspond à la répartition en énergie des différents états, orbitales, dans les bandes pouvant accueillir les électrons ou les trous dans le matériau. Compte tenu du désordre régnant dans les polymères, la répartition énergétique des sites est supposée suivre une gaussienne⁴². On représente la DOS par un diagramme traçant la densité d'états en fonction de leur énergie⁴³. La Figure I. 22, montre un schéma de bande simplifié des matériaux polymères conjugués non dopés. Dans le modèle de bande, les sites accueillants les charges seront d'autant plus stables énergétiquement qu'ils se trouveront proche du milieu du gap.

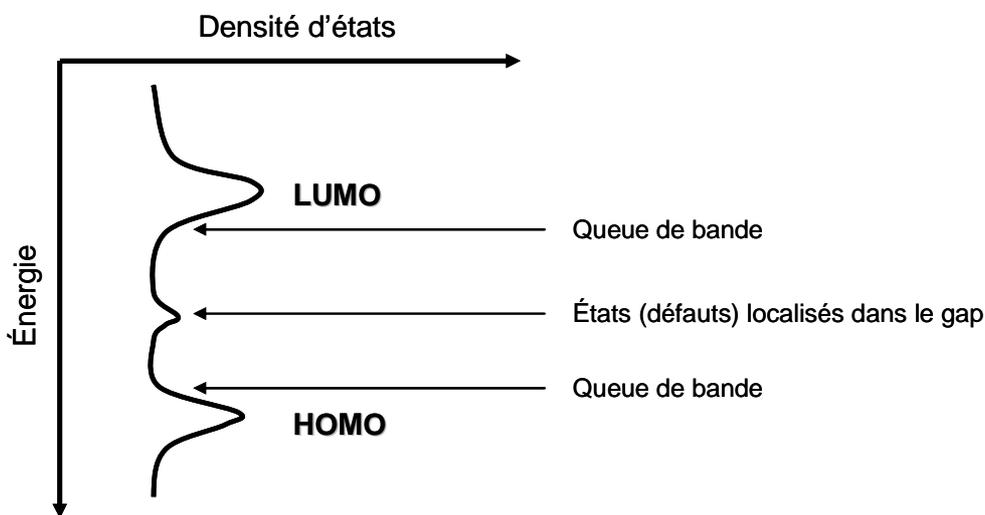


Figure I. 22 : Allure simplifiée de la densité d'états électronique (DOS) des systèmes polymères conjugués.

⁴² H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B*, **1993**, 175, 15-56

⁴³ A. Moliton, *Optélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*, Springer Verlag (**2003**)

I.2.1.4 Notion de longueur de conjugaison

Nous avons vu que les électrons de la liaison π peuvent se délocaliser le long de la chaîne macromoléculaire conjuguée. Cependant, cette délocalisation est limitée en réalité par des défauts chimiques (segments de la chaîne non conjugués) ou physiques (torsion de la chaîne, perte de coplanarité des groupements conjugués). Ces défauts vont empêcher le recouvrement des orbitales π qui en général est maximal lorsque le squelette de la chaîne polymère est plan. On définit ainsi, une longueur de conjugaison qui est la longueur moyenne de délocalisation des électrons π le long de la chaîne polymère. En d'autres termes, on peut considérer qu'elle correspond à une longueur moyenne de segments conjugués "parfaits" et totalement découplés les uns des autres par l'existence des défauts de conjugaison mentionnés plus haut. La longueur de conjugaison va avoir une influence directe sur la position des niveaux HOMO – LUMO dans le polymère et donc sur le gap électronique et optique. En pratique, il est possible de suivre l'évolution des propriétés optiques des oligomères, polymères de faibles longueurs et des polymères conjugués en fonction de leur degré de polymérisation et donc de leur longueur.

Par exemple, dans le cas du polythiophène et de ses dérivés (famille de polymères conjugués), plusieurs travaux tentent de corréliser l'évolution du gap optique, absorption UV – Visible ou photoluminescence, avec le degré de polymérisation n de plusieurs oligothiophène (Figure I. 23)^{44,45} ou polythiophène⁴⁶ en solution. Il en ressort une loi empirique de type :

$$\Delta E = \alpha + \frac{\beta}{n}$$

Où les coefficients α et β permettent de donner une estimation quantitative de la rigidité de la chaîne polymère⁴⁴. L'étude de l'évolution de l'énergie du gap d'absorption optique en fonction de $1/n$ permet de voir à partir de quelle longueur de chaîne le gap commence à saturer et donc d'estimer des longueurs de conjugaison maximales qu'il est possible d'observer dans ces systèmes. Ainsi, Otsubo⁴⁵, en synthétisant 3 sortes d'oligothiophènes de tailles contrôlées, a montré que la

⁴⁴ G. Bidan, A. De Nicola, V. Enée, S. Guillerez, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1052-1058

⁴⁵ T. Izumi, S. Kobashi, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5286-5287

⁴⁶ M. Trznadel, A. Pron, M. Zagorska, R. Chrzaszcz, J. Pielichowski, *Macromolecules*, **1998**, 31, 5051-5058

longueur de conjugaison pouvait s'étendre au-delà de $n = 20$ cycles thiophènes dans ces systèmes et même jusqu'à $n = 96$ dans certains cas.

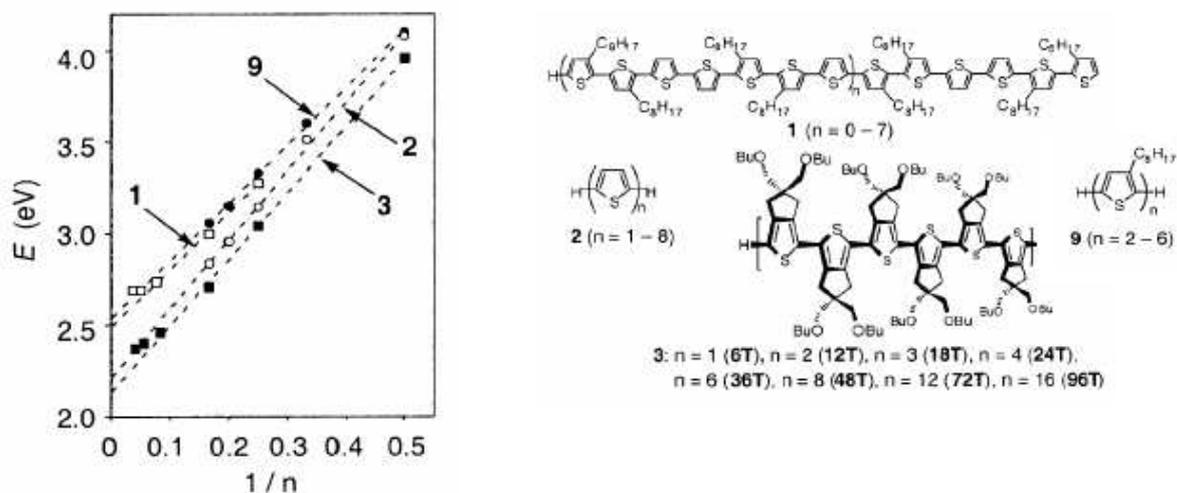


Figure I. 23 : Evolution du gap optique de plusieurs dérivés de thiophène, en fonction de $1/n$ où n est le degré de polymérisation ou d'oligomérisation.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, la longueur de conjugaison va jouer un rôle important dans le transport de charges et la mobilité des polymères semi-conducteurs. La mobilité est la facilité avec laquelle les porteurs de charges vont pouvoir se déplacer dans le matériau. On conçoit qu'un porteur de charge délocalisé pourra se mouvoir facilement le long de la chaîne. Tout défaut entraînant une diminution de cette longueur de conjugaison, contraindra les charges à "sauter" d'un site à l'autre et donc aura tendance à limiter la mobilité⁴⁷.

I.2.1.5 Notion de porteur de charges

Les polymères conjugués peuvent être considérés comme des isolants à faible gap. En pratique, ils comportent des défauts (défauts d'enchaînements, résidus de dopants) qui leur donnent le statut de semi-conducteurs extrinsèques, le plus généralement de type p. On parlera de semi-conducteur de type n, lorsque le transport de charge se fera avec les électrons et de type p lorsque les charges mobiles seront des trous (charges positives). Les trous correspondent à une absence

⁴⁷ Y. Kieffel, thèse 2001, CEA DRFMC Grenoble

d'électrons et se déplacent dans la direction inverse aux électrons dans le champ électrique donné.

1.2.1.5.1 Origine des porteurs de charge

Ainsi, dans leur état de base, les polymères conjugués sont semi-conducteur et n'ont pas (ou une très faible densité résiduelle) de charges mobiles en leur sein. Par contre, ils seront capables de transporter les charges qui auront été générées par les différents processus que nous allons décrire.

- Dopage chimique : il consiste à doper le semi-conducteur, c'est à dire augmenter la densité de porteurs de charges (électrons et trous), en ajoutant des espèces donneuses (dopage de type n) ou acceptrices (dopage de type p) d'électrons. Ces additifs vont respectivement réduire ou oxyder la chaîne polymère et faire apparaître des charges mobiles, entraînant une forte augmentation de la conductivité avec la concentration de dopant. La particularité du dopage chimique est la présence du contre ion qui va devoir s'insérer dans la matrice polymère et qui va assurer la neutralité électronique globale du système^{48,49}.
- Dopage électrochimique : dans la majorité des cas, le dopage correspond à une réaction redox qu'on peut réaliser par voie électrochimique. Les taux de dopage et de dédopage, peuvent être finement ajustés par le contrôle du potentiel ou de l'intensité⁵⁰.
- Photo-génération : les porteurs de charges peuvent être générés lors de l'absorption d'un photon de longueur d'onde appropriée. Ce principe est utilisé dans le cas des cellules solaires photovoltaïques^{51,52}. L'absorption d'un photon de longueur d'onde équivalente à l'énergie du gap, crée une paire liée d'électron – trou appelée exciton.

⁴⁸ A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 135-190

⁴⁹ P. Fedorko, J. Fraysse, A. Dufresne, J. Planès, J. P. Travers, T. Olinga, C. Kramer, P. Rannou, A. Pron, *Synth. Met.*, **2001**, 119, 445-446

⁵⁰ F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Malleat-Renault, *Electrochimie : des concepts aux applications*, Dunod, Paris **2005**

⁵¹ S. S. Sun, N. S. Sariciftci, *Organic photovoltaics : mechanism, materials and devices*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, **2005**

⁵² C. J. Brabec, *Organic photovoltaics : concepts and realization*, Springer, New York (**2003**)

- Injection : dans le cas de contact métal – polymère semi-conducteur, les charges peuvent être injectées directement du métal au semi-conducteur sous l'application d'une tension. Ce principe est utilisé dans les transistors et les diodes électroluminescentes. Une des difficultés réside dans le choix des métaux pour former un contact le plus ohmique possible (linéaire et peu résistif) avec le semi-conducteur. Pour réaliser ces contacts, le niveau de Fermi du métal (dernier niveau occupé par les électrons) doit être proche ($< 0,3 \text{ eV}$)⁵³ du niveau de la HOMO ou de la LUMO, respectivement dans le cas d'injection de trous ou d'électrons. Avec des électrodes en Au couramment utilisées, l'injection de trous est généralement plus facile que l'injection d'électrons (cas des dérivés pérylène étudiés ici).

1.2.1.5.2 Nature des porteurs de charge

L'ajout d'une charge (électron ou trou) sur la chaîne polymère conjuguée, se manifeste par une forte interaction entre la charge et la conformation de la chaîne macromoléculaire. On parle de fort couplage électron – phonon, les phonons étant par définition les modes de vibration et donc de déformation de la chaîne elle-même et du réseau qui l'entoure. Ce processus de relaxation de la chaîne conjuguée autour de la charge est lié au fait que le système tend à évoluer vers l'état de moindre énergie. Parmi la zoologie de "quasi-particules" ou de charges "habillées" formées, on trouve le soliton, le polaron, le bipolaron et l'exciton. Sans entrer dans les détails, nous pouvons garder à l'esprit que dans les semi-conducteurs organiques, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, la charge modifie son environnement immédiat et donc le potentiel dans lequel elle évolue. Cela ne simplifie pas l'étude ni la compréhension du transport des charges dans ces matériaux.

⁵³ L. Bürgi, T. J. Richards, R. H. Friend, H. Sirringhaus, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 94, 6129

I.2.1.6 Modèles de transport de charges dans les polymères semi-conducteurs

Les polymères sont une catégorie de matériaux complexes à aborder dans la mesure où ce sont des solides globalement désordonnés, mais pouvant dans certaines conditions s'ordonner, cristalliser localement. On parle de morphologies amorphes ou semi-cristallines, c'est-à-dire constituée de zones cristallines dispersées dans une phase amorphe. Ainsi, plusieurs types de modèles coexistent pour rendre compte des modes de transport de charge dans ces structures en prenant en compte les aspects d'ordre et de désordre. La confrontation des modèles avec l'expérience se fait en faisant varier les paramètres clés (mobilité, température, densité de charges, tension, ...) et en comparant les résultats obtenus aux prédictions. L'intérêt de l'élaboration de ce type de modèle n'est pas seulement fondamental, mais il est d'une grande importance pratique dans la mesure où pouvoir modéliser et simuler le fonctionnement d'un puis de milliers de transistors est capital pour permettre une application industrielle de l'électronique organique. Le succès du silicium dans l'industrie de la microélectronique traditionnelle est dû à ses excellentes propriétés, mais aussi au fait que les circuits composés de millions de transistors en silicium puissent être simulés sur ordinateur avant la mise en production.

Sans entrer dans le détail, nous indiquons ici les modèles permettant de rendre compte du transport dans les matériaux organiques désordonnés.

- Transport par saut (hopping) : Le principe général de ce modèle est basé sur le fait qu'une charge localisée doit sauter d'un site à un autre (intra et inter chaîne) pour se déplacer. Les sites étant séparés spatialement et d'énergies différentes (désordre), le processus de saut nécessite l'absorption ou l'émission d'un ou plusieurs phonons. Conwell⁵⁴ et Mott⁵⁵ sont les premiers à avoir proposé ce modèle. Miller et Abrahams⁵⁶ ont proposé un modèle basé sur un processus de saut par échange d'un seul phonon. La DOS qui représente la répartition des sites énergétiques possibles pour porter ou accueillir les charges

⁵⁴ E. M. Conwell, *Phys. Rev.*, **1956**, 103, 51-61

⁵⁵ N. F. Mott, *Canadian J. Phys.*, **1956**, 34, 1356

⁵⁶ A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, **1960**, 120, 745-755

est assimilée à une gaussienne. La probabilité de saut entre un site occupé i et un site voisin inoccupé j et séparés en énergie par $E_i - E_j$ et par une résistance R_{ij} , est décrit par la relation :

$$v_{i \rightarrow j} = v_0 e^{(-2\gamma R_{ij})} \begin{cases} e\left(\frac{E_j - E_i}{k_B T}\right) & \text{pour } E_j > E_i \\ 1 & \text{pour } E_j < E_i \end{cases}$$

Où γ^{-1} représente la longueur de décroissance des fonctions d'onde sur chacun des sites, v_0 est un facteur de proportionnalité et k_B et la constante de Boltzmann.

Dans le prolongement de ce modèle, celui de "variable range hopping" (VRH) a été élaboré pour prendre un compte la possibilité pour une charge de pouvoir sauter sur une longue distance mais avec une faible énergie d'activation (différence entre les sites), plutôt que de sauter sur une faible distance mais avec une plus forte énergie d'activation. Vissemberg et Matters⁵⁷ ont utilisé ce modèle dans le cas de la mobilité observée dans les transistors.

La Figure I. 24, illustre le fait que le transport par hopping dans le cas des matériaux organiques désordonnés est favorisé par les possibles déformations du réseau (phonon), contrairement au cas du silicium cristallin où la présence des phonons perturbe le "transport de bande" dans les états délocalisés. La conséquence est qu'une diminution de la température entraîne une diminution de la mobilité dans les matériaux organiques et une augmentation dans les matériaux inorganiques cristallins.

⁵⁷ M. C. J. M. Vissenberg, M. Matters, *Phys. Rev. B*, **1998**, 57, 12964-12967

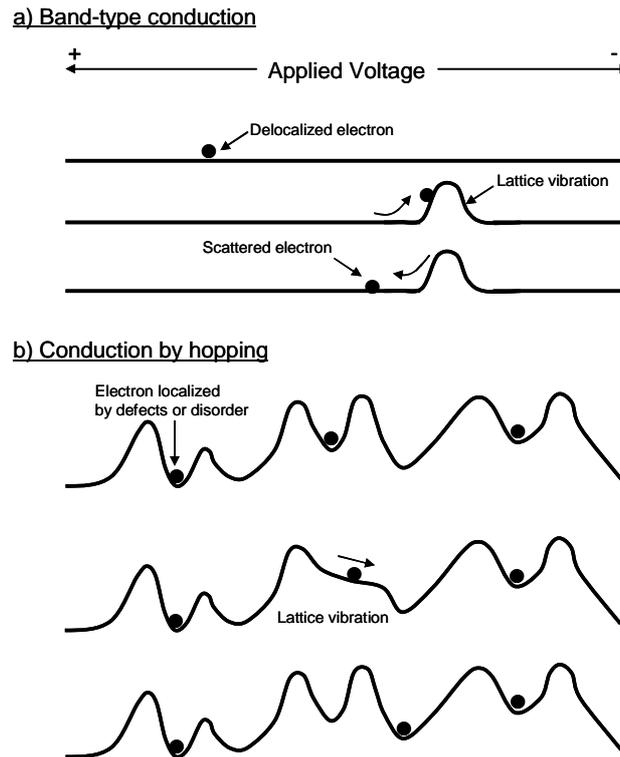


Figure I. 24 : Mécanismes de transport de charge dans les solides : (a) transport de bande dans les semi-conducteurs cristallins parfaits de type silicium cristallin ; (b) transport par saut (hopping) dans les semi-conducteurs désordonnés de type polymère.

- Transport limité par piégeage – dépiégeage multiple (Multiple Trapping and Release) : Pour expliquer la dépendance de la mobilité effet de champ avec la température et la tension de grille dans le cadre de transistors à base de sexithiophène, Horowitz et al.⁵⁸ ont montré qu'il était possible d'utiliser le modèle MTR (Multiple Trapping and Release) dans le cas des matériaux organiques. Il est dérivé du MTR initialement utilisé pour le silicium amorphe⁵⁹. Le modèle considère une bande de transport (dans laquelle les charges sont délocalisées et peuvent se déplacer librement) associée à une forte concentration de niveaux énergétiques localisés qui font office de pièges. Le MTR considère un échange continu de charges entre les états localisés et la bande de transport où les charges peuvent être délocalisées. La Figure I. 25 résume le MTR en terme de schéma de bande. L'atout de ce modèle

⁵⁸ G. Horowitz, R. Hajlaoui, P. Delannoy, *J. Phys. III France*, **1995**, 5, 355-371

⁵⁹ P. G. Le Comber, W. E. Spear, *Phys. Rev. Lett.*, **1970**, 25, 509-511

est qu'il peut prendre en compte à la fois les caractères désordonnés et ordonnés des systèmes semi-conducteurs.

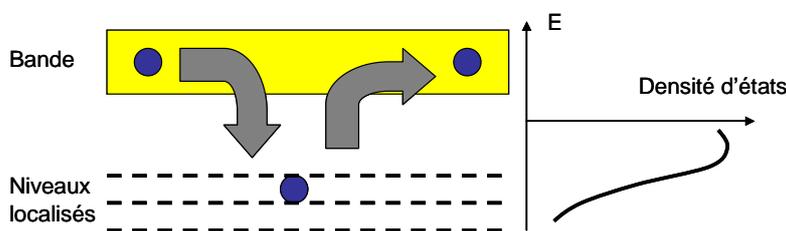


Figure I. 25 : Mécanisme et schéma de bande du transport limité par piégeage – dépiégeage multiple (MTR).

I.2.2 Matériaux semi-conducteur utilisés dans les OFETs

Comme nous l'avons vu précédemment, un transistor est constitué de matériaux semi-conducteur, conducteurs et isolants. Le contrôle de chacun de ces matériaux et de leurs interfaces est primordial pour le bon fonctionnement du transistor et à l'amélioration de ses propriétés. On distingue principalement 3 catégories de matériaux semi-conducteurs : petites molécules, oligomères et polymères. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de focaliser notre étude autour des semi-conducteurs déposables par voie liquide et en particulier sur les matériaux de type petites molécules, en l'occurrence le pérylène. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons détailler cette classe de matériaux et souligner les problématiques et les enjeux liés aux petites molécules semi-conductrices. Toute fois, nous ferons un bref inventaire de ce qui existe sur les oligomères et polymères semi-conducteurs.

I.2.2.1 Polymères semi-conducteurs

La Figure I. 26, montre quelques un des polymères semi-conducteurs très utilisés pour les applications transistors organiques.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART SUR LES TRANSISTORS ORGANIQUES A EFFET DE CHAMP

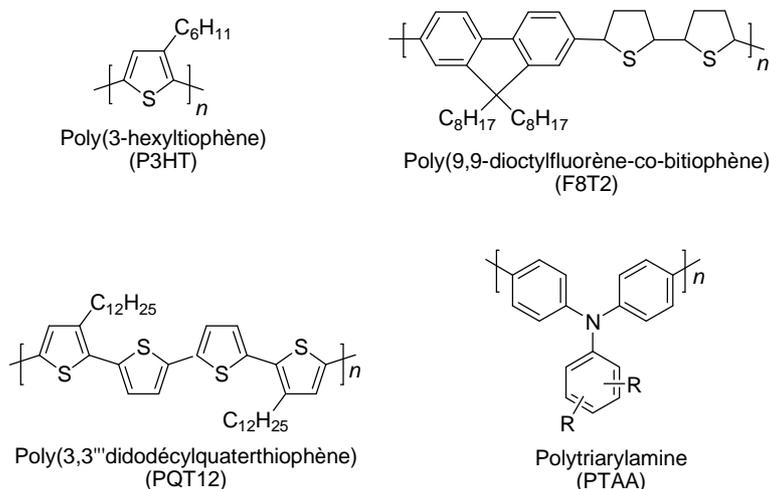


Figure I. 26 : Différents polymères conjugués utilisés pour les applications en transistors organiques à effet de champ.

La majorité de ces matériaux se comportent comme transporteurs de trous et ces semi-conducteurs sont dits de type p. Dans des conditions usuelles de réalisation, en utilisant par exemple le SiO₂ comme isolant, aucune propriété de transport d'électrons ne peut être détectée. En réalité, Siringhaus et al⁶⁰. ont montré récemment que le caractère unipolaire des semi-conducteurs polymères n'est qu'un artefact dû au dispositif transistor et que tous ces matériaux sont à priori intrinsèquement ambipolaire, c'est-à-dire transporteurs d'électrons (type n) et de trous (type p). Cet argument n'est vrai que dans les conditions de test sous atmosphère contrôlée, car l'oxygène de l'air est un piègeur très efficace d'électrons injectés dans la LUMO. L'origine du caractère unipolaire observé provient de la nature de l'interface entre le diélectrique et le semi-conducteur. La présence de groupements polaires présents à la surface de l'isolant, le plus généralement SiO₂, tend à piéger les électrons et à inhiber tout transport de charges négatives. Ainsi, dans les conditions couramment utilisées, la tension de grille qui serait nécessaire pour commencer à voir un début de conduction par des électrons devrait en pratique être énorme.

Pour les polymères semi-conducteurs, le P3HT (Poly(3-hexylthiophène)) peut être considéré comme un matériau modèle et les nombreuses études menées sur ce polymère apportent un éclairage intéressant sur les mécanismes favorisant la

⁶⁰ L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Siringhaus, R. H. Friend, *Nature*, **2005**, 434, 194-199

mobilité des trous dans les transistors. Historiquement, le P3HT régiorégulier est le premier polymère soluble pour lequel, il a été possible d'obtenir une forte mobilité, de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. et un fort ratio $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ (10^6)⁶¹. Ce résultat a été obtenu en dédopant le polymère pour obtenir une faible conductivité et donc un faible courant I_{OFF} et en utilisant ses propriétés d'organisation et de cristallisation afin d'obtenir une forte mobilité de charges⁶².

Le P3HT se présente sous deux formes que l'on appelle P3HT random ou P3HT régiorégulier (P3HT RR) suivant que la chaîne latérale alkyl sur le cycle thiophène est greffée de manière aléatoire ou ordonnée le long de la chaîne macromoléculaire. Il existe deux voies selon McCullough⁶³ et Rieke⁶⁴, pour la synthèse du P3HT RR. Les deux méthodes catalytiques sont basées sur la substitution régiosélective de monomères de types alkylthiophènes. L'obtention de P3HT avec de fort taux de régiorégularité supérieure à 98% a été à l'origine d'améliorations considérables de propriétés de transistor et notamment de la mobilité des charges. La Figure I. 27 (a) montre l'évolution de la mobilité sur plusieurs ordres de grandeur en faisant varier le taux de régiorégularité du P3HT⁶⁵. Les auteurs attribuent l'origine de cette amélioration à plusieurs mécanismes. D'une part le taux de régiorégularité influe sur la capacité du polymère à s'ordonner, c'est-à-dire à cristalliser dans les 3 dimensions. D'autre part, il joue sur l'orientation des cristaux par rapport au substrat. Cette cristallisation s'effectue dans une direction par empilement (mises face à face des groupements cycliques conjugués) et dans une autre direction par interdigitation des groupements latéraux alkyls (Figure I. 27 (b)).

⁶¹ C. R. Kagan, P. Andry, *Thin-Film Transistors*, Marcel Dekker, New York (2003)

⁶² Z. Bao, A. Dodabalapur, A. Lovinger, *Apply. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 4108-4110

⁶³ R. D. MacCullough, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 93-116

⁶⁴ T. A. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10087-10088

⁶⁵ H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. De Leeuw, *Nature*, **1999**, 401, 685-688

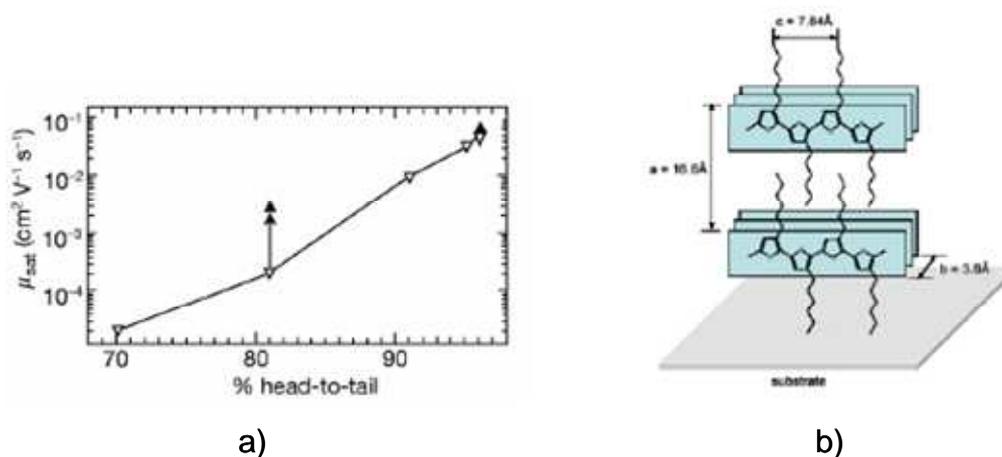


Figure I. 27 : (a) Evolution de la mobilité du P3HT RR en fonction du taux de régiorégularité ; (b) Exemple de mode de cristallisation du P3HT RR.

De manière générale, un faible taux de régiorégularité va induire des angles de rotations entre les groupements thiophènes le long de la chaîne macromoléculaire et va rendre la cristallisation plus difficile. Du point de vue de la mobilité, la cristallisation va être bénéfique pour le transport des charges. L'orientation des cristaux et de l'empilement π par rapport au substrat et à la direction du transport de charge dans le canal, vont jouer un rôle important (Figure I. 28). C'est une des raisons pour lesquelles le contrôle de l'interface isolant – semi-conducteur dans les OFETs est crucial. Ainsi, tout ce qui va pouvoir apporter de la structuration au semi-conducteur qu'il soit polymère, oligomère ou petite molécule, au niveau de l'interface va à priori être bénéfique pour les propriétés de transport. B. Ong, a reporté une augmentation d'un facteur 450 de la mobilité de transistors à base de poly(3,3''-didodécyl-quaterthiophène), PQT12, en contrôlant l'orientation des domaines ordonnés par modification de la surface de l'isolant SiO_2 , à l'aide de SAM monocouches auto assemblées⁶⁶. De même, la nature du solvant^{21,23}, les recuits⁶⁷, la taille des groupements latéraux⁶⁸, ont un effet non négligeable sur la façon dont le matériau semi-conducteur va s'ordonner et au final sur la mobilité.

⁶⁶ Y. Wu, P. Liu, B. S. Ong, T. Srikumar, N. Zhao, G. Botton, S. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 142102

⁶⁷ B. A. Mattis, P. C. Chang, V. Subramanian, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2003**, 771, 369-374

⁶⁸ A. Babel, S. A. Jenekhe, *Synth. Met.*, **2005**, 148, 169-173

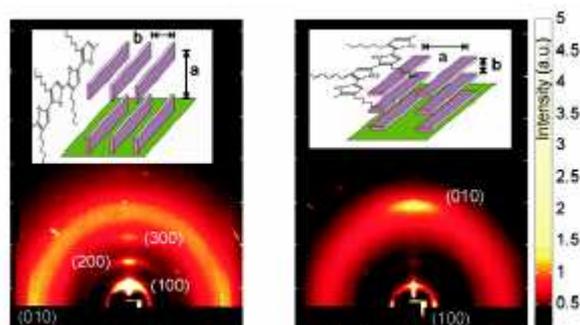


Figure I. 28 : Orientation des cristaux de P3HT RR par rapport au substrat en fonction du taux de régiorégularité.

Un autre facteur clé, qui est spécifique aux polymères, est l'influence de la masse molaire directement liée à la longueur de la chaîne. Des travaux préliminaires⁶⁹ ont mis en évidence une forte dépendance de la mobilité avec la masse molaire. Cependant, il n'existe pas encore d'explications claires sur le raisonnement de l'augmentation de la mobilité avec la longueur de chaîne. Un des problèmes, est de pouvoir décorrélérer les effets de la longueur de chaîne, des effets de la morphologie et de la cristallinité, sur la mobilité des charges.

Au-delà des performances électriques des transistors, un des problèmes liés aux matériaux polymères semi-conducteurs et un des points clés à résoudre, est leur stabilité vis-à-vis de l'environnement (Figure I. 29) : oxygène, humidité, durée de vie, etc ...

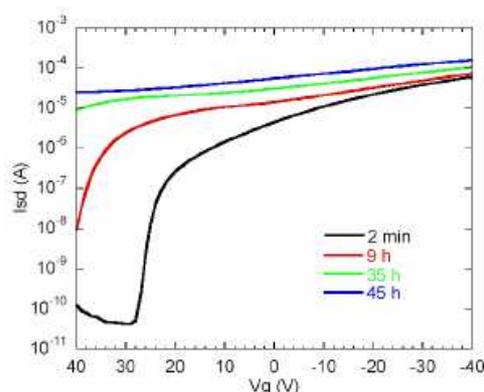


Figure I. 29 : Evolution à l'air de la courbe de transfert d'un OFET à base de P3HT RR.

⁶⁹ R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Frechet, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1519-1522

Le potentiel d'ionisation de ces matériaux se situe aux alentours de -5 eV. Avec de telles valeurs, ils sont susceptibles de réagir suivant un mécanisme d'oxydation avec l'oxygène de l'air pour former un complexe oxygène – polymère⁷⁰ qui va doper le semi-conducteur. Les charges résiduelles créées vont parasiter le fonctionnement du transistor avec pour conséquence un fort décalage de la tension au seuil V_T et une augmentation du courant I_{OFF} . La Figure I. 29, montre un exemple de l'évolution des caractéristiques d'un OFET à base de P3HT RR exposé à l'air.

La solution la plus directe pour s'affranchir au niveau des études de la sensibilité de l'air, consiste à réaliser les transistors et à les caractériser en atmosphère inerte. Comme le dopage par l'oxygène résulte de la formation d'un complexe, le phénomène est réversible dans une certaine mesure et il est possible de dédoper après réalisation, les dispositifs avant caractérisation en atmosphère inerte⁷¹. Il est aussi possible de prendre le problème à la source et de tenter de modifier la structure chimique du polymère pour le rendre moins sensible à son environnement. Plusieurs études^{72,73} commencent à montrer des résultats très encourageants.

Le vieillissement des polymères est une problématique récurrente de ces matériaux et les polymères semi-conducteurs n'échappent pas à cette règle. A cause de leur gap optique situé dans le spectre visible, ils sont photosensibles. Sous l'absorption de lumière UV et en présence d'oxygène, des modifications chimiques irréversibles de la chaîne polymère peuvent être induites, avec formation de groupements carbonyles. La conséquence est une diminution de la conjugaison et donc de la mobilité des porteurs⁷⁴. Siemens a néanmoins montré des résultats encourageants et l'état de l'art dans ce domaine, présente des dispositifs stables même après un an de stockage⁷⁵.

⁷⁰ M. S. A. Abdou, F. P. Orfino, Y. Son, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4518-4524

⁷¹ S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemura, T. Kodzasa, N. Takada, T. Kamata, K. Yase, *J. Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 95, 5088-5093

⁷² B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, *Proceeding of the IEEE*, **2005**, 93, 1412-1419

⁷³ M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, M. Snkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1078-1079

⁷⁴ J. Ficker, H. Von Seggern, H. Rost, W. Fix, W. Clemens, I. McCulloch, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 1377-1379

⁷⁵ J. Ficker, A. Ullmann, W. Fix, H. Rost, W. Clemens, *J. Appl. Phys.*, **2003**, 94, 2638-2641

I.2.2.2 Le pérylène

Dans ce paragraphe, on pose les raisons pour lesquelles nous nous sommes orientés au pérylène en tant que semi-conducteur organique. En 2005, la littérature⁷⁶ ne mentionnait quasiment pas son intérêt en électronique organique mais plutôt à usage de colorants ou de pigments. L'article de référence⁷⁷ fait part d'une méthode de fabrication d'OFETs par dépôts de monocristaux organiques. Cette méthode élimine l'exposition fragile des surfaces organiques habituellement rencontrée dans les procédés conventionnels et permet d'obtenir des transistors à base de rubrène avec des mobilités de porteurs de charge de l'ordre de $15 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (Figure I. 30 et Figure I. 31).

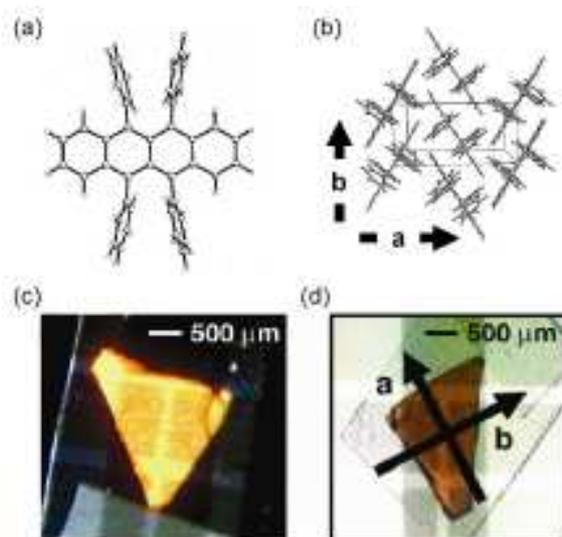


Figure I. 30 : (a) Structure moléculaire du rubrène ; (b) Structure cristallographique orthorhombique d'un cristal de rubrène montrant le chevauchement π - π plus ou moins prononcé le long des directions a et b ; (c) Observation micrographique d'un échantillon par polarisation croisée ; (d) Faces naturelles du cristal correspondant aux données cristallographiques et permettant d'identifier facilement les axes a et b confirmés par diffraction.

⁷⁶ (a) B. A. Jones, M. J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6363-6366 ; (b) B. Yoo, T. Jung, D. Basu, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 082104 ; (c) J. H. Oh, S. Liu, Z. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, 91, 212107 ; (d) M.-M. Ling, P. Erk, M. Gomez, M. Koenemann, J. Locklin, Z. Bao, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1123-1127

⁷⁷ (a) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willet, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science*, **2004**, vol. 303, 1644-1646 ; (b) Thèse Etienne Menard : "Technique d'impression et matériaux semiconducteurs pour l'électronique plastique", **2005**

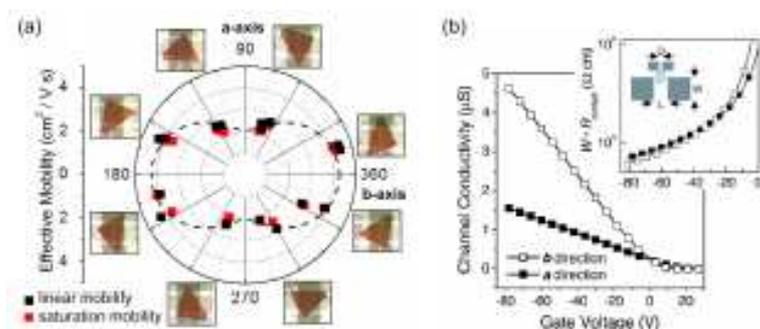


Figure I. 31 : (a) Cartographie polaire des mobilités à la surface a et b du rubrène ;
 (b) Conductivité en fonction de la tension de grille le long des axes b et a
 ($\mu=15,4$ et $4,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

L'anisotropie du rubrène⁷⁸ (Figure I. 32) particulièrement prononcée par la présence des quatre groupements benzéniques serait à l'origine des fortes mobilités obtenues. Par mimétisme, nous avons axé l'ensemble de notre étude sur la fonctionnalisation du noyau pérylénique en position 1,6,7,12 par synthèses organiques selon différentes voies afin de reproduire des mobilités élevées de porteurs de charge.

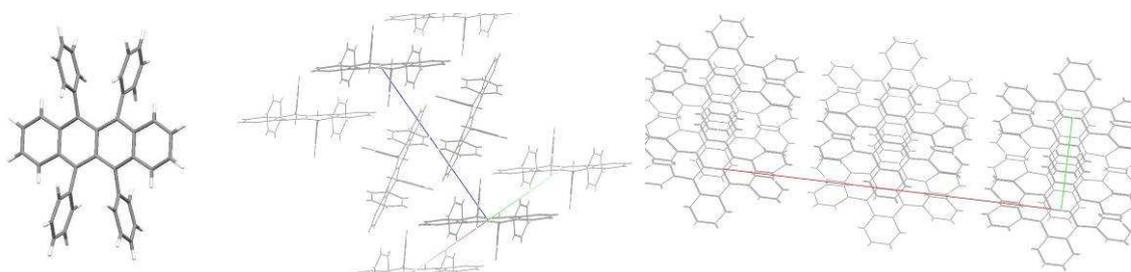


Figure I. 32 : Analyse structurale par rayons X du rubrène.

Durant ces trois dernières années, les publications mentionnant le pérylène comme semi-conducteurs organiques d'OFETs sont de plus en plus nombreuses tant les opportunités qu'offre la molécule à être fonctionnalisée sont grandes, permettant ainsi d'améliorer de plus en plus les mobilités des transistors créés. Récemment, F. Würthner⁷⁹ démontre l'influence des substituents sur le niveau LUMO des PBIs par voltamétrie cyclique permettant d'obtenir des mobilités supérieures à $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ dans le cas d'un heptafluorobutyl-PBI. Une fois de plus, l'accent est mis sur les torsions du

⁷⁸ O. D. Jurchescu, A. Meetsam, T. T. M. Palstra, *Acta Crystall. Sect. B*, **2006**, B62, 330

⁷⁹ (a) R. Schmindt, J. H. oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könemann, P. Erk, Z. Bao, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6215-6228 ; (b) T. E. Kaiser, V. Stepanenko, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6719-6732

noyau pérylène tétrahalogéné où les meilleures performances d'OFETs sont obtenues par tétrachloration, voie d'accès générale vers le transport d'électron dans les semi-conducteurs organiques⁸⁰. L'excellent courant de modulation couplé à de hautes mobilités dans l'air, permettent aux PBIls une large gamme d'application.

Une littérature spécifique⁸¹ aux applications et performances des PBIls sur les transistors organiques est lancée. A titre d'exemple, les équipes d'Adrienko⁸² ont étudié la relation structure-mobilité dans le cas de dérivés de pérylène tétracarboxydiimide. La corrélation rubrène-pérylène base initiative de notre étude, montre à ce jour des résultats de plus en plus prometteurs pour l'électronique organique avec la mise en évidence systématique des stabilités obtenues et des torsions du noyau⁸³ imposées par les multiples substitutions originales comme celles en position 2,5,8,11⁸⁴ ou 1,12⁸⁵ du noyau pérylène.

I.2.2.3 Petites molécules autres que les motifs pérylènes

Nous décrivons ici succinctement d'autres semi-conducteurs autres que le pérylène rencontrés dans la littérature comme petites molécules intéressantes en électronique organique et plus particulièrement dans des applications d'OFETs.

Structuralement proche des dérivés de pérylène, les dérivés naphthaléniques composent également la famille des semi-conducteurs organiques à bonnes mobilités de charge. Dans ce domaine, nombreux sont les articles⁸⁶ relatant leurs performances dans l'application des transistors organiques à effet de champ. A titre

⁸⁰ M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 3733-3740

⁸¹ (a) T. M. Wilson, M. J. Tauber, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8952-8957 ; (b) J. V.-Weis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1738-1739 ; (c) H. Qian, W. Yue, Y. Zhen, S. D. Motta, E. D. Donato, F. Negri, J. Qu, W. Xu, D. Zhu, Z. Wang, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 6275-6282

⁸² V. Marcon, D. W. Breiby, W. Pisula, J. Dahl, J. Kirkpatrick, S. Patwardhan, F. Grozema, D. Andrienko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 11426-11432

⁸³ J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 333, 255-263

⁸⁴ (a) S. Nakazano, Y. Imazaki, H. Yoo, J. Yang, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Cédric, H. Kageyama, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 7530-7533

⁸⁵ Y. Zhen, H. Qian, J. Xiang, J. Qu, Z. Wang, *Org. Lett.*, **2009**, 11, 14, 3084-3087

⁸⁶ (a) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 2, 99-117 ; (b) M. M.-Torrent, C. Rovira, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 827-838 ; (c) T. Mori, *J. Phys. Condens. Mater.*, **2008**, 20, 184010 ; (d) Y. Yamashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, 10, 024313 ; (e) A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, B. A. Gregg, (en cours) "Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells" ; (f) L. Wang, G. Nan, X. yang, Q. Peng, Q. Li, Z. Shuai, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 423-434 ; (g) H. Yamada, T. Okujima, N. Ono, *Chem. Comm.*, **2008**, 2957-2974 ; (h) M. E. Roberts, A. N. Sokolov, Z. Bao, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 3351-3363 ; (i) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 4070-4098

d'exemple, le pentacène, les dérivés de thiophène sans oublier les TTFs sont les plus fréquemment rencontrés (Figure I. 33).

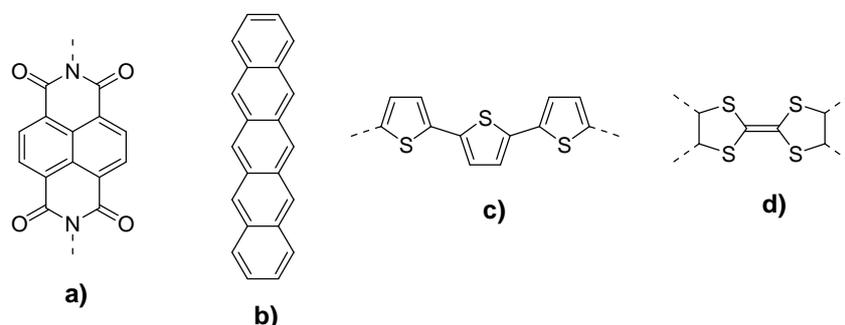


Figure I. 33 : Petites molécules organiques semi-conductrices fréquemment utilisées dans les OFETs autres que les dérivés de pérylène : dérivés de naphthalène (a) ; pentacène (b) ; thiophène (c) ; tétrathiafulvalène (d).

Dans le cas du pentacène, différentes fonctionnalisations pour augmenter la solubilité et la stabilité sont décrites⁸⁷. D'une manière générale, les stratégies de synthèse employées consistent à fabriquer dans un premier temps les précurseurs possédant les substituants puis dans un deuxième temps d'assembler ces morceaux au pentacène, en quelque sorte une synthèse de novo du pentacène. Une bibliothèque structurale des dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) est décrite par l'équipe de D. Zhu⁸⁸ qui montre des mobilités allant jusque $1,4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ et surtout stable à l'air pendant 3 semaines.

D'autres approches telles que les dérivés de l'anthracène⁸⁹, les complexes de transfert de charge, les dérivés de porphyrine et de phtalocyanates⁹⁰ et autres familles de composés⁹¹ sont moins fréquemment étudiés dans ce contexte. Dans le cas de petites molécules polyaromatiques telles que l'anthracène, le tétracène, le pentacène, on notera que l'accent est toujours mis sur une régiofonctionnalisation dite "cruciforme" de ces molécules (Figure I. 34).

⁸⁷ Y. Zhao, X. Cai, E. Danilov, G. Li, D. C. Neckers, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2009**, 8, 34-36

⁸⁸ X. Gao, W. Qiu, Y. Liu, D. Zhu, *Pure Appl. Chem.*, **2008**, 80, 11, 2405-2423

⁸⁹ J. Wu, *Current Org. Chem.*, **2007**, 11, 1220-1240

⁹⁰ L. Li, Q. Tang, H. Li, W. Hu, X. Yang, Z. Shuai, Y. Liu, D. Zhu, *Pure Appl. Chem.*, **2008**, 80, 11, 2231-2240

⁹¹ (a) Y. Le, Y. Umamoto, M. Nitani, Y. Aso, *Pure Appl. Chem.*, **2008**, 80, 3, 589-597 ; (b) D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolski, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1587-1597 ; (c) R. Li, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 4, 529-540

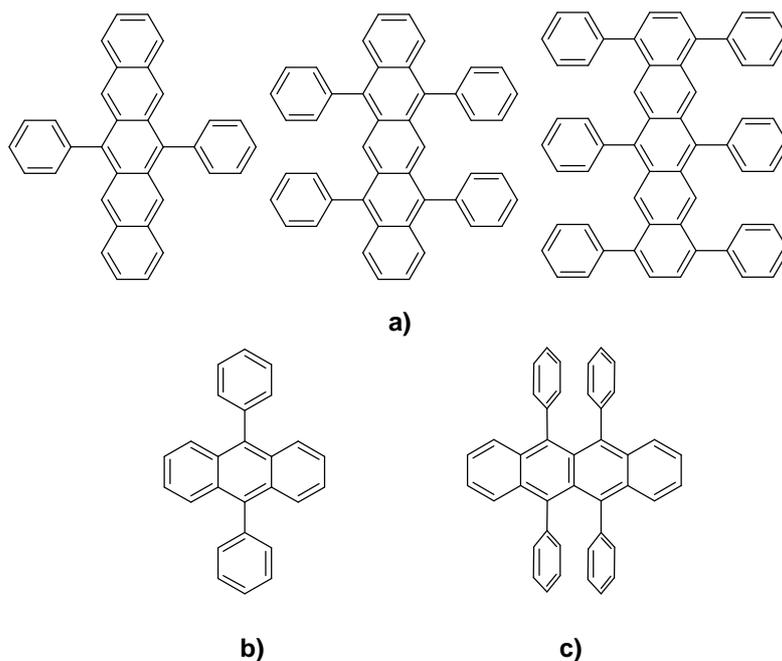


Figure I. 34 : Molécules "cruciformes" à base de pentacène (a) ; d'anthracène (b) et de tétracène ou rubrène (c).

I.2.3 Applications et technologies émergentes à base de transistors organiques

Il est toujours intéressant d'avoir en tête les applications concrètes, car d'un point de vue des circuits intégrés (assemblage de milliers de transistors), les performances visées des transistors sont directement reliées à l'application envisagée. L'objectif de l'électronique polymère n'est pas de concurrencer la microélectronique traditionnelle à base de silicium, mais de trouver des applications "niches" inaccessibles au silicium à cause de son coût, de sa technologie "lourde" ou de son manque d'adaptabilité. Cependant, il faut noter une concurrence sur ce créneau venant de tentatives prometteuses pour assouplir les procédés de microélectronique⁹² et notamment la réalisation de transistors à base de silicium polycristallin déposé à la tournette ($\mu = 108 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et par jet d'encre ($\mu = 6 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)⁹³.

Compte tenu des performances actuelles des dispositifs à base de matériaux polymères qui se rapprochent de celles du silicium amorphe (a-Si), les applications visées sont aussi celles actuellement réalisées en a-Si.

⁹² K. Nomura, H. Ohta, A. Tagaki, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **2004**, 432, 489-492

⁹³ T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, Y. Takeuchi, *Nature*, **2006**, 440, 783-786

Citons quelques uns des principaux intérêts à utiliser l'électronique polymère :

- - Grâce à leur facilité de dépôt par voie liquide, les polymères peuvent être déposés en utilisant les technologies d'impression (jet d'encre⁹⁴, sérigraphie⁹⁵, tampographie⁹⁶, etc ...) et les procédés au déroulé dit aussi "roll to roll"⁹⁷. L'utilisation de ces techniques permettrait de fabriquer de l'électronique à bas coût, grands volumes et grandes cadences, ce qui est actuellement difficilement envisageable avec les moyens lourds de la microélectronique traditionnelle.
- - Les techniques d'impression offrent la possibilité de pouvoir travailler sur de grandes surfaces et sur des substrats souples.
- - L'utilisation des polymères et des solvants permet de travailler à des températures basses (< 100 °C) compatibles avec les substrats plastiques.
- - Les techniques d'impression sont principalement additives et non soustractives, ce qui limite les volumes de solution.
- - Le temps de cycle pour la réalisation de circuits serait drastiquement diminué car le design des circuits peut être directement transposé du logiciel sur l'ordinateur à la machine d'impression. Cela facilitera les développements grâce au prototypage rapide. Par comparaison, la microélectronique nécessite des temps de cycles longs et chers notamment à cause de la réalisation des masques de photolithographie.

Ainsi, les performances actuelles des OFETs polymères commencent à être suffisantes pour envisager la réalisation de dispositifs comme les matrices actives souples ou les étiquettes RFID (Radio Frequency Identification Tag) à condition d'être stabilisées dans le temps, ce qui ne semble pas encore acquis.

⁹⁴ T. Kawase, T. Shimoda, C. Newsome, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Thin Solid Films*, **2003**, 438-439, 279-287

⁹⁵ A. Knobloch, A. Bernds, W. Clemens, *IEEE Polymer Electronic Devices II*, **2001**, 84-90

⁹⁶ A. Salleo, W. S. Wong, M. L. Chabinyc, K. E. Paul, R. A. Street, *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, 15, 1105-1110

⁹⁷ M. Burghart, G. Liemann, G. Bink, K. Boch, *Polytronics Conference (Montreux CH)*, **2003**

I.2.3.1 Matrices actives d'écrans souples

Une des premières applications envisageables est la réalisation de la partie électronique pour commander les écrans. Le marché ciblé est celui des écrans portables de basse qualité de type "Palm" ou "e-paper".

La matrice de transistors est connectée à une partie émissive qui peut être de type cristaux liquides (LCD), électroluminescente (OLED) ou électrophorétique (e-Ink). Généralement, dans les matrices actives chaque ensemble de transistors gouvernant un pixel est adressé individuellement (Figure I. 35 (a)). A partir du cahier des charges final de l'écran, il est possible de remonter aux propriétés demandées aux transistors. Ainsi, la vitesse de rafraîchissement de l'écran impose une mobilité minimale des charges dans le transistor. Pour les LCD, la mobilité minimum est estimée à $1 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ alors que pour les écrans de type électrophorétique une mobilité de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2/\text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ serait suffisante¹⁶. Un paramètre pour les écrans est le courant I_{OFF} du transistor qui doit être suffisamment faible pour que le pixel reste le plus inactif possible lorsqu'il n'est pas sollicité. Un calcul a permis de montrer que le courant I_{OFF} doit être inférieur à 0,1 pA dans le cas des LCD et pourrait probablement être un peu supérieur dans le cas du procédé électrophorétique où les exigences de qualité sont moins sévères¹⁶. En ce qui concerne la tension de seuil des transistors, elle doit être la plus faible possible afin d'utiliser de faibles tensions de commande et elle doit aussi être stable dans le temps et homogène sur toute la matrice de transistors. Dans ce domaine, on peut citer les travaux précurseurs de Philips⁹⁸ (Figure I. 35 (b)) ou de jeunes Start-Up comme Polymer Vision⁹⁹ (Figure I. 35 (c)) ou Plastic Logic¹⁰⁰.

⁹⁸ G. H. Gelinck, E. Cantatore, D. M. De Leeuw et al., *Nature Mater.*, **2003**, 3, 106-110

⁹⁹ E. Huitema, E. Van Veenendaal, G. Gelinck, F. Touwslager, P. Van Lieshout, *Journal of the SID* 12/3, **2004**, 221-226

¹⁰⁰ K. Reynolds, S. Burns, M. Banach et al., *Presented at the 11th International Display Workshop (IDW)*, Niigata, Japan, December **2004**

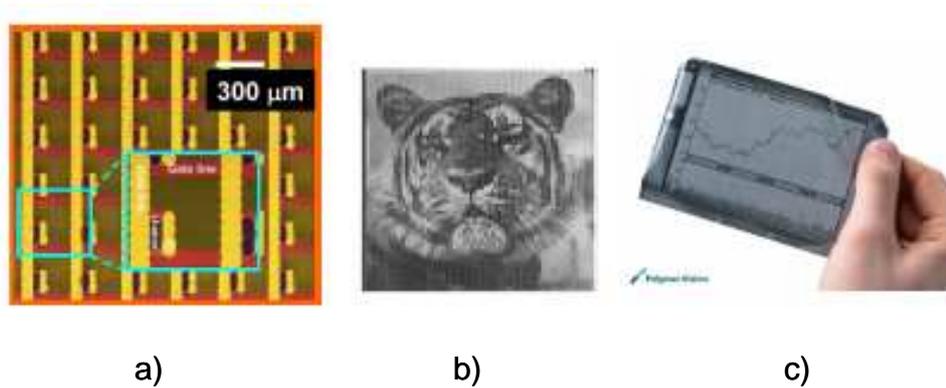


Figure I. 35 : (a) Matrice active polymère réalisé par jet d'encre (Xerox) ; (b) Démonstrateur d'écran LCD à base d'une matrice électronique organique ; (c) Démonstrateur d'écran e-link utilisant une matrice électronique organique.

I.2.3.2 Etiquette Radio Fréquence (RFID)

L'étiquette RFID est certainement un des produits où l'utilisation de l'électronique organique imprimée trouve tout son intérêt en offrant des solutions à bas coûts et intégrables sur supports plastiques souples. La principale fonction de l'étiquette est le stockage et l'échange d'informations codées. L'étiquette est activée via une antenne radiofréquence embarquée et communique ses informations à une antenne réceptrice à distance. L'utilisation des étiquettes RFID à la place des codes barres optiques déjà présents sur nos produits ouvrirait un marché de gros volumes à l'électronique organique. Il est estimé que le marché sera viable pour un coût d'étiquette de l'ordre de 1 centime d'euro par unité¹⁰¹.

En contrepartie, les exigences demandées sur les performances des transistors et autres constituants du circuit RFID sont plus complexes que pour les applications écrans. De façon simplifiée, les différentes briques de base constitutrices de l'étiquette sont, une antenne réceptrice et émettrice, une diode redresseuse pour transformer le signal AC en signal DC et un circuit logique, composé de transistors et de mémoires susceptibles de stocker et délivrer l'information codée sous forme de bits. Ainsi, cet ensemble ne comporte pas seulement des transistors, mais également d'autres éléments comme des diodes, des fonctions mémoires et une antenne qui devront aussi être fabriqués par des technologies bas coûts comme

¹⁰¹ D. M. De Leeuw, *Polyapply training workshop*, IMEC, 2005

l'impression. D'un point de vue des performances, plusieurs challenges sont à surmonter. Le système doit répondre aux normes RFID en vigueur qui imposent les fréquences de fonctionnement à 125 KHz, 13,56 MHz, 900 MHz et 2,45 GHz. Le circuit de transistors ne fonctionne pas nécessairement à cette fréquence mais il doit quand même pour des raisons pratiques réagir rapidement. Compte tenu des tailles actuelles de canaux de l'ordre de 5 – 10 μm , la mobilité requise au bon fonctionnement de l'étiquette est estimée à $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}^{102}$. Par ailleurs, les tensions de seuil doivent être basses pour limiter les tensions d'alimentation et la taille de l'antenne. Une autre façon de réduire la consommation électrique du système est l'utilisation de circuits CMOS, c'est-à-dire utilisant des transistors de type p et de type n.

L'avancement des recherches dans le domaine des étiquettes RFID à base de polymère en est au stade de la démonstration de faisabilité de chaque brique de base du dispositif. Concernant la partie redresseuse du courant AC, il faut citer les travaux de PolyIC¹⁰³, IMEC^{Erreur ! Signet non défini.,¹⁰⁴} ou OrganicID¹⁰⁵. Les équipes de 3M ont réalisé une étiquette RFID à base de pentacène fonctionnant à des fréquences supérieures à 6 MHz et codant 1 bit¹⁰⁶ (Figure I. 36 (b)). Dans ce travail, la partie redresseuse n'a pas été étudiée et au niveau de la technologie, seul le semi-conducteur est organique. Récemment les équipes de Philips ont démontré la faisabilité d'une étiquette RFID à base de matériaux polymères et comportant toutes les briques de base¹⁰⁷ (Figure I. 36 (a)). Le détail de la technologie n'a pas encore été publié. L'étiquette code 64 bits et fonctionne à 13,56 MHz. Bien qu'à priori les techniques de fabrication utilisées soient celles de la microélectronique, il s'agit néanmoins du premier démonstrateur complet d'étiquette RFID à base de matériaux polymères. Il prouve la faisabilité de tels dispositifs et ouvre la voie au développement futur de cette technologie, notamment par les techniques d'impression.

¹⁰² T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muires, M. A. Haase, D. E. Vogel, S. D. Theiss, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4413-4422

¹⁰³ <http://www.polyic.com>

¹⁰⁴ S. Steudel, S. de Vusser, K. Myny, M. Lenes, J. Genoe, P. Heremans, *J. Apply. Phys.*, **2006**, 99, 114519

¹⁰⁵ <http://www.organicid.com>

¹⁰⁶ P. F. Baude, D. A. Ender, M. A. Haase, T. W. Kelley, D. V. Muires, S. D. Theiss, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 82, 3964-3966

¹⁰⁷ E. Cantatore, T. Geuns, A. Gruijthuisen, G. Gelinck, S. Drews, D. De Leeuw, *ISSCC*, **2006**, USA

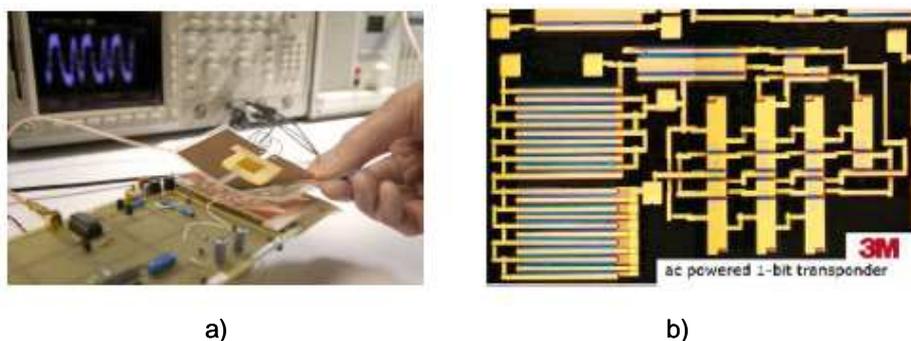


Figure I. 36 : (a) Démonstrateur Philips d'étiquette RFID à base de polymère ; (b) Morceau de circuits du démonstrateur réalisé par 3M.

En conclusion, les perspectives applicatives de l'électronique organique sont considérables. Les challenges sont toutefois encore nombreux pour que des dispositifs commerciaux voient le jour : en particulier la stabilité et la fiabilité des dispositifs sont des enjeux majeurs.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS PERYLÉNIQUES

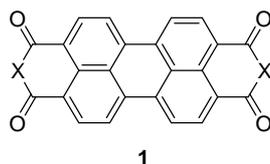
II.1 INTRODUCTION

Lorsqu'on aborde le pérylène en chimie qui plus est en chimie organique, la première idée qui vient au sujet de cette molécule est la propriété si particulière qu'elle possède d'être un colorant, un pigment. Hormis quelques exceptions, les pigments n'existent que sous forme solide cristalline et leurs propriétés essentielles dépendent de leurs structures et de leurs morphologies à l'état solide. Pour établir de manière efficace un pigment ou un colorant hautement performant, il est nécessaire d'analyser et de comprendre les raisons moléculaires qui se cachent derrière les propriétés solides de ces matériaux. Suite à leur découverte en 1913 comme colorant de cuve, le pérylène-3,4,9,10-tétracaboxylique acide dianhydride commercial, plus connu sous le nom de pérylène où PTCDA est reconnu à ce jour comme une classe importante de hauts pigments disponibles. Son développement tout comme son utilisation commercialisation n'a fait que croître depuis ces dernières années. Employés principalement dans la coloration de la peinture, de fibres synthétiques ou de résines, les caractéristiques principales des colorants de pérylène sont la stabilité à l'air et à la chaleur¹⁰⁸.

Il existe différents types de pérylène commercial dont la pigmentation varie en fonction de la nature des liaisons chimiques qui la compose. Le Tableau II. 1 ci-dessous, nous montre la palette de couleur disponible commercialement.

¹⁰⁸ (a) W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, WILEY-VCH, Weinheim, **1997** ; (b) H. M. Smith, *High Performance Pigments*, WILEY-VCH, Weinheim, **2002** ; (c) F. Graser, *The Pigment Handbook*, Vol. 1, 653-652, P. A. Lewis (Ed.), JOHN WILEY & SONS, New York, **1988** ; (d) Society of dyers and colourists, *Colour Index International, Pigments and Solvents Dyes*, Edition Bradford, **1997**

CHAPITRE II : SYNTHESE DES DERIVES PERYLENIQUES



Entrée	Nom du pigment	N° de constitution	X	Couleur
1	Rouge 123	71145		Rouge écarlate
2	Rouge 149	71137		Rouge jaunâtre
3	Rouge 178	71155		Rouge
4	Rouge 179	71130	N-CH ₃	Marron Rouge
5	Rouge 190	71140		Rouge bleuté
6	Rouge 224	71127	o	Rouge brillant
7	Violet 29	71129	H-N	Bordeaux
8	Noir 31	71132		noir
9	Noir 32	71133		noir

Tableau II. 1 : Colorants commerciaux à base de pérylène.

A titre d'exemples, les pigments noirs 31 et 32 disponibles commercialement, sont utilisés comme enduit de camouflage.

Le procédé industriel de fabrication de base pour la préparation de dérivés de pérylène est très simple et demeure inchangé depuis les années 1900 comme le montre le schéma de synthèse ci-dessous (Figure II. 1).

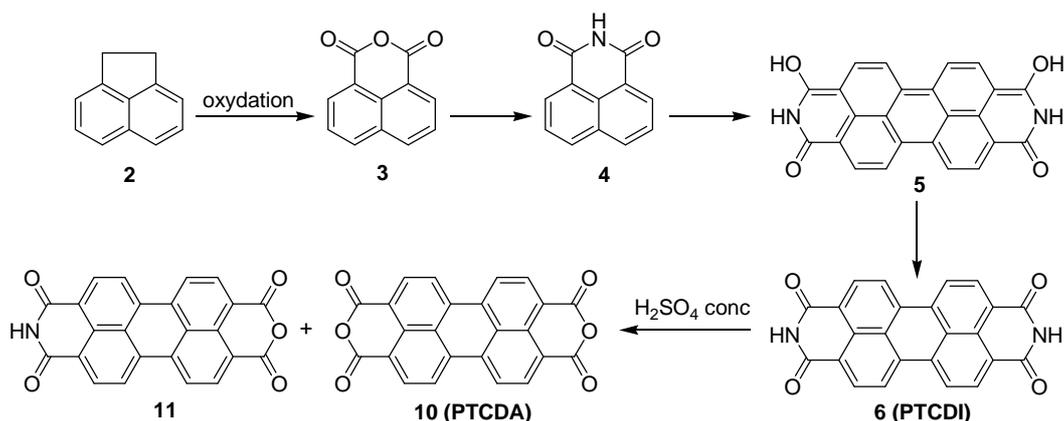


Figure II. 1 : Schéma de synthèse industrielle pour la fabrication du PTCDA 10.

La première étape de synthèse consiste en une oxydation catalysée par V_2O_5 du acénaphthalène **2**, suivie d'une extraction sur charbon pour produire l'acide naphthalique anhydride correspondant **3**. La seconde étape de synthèse est une condensation du composé **3** dans une solution d'ammoniaque pour fournir le naphthalimide **4**. Cette réaction est quantitative avec un haut degré de pureté¹⁰⁹. L'imide peut également être préparé en utilisant le sulfate d'ammonium. La troisième étape de synthèse est la plus importante, il s'agit d'une réaction de fusion alcaline. Il y a la formation chimique d'un chromophore qui est stratégique car c'est lui qui déterminera les propriétés physiques des pérylènes tétracarboxydiimides notés PTCDI par comparaison au PTCDA. Dans cette étape de fusion, le composé **4** fusionne avec lui-même via une substitution nucléophile bimoléculaire en présence d'un alcalin à des températures dépassant les 200 °C. La solution est précipitée lentement par addition d'eau, pour donner le produit **5**. Deux isomères sont formés au cours de cette réaction mais le composé **5** reste majoritaire. Ce dernier est de nouveau oxydé en présence d'air ou de peroxyde voir même de surfactant pour donner le PTCDI **6** avec un rendement avoisinant les 85 %¹¹⁰.

Il existe plusieurs modes opératoires et brevets dans la littérature qui décrivent la fusion du *N*-méthyl-naphthalimide **7** au *N,N'*-diméthyl-tétracarboxydiimide **8** (pigment rouge n° 179) Figure II. 2.

¹⁰⁹ E. Spietschka, J. Landler, DE 2137242, HOECHST AG, 1971

¹¹⁰ M. Kardos, 1913, Brevets : DP 276357, DP 276956

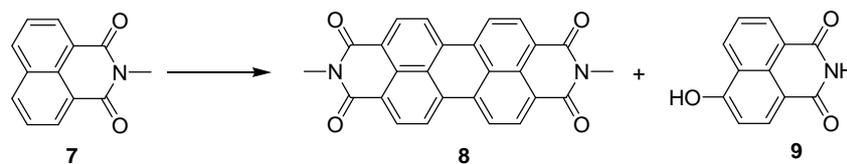


Figure II. 2 : Synthèse du pigment rouge n°179.

L'expérience montre que les conditions de formation du colorant rouge n° 179 (composé **8**) par fusion du naphthalimide aboutisse à des rendements qui ne dépassent pas les 50 %. Ceci serait en partie expliqué par la formation du *N*-hydroxynaphthalimide **9**¹¹¹. Des études plus récentes sur ces réactions de fusion ont été décrites¹¹². Récemment¹¹³, une alternative a été trouvée en oxydant le naphthalimide couplé au diazabicyclononène (DBN) dans des conditions de température de 130 à 170 °C pour conduire au dérivé **6** avec des rendements de 95 % et 99 % de pureté. D'autres procédés de fabrication du PTCDI **6** basés sur la fusion du naphthalimide **4** sont à l'étude comme par exemple sous vide avec absence d'oxygène^{114,115}.

Pour finir, le PTCDA **10** est obtenu à partir du PTCDI **6** par hydrolyse acide à l'aide de l'acide sulfurique concentré à chaud (200 °C). La réaction n'est pas quantitative puisqu'elle génère la présence du composé **11** dans le milieu, issu d'une hydrolyse partielle. D'autres procédés d'obtention du colorant rouge n° 224 existent mais les rendements sont similaires¹¹⁶.

La stabilité particulière de ce colorant rouge n°2 24, en fait qu'il est classé important dans la gamme des colorants de pérylène car il sert de base à la fabrications des autres pigments dérivés du PTCDA : Pérylène-3,4,9,10-IétraCarboxylique Acide DiAnhydride **10**. C'est à partir de ce colorant commercial que j'ai réalisé toutes les synthèses durant mes trois années de thèse.

Aujourd'hui, la capacité globale du pérylène est estimée approximativement à 1500 tonnes. Les sociétés BAYER et BASF sont les deux grands fournisseurs mondiaux des colorants et pigments de pérylène hautes performances. Les sociétés comme CLARIANT et SUN CHEMICAL viennent s'ajouter à ce marché juteux. Depuis

¹¹¹ A. Poral-Koshits, I. Pavlushenko, *J. Gen. Chem. USSR*, **1947**, 17, 1739-1751

¹¹² J. Lehtonen et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 3678-3687

¹¹³ T. Sakomoto et al., **1997**, *J. P. 09194746 Bulletin of Kawamura Reserach Institute Sakkura*, **1997**, 45-51 ; *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 94-98

¹¹⁴ T. Flatt, *US 5247088*, MILES Inc., **1993**

¹¹⁵ E. Spietschka, M. Urban, *US 4588814*, HOECHST AG, **1986**

¹¹⁶ E. Spietschka, M. Urban, *US 4650879*, HOECHST AG, **1987**

quelques années, la chine produit également des pigments à base de pérylène (**12**) principalement comme colorant de textile (le rouge n° 123 : Figure II. 3). Avec des prix avoisinant les 90 \$/Kg en moyenne, il n'est pas étonnant de voir qu'une réelle compétition entre l'Asie et les géants Américains et Allemands s'intensifie d'années en années.

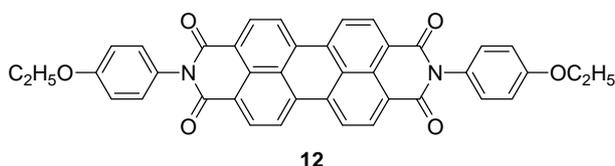


Figure II. 3 : Colorant n° 123.

II.2 BIBLIOGRAPHIE

Ces dernières années, la régio-fonctionnalisation des pérylènes bisimides a reçu une attention toute particulière pour une large classe d'application, comme par exemple les colorants fluorescents¹¹⁷, la bio-imagerie¹¹⁸, les semi-conducteurs organiques (OLEDs, OFETs, cellules solaires)¹¹⁹. En effet à ce jour, nombreuses sont les publications du pérylène bismide appelé PBI, signées en majeure partie de Würthner ou Müllen. Pionniers de cette chimie, ils ne cessent d'imaginer des structures toujours plus originales les unes que les autres afin d'envisager des applications aussi diverses que variées. Les propriétés moléculaires pour ces différentes

¹¹⁷ (a) J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 333, 255-263 ; (b) T. D. M. Bell, S. Habuchi, S. Masuo, L. Österling, K. Müllen, P. Tinnefeld, M. Sauer, M. Van Der Auweraer, J. Hofkens, F. C. De Schryver, *Aust. J. Chem.*, **2004**, 57, 1169-1173 ; (c) A. Margineanu, J. Hofkens, M. Cotlet, S. Habuchi, A. Stefan, J. Qu, C. Kohl, K. Müllen, J. Vercammen, Y. Engelborghs, T. Gensch, F.C. De Schryver, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 12242-12251 ; (d) F. C. De Schryver, T. Vosch, M. Cotlet, M. Van Der Auweraer, K. Müllen, J. Hofkens, *J. Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 514-522 ; (e) E. Lang, F. Würthner, J. Köhler, *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, 6, 935-941 ; *Chem. Phys. Chem.*, **2006**, 7, 283-292 ; (f) C. Jung, B. K. Müller, D. C. Lamb, F. Nolde, K. Müllen, C. Bräuchle, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5283-5291

¹¹⁸ (a) C. Kohl, T. Weil, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 5297-5310 ; (b) J. Qu, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, F. Jaiser, X. Yang, D. Neher, *Macromolecules*, **2004**, 37, 8297-8306 ; (c) S. Krauss, M. Lysetska, F. Würthner, *Lett. Org. Chem.*, **2005**, 2, 349-353 ; (d) F. Yukruk, A. L. Dogan, H. Canpinar, D. Guc, E. U. Akkaya, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 2885-2887

¹¹⁹ (a) P. Ranke, I. Bleyl, J. Simmer, D. Haarer, A. Bacher, H. W. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 1332-1334 ; (b) P. Pösch, M. Thelakkat, H. W. Schmidt, *Syn. Met.*, **1999**, 102, 1110-1112 ; (c) F. Würthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2245-2253 ; (d) L. Fan, W. Zhu, J. Li, H. Tian, *Syn. Met.*, **2004**, 145, 203-210 ; (e) C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. D. Mackenzie, C. Silva, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 437-443 ; (f) M. Thelekkat, P. Pösch, H. W. Schmidt, *Macromolecules*, **2001**, 34, 7441-7447 ; (g) H. Tian, P.-H. Liu, F.-S. Meng, E. Gao, S. Cai, *Syn. Met.*, **2001**, 121, 1557-1558 ; (h) B. A. Jones, M. J. Ahrens, M.-H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 6363-6366 ; (i) W. S. Shin, H.-H. Jeong, M.-K. Kim, S.-H. Jin, M.-R. Kim, J.-K. Lee, J. W. Lee, Y.-S. Gal, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 384-390 ; (j) T. Jung, B. Yoo, L. Wang, A. Dodabalapur, B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 183102 (1-3) ; (k) B. Yoo, A. Madgavkar, B. A. Jones, S. Nadkarni, A. Facchetti, K. Dimmler, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, A. Dodabalapur, *IEEE Electronics Device Lett.*, **2006**, 27, 737-739 ; (l) Y. Wang, Y. Chen, R. Li, S. Wang, W. Su, P. Ma, M. R. Wasielewski, J. Jiang, *Langmuir*, **2007**, 23, 5863-5842

applications, sont le rendement quantique de fluorescence, une facile accessibilité et une éminente stabilité de ces colorants face à l'environnement¹²⁰.

Dans la majeure partie des cas il s'agit des dérivés PBIs aryloxy-, cyano-, ou pyrrolidino substitués qui sont utilisés, alors que les composés halogénés polysubstitués facilement disponibles tels que le 1,7-dibromo ou encore le 1,6,7,12-tétrachloro ne servent que d'intermédiaires de synthèse¹²⁰. Il y a quelques années, l'utilité du PBI tétrahalogéné essentiellement tétrachloré, a été démontrée qu'il pouvait être utilisé dans une grande variété d'applications, par exemple en tant que semi-conducteur organique¹²¹ mais aussi pour des systèmes multichromophores contenant des tétrathiafulvalènes¹²², des fullerènes¹²³ ou des oligo(phénylènevinylènes)¹²⁴, sans oublier comme cristaux liquides¹²⁵, colorant de laser¹²⁶, agrégats¹²⁷ et pour finir comme unité fonctionnelle en polymère¹²⁸.

Récemment, la synthèse du dérivé tétrabromo substitué¹²⁹, tout comme le pérylène bisimide di et tétrafluoro substitué¹³⁰, ont élargi la palette de dérivés PBIs halogénés et la raison de cette enrichissement n'est autre que l'application en tant que matériaux de départ pour d'autres générations de PBIs fonctionnalisés. Hormis le fait des différentes régio-fonctionnalités apportées aux dérivés PBIs, ces derniers montrent d'intéressants dispositifs structuraux, en particulier une torsion du système π qui est le résultat d'une chiralité hélicoïdale de ces colorants^{120d}. Cette vrille du système π

¹²⁰ (a) F. Würthner, *Chem. Comm.*, **2004**, 1564-1579 ; (b) A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5592-5629 ; (c) M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 5051-5066 ; (d) F. Würthner, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, 78, 2341-2349

¹²¹ (a) Z. Chen, M. G. Debije, T. Debaerdemaeker, P. Osswald, F. Würthner, *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, 5, 137-140 ; (b) H. Graaf, W. Michaelis, G. Schnurpfeil, N. Jaeger, D. Schlettwein, *Org. Electron.*, **2004**, 5, 237-249 ; (c) M. Debije, Z. Chen, J. Piris, R. B. Neder, M. M. Watson, K. Müllen, F. Würthner, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 1270-1276 ; (d) M.-M. Ling, P. Erk, M. Gomez, M. Könemann, J. Locklin, Z. Bao, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 1123-1127

¹²² S. Leroy-Lhez, J. Baffreau, L. Perrin, E. Levillain, M. Allain, M.-J. Blesa, P. Hudhomme, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 6313-6320

¹²³ J. Baffreau, L. Perrin, S. Leroy-Lhez, P. Hudhomme, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 4599-4603

¹²⁴ (a) E. H. A. Beckers, S. C. J. Meckers, A. P. H. J. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 6933-6937 ; (b) H. Uji-i, A. Miura, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, Z. Chen, F. Würthner, F. C. De Schryver, M. Van Der Auweraer, S. De Feyter, *Chem. Phys. Chem.*, **2005**, 6, 2389-2395 ; (c) P. Jonkheijm, N. Stutzman, Z. Chen, D. M. De Leeuw, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9535-9540

¹²⁵ Z. Chen, U. Baumeister, C. Tschierske, F. Würthner, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 450-465

¹²⁶ M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, K. Krogh-Jespersen, J. D. Westbrook, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7988-7996

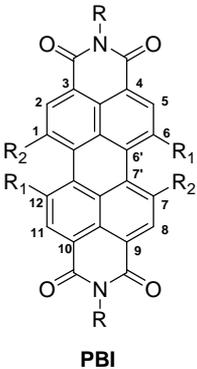
¹²⁷ C. L. MAzzetelli, J. S. Brodbelt, J. T. Kern, M. Rodriguez, S. M. Kerwin, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2006**, 17, 593-604

¹²⁸ J. Baier, P. Pösch, G. Jungmann, H. W. Schmidt, A. Seilmeier, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, 6739-6743

¹²⁹ (a) L. Fan, X. Xu, H. Tian, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 4443-4447 ; (b) W. Qiu, S. Chen, X. Sun, Y. Liu, D. Zhu, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 867-870

¹³⁰ (a) F. Würthner, P. Osswald, R. Schimdt, T. E. Kaiser, H. Mansikkamaeki, M. Könemann, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 3765-3768 ; (b) M. Koenemann, R. Schmidt, F. Würthner, Z. Bao, J. H. Oh, *EP 53201*, BASF SE, **2009** ; (c) C. P. Rusu and al., *Condensed Matter*, **2009**, 1-18 ; (d) W. Chen and al., *Journal of physical Chemistry C*, **2009**, 113, 29, 12832-12839 ; (e) Q. H. Wang, C. M. Hersam, *Nature Chemistry*, **2009**, 1, 3, 206-211 ; (f) R. Schmidt and al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 17, 6215-6228 ; (g) R. R. Lunt and al., *Journal of Applied Physics*, **2009**, 105, 5, 053711/1-053711/7 ; (h) B. Such and al., *Nanotechnology*, **2008**, 19, 47, 475705/1-475705/6 ; (i) F. Würthner and al., *EP57829*, BASF SE, **2008** ; (j) Z. Chen and al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 1, 8-9 ; (k) A. Stanculescu and al., *Solid State Sciences*, **2008**, 10, 12, 1762-1767 ; (l) W. Kalb, T. Mathis, *EP 1936712*, ETH Zurich, **2008** ; (m) S. Kowarik, A. Gerlach, F. Schreiber, *Journal of Physics Condensed Matter*, **2008**, 20, 18, 184005/1-184005/12 ; (n) L. Wang and al., *Tetrahedron*, **2008**, 64, 22, 5404-5409 ; (o) J. T. Marks, H. Yan, A. Facchetti, *US 22506*, Northwestern University, **2008** ; (p) L. Kilian and al., *Physical Review Letters*, **2008**, 100, 13, 136103/1-136103/4 ; (q) M. Andreasson and al., *Synthetic Metals*, **2008**, 158, 1-2, 45-49 ; (r) Y. Berredjem and al., *Dyes and Pigments*, **2008**, 78, 2, 148-156 ; (s) J.-H. Shin and al., *US 745722*, SAMSUNG ELECTRONICS and Co, **2008** ; (t) K.-K. Song and al., *US 764560*, S. KOREA, **2008** ; (u) S. Dhum and al., *Organic Electronics*, **2008**, 9, 1, 111-118

est le résultat des interactions répulsives dû à l'encombrement stérique entre les différents substituants qui varient selon leurs tailles et leur positions sur le noyau pérylène respectivement en position 1,6,7 et 12 comme le montre le Tableau II. 2 ci-dessous^{120a,121a,122,125,134a,135} et les Figure II. 4 et Figure II. 5. Le point de départ très prometteur fut le colorant de Seybold¹³¹, un dérivé bisimide tétraphényloxy (Entrée 3 du Tableau II. 2) possédant un système π fortement tordu, de solubilité sans précédente dans la classe des colorants pérylènes bisimides.

Entrée	Structure	Substituants	θ (°) ^a	θ (°) ^b
1	 <p style="text-align: center;">PBI</p>	$R_1 = R_2 = H$	0 ¹³²	0
2		$R_1 = R_2 = Cl$ $R = 4-(nC_{12}H_{25})C_6H_4$	37 ^{121a,c}	36
3		$R_1 = R_2 = OPh$ $R = Butyl$	25 ^{132b,133,134}	27
4		$R_1 = H, R_2 = Br$ $R = C_6H_{11}$	24 ¹³⁵	24
5		$R_1 = H, R_2 = OPh$	-	15
6		$R_1 = H, R_2 = OC_6F_5$	-	18
7		$R_1 = H, R_2 = NC_4H_8$	-	25

θ angle de torsion du noyau pérylène formé par les quatre carbones 6, 6', 7' et 7

a mesuré par analyse rayons X du monocristal

b calculé par méthode semi-empirique AM1 (CACHÉ 5.0)

Tableau II. 2 : Angle de torsion du noyau pérylène.

¹³¹ G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes and Pigments*, **1989**, 11, 303-317

¹³² (a) G. Klebe, F. Graser, E. Hädicke, J. Berndt, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1989**, 45, 69-77 ; (b) P. Zugenmaier, J. Duff, T. L. Bluhm, *Cryst. Res. Technol.*, **2000**, 35, 1095-1115 ; (c) F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.*, **1990**, 1994-2011 ; (d) F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.*, **1984**, 483-494 ; (e) E. Hädicke, F. Graser, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1986**, 42, 189-195 ; (f) E. Hädicke, F. Graser, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1986**, 42, 195-198

¹³³ F. Würthner, A. Sautter, J. Schilling, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3037-3044

¹³⁴ (a) F. Würthner, A. Sautter, C. Thalacker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 112, 1298-1301 ; *Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1243-1245 ; (b) P. Osswald, D. Leusser, D. Stalke, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 117, 254-257 ; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 250-253

¹³⁵ F. Würthner, V. Stapanenko, Z. Chen, C. R. Saha-Möller, N. Kocher, D. Stalke, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 7933-7939

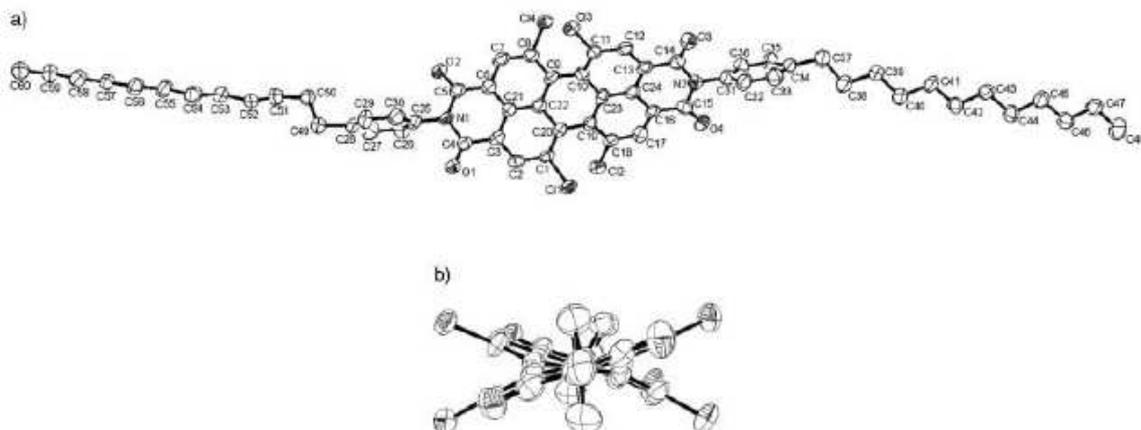


Figure II. 4 : (a) Structure cristalline obtenue par analyse rayons X du composé tétrachloro bisimide substitué (entrée 2 du Tableau II. 2) ; (b) Vue selon l'axe N – N mettant en évidence la torsion au niveau de l'arrête centrale du noyau pérylène.

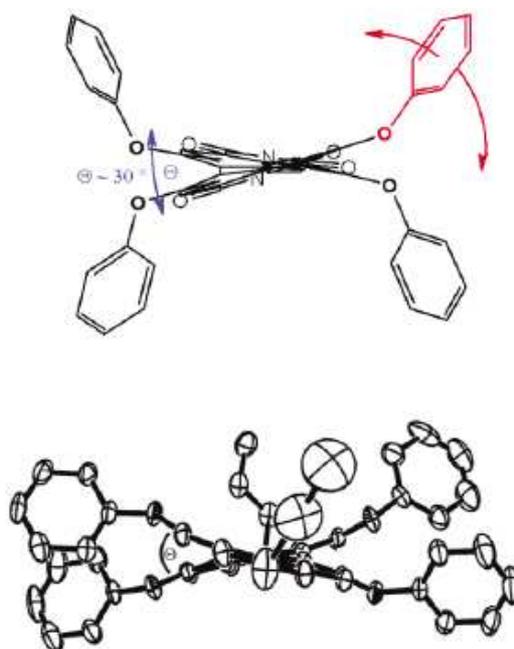


Figure II. 5 : Conformation préférentielle du pérylène tétraphénoxy substitué obtenue par calculs empiriques (dessus), analyse rayons X du monocristal (dessous).

On remarque la bonne concordance entre les valeurs calculées de manière empirique (théorique) et celles trouvées par l'analyse rayons X du monocristal (expérimentale).

Cependant, en dépit d'une torsion significative du noyau pérylène, un rapide procédé d'interconversion entre les atropo-isomères (*P* et *M* énantiomère) a été trouvé très récemment¹³⁶. Pour la première fois, Würthner & al. sont parvenus à isoler diastéréoisomériquement (par épimérisation) le PBIs tétraaryloxy substitué pur par formation d'une structure macrocyclique^{137,138} (Figure II. 6). L'isolement à température ambiante, d'atropo-isomère diastéréoisomériquement pur est sans précédent à ce jour.

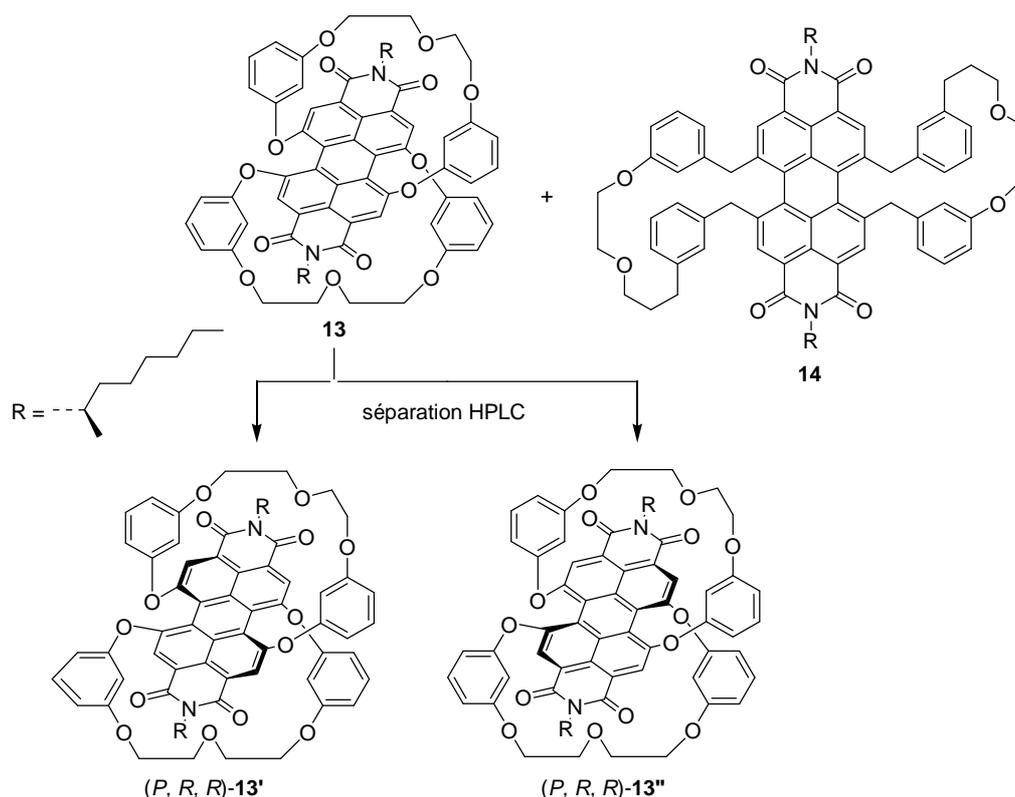


Figure II. 6 : Structure macrocyclique des deux atropodiastéréoisomères PBI.

La macrocyclisation du pérylène tétrahydroxy substitué lié à deux groupements 2-octyl optiquement pur de configuration (*R*) en position imide, conduit après étherification avec le diéthylène glycol ditosylate à deux composés régioisomères pontés soit diagonalement **13** (1,7 et 6,12) soit latéralement **14** (1,12 et 6,7). Les atropodiastéréoisomères du macrocycle respectivement **13'** et **13''** diagonalement pontés peuvent être séparés par HPLC chirale et leurs configurations absolues sont déterminées par spectroscopie dichroïsme circulaire (CD) en combinaison avec des

¹³⁶ S. Hien, PhD, *Thesis*, University of Regensburg (Germany), 1995

¹³⁷ P. Osswald, M. Reichert, G. Bringmann, F. Würthner, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 3403-3411

¹³⁸ P. Osswald, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14319-14326

calculs de chimie quantique. L'isolement des épimères (*P, R, R*) **13'** et (*M, R, R*) **13''** représente le premier exemple de diastéréosiomérie des pérylènes bisimides atropoisomères. L'épimère latéralement ponté **14** n'a pas pu être résolu, apparemment il serait le résultat d'une barrière d'isomérisation lente (*M; P*).

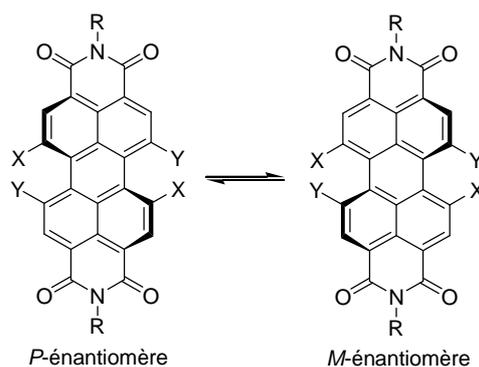
La résolution des atropoénantiomères du pérylène bisimide requiert une haute barrière d'activation de racémisation¹³⁹ (> 98 kJ/mol). La littérature révèle que les procédés de racémisation des PBIs ne sont pas systématiquement étudiés, néanmoins la barrière d'interconversion d'un dérivé tétrachloré a été établie comme étant supérieure à 87 kJ/mol¹³⁶. Ces résultats très encourageants démontrent la conformation très stable des pérylènes bisimides (PBIs), lesquels peuvent être séparés en atropoénantiomères. Il est connu que les paramètres d'activation pour des systèmes conformationnels chiraux, par exemple pour un composé biaryl¹⁴⁰, sont fortement influencés par la taille des substituants. Il apparaît donc possible d'obtenir des pérylènes bisimides énantiopures en choisissant de manière adéquate les substituants potentiellement greffables sur le squelette pérylénique.

D'autres études (Tableau II. 3) montrent l'équilibre énantiomérique des PBIs différemment halogénés.

¹³⁹ K. Oki, N. L. Allinger, E. E. Eliel, S. H. Wilen, Eds., *Topics in Stereochemistry*, Wiley-Interscience, New-York, **1983**, Vol. 14, 1-76

¹⁴⁰ G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5384-5427

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS PERYLÉNIQUES



Entrée	X	Y	R
1	3-MeOPhO	3-MeOPhO	2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph
2	F	F	2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph
3	Br	H	2,6- <i>i</i> Pr ₂ Ph
4	Cl	Cl	
5	Br	Br	

Tableau II. 3 : Equilibre racémique des structures PBIs différemment substitués.

De le but de faciliter la variation de la taille des substituants sur les propriétés structurales des PBIs¹⁴¹ (F : $r_{vdW} = 1,35 \text{ \AA}$; Br : $r_{vdW} = 1,86 \text{ \AA}$), des études RMN dynamiques¹⁴², ont montré qu'il était possible de déterminer la résolution des atropoénantiomères et atropodiastéréoisomères. La Figure II. 7 montre que les protons méthyléniques du groupement diisopropyle pour le composé tétraphénoxy substitué (entrée 1 du Tableau II. 3) présents sous la forme d'un doublet à température ambiante se transforment en un triplet voir en deux doublets à basse température (230 K). Ceci témoigne donc bien de la présence d'énantiomères hélicoidaux *P* et *M*.

¹⁴¹ G. Bott, L. D. Field, S. J. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5618-5626

¹⁴² P. Osswald, PhD, *Thesis*, University of Würzburg (Germany), **2007**

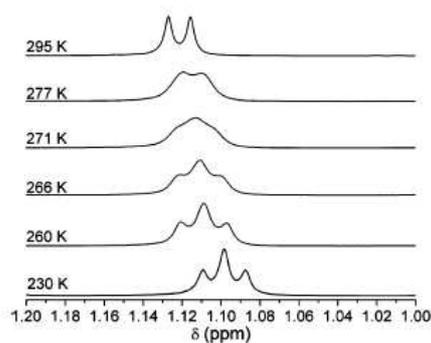
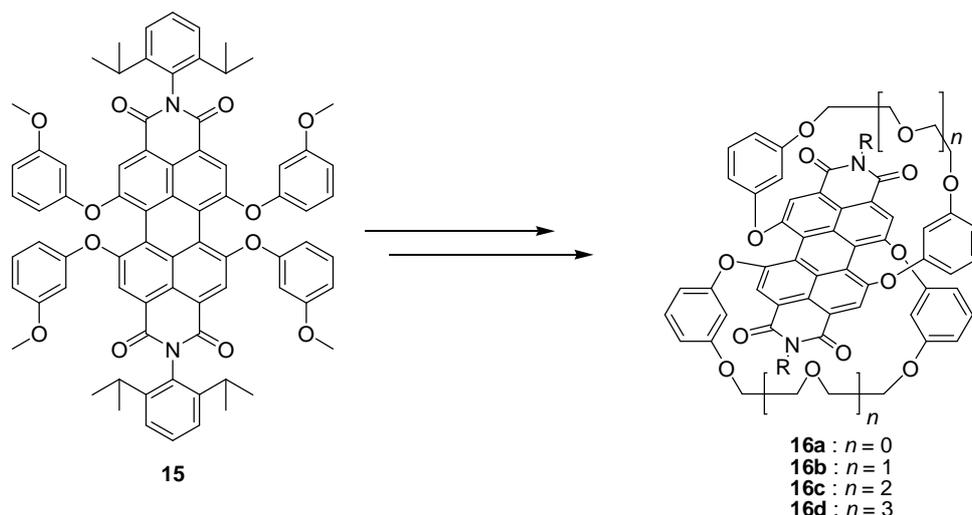


Figure II. 7 : Signaux diastéréoisotopiques des méthyles situés sur le groupement diisopropylphényle du pérylène tétraphénoxy substitué (entré 1 du Tableau II. 3).

A partir du Tableau II. 4, Würthner & al.¹⁴³ achèvent leur exploration quant à la chiralité relative du noyau pérylène. En effet, il a montré que les électrons donateurs des substituants aryloxy sont directement liés à l'angle de liaison formé entre les groupements étheroxy greffés et le noyau pérylène.

¹⁴³ P. Osswal, F. Würthner, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 7395-7409



Entrée	Structure	Composés	$\gamma / ^\circ$	$\varpi / ^\circ$
1		16a	79,8	11,6
2		16b	73,6	31,0
3		16c	48,1	54,4
4		16d	58,0	39,6
5		15	47,9	39,1

Tableau II. 4 : Valeurs des angles γ et ϖ pour les pérylènes macrocycliques bisimides **16a** à **16d** et en chaîne ouverte **15** obtenus par calcul semi empiriques utilisant le logiciel Cache Quantum Cache Workspace 5.0.

Les valeurs des angles obtenues par calcul semi-empirique AM1 sont une moyenne des quatre groupements aryloxy. Pour les différents isomères macrocycliques **16**, on constate d'une manière générale que l'angle γ diminue quand la taille des composés augmente. On en déduit donc que l'origine structurale hypsochromique est donnée par l'orientation des différents substituants présents sur le noyau pérylène. En accord avec l'angle γ , l'angle ϖ qui représente la position relative des groupements aryloxy aux seules paires de l'oxygène, montre que pour une valeur nulle, cela correspond à une conformation avec la plus grande interaction entre les substituants éthers et l'atome d'oxygène. Alors que pour une valeur de 90° , aucune conjugaison n'est possible dans cette conformation que se soit horizontalement ($\gamma = 0^\circ$) ou perpendiculairement ($\varpi = 0^\circ$). A l'inverse de son homologue γ , l'angle ϖ augmente quand la taille des macrocycles diminuent. Ces résultats indiquent que pour les plus petits macrocycles **16a** et **16b**, les seules paires d'oxygène sont plus fortement

conjuguées avec les groupements aryloxy, à l'inverse elles seront plus fortement conjuguées avec le noyau pérylène dans le cas de plus gros macrocycles **16c** et **16d**.

En dépit du vrillage du système π , réduisant considérablement l'énergie d'empilement (π - π stacking) et de la haute flexibilité conformationnelle, ces colorants sont des fluorophores exceptionnels^{120e}. Récemment, des dérivés fluorescents hydrosolubles à base de pérylène ont été réalisés.^{118a,144}. La principale cause de cette fluorescence typique pour ce genre de molécule vient du haut rendement quantique de fluorescence compris entre 90 et 100 % dans une gamme entière de solvants¹⁴⁵. Cette particularité exceptionnelle, en font des fluorophores largement appliqués comme colorants fonctionnels et sont caractérisés par une dépopulation radiative de l'état singulet excité. En raison d'autres processus de concurrence, tel que l'intersystème crossing à l'état triplet et la conversion interne à l'état fondamental, seulement peu de fluorophores montrent des rendements quantiques aussi élevés (> 95 %) comme le montre le Tableau II. 5.

Entrée	Structure	Substituants	Rendement quantique de fluorescence.
1		X = Y = H	$\lambda_{fl} = 531 \text{ nm}$, $\Phi = 1,00$
2		X = Y = F	$\lambda_{fl} = 512 \text{ nm}$, $\Phi = 0,93$
3		X = Y = Cl	$\lambda_{fl} = 548 \text{ nm}$, $\Phi = 0,93$
4		X = H, Y = Br	$\lambda_{fl} = 547 \text{ nm}$, $\Phi = 0,76$
5		X = H, Y = OPh	$\lambda_{fl} = 575 \text{ nm}$, $\Phi = \text{n.c}^*$
6		X = Y = OPh	$\lambda_{fl} = 608 \text{ nm}$, $\Phi = 0,96$

* : n.c : non communiqué

Tableau II. 5 : Fluorophores de PBIs.

Les pérylènes bisimides possèdent une grande photostabilité et leurs émissions de couleur peuvent être accordées par le choix approprié de substituants du vert au rouge^{120a}. En conséquence, au-delà des applications classiques en tant que

¹⁴⁴ J. Qu, C. Kohl, M. Pottek, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1528-1531

¹⁴⁵ R. Gvishi, R. Reissfeld, Z. Burshtein, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 213, 338

fluorescent¹⁴⁶, les pérylènes bisimides ont été des fluorophores de choix dans des domaines particulièrement exigeants de la science des matériaux, telle que la spectroscopie de fluorescence^{117d} de molécules simples, dues aux taux non négligeables de population triplet^{117e}. Comme cela était prévisible, pour un système π si étendu avec un grand moment quadrupolaire, les pérylènes bisimides sont prédisposés à faire des agrégats, enclin à la cristallisation et conduisant à des particules non luminescentes. En fait, les agrégats de colorant avec la fluorescence lumineuse sont rares, en dépit de la découverte des agrégats de cyanines fluorescents en solution aqueuse¹⁴⁷. La Figure II. 8, illustre parfaitement ce phénomène d'agrégats.

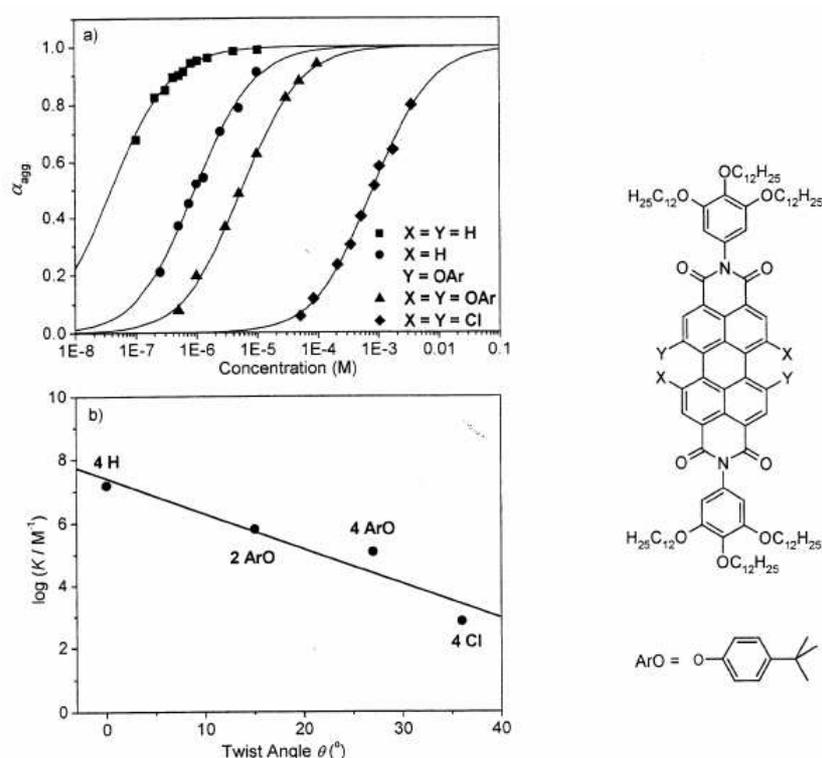


Figure II. 8 : Relation entre la concentration, la constante d'agrégation et l'angle de torsion.

On remarque clairement que la concentration dépend de la quantité d'agrégats de colorant dans les solvants aliphatiques pour divers pérylènes diimides fonctionnalisés avec des substituants différents. Il met également en évidence le rapport logarithmique de la constante d'agrégation K (proportionnelle à l'énergie

¹⁴⁶ H. Langhals, *Heterocycles*, **1997**, 40, 477

¹⁴⁷ (a) G. Scheibe, *Angew. Chem.*, **1936**, 49, 563 ; (b) E. E. Jelley, *Nature*, **1936**, 138, 1009

d'interaction de Gibbs ΔG sur la concentration en pérylène bisimide en fonction de l'angle de torsion θ .

A ce jour, le manque général de colorants applicables pour l'obtention d'un assemblage supramoléculaire hautement fluorescent en solution avec diverses propriétés, fut le début de nombreux projets dans lequel l'équipe de F. Würthner visent des architectures cycliques et polymériques bien définies (Figure II. 9). Dans ces recherches, il conçoit une grande importance au bloc constitutif lumineux fluorescent très intéressant, non seulement pour de nombreuses applications mais aussi pour l'élucidation des intégrités structurales des assemblages.

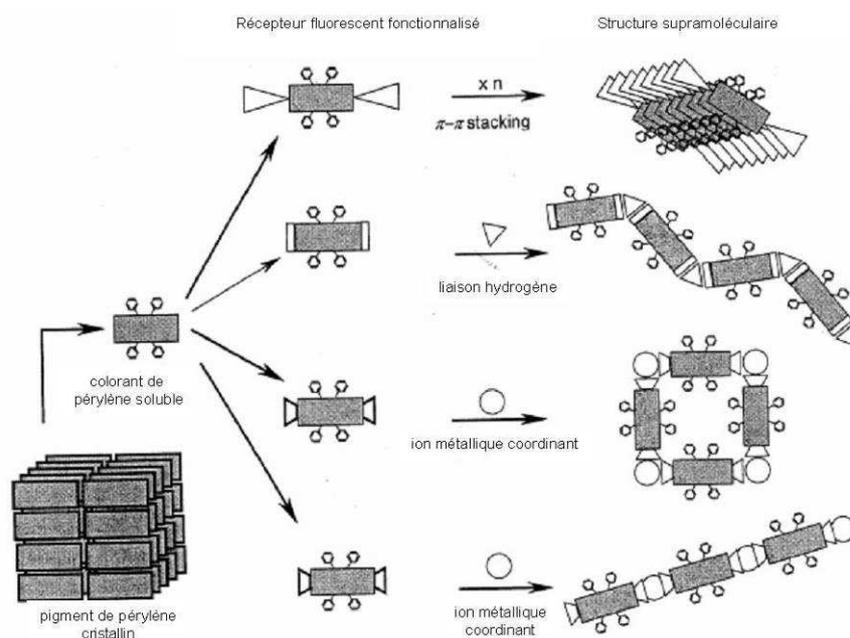


Figure II. 9 : Concept du pérylène bisimide en chimie supramoléculaire.

Afin de parfaire le tour d'horizon sur la littérature du pérylène, on notera que ces dernières années, nombreux sont les travaux sur cette molécule mais dont l'unique point commun qui les rapprochent, n'est autre que la propriété si particulière qu'a le pérylène d'être un colorant et les propriétés qui en découlent. Le vif intérêt qu'elle suscite, en fait qu'à ce jour, de nombreuses équipes s'y intéressent outre les précurseurs Würthner et Müllen. D'une manière générale, ils sont parvenus à un ensemble d'architectures moléculaires^{148,153} (Figure II. 10) dont les applications aussi

¹⁴⁸ (a) J. Qu, N. G. Pschirer, D. Liu, A. Stefan, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 528-537 ; (b) R. Gronheid, J. Hofkens, F. Köhn, T. Weil, E. Reuthner, K. Müllen, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2418-2419 ; (c) F. Nolde, J. Qu, C. Kohl N. G. Pschirer, E. Reuther, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3959-3967 ; (d) Y. Li, N. Wang, H. Gan, H. Liu, H. Li, Y. Li, X. He, C. Huang, S. Cui, S. Wang, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9686-9692 ; (e) X. Guo, D. Zhang, H.

diverses soient-elles ne concernent majoritairement pas le domaine de l'électronique organique, mise à part quelques récents travaux notamment ceux de Würthner et Zhu.

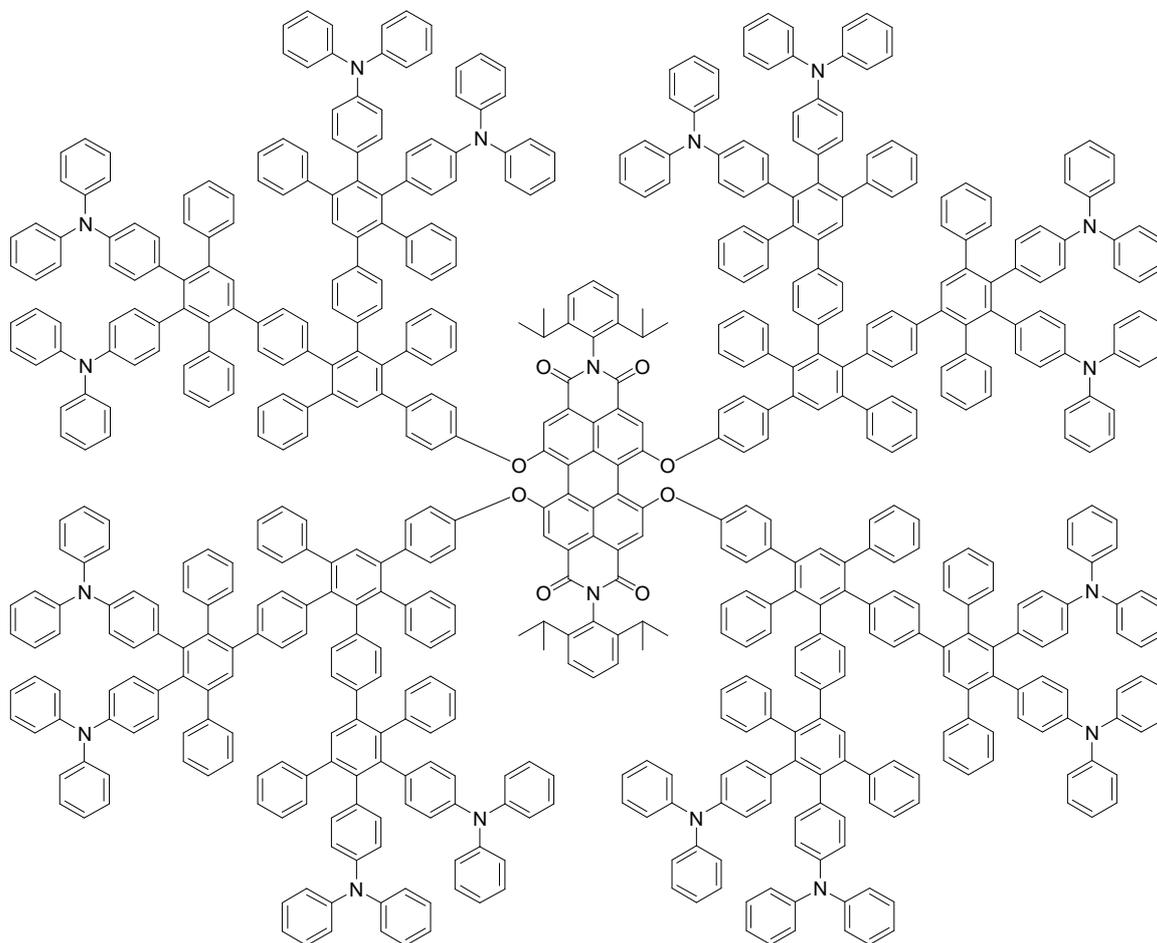


Figure II. 10 : Exemple d'architecture moléculaire de pérylène (Dendrimères).

Zhang, Q. Fan, W. Xu, X. Ai, L. Fan, D. Zhu, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 4843-4850 ; (f) Y. Li, N. Wang, X. He, S. Wang, H. Liu, Y. Li, X. Li, J. Zhuang, D. Zhu, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 1563-1569 ; M. R. Wasielewski ; (g) M. J. Ahrens, L. E. Sinks, B. Rybtchinski, W. Liu, B. A. Jones, J. M. Giaimo, A. V. Gusev, A. J. Goshe, D. M. Tiede, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8284-8294 ; (h) T. Van Der Boom, G. Evmenenko, P. Dutta, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4068-4074 ; (i) M. J. Ahrens, M. J. Tauber, M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2107-2114 ; (j) W. B. Davis, W. A. Swec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature*, **1998**, 396, 60-63

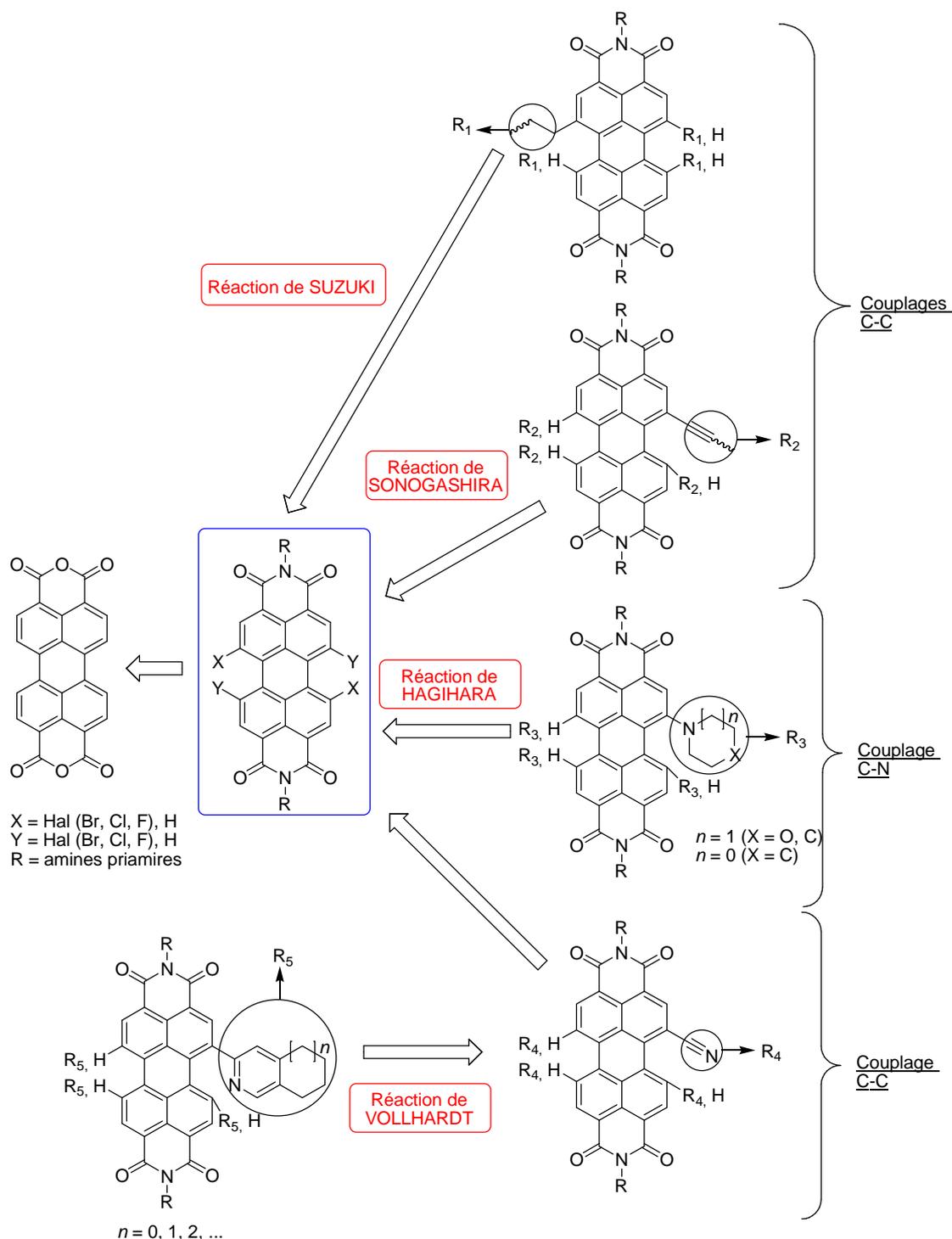


Figure II. 11 : Schéma rétrosynthétique.

Pour des raisons de facilité, toutes nos molécules seront représentées de manières planes. Les molécules synthétisées seront précédées de la lettre **P** suivi d'un chiffre correspondant au numéro de la molécule (par exemple **P10**) afin de les différencier de celles non synthétisées.

II.3 SYNTHÈSE DES COMPOSES PERYLENIQUES

Contrairement à la majeure partie des personnes travaillant sur le pérylène en synthèse organique, nous sommes partis du composé diacide commercial de nomenclature pérylène-3,4,9,10-tétracaboxylique acide dianhydride. Ce dernier connu comme pigment numéro 224, de couleur rouge brillant et de numéro de constitution 71127 (Entrée n° 6 du Tableau II. 1), présente l'inconvénient majeur de n'être soluble dans aucun solvant organique de synthèse. Les seules études physico-chimiques et spectroscopiques ont été réalisées dans l'acide sulfurique deutérié ce qui témoigne de la quasi non solvatisation du composé. Face aux géants de ce domaine tels que Würthner, Müllen, Langhals, Wazielewski qui se procurent directement auprès de grands groupes cités auparavant le pérylène déjà fonctionnalisé sous différentes formes en fonction de leurs applications visées, nous avons du essayer de trouver une stratégie de départ afin de fonctionnaliser au mieux notre matière première pérylénique bas coût ¹.

II.3.1 Réaction d'halogénéation

II.3.1.1 Chloration

Ainsi, nos premiers travaux se sont orientés vers la condensation avec différentes amines, comme le montre la Figure II. 12¹⁴⁹.

¹⁴⁹ (a) Todd, S. Wang, X. Wan, Z. Y. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 587-590 ; (b) M. E. Ozser, D. Uzun, I. Elci, H. Icil, M. Demuth, *Photochem. Biol. Sci.*, **2003**, 2, 218-223

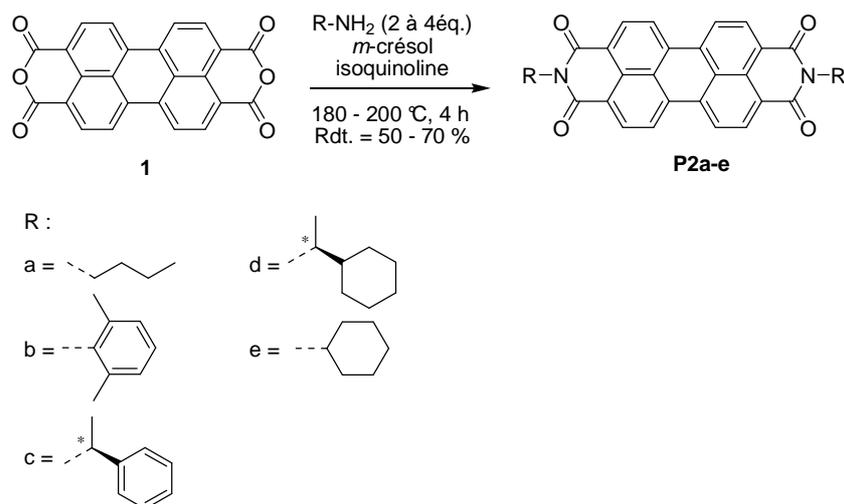


Figure II. 12 : Condensation du pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide dianhydride sur différentes amines.

Durant toute la durée de nos travaux, nous avons utilisé différentes amines primaires afin d'essayer au mieux de couvrir une large gamme de modifications structurales : linéaire avec la butylamine, chirales avec la (*R*)-phényléthylamine et la (*R*)-cyclohexyléthylamine, aromatique avec la 2,6-diméthylaniline et enfin la cyclohexylamine qui représente l'amine cyclique du groupe. Nous avons obtenu des rendements globaux satisfaisants pour l'ensemble de notre palette d'amines. Les meilleurs résultats furent ceux obtenus avec la butylamine et la 2,6-diméthylaniline. Nous avons également essayé d'autres techniques connues de la littérature¹⁵⁰ concernant la condensation d'amines sur des anhydrides d'acide, voir des dianhydrides. Ainsi l'utilisation d'autres solvants comme la quinoline additionnée de quelques gouttes d'acétate de zinc, ou la diméthylformamide tout comme l'imidazole, aboutissent tous à la formation des dérivés pérylènes bisimides **P2a-e** avec des rendements équivalents. Cependant l'un des points majeurs qui ressort de ces différentes techniques de condensation, est l'utilisation de solvants à haut point d'ébullition (> 180 °C) ce qui rend la méthode très contraignante.

Les composés diimides étant obtenus, l'étape suivante consistait en une halogénéation du noyau pérylène, c'est-à-dire à la régio-fonctionnalisation. A ce

¹⁵⁰ (a) H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, W. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7787-7792 ; (b) Y. Nagao, T. Naito, Y. Abe, T. Misono, *Dyes and Pigments*, **1996**, 32, 71-83 ; (c) *Dyes and Pigments*, **1996**, 30, 73-78

niveau nous n'avons utilisé qu'une seule méthode comme le montre la Figure II. 13^{150b,151}.

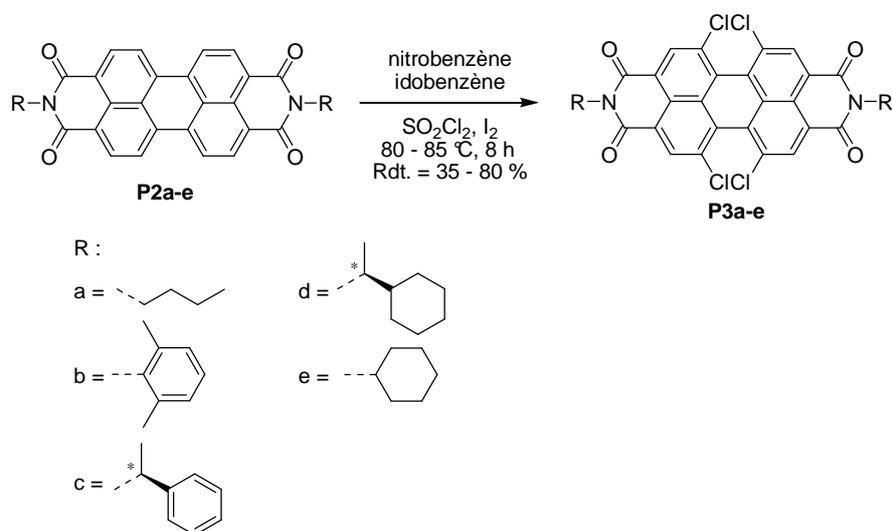


Figure II. 13 : Régio-fonctionnalisation des PBIs en dérivés 1,6,7,12-Tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxydiimide.

Hormis un rendement correct obtenu avec l'amine linéaire pour le composé **P3a**, cette tétrachloration non sélective s'est révélée être relativement difficile à mettre en œuvre. Ainsi, il nous est apparu évident d'essayer d'abord de fonctionnaliser régio-sélectivement le pérylène acide dianhydrique commercial **1**, puis de condenser par la suite les amines sur les composés tétrachlorés dianhydriques correspondants. Cette technique couramment utilisée, est beaucoup plus accessible car la meilleure solubilité du pérylène régio-fonctionnalisé par quatre atomes de chlore lui confère d'être plus facilement purifiable par chromatographie gel de silice.

Dans ce cas présent, il était aisé d'inverser les deux premières étapes de synthèse, à savoir commencer par une chloration de l'acide pérylénique dianhydrique commercial **1** à l'aide du chlorure de sulfuryle (SO_2Cl_2), l'iodobenzène et l'iode servant de catalyseur (voix A) ou utilisé une autre technique de préparation à base d'acide chlorosulfonique et d'iode (voix B¹⁵²) (Figure II. 14).

¹⁵¹ (a) R. Iden, G. Seybold, *US Patent DE 3434059*, BASF AG, **1985** ; (b) M. Dias, P. Hudhomme, E. Levillain, L. Perrin, Y. Sahin, F.-X. Sauvage, C. Wartelle, *Electrochem. Comm.*, **2004**, 6, 325-330 ; (c) H. Eilingsfeld, M. Patsch, *DE 2519790*, BASF AG, **1976**

¹⁵² M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, K. Karsten-Jespersen, J. D. Westbrook, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 7988-7996

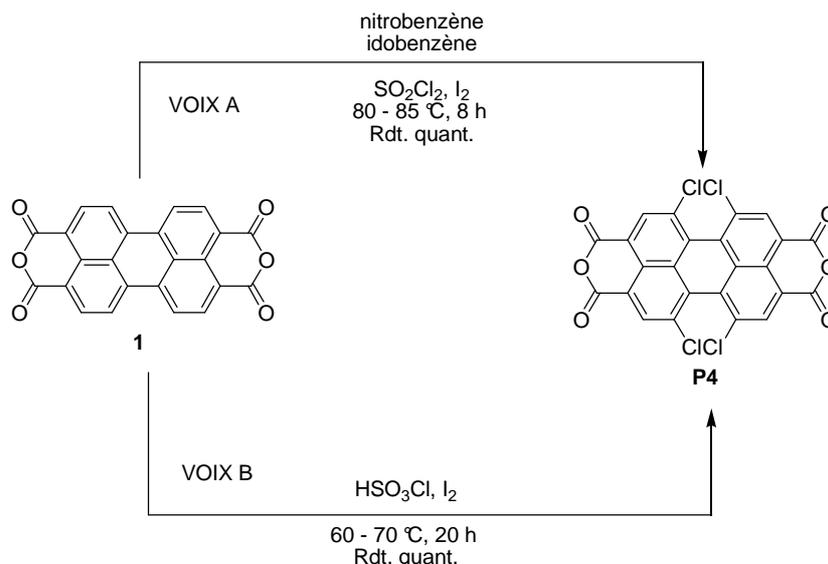


Figure II. 14 : Régio-fonctionnalisation du PTCDA **1** en dérivé 1,6,7,12-Tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisanhydride **P4** selon deux méthodes.

La voie B s'est révélée être plus complaisante malgré des conditions expérimentales plus longues 20 h au lieu de 8 pour la voie A. Ces deux techniques aboutissent à des rendements quantitatifs en composé **P4**. Cette étape stratégique sur la mise au point d'un protocole et des meilleures conditions expérimentales quant à la régio-fonctionnalisation du PTCDA **1** en dérivé 1,6,7,12-Tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisanhydride **P4**, fut d'une difficulté qu'il a fallu gérer contrairement à d'autres laboratoires qui se procurent directement le dérivé **P4** au sein de la BASF^{118a,121a,122,123,131,133,134b,144,153}.

Comme le montre la Figure II. 15, une fois le dérivé tétrachloré obtenu sans caractérisation en raison de sa mauvaise solubilité, celui-ci est condensé sur notre gamme d'amines pour fournir les dérivés bisimides tétrachlorés suivants :

¹⁵³ (a) M. A. Abdalla, J. Bayer, J. O. Rädler, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3967-3970 ; (b) C. Addicott, I. Oesterling, T. Yamamoto, K. Müllen, P. J. Stang, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 797-801 ; (c) Y. Liu, S. Xiao, H. Li, Y. Li, H. Liu, F. Lu, J. Zhuang, D. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 6256-6260 ; (d) S. Leroy-Lhez, L. Perrin, J. Baffreau, P. Hudhomme, *C. R. Chimie*, **2006**, 9, 240-246 ; (e) H. Tian, P.-H. Liu, W. Zhu, E. Gao, D.-J. Wu, S. Cai, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 2708-2715 ; (f) H. Qian, C. Liu, Z. Wang, D. Zhu, *Chem. Comm.*, **2006**, 4587-4589 ; (g) C.-C. You, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9716-9725 ; (h) F. Würthner, Z. Chen, F. J. M. Hoeben, P. Osswald, C.-C. You, P. Jonkheijm, J. V. Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, P. P. A. M. Van Der Schoot, E. W. Meijer, E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10611-10618 ; (i) Y. Liu, J. Zhuang, H. Liu, Y. Li, F. Lu, H. Gan, T. Jiu, N. Wang, X. He, D. Zhu, *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, 5, 1210-1215

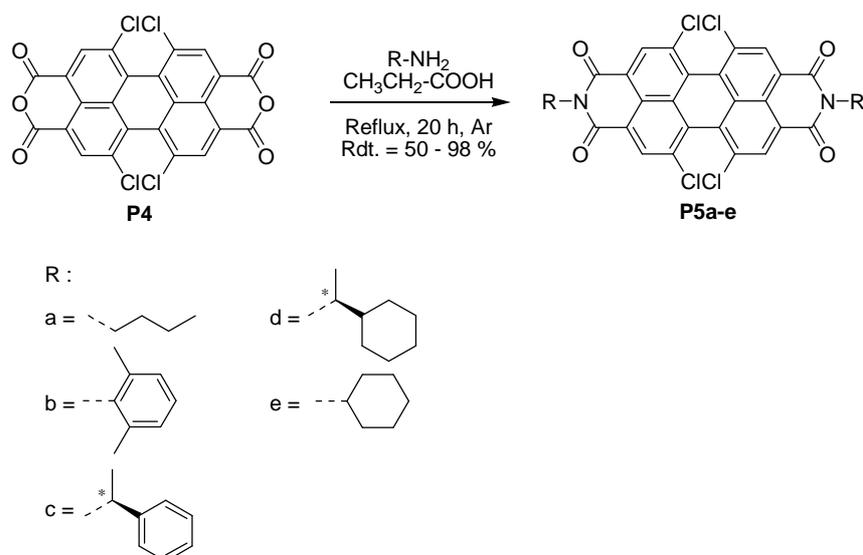


Figure II. 15 : Synthèse des 1,6,7,12-Tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxydiimides **P5a-e**.

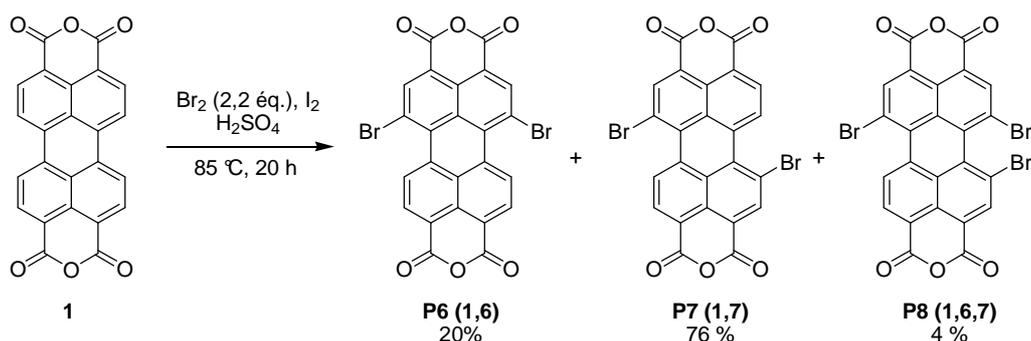
Cette réaction, nous a permis d'obtenir nos cinq dérivés tétrachlorés bisimides avec des rendements satisfaisants allant de 50 à 98 %. Pour les composés (**P5a** et **P5b**) nous n'avons pas eu recours à une purification via la chromatographie sur gel de silice, ce qui témoigne que la réaction est relativement sélective et quantitative. Pour des amines plus complexes en l'occurrence la (*R*)-méthylbenzylamine et la (*R*)-cyclohexyléthylamine, on observe une chute des rendements de 50 et 53 % respectivement.

II.3.1.2 Bromation

II.3.1.2.1 Dibromation

Après avoir rencontré différents problèmes quant à la chloration du pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide dianhydrique **1**, nous avons axé nos synthèses sur la bromation (réaction d'halogénéation puis l'étape de condensation avec les différentes amines). C'est d'ailleurs de cette manière qu'elle est décrite dans la littérature^{120a,129a,135,154,179f}. La Figure II. 16 indique la procédure que nous avons employée.

¹⁵⁴ (a) C.-C. Chao, M.-K. Leung, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 4323-4331 ; (b) S. Müller, K. Müllen, *Chem. Comm.*, **2005**, 4045-4046 ; (c) U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1434-1437 ; (d) M. Franceschin, A. Alvino, G. Ortaggi, A. Bianco, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 9015-9020 ; (e) U. Röhr, C. Kohl, K. Müllen, A. Van De Craats, J. Warman, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1789-1799 ; (f) S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 83-109


 Figure II. 16 : Bromations du PTCDA **1**.

Cette bromation non sélective s'appuie sur un protocole similaire à la chloration précédente. Malgré un léger excès de dibrome (2,2 éq.), la formation partielle d'un dérivé tribromé non désiré est inévitable (4 %). Cependant le produit attendu 1,7-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisanhydride **P7 (1,7)** est obtenu avec un rendement satisfaisant de 76 % et de 20 % pour son homologue régioisomère **P6 (1,6)**. En raison de l'insolubilité totale du produit dans les solvants organiques, seul une analyse RMN 600 MHz dans l'acide sulfurique deutérié a permis cette estimation¹³⁵. Nous accorderons une importance toute particulière au protocole expérimental. En effet, l'ajout du dibrome dans un temps imparti de deux heures est nécessaire sur la formation du dérivé 1,7-dibromé. La suite de la synthèse est décrite sur la Figure II. 17.

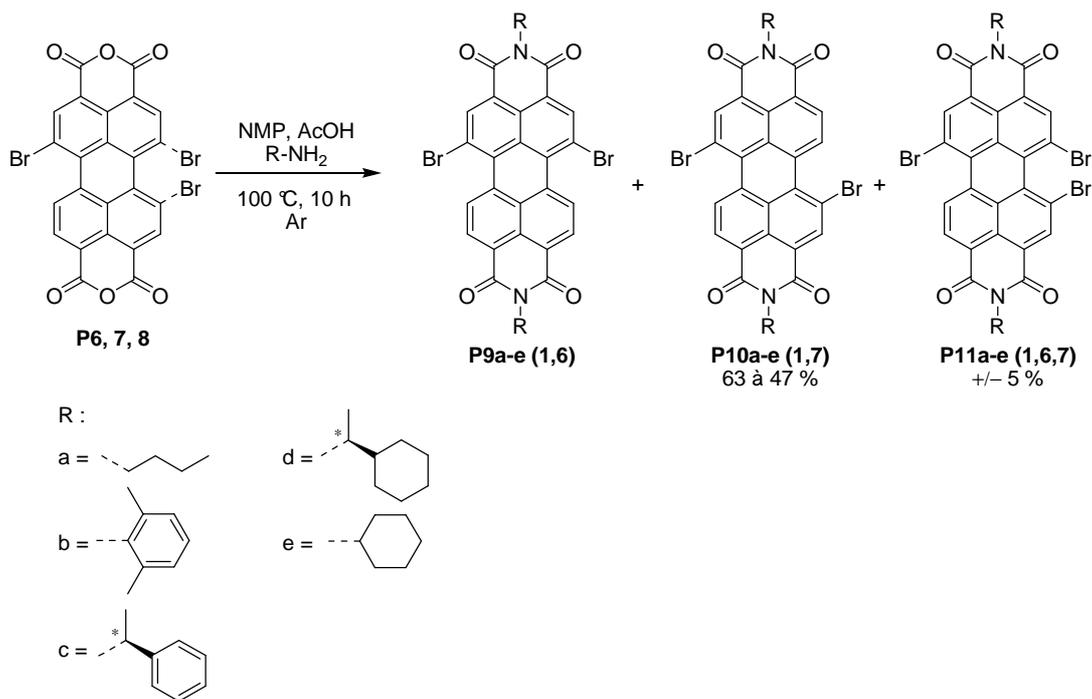


Figure II. 17 : Réactions de condensation des amines sur les dérivés polybromés.

Contrairement aux précédentes condensations (cas de la chloration), nous avons opéré ici avec la *N*-méthylpyrrolidinone et l'acide acétique. Après dix heures de réactions, sous atmosphère inerte à 100 °C, nous avons obtenu nos différentes diimides polybromés **P9-11a-e** sous formes isomériques pour certaines. Lors de la purification sur chromatographie colonne gel de silice, la première tache récoltée (Figure II. 18) correspond au produit tétrabromé de nomenclature 1,6,7-tribromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide diimide, nommé **P11a-e** (Figure II. 17). D'une manière générale pour les différentes amines utilisées, seulement 5 % de ce produit est formé au cours de la réaction. La deuxième bande collectée après évaporation du solvant, contient le mélange isomérique dibromé fonctionnalisé en 1,6 ou en 1,7 sur le squelette pérylène diimide, respectivement noté **P9a-e** et **P10a-e**. Les proportions relatives de ces deux isomères sont de l'ordre de 20/80 en faveur du produit 1,7-tribromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide diimide **P10a-e**. Ces dibromopérylènes bisimides régioisomériques ne peuvent pas être séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice à ce stade. Cependant par recristallisations successives dans un mélange dichlorométhane/méthanol, il nous a été possible d'obtenir le composé pur 1,7-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P10a-e**.

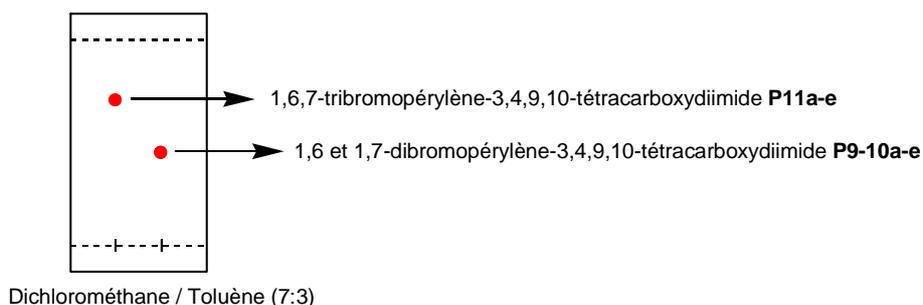


Figure II. 18 : Chromatographie sur Couche Mince (CCM) des PBIs tri et dibromés.

Une équipe¹⁵⁵ a fonctionnalisé régio-sélectivement de la même manière le pérylène mais dans sa version diimide comme nous l'avons fait au début pour la chloration. De cette étude, il en ressort qu'il est possible d'obtenir uniquement les composés isomériques dibromés (**P9a-e** 1,6) et (**P10a-e** 1,7), en utilisant comme solvant le dichlorométhane. En effet, si celui-ci est mis à reflux, les produits de la réaction seront exclusivement dibromés. A l'inverse si la température de la réaction est maintenue entre 22 et 24 °C, les produits dibromés seront également obtenus mais accompagnés d'une molécule résultant d'une monobromation.

II.3.1.2.2 Tétrabromation

Par un protocole quasi identique sur la formation des dérivés 1,7-dibromés, il nous est apparu intéressant de synthétiser son homologue tétrabromé en position 1,6,7,12 sur le noyau pérylène. La Figure II. 19 illustre parfaitement de manière expérimentale le protocole mis en œuvre.

¹⁵⁵ P. Rajasingh, R. Cohen, E. Shirman, L. J. W. Shimon, B. Rybtchinski, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 5973-5979

CHAPITRE II : SYNTHESE DES DERIVES PERYLENIQUES

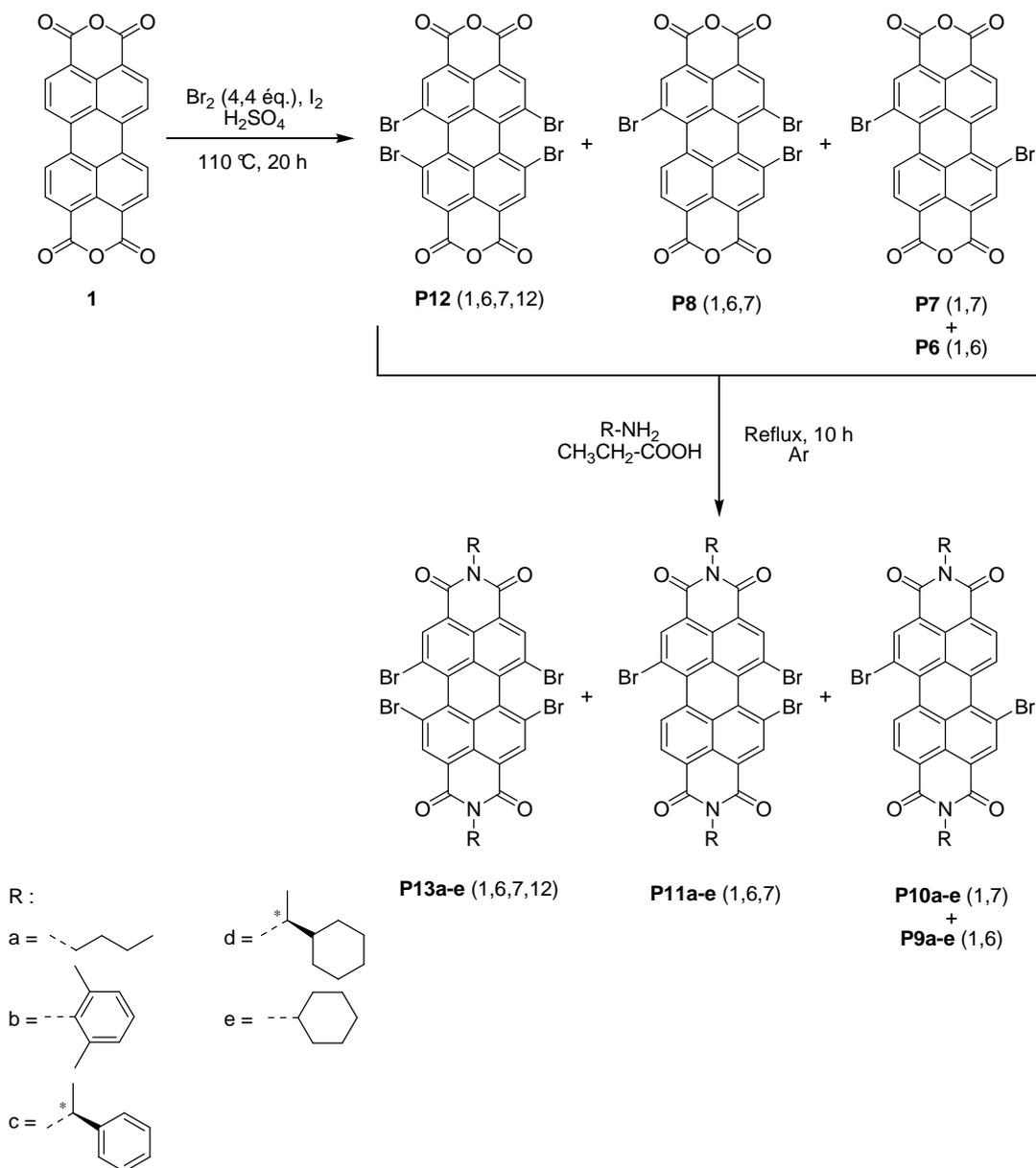


Figure II. 19 : Sch\u00e9ma global de synth\u00e8se pour l'obtention des compos\u00e9s 1,6,7,12-t\u00e9trabromo-3,4,9,10-t\u00e9tracarboxybisimides **P13a-e**.

Le d\u00e9part de cette t\u00e9trabromation est identique \u00e0 la dibromation. Par un double \u00e9quivalent de dibrome, nous arrivons \u00e0 former de mani\u00e8re majoritaire le compos\u00e9 1,6,7,12-T\u00e9trabromop\u00e9ryl\u00e8ne-3,4,9,10-t\u00e9tracarboxylique acide bisanhydride. Cependant \u00e0 ce stade, en raison de son insolubilit\u00e9 dans les solvants organiques, le m\u00e9lange du produit brut polybrom\u00e9 est directement utilis\u00e9 pour l'\u00e9tape suivante de condensation avec les amines sans purification. Cette fois-ci, la r\u00e9action a lieu dans l'acide propionique pendant 10 heures pour former un m\u00e9lange de produits brom\u00e9s s\u00e9parables par colonne chromatographique gel de silice. Les proportions relatives de

cette tétrabromation non sélective sont les suivantes : 60/20/10 en faveur du produit désiré **P13a-e**. Il est cependant possible d'améliorer ces rendements en faveur du produit 1,6,7,12-tétrabromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxybisimide **P13** en utilisant l'acide sulfurique fumant^{129b}.

A ce stade clé, nous sommes parvenus à produire non sans mal, nos différents synthons essentiels (Figure II. 20) pour la suite de nos réactions.

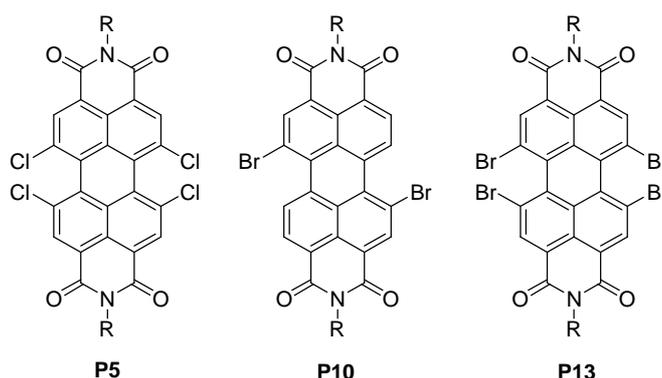


Figure II. 20 : Bilan des synthons polyhalogénés.

II.3.1.2.3 Cas particuliers des diamines

Comme cela a été montré précédemment, les matériaux photoconducteurs organiques à base de pérylène sont désormais largement utilisés en remplacement de leurs homologues inorganiques. Leurs principaux avantages sont leurs faibles coûts, la facilité de fabrication dans une large gamme de dispositifs, ce qui les rendent comme des précieux candidats. Déjà connus pour leurs applications comme cellules solaires¹⁵⁶, diodes électroluminescentes^{119,157} (OLEDs) et transistors organiques¹⁵⁸ (OFETs), il existe une autre catégorie d'application moins connue qu'est la photoconductivité dans les photorécepteurs xérogaphiques¹⁵⁹ comme les matériaux générateurs de charges appelés CGM (**C**harge **G**enerating **M**aterials). La condition nécessaire requise pour les CGMs est la haute sensibilité à la longueur d'onde de radiation correspondante. Ainsi les pérylènes-3,4,9,10-tétracarboxylique

¹⁵⁶ D. Woehrie, D. Meissner, *Adv. Mater.*, **1991**, 3, 129-138

¹⁵⁷ (a) X. Z. Jiang, Y. Q. Liu, S. G. Liu, W. F. Qiu, X. Q. Song, D. Zhu, *Synth. Met.*, **1997**, 91, 253-256; (b) J. Kalinowski, P. Di Marco, M. Cocchi, V. Fattori, N. Camaioni, J. Duff, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 2317-2319 ; (c) M. Yoshida, A. Fujii, Y. Ohmori, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 734-736

¹⁵⁸ G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 365-377

¹⁵⁹ K. Y. Law, *Chem. Rev.*, **1993**, 449-486

bisbenzimidazoles^{160,179a} obtenus par condensation du pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide dianhydride **1** avec l'orthophénylènediamine, répondent à ce critère et font donc partis de ces matériaux. Dans un tout autre contexte, d'autres équipes^{161,162}, se sont également intéressés à ces pérylènebisarylamidines en vue d'un élargissement du système π de ces molécules en position carboxydiimide ou du noyau pérylène en quaterrylène.

Ainsi, nous avons essayé d'appliquer cette méthode à nos dérivés acide dianhydriques polyhalogénés (**P4**, **P7** et **P12**), comme le montre la Figure II. 21 ci-dessous.

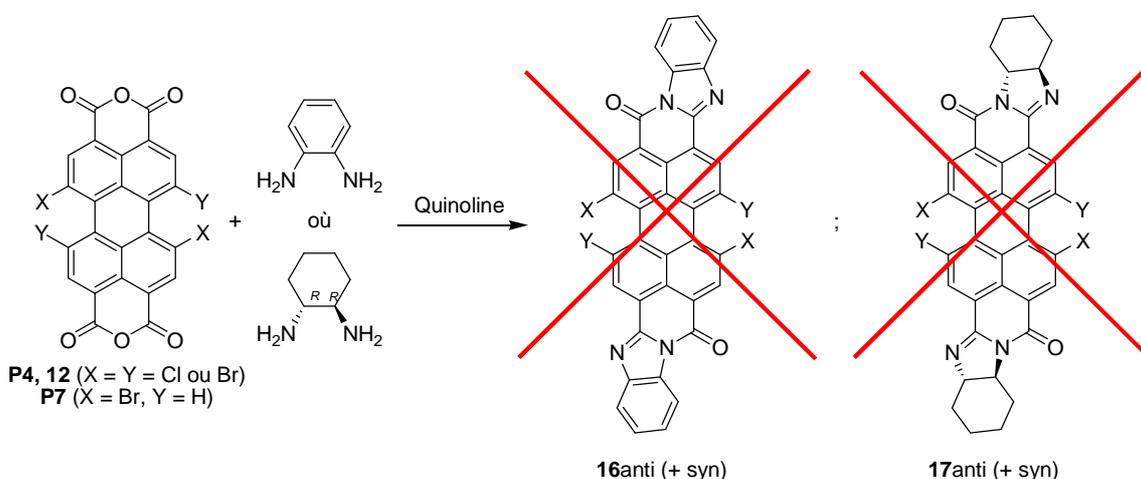


Figure II. 21 : Tentative de synthèse des pérylène-3,4,9,10-tétracarboxybisbenzimidazoles polyhalogénés.

Nous n'avons pu obtenir les dérivés **16** et **17**, que se soit avec la diamine aromatique 1,2-phénylènediamine ou une diamine chirale comme la (*R*)-cyclohexanediamine. Cependant la double condensation imposée par nos diamines est certainement limitée par l'importante torsion du système π du noyau pérylénique propre au dérivé tétrachloro **P4** par exemple. La solution à ce problème pourrait venir d'une condensation en deux étapes comme le montre la Figure II. 22. Notons que cette

¹⁶⁰ (a) V. J. Sapagovas, P. Kadziauskas, A. Undzenas, R. Purlys, *Environmental and Chemical Physics*, **2001**, 23, 30-37 ; (b) Y. Nagao, K. Tsuda, K. Kozawa, T. Uchida, *Heterocycles*, **2001**, 54, 757-764 ; (c) K.-I. Nakaya, T. Tanaka, Y. Shirataki, H. Shiozaki, K. Funabiki, K. Shibata, M. Matsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, 74, 173-177 ; (d) Q. Xuhong, R. Shengwu, *J. Chem. Eng. Data*, **1988**, 33, 528-529 ; (e) S. Y. S. Beheshtiha, R. Hekmatshoar, F. Soltani, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **2004**, 179, 1723-1729 ; (f) Z. Jankowski, R. Stolarski, K. Celnik, *Dyes and Pigments*, **1983**, 4, 1-10 ; (g) Y. Nagao, T. Misono, *Dyes and Pigments*, **1984**, 5, 171-188 ; (h) A. T. Peters, M. J. Bide, *Dyes and Pigments*, **1985**, 6, 267-275 ; (i) Q. Xuhong, Z. Zhenghua, C. Kongchang, *Dyes and Pigments*, **1989**, 11, 13-20

¹⁶¹ H. Quante, Y. Geerts, K. Müllen, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 495-500

¹⁶² (a) T. Sakamoto, C. Pac, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 94-98 ; (b) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183-185 ; (c) T. Maki, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1952**, 25, 411-413

solution très hypothétique fut l'étude de deux équipes¹⁶³ sur des structures péryléniques¹⁶⁴ planes c'est-à-dire ne possédant pas de régio-fonctionnalisation en position 1,6,7 et 12. Ainsi la double condensation fût effectuée dans des solvants à très hauts points d'ébullition (DMF, NMP, imidazole, quinoline, ...)

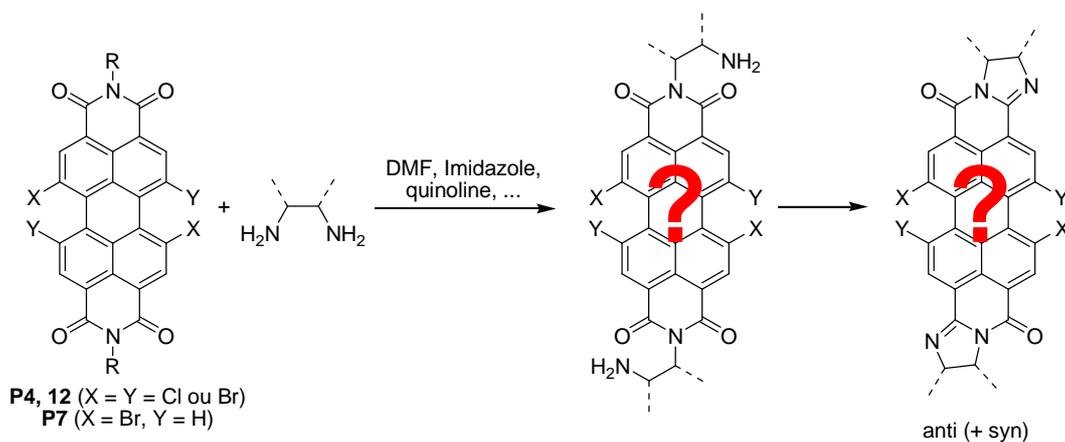


Figure II. 22 : Hypothèse quant à la formation des pérylènebisbenzimidazoles fonctionnalisés.

II.3.2 Réaction de Couplage C-C

II.3.2.1 Réaction de type Suzuki

La réaction très connue de Suzuki ou Suzuki-Miyaura¹⁶⁵ consiste d'une manière générale en une réaction de couplage croisé entre un dérivé halogéné, un acide boronique et d'une base pour former une liaison C-C, le tout assisté par un catalyseur au palladium très généralement et d'un ligand. La clé du succès dans ce genre de réaction est l'addition de la base (NaOH, NaOEt, KOH, CsOH, Na₂CO₃, K₃PO₄, KF, ...), laquelle vraisemblablement active la faible nucléophilie des boranes, boronates, ... pendant l'étape de transmétallation. Cependant dans notre étude, il s'agira d'un couplage de type ayle-aryle où dans le cas le plus complexe il faudra lier quatre halogénures (chlore : **P5** ; brome : **P13**) à quatre atomes de carbone provenant de l'acide boronique aromatique correspondant. Dans un premier temps, nous aurons recourt essentiellement à l'acide boronique aromatique le plus simple

¹⁶³ X. Wang, G. Wang, C. Zhong, X. Wu, E. Fu, *Tetrahedron Asym.*, **2006**, 17, 916-921

¹⁶⁴ R. Blanco, R. Gomez, J. L. Segura, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 2171-2174

¹⁶⁵ (a) S. Schröter, C. Stock, T. Bach, *Tetrahedron*, 2005, 61, 2245-2267 ; (b) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 20, 3437-3440 ; (c) N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 972-980 ; (d) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457-2483 ; (e) A. Suzuki, *Chem. Comm.*, **2005**, 4759-4763

qui puisse exister, c'est-à-dire l'acide phénylboronique, toujours dans l'optique du mimétisme par rapport au rubrène. G. Fu & al.¹⁶⁶ dénonce la faible réactivité des chlorures dans ces couplages croisés de type Suzuki-Miyaura qui est généralement attribuée à la robustesse de la liaison carbone – chlore¹⁶⁷ (énergie de dissociation : Ph – Cl = 96 Kcal/mol ; Ph – Br = 81 Kcal/mol ; Ph – I = 65 Kcal/mol). La Figure II. 23, montre le cycle catalytique de couplages croisés.

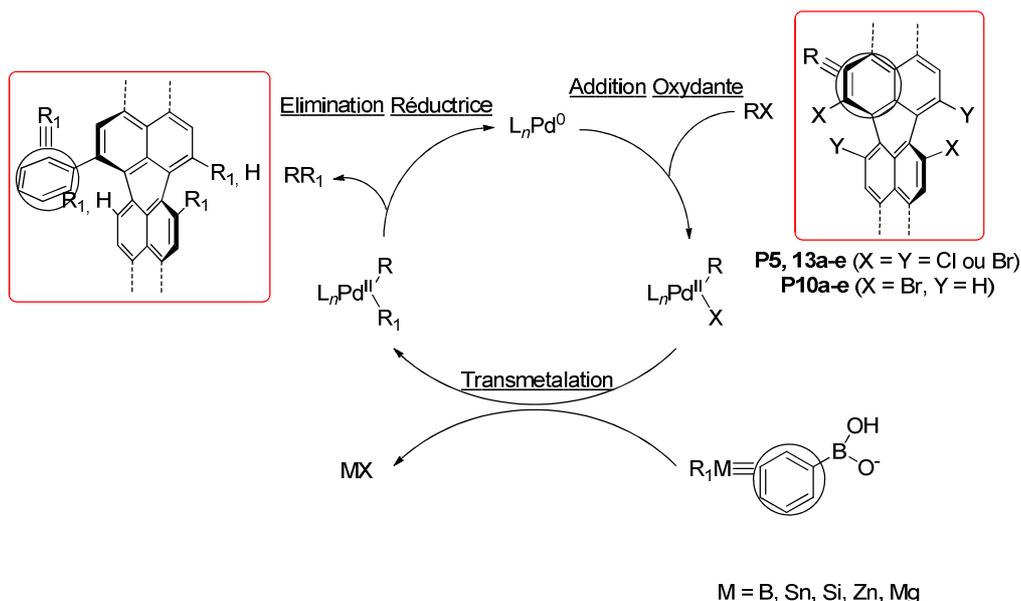


Figure II. 23 : Cycle catalytique générale des réactions de "Couplage Croisé" (Cross Coupling).

Dans notre cas, pour des structures aromatiques comme le pérylène, peu de couplages aryle – aryle¹⁶⁸ comme celui de Suzuki sont décrit à ce jour surtout dans le cas de dérivés tétrahalogénés. Dans les cas les plus difficiles, on a souvent recourt à des catalyseurs très sophistiqués et très onéreux comme ceux de Buchwald¹⁶⁹. En effet, seules des jonctions hétéroxy fonctionnalisées en 1,7 et en 1,6,7,12 du squelette pérylénique, représentent majoritairement la littérature. Il nous est donc apparu évident d'essayer le mode opératoire classique pour ce genre de réaction

¹⁶⁶ A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 4176-4211

¹⁶⁷ (a) V. V. Grushin, H. Alper, *Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis*, (Ed. : S. Murai), Springer, Berlin, **1999**, pp. 193-226 ; (b) V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 1047-1062

¹⁶⁸ (a) G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5384-5427 ; (b) A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4020-4028 ; (c) J.-H. Ryu, C.-J. Jang, Y.-S. Yoo, S.-G. Lim, M. Lee, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 8956-8962

¹⁶⁹ (a) J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1162-1163 ; (b) T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4685-4696

catalysée. Dans un premier temps, nous avons utilisé comme il est de coutume¹⁷⁰ pour ce genre de réaction, le catalyseur tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) (Figure II. 24).

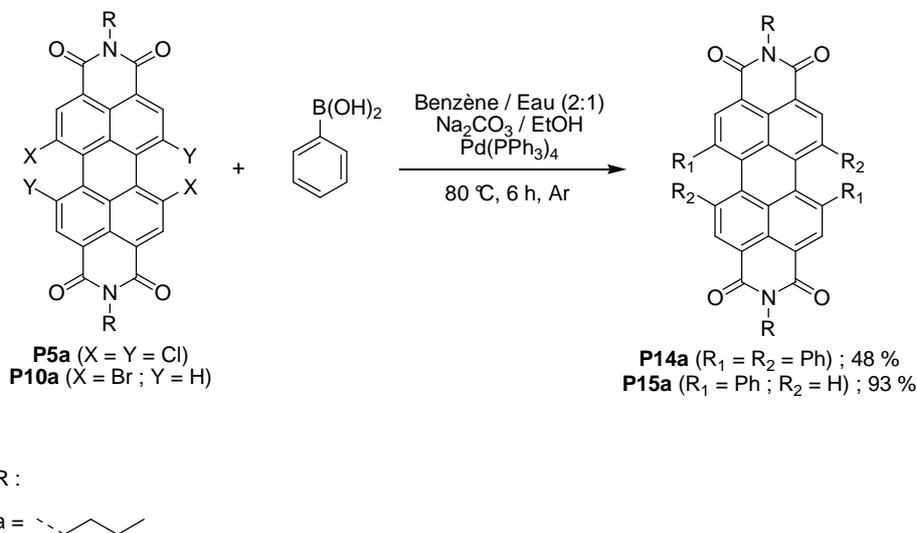


Figure II. 24 : Couplage Suzuki et formation des dérivés *N,N'*-dibutyl-1,7-diphényle et 1,6,7,12-tétraphénylperyène-3,4,9,10-tétracarboxydiimide.

Dans le but de se faire la main sur ce genre de réaction connue de la chimie organométallique, nous avons commencé par le composé dibromopéryène **P10a** qui selon nous, devrait présenter moins de difficultés par rapport à son homologue plus complexe, le tétrachloropéryène **P5a**. Après introduction des différents réactifs selon un ordre bien précis dans le mélange biphasique, la réaction fût menée à bien en 6 heures de temps. La disparition totale du réactif de départ de couleur rouge fluorescent en un rose fuschia, suivie par CCM, indiqua que la réaction était totale. La difficulté rencontrée dans cette première partie des réactions catalytiques, réside sur la difficulté chromatographique à isoler le bon produit diphénylperyènebisimide **P15a** fut obtenu avec un rendement de 93 %. Nous avons conservé le même protocole expérimental pour la synthèse en version tétrachlorée **P5a**, hormis l'excès plus conséquent des différents réactifs : acide phénylboronique (20 éq. au lieu de 8), 5 mol % au lieu de 3 en catalyseur et 10 éq. de base (Na₂CO₃) au lieu de 3. Pour la première fois dans ces conditions, nous sommes parvenus à isoler toujours après chromatographie sur colonne gel de silice, le produit *N,N'*-dibutyl-1,6,7,12-

¹⁷⁰ M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis – A Manual*, Wiley, 2002

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS PERYLÉNIQUES

tétraphénylpérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide diimide **P14a**. La coloration particulière prise par le milieu réactionnel durant ces 6 heures de réaction, du rouge foncé au bleu – violet, témoigne encore une fois d'une totale réactivité en produit désiré. Par variations des différents réactifs de départ, illustrées dans le Tableau II. 6, nous avons tenté d'améliorer le rendement de cette réaction.

Entrée	Solvant	Base	Catalyseur	Ligand	Résultats
1	Benzène	Na ₂ CO ₃ /EtOH	Pd(PPh ₃) ₄	P(tBu) ₃	a
2	THF	KF	Pd ₂ dba ₃	P(tBu) ₃	b
3	THF	KF	Pd(PPh ₃) ₄	P(tBu) ₃	c
4	Toluène	K ₃ PO ₄	Pd ₂ dba ₃	P(tBu) ₃	d
5	Toluène	K ₃ PO ₄	Pd(PPh ₃) ₄	P(tBu) ₃	e

Protocole commun à ces différentes expériences : 10 éq. de base, 0,05 éq. = 5 mol % de catalyseur, 3 – 4 gouttes de ligand, 10 éq. d'acide phényle boronique, reflux, 6 h, Ar.

a 25 % de rendement en produit **P14a** après 6 h de réaction

c début de conversion partielle après 6 h

b, d, e : pas d'évolution après 6 h de réaction

Tableau II. 6 : Essais de divers réactifs.

De ces différents résultats, il en ressort que notre premier protocole de mise en œuvre semble le mieux convenir pour le couplage croisé type Suzuki sur la formation du 1,6,7,12-tétraphénylpérylène-3,4,9,10-tétracarboxydiimide. La principale différence entre nos conditions opératoires présentées sur la Figure II. 24 et le Tableau II. 6 réside dans l'utilisation d'un solvant biphasique benzène/eau. Seul celui-ci conduit dans un temps maximum de six heures au produit **P14a** avec 48 % de rendement contre 25 en utilisant le benzène seul comme solvant (entrée 1). D'autres solvants bien connus de la littérature concernant ces réactions organocatalytiques existent comme par exemple le couple toluène/K₃PO₄. Les entrées 4 et 5 indiquent la non réactivité de ces derniers pour ce genre de réaction catalysée au Pd(PPh₃)₄ ou Pd₂dba₃. L'utilisation du THF couplé au fluorure de potassium est régulièrement employée dans ce genre de chimie mais il apparaît ici (entré 2 et 3) comme inefficace. Il est intéressant de remarquer qu'un début de conversion partielle après 6 heures de réaction à reflux sous atmosphère inerte d'argon est observé lors de l'emploi du tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0).

Ceci, témoigne donc bien que ce catalyseur semble le plus approprié à notre réaction de couplage avec des structures pérylènes.

A ce stade nous sommes parvenus à synthétiser une molécule cible finale parmi nos différents objectifs de synthèse. Celle-ci relevait du défi car il s'agissait du premier couplage aryle – aryle sur une molécule polyaromatique tétrahalogénée de type pérylène. Malheureusement, peu de temps après nous, l'équipe japonaise de D. Zhu synthétisèrent à leur tour cette molécule en partant de la version tétrabromée acide dianhydrique (**P12**) avec des rendements non supérieurs aux nôtres. La Figure II. 25 représente la *N,N'*-dibutyl-1,6,7,12-tétraphénylperyène-3,4,9,10-tétracarboxybisimide **P14a** synthétisée avec la torsion du noyau pérylène.

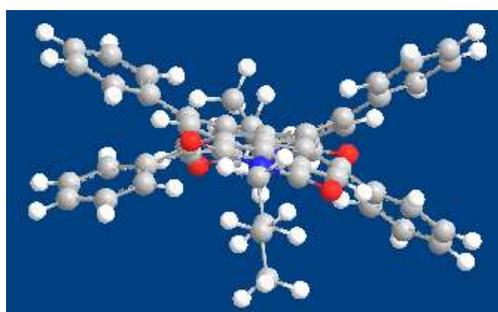
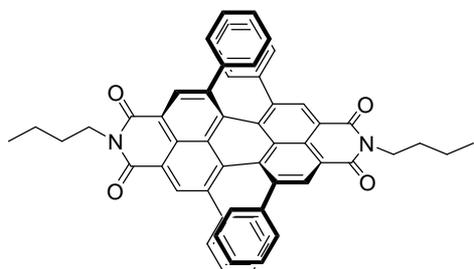


Figure II. 25 : Représentation de la *N,N'*-dibutyl-1,6,7,12-tétraphénylperyène-3,4,9,10-tétracarboxybisimide **P14a** avec calcul du minimum d'énergie via le logiciel Chem3D Ultra version 8.0.

II.3.2.2 Réactions de cyanation

Comme le montrait la Figure II. 11 rétrosynthétique, nous nous sommes aussi intéressés aux réactions visant à former des cyano-pérylènes. L'une des procédures classiques de cyanation à partir d'un dérivé halogéné, utilise le cyanure de cuivre à reflux dans la diméthylformamide (DMF). Nous avons donc appliqué dans un premier temps ce protocole sur le dérivé *N,N'*-dicyclohexyl-1,7-dibromopéryène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P10e** (Figure II. 26). Après quatre à cinq heures de

reflux avec un large excès de cyanure (20 à 30 éq.), nous observons une conversion partielle de la réaction et ce même après 24 heures voir plus et rajout de CuCN. Au-delà de ces larges excès en temps et en réactif, on observe une dégradation du milieu réactionnel. Ainsi avec cette méthode il nous semble impossible d'obtenir plus de 50 % en produit *N,N'*-dicyclohexyl-1,7-dicyanopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P16e**.

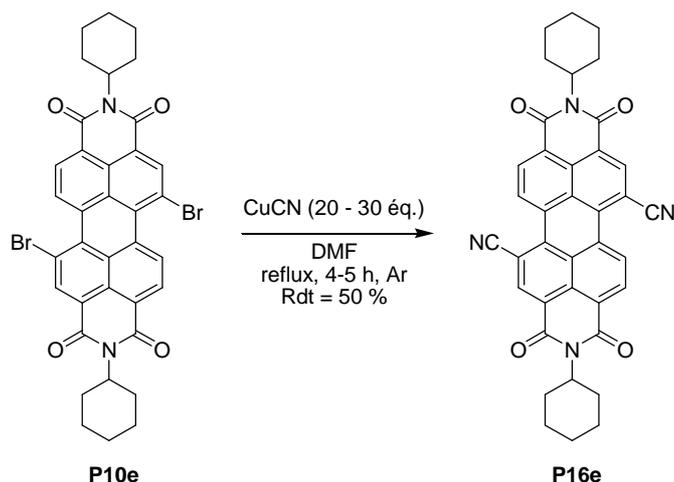


Figure II. 26 : Procédure classique de cyanation.

Afin d'améliorer cette réaction et après observation de la littérature récente¹⁷¹ dans ce domaine, nous nous sommes orientés vers une réaction catalysée au palladium(0) (Figure II. 27). Et par ce biais^{119h,120a,135,165,172}, il nous a été possible d'obtenir le même produit que précédemment mais avec un rendement nettement supérieur puisque la réaction est quantitative. L'utilisation cette fois-ci du tris(dibenzylidèneacétone)-dipalladium(0) comme catalyseur et du 1,1'-bis(diphénylphosphino)-ferrocène comme ligand dans le dioxane pendant 20 heures sous atmosphère inerte, conduit au produit attendu **P16e** avec un rendement de 100 % après purification sur chromatographie gel de silice dans le dichlorométhane.

¹⁷¹ (a) P. E. Maligres, M. S. Waters, F. Fleitz, D. Askin, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 8193-8195 ; (b) T. Sakamoto, K. Ohsawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1999**, 16, 2323-2326 ; (c) F. Jin, N. Confalone, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 3271-3273

¹⁷² (a) M. J. Ahrens, M. J. Fuller, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2684-2686 ; (b) S. Toyota, T. Shimasaki, T. Ueda, N. Tanifuji, K. Wakamatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2004**, 77, 2065-2070 ; (c) S. Toyota, T. Nakagawa, M. Kotani, M. Oki, H. Uekusa, Y. Ohashi, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 10345-10351 ; (d) Y. Otomaru, T. Senda, T. Hayashi, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3357-3359 ; (e) W. E. Kowtoniuk, M. E. Rueffer, D. K. MacFarland, *Tetrahedron Asym.*, **2004**, 15, 151-154 ; (f) R. E. Abed, B. B. Hassine, J.-P. Genêt, M. Gorsane, A. Marinetti, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 1517-1522 ; (g) J. X. Wu, B. Beck, R. X. Ren, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 387-389

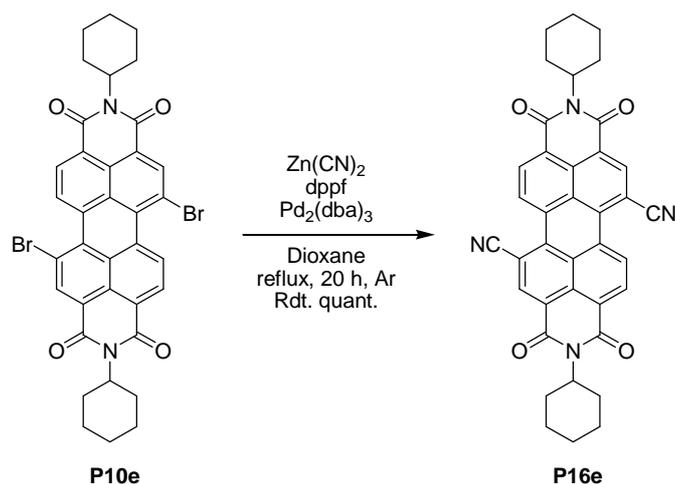


Figure II. 27 : Réaction de cyanation catalysée par le palladium(0) sur le composé *N,N'*-dicyclohexyl-1,7-dicyanopérylène-3,4,9,10-tétracarboxydiimide.

Comme nous l'avons fait pour la réaction de Suzuki et voyant le succès rencontré pour le dérivé dibromé, nous en avons fait de même pour la version tétrahalogéné (tétrachloro : **P5** ; tétrabromo : **P13**) comme le montre la Figure II. 28.

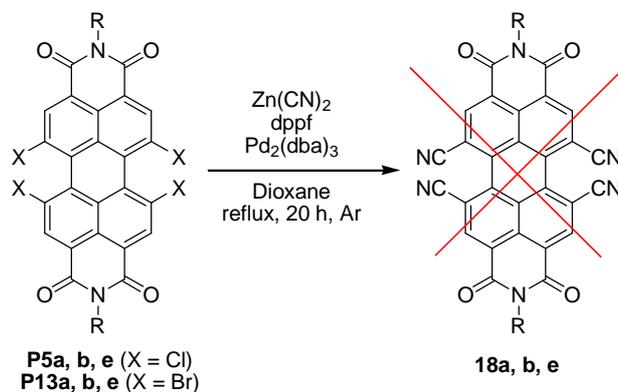


Figure II. 28 : Réaction de tétracyanation sur les dérivés tétrahalogénés **P5** et **P13**.

Dans un premier temps, nous nous avons utilisés les dérivés 1,6,7,12-tétrachloro et tétrabromobisimides les plus simples, c'est-à-dire ceux possédant les amines **a**, **b** et **e**. Malgré çà, les réactions n'ont pas fonctionnées et aucune conversion n'a pu être observée. De ce fait, nous avons donc tenté la méthode classique utilisant le cyanure de cuivre comme l'illustre la Figure II. 29. Le composé **18** 1,6,7,12-tétracyanopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide n'a pu être obtenu. En effet, pour le réactif *N,N'*-dibutyl-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxybisimide **P5a**, en présence d'un fort excès de cyanure de cuivre (20éq.)

à 170 °C, on observe après 4 à 5 heures la formation d'un produit sur CCM pouvant correspondre à une cyanation partielle. Cette hypothèse a pu être vérifiée par RMN ^{13}C , après isolement du produit **P17a** (51 %), qui présente non pas un seul et unique pic typique de la liaison carbonyle C=O mais deux, ajoutés à un pic à 116 ppm correspondant à la liaison nitrile C≡N (110 – 135 ppm). Cette caractéristique est donc en accord avec notre structure représentée sur la Figure II. 29 : *N,N'*-dibutyl-1,7-dicyano-6,12-dichloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxydiimide **P17a**. Si la réaction est poursuivie 24 h supplémentaires avec de nouveau un fort excès de CuCN (20 éq.), on observe la formation du composé **P18a** de couleur verte pouvant correspondre au *N,N'*-dibutyl-1,6,7-tricyano-12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxybisimide par la présence de 3 pics pour la liaison C-CN. Cette technique, ne nous a pas permis d'obtenir même dans une moindre quantité le produit attendu **18**.

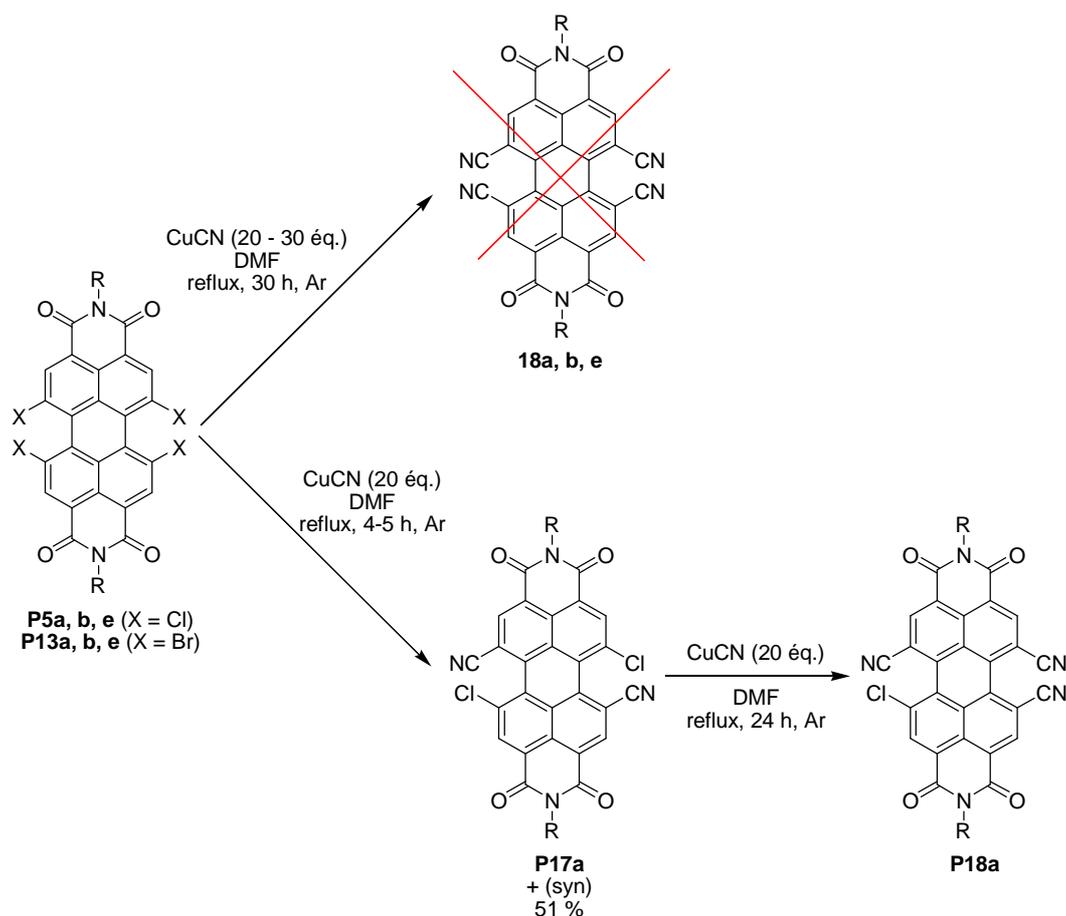


Figure II. 29 : Réaction avec le cyanure de cuivre.

II.3.2.3 Réaction de type Sonogashira

En parallèle des réactions de cyanation, nous nous sommes orientés vers la synthèse d'un couplage qui lie un dérivé halogéné à un alcyne, en d'autres mots à la réaction de Sonogashira. En effet, le but recherché est de pouvoir effectuer par la suite une réaction de Vollhardt visant la réalisation de structures pyridiniques et phényliques par mimétisme au rubrène (Cf. I.2.2.2). C'est pourquoi nous visons à obtenir des composés possédant une triple liaison soit de type C≡N (Cf. II.3.2.2) ou de type C≡C (réaction de Sonogashira). Dans ce contexte, aidé de la littérature à ce sujet^{120a,154b-f,155}, nous avons dans un premier temps réalisé le couplage à partir du dérivé **P10e** dibromé, illustré par la Figure II. 30 ci-dessous.

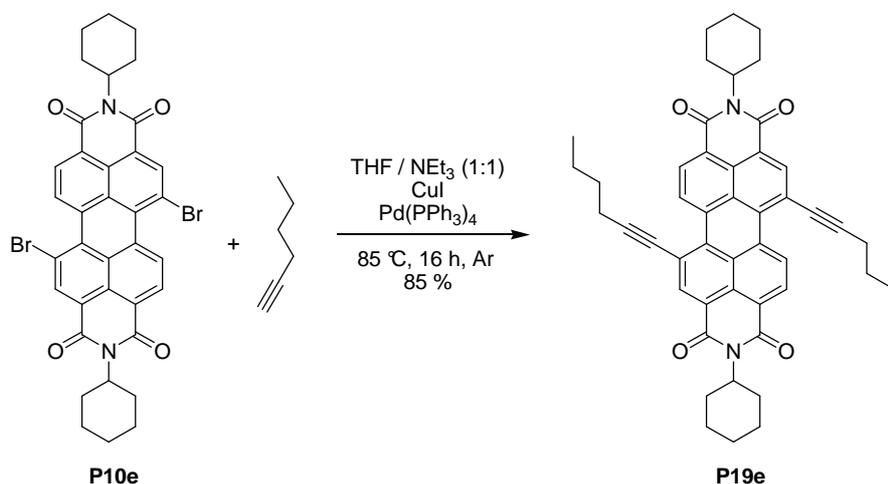


Figure II. 30 : Réaction de Sonogashira à partir des dérivés dibromés **P10**.

Hormi d'autres protocoles expérimentaux sur les réactions de type Sonogashira¹⁷³, la majeure partie d'entre-elles ont lieu en présence d'iodure de cuivre catalysée par la palladium(0) en l'occurrence ici le tétrakis(triphénylphosphine). Après 16 h sous atmosphère d'argon dans un mélange de THF et de triéthylamine à 85 °C, nous sommes parvenus aisément (85 %) à obtenir le dérivé **P19e** facilement reconnaissable de nos réactifs de départ par sa couleur rose – violet. Dans les mêmes conditions avec des proportions adéquates, nous avons tenté cette réaction à nos dérivés tétrahalogénés **P5** et **P13** respectivement, comme le montre la Figure II. 31 ci-dessous.

¹⁷³ (a) Y. Liang, Y.-X. Xie, J.-H. Li, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 379-381 ; (b) J. Jiang, B. R. Kaafarami, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2155-2158 ; (c) R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 4085-4091 ; (d) C. Yi, R. Hua, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2535-2537 ; (e) F. Nolde, W. Pisula, S. Müller, C. Kohl, K. Müllen, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3715-3725

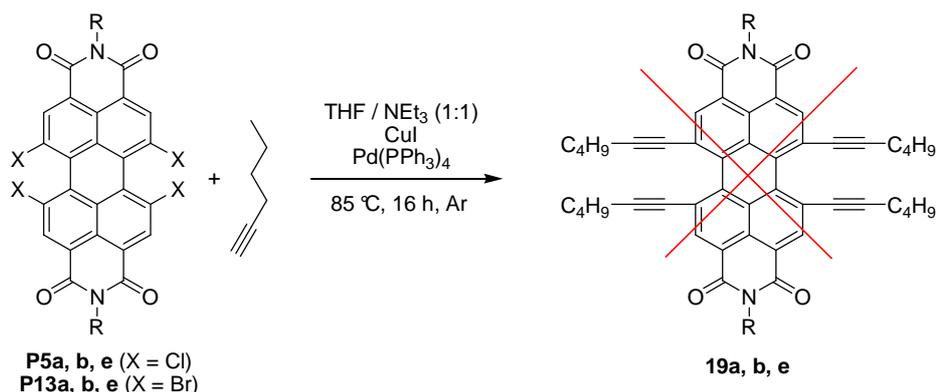


Figure II. 31 : Réaction de Sonogashira sur les dérivés tétrahalogénés **P5** et **P13**.

Après maintes reprises, Il ne nous a jamais été possible d'isoler ni même de former le produit **19**.

II.3.2.4 Réaction de type Vollhardt

A ce stade, notre principal objectif était d'appliquer la réaction de Vollhardt à nos composés **18** et **19** de manière à former par réaction avec un dialcynes des dérivés tétrapyrindinylbisimide dans le cas du composé **18** ou d'importantes structures aromatiques tétrabiphényldiimides dans la cas du composé **19**. N'étant pas arrivé à synthétiser ces deux molécules, nous avons du nous contenter de leurs cousins disubstitués **P16e** et **P19e**. Dans notre étude, la principale difficulté réside sur l'encombrement stérique de la structure pérylène en position 1,6,7 et 12 et de la taille des groupements que l'on veut y greffer. La réaction de Vollhardt¹⁷⁴ est à la base une cycloaddition [2 + 2 + 2] intra ou intermoléculaire catalysée par le cobalt (Figure II. 32).

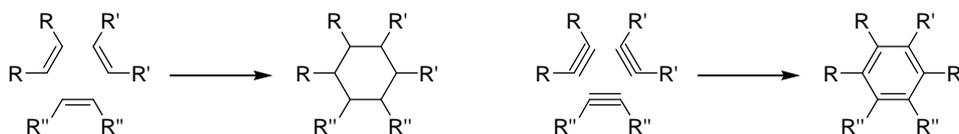


Figure II. 32 : Prototype de la cycloaddition [2 + 2 + 2] de Vollhardt.

¹⁷⁴ K. Peter, C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 539-556

Après une étude bibliographique sur les réactions de Vollhardt, on remarque que durant ces dernières années la course à des catalyseurs associés à des ligands de plus en plus élaborés permettant d'obtenir des réactions avec des rendements performants, ne semblent pas vouloir s'arrêter¹⁷⁶. Malgré cela, il est possible d'obtenir dans des conditions relativement aisées des ligands chiraux 2,2'-bis(pyridin-2-yl)-1,1'-binaphthyl à partir de 2,2'-dicyano-1,1'-binaphthyl énantio-purs et de diynes suivant une réaction de cycloaddition¹⁷⁷. L'encombrement spatial et stérique de ces molécules se rapprochant des nôtres, nous avons donc envisagé ce type de réaction sur nos composés **P16e** et **P19e**, comme le montre la Figure II. 34.

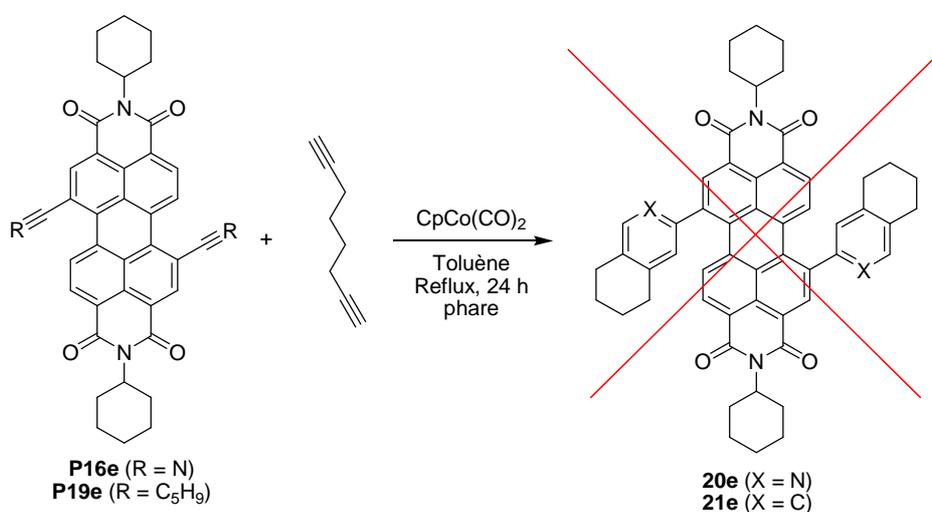


Figure II. 34 : Cycloaddition [2 + 2 + 2] sur les dérivés **P16e** et **P19e**.

Dans un premier temps, nous avons utilisé la lumière visible à l'aide d'un projecteur afin d'accélérer la réaction et tenter d'arriver au produit **20** et **21**, ce qui n'a pas été le cas. Même sous large excès d'octadiyne et poursuite du reflux, aucune conversion n'a été observée. C'est pourquoi nous avons essayé d'irradier le milieu réactionnel par utilisation d'une lampe à rayonnent à 420 nm, mais en vain.

¹⁷⁶ (a) M. M. McCornick, H. A. Duong, G. Zuo, J. Louie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5030-5031 ; (b) B. Heller, B. Sundermann, C. Fischer, J. You, W. Chen, H.-J. Drexler, P. Knochel, W. Bonrath, A. Gutnov, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 9221-9225 ; (c) A. Gutnov, B. Heller, C. Fischer, H.-J. Drexler, A. Spannenberg, B. Sundermann, C. Sundermann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 3795-3797 ; (d) L. V. R. Bonaga, H.-C. Zhang, A. F. Moretto, H. Ye, D. A. Gauthier, J. Li, G. C. Leo, B. E. Paryanoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3473-3485 ; (e) T. N. Tekavec, G. Zuo, K. Simon, J. Louie, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 5834-5836

¹⁷⁷ T. Hoshi, M. Katano, E. Nozawa, T. Suzuki, H. Hagiwara, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 3489-3491

II.3.3 Réaction de type Hagihara

Suite à de nombreux problèmes rencontrés lors des réactions de couplage C-C, nous nous sommes orientés pour finir vers la réaction d'Hagihara souvent associée dans des structures aromatiques très complexes. Répondant bien à ce critère, nos structures péryléniques polyfonctionnalisées convenaient parfaitement pour ce couplage cette fois-ci de type C-N. Malgré une description déjà faite dans la littérature^{120a,129a,135,154d,155,178}, nous avons réalisé notre première jonction hétéroatome sur le composé **P10e** *N,N'*-dicyclohexyl-1,7-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxybisimide comme l'illustre la Figure II. 35.

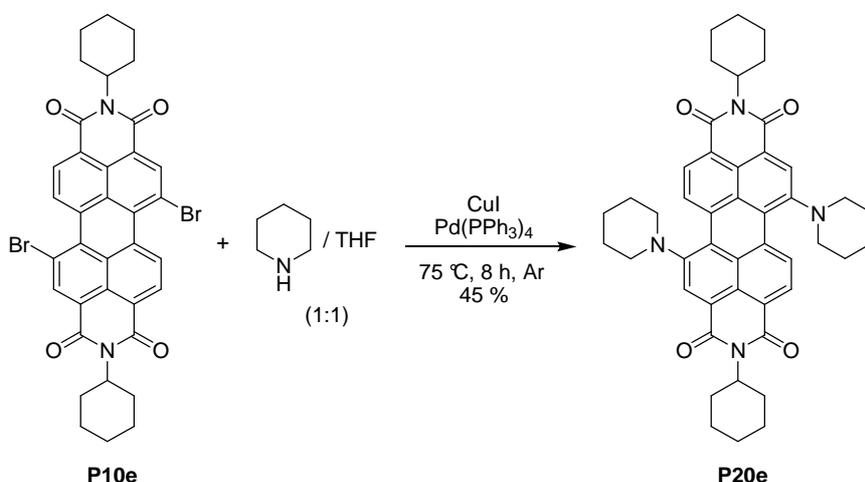


Figure II. 35 : Réaction d'Hagihara à partir des dérivés dibromés **P10**.

Paladocatalysé par le tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) en présence d'iodure de cuivre sous argon pendant 8 heures à 75 °C, nous sommes parvenus à obtenir le composé *N,N'*-bis(cyclohexyl)-1,7-dipiperidinyl-pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P20e** avec un rendement relativement faible de 45 %. On remarquera que dans le temps imparti, la conversion est totale et facilement repérable par le changement de couleur du milieu réactionnel qui vire du orange fluorescent au vert. Dans cette réaction, la pipéridine introduit en large excès, joue le rôle de cosolvant. Notre stratégie nous amena à reproduire cette réaction sur nos dérivés tétrahalogénés **P5** et **P13** (Figure II. 36).

¹⁷⁸ (a) Y. Shibano, T. Umeyama, Y. Matano, H. Imahori, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1971-1974 ; (b) Y. Zhao, M. R. Wasielewski, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 7047-7050 ; (c) B. Rybtchinski, L. E. Sinks, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12268-12269

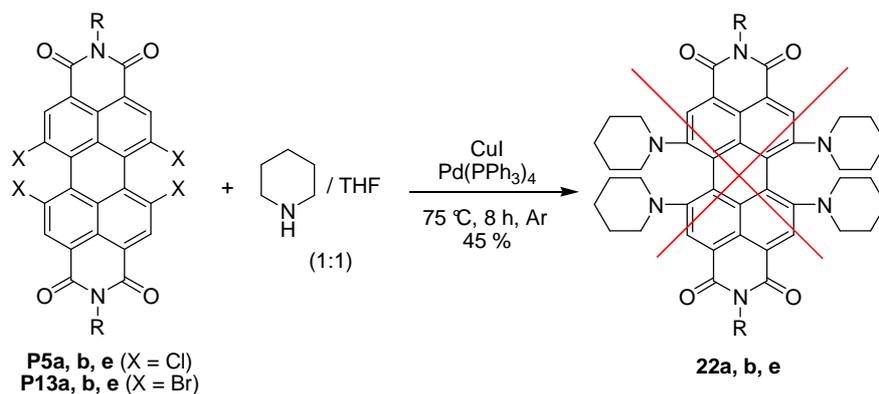


Figure II. 36 : Réaction d'Hagihara sur les dérivés tétrahalogénés **P5** et **P13**.

Dans les mêmes conditions que précédemment et sous large excès, nous n'avons pas pu obtenir le composé **22** résultant d'un tétracouplage hétéroatomique.

II.4 CONCLUSION

La Figure II. 37 finalise ce chapitre II sur la synthèse organique des molécules à base de pérylène et représente de manière succincte les différentes molécules qui ont été synthétisées au cours de mes trois années de recherche.

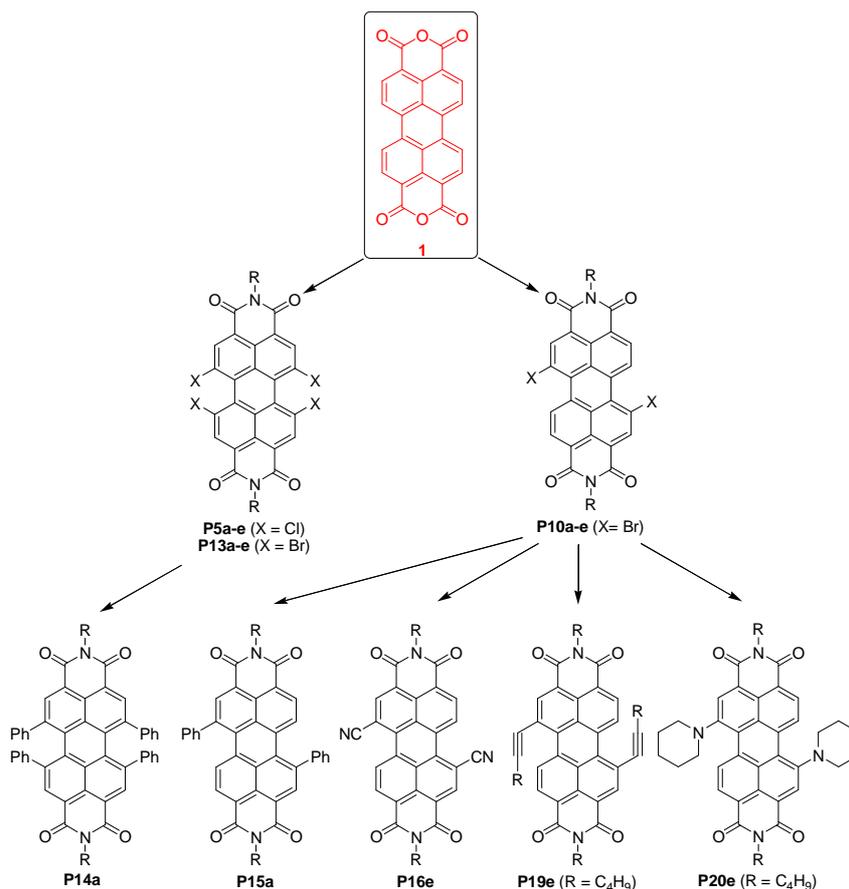


Figure II. 37 : Bilan synthétique.

La fonctionnalisation du squelette pérylène dans les positions 1,6,7 et 12, à permis l'obtention des synthons clés péryléniques **P5**, **P10** et **P13** permettant la synthèse d'autres molécules dérivées du pérylène, non présentées dans ce manuscrit. Par exemple¹⁷⁹, il est possible d'étendre le cycle pérylène soit de manière verticale dans le but d'obtenir des terrylènes de différentes tailles ou de manière longitudinale pour la synthèse des coronènes, comme le montre la Figure II. 38. Celle-ci ne présente qu'un éventail des composés obtenus à partir des synthons tant les possibilités offertes au pérylène sont grandes.

¹⁷⁹ (a) H. Quante, P. Schlichting, U. Rohr, Y. Geerts, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 197, 4029-4044 ; (b) S. K. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3513-3520 ; (c) S.-W. Tam-Chang, W. Seo, K. Rove, S. M. Casey, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 1832-1834 ; (d) Y. Li, Y. Li, J. Li, C. Li, X. Liu, M. Yuann, H. Liu, S. Wang, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 8378-8385 ; (e) P. Samori, N. Severin, C. D. Simpson, K. Müllen, J. P. Rabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9454-9457 ; (f) S. Chen, Y. Liu, W. Qiu, X. Sun, Y. Ma, D. Zhu, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2208-2215

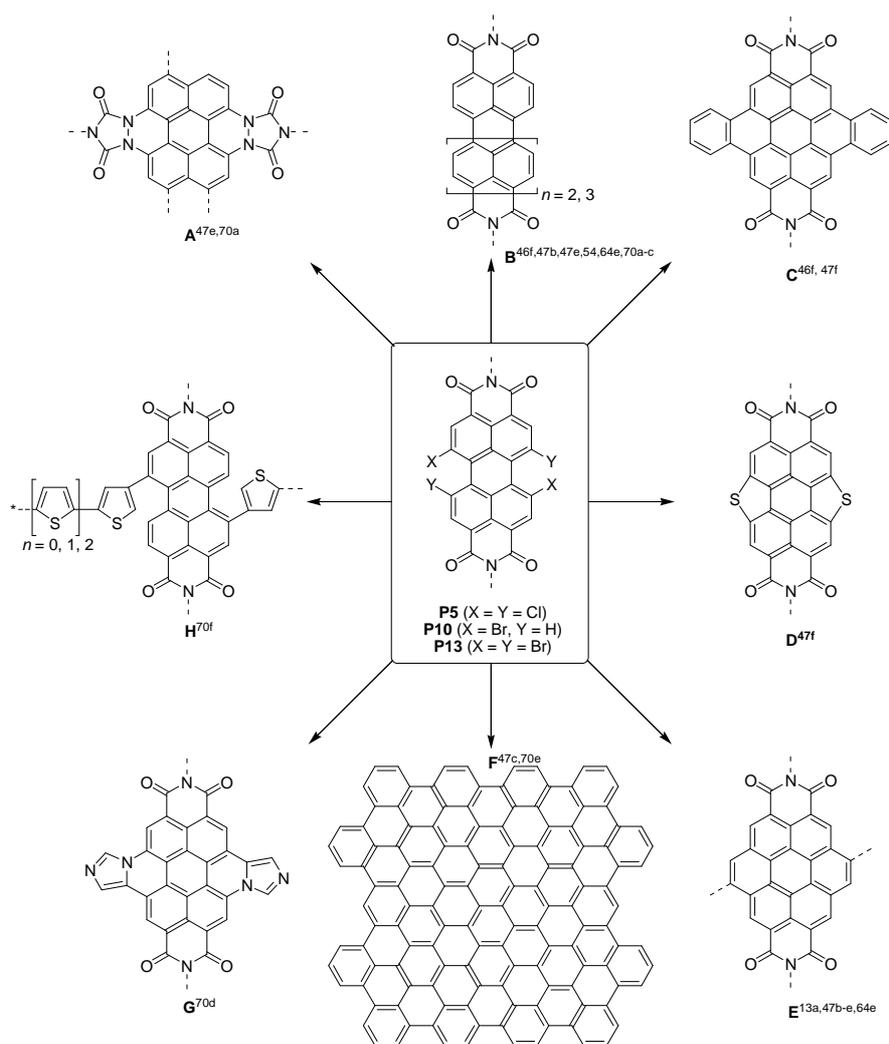


Figure II. 38 : Représentation des molécules à base de pérylène.

II.5 MODE OPERATOIRE

II.5.1 Instrumentations et solvants

II.5.1.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ¹H) et du carbone (RMN ¹³C) ont été enregistrés dans le chloroforme deutérié (CDCl₃) sur des appareils Bruker AC 250 et AC 500 (respectivement 250 MHz (¹H) et 62,89 MHz (¹³C), 500 MHz (¹H) et 125 MHz (¹³C)) à l'UFR Sciences Exactes et Naturelles de Reims Champagne-Ardenne. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au signal du chloroforme (7,26 ppm) et du TMS (0 ppm) pris comme références internes. Les constantes de couplages J déterminées sont exprimées en

Hertz (Hz) et la multiplicité des signaux est symbolisée comme suit : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet), dd (doublet de doublet), dt (doublet de triplet), ddd (doublet de doublet de doublet).

Les produits ont été nommés selon la nomenclature définie par l'IUPAC. Cependant, dans un souci de simplification pour les comparaisons, nous avons attribué à chaque carbone une numérotation propre et différente de celle donnée par la nomenclature, afin de mieux apprécier l'évolution de leurs déplacements chimiques au cours de la synthèse.

II.5.1.2 Spectrométrie de Masse (SM)

La spectrométrie de masse (SM) est effectuée sur un appareil Micromass Q-TOF micro (température de la source = 80 °C, CV = 30). L'ionisation est obtenue par électrospray en mode positif. Les masses molaires sont exprimées en g/mol et le terme LRMS sera indiqué si l'analyse a été faite à basse résolution et HRMS si elle a été faite à haute résolution.

II.5.1.3 Analyse Élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées au service de microanalyse de l'UFR Sciences Exactes et Naturelles de Reims Champagne-Ardenne sur un appareil Flash EA 1112 series.

II.5.1.4 Spectrométrie Infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un appareil à transformée de Fourier AVATAR 320 FT-IR soit sous forme de pastille au bromure de potassium, soit sous forme de film. Les nombres d'ondes ν sont exprimés en cm^{-1} .

II.5.1.5 Spectrométrie Ultraviolet (UV)

Les spectres ultraviolets ont été réalisés sur un spectrophotomètre KONTRON Instrument modèle UVIKON 941 plus. Les spectres sont traités par le logiciel UVS900Lite. Les longueurs d'ondes λ sont exprimées en nm.

II.5.1.6 Pouvoirs rotatoires

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre Perkin-Elmer modèle 341 à lampe de sodium ($\lambda = 589 \text{ nm}$, notée D). Ils sont notés comme suit :

$$[\alpha]_{\text{longueur d'onde}}^{\text{température (}^\circ\text{C)}} = X, X \text{ (concentration en g/ml, solvant)}$$

II.5.1.7 Chromatographie

L'évolution des réactions est suivie par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) sur gel de silice MERCK ART 5554 DC ALUFOLIEN FIESELGEL 60PF₂₅₄. Les rapports frontaux sont notés R_f (éluant). Les produits sont révélés avec une lampe UV à 254 nm et 356 nm. Nos produits étant tellement colorés que la révélation par des réactifs de type acide phosphomolybdique ou permanganate de potassium fut inutile.

La purification des produits est réalisée par chromatographie sur colonne sur gel de silice MERCK ART 9385 KIESELGEL 60 (0,040 – 0,063 mm).

II.5.1.8 Solvants et réactifs

Les purifications des solvants et des réactifs ont été effectuées suivant les méthodes décrites par Perrin et Armarego¹⁸⁰ :

- Le tétrahydrofurane est distillé sur sodium et benzophénone juste avant l'emploi,
- Le dichlorométhane, la pyridine et la triéthylamine sont distillés sur hydrure de calcium juste avant l'emploi,
- Le toluène et le N,N-diméthylformamide sont distillés sur hydrure de calcium et sont conservés sous argon,
- Le méthanol utilisé est de qualité CLHP.

Toutes les réactions en milieu anhydre ont été réalisées sous atmosphère d'argon et avec une verrerie préalablement séchée à l'étuve et refroidie sous courant d'argon.

¹⁸⁰ Perrin D. D., Armarego W. L. F. *Purification of laboratory chemicals*, 3^{ème} Ed. Pergamon Press, 1988

II.5.2 Synthèses des dérivés de pérylène

Dans une volonté de clarté et par souci de simplification, nous avons attribué à chaque carbone une numérotation propre commune à celle de la littérature sur le pérylène, comme le montre la Figure II. 39 ci-dessus.

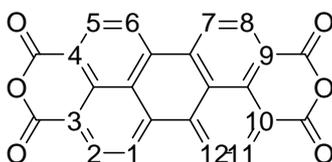
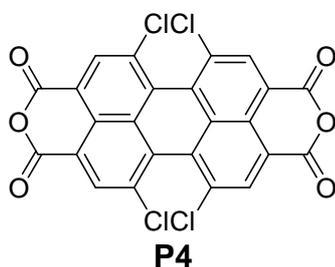


Figure II. 39 : Numérotation du squelette pérylène 1

II.5.2.1 Réaction d'halogénéation

II.5.2.1.1 Chloration

1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisanhydride



Formule brute : $C_{24}H_4Cl_4O_6$

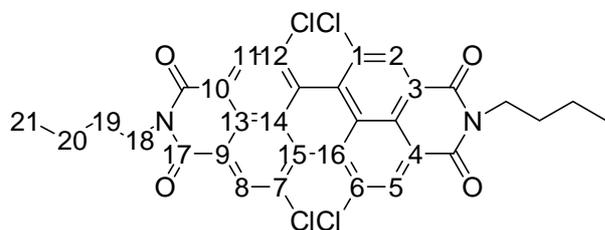
$M = 527,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide rouge

Mode opératoire : Dans un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant, on introduit successivement le pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique dianhydride **1** (5 g, 12,7 mmol), de l'iode (0,9 g, 3,45 mmol, 0,3 éq.) et l'acide chlorosulfonique (57,2 g, 0,5 mol, 38,5 éq.). Le mélange est porté à 60 – 70 °C p pendant 20 h sous agitation. Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est lavé avec une solution d'eau/glace. Le précipité obtenu est extrait par filtration puis séché sous vide. On obtient 6,8 g d'un solide rouge (Rdt. quantitatif).

Remarques : En raison de la mauvaise solubilité du produit obtenu, il nous est impossible de la caractériser. Le produit brut est utilisé tel quel pour la suite des étapes de synthèse.

N,N'-dibutyl-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide



P5a

Formule brute : $C_{32}H_{22}Cl_4N_2O_4$

$M = 640,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide rouge foncé

Mode opératoire : Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant, une suspension de tétrachloro PTCDA **P4** (1,0 g, 1,9 mmol), de butylamine (0,6 g, 0,7 mL, 7,5 mmol, 4 éq.) et d'acide propionique (20 mL) est portée à reflux pendant 20 h sous atmosphère inerte d'argon. Après refroidissement à température ambiante, le produit est isolé par filtration sur Büchner. Après plusieurs lavages successifs à l'eau puis avec une solution saturée de NaHCO_3 , le composé obtenu est séché sous vide. Le produit brut semble suffisamment propre pour ne pas le purifier sur chromatographie gel de silice, pour la suite des étapes. On récupère 1,2 g d'une poudre rouge correspondant au produit **P5a**.

Rendement : 98 %

R_f : 0,9 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 100 \%$)

RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 8,68 (s, 4 H) ; 4,22 (t, 4 H, $J = 3,7 \text{ Hz}$) ; 1,74 (m, 4 H) ; 1,47 (m, 4 H) ; 1,00 (t, 6 H, $J = 7,3 \text{ Hz}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 162,7 (C=O, C17) ; 151,1 (C15 et C16) ; 135,8 (C1, C6, C7 et C12) ; 133,4 (C2, C5, C8 et C11) ; 131,8 (C14) ; 129,0 (C3, C4, C9 et C10) ; 123,7 (C13) ; 41,2 (C18) ; 30,6 (C19) ; 20,8 (C20) ; 14,2 (C21)

IR (film, ν , cm^{-1}) : 3051, 2959, 2930, 2870, 1700, 1664, 1586, 1494, 1430, 1393, 1369, 1353, 1315, 1288, 1263, 1235, 1187, 1159, 1110, 1050, 1009, 930, 907, 805, 748, 685, 545, 512, 407

UV (ϵ en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ dans CH_2Cl_2) : $\epsilon = 34194$; $C = 1,6 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$; $\lambda_{max} = 516 nm$;

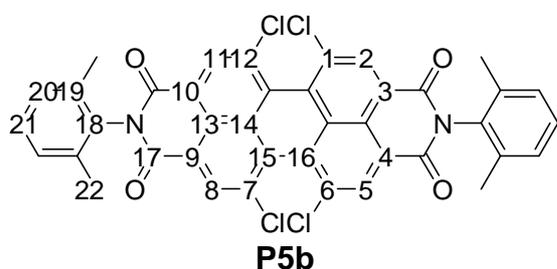
Abs = 0,534

Microanalyse :

% théorique (calculé) : C 65,22 % ; H 2,99 % ; N 3,80 %

% expérimental (trouvé) : C 64,65 % ; H 2,61 % ; N 3,77 %

N,N'-Bis-(2,6-diméthylphényl)-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique
acide diimide



Formule brute : $C_{40}H_{22}Cl_4N_2O_4$

$M = 736,43 g \cdot mol^{-1}$

Aspect : solide rouge

Mode opératoire : Identique au précédent en partant de la 2,6-Diméthylaniline (0,9 g, 0,9 mL, 7,5 mmol, 4 éq.). On récupère 1,4 g du produit désiré **P5b** sans purification.

Rendement : 98 %

R_f : 0,8 ($CH_2Cl_2 = 100\%$)

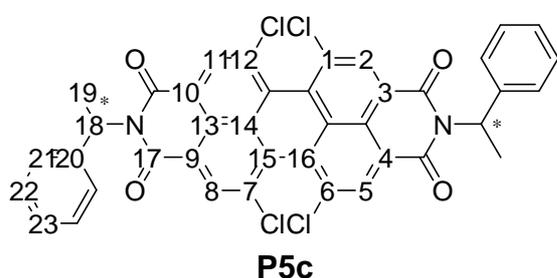
RMN 1H ($CDCl_3$, 250 MHz, δ , ppm) : 8,69 (s, 4H) ; 7,22 (m, 6H) ; 2,11 (s, 12H)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 250 MHz, δ , ppm) : 162,0 (C=O, C17) ; 136,1 (C15, C16) ; 135,9 (C1, C6, C7 et C12) ; 133,8 (C21) ; 133,5 (C19) ; 129,8 (C20) ; 129,4 (C18) ; 129,2 (C2, C5, C8 et C11) ; 124,4 (C3, C4, C9 et C10) ; 123,8 (C14) ; 123,7 (C13) ; 18,4 (C22)

IR (film, ν , cm^{-1}) : 3067, 2973, 2924, 1776, 1714, 1677, 1590, 1546, 1473, 1409, 1382, 1341, 1315, 1295, 1243, 1197, 1168, 1149, 1021, 1005, 905, 871, 845, 823, 805, 780, 761, 747, 685, 656, 637, 600, 545, 509

UV (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans CH_2Cl_2) : $\epsilon = 33212$; $C = 1,4\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 518 \text{ nm}$;
Abs = 0,451

N,N'-di-((R)-(+)-phényléthyl)-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique
acide bisimide



Formule brute : $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4$

$M = 736,43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide marron

Mode opératoire : Même protocole que précédemment en partant de la (R)-(+)-Phényléthylamine optiquement pur (0,9 g, 1,0 mL, 7,5 mmol, 4 éq.). Le brut réactionnel est purifié sur colonne chromatographique gel de silice. On récupère 0,7 g d'une poudre rouge correspondant au produit **P5c**.

Purification : dichlorométhane/toluène = 90/10

Rendement : 53 %

R_f : 0,7 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluène} = 9/1$)

RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 8,57 (s, 4H) ; 7,44 (d, 4H) ; 7,24 (m, 6H) ; 6,47 (q, 2H, $J = 7,3 \text{ Hz}$) ; 1,94 (d, 6H, $J = 7,2 \text{ Hz}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 162,7 (C=O, C17) ; 151,8 (C15 et C16) ; 150,3 (C20) ; 140,4 (C1, C6, C7, C12) ; 135,8 (C3, C4, C9, C10) ; 133,6 (C23) ; 133,2

CHAPITRE II : SYNTHESE DES DERIVES PERYLENIQUES

(C14) ; 128,7 (C22) ; 127,7 (C2, C5, C8, C11) ; 127,7 (C21) ; 123,9 (C13) ; 51,3 (C18) ; 16,6 (C19)

IR (film, v, cm⁻¹) : 3062, 3029, 2977, 2943, 2915, 1705, 1667, 1588, 1494, 1452, 1413, 1389, 1372, 1343, 1315, 1276, 1242, 1189, 1150, 1077, 1060, 1023, 988, 905, 861, 805, 788, 764, 748, 731, 698, 653, 606, 579, 543, 510, 465, 413

UV (ϵ en L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans CH₂Cl₂) : $\epsilon = 53317$; C = $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ ; $\lambda_{\max} = 520$ nm ; Abs = 0,724

HRMS (m/z, ESI) : 737,1 [M+H]⁺, 760,1 [M+Na]⁺

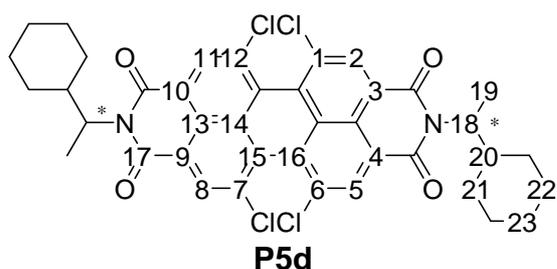
$[\alpha]_D^{25}$: + 2,3 (C = 0,1 mg/mL, CH₂Cl₂)

Microanalyse :

% théorique (calculé) : C 65,24 % ; H 3,01 % ; N 3,80 %

% expérimental (trouvé) : C 64,65 % ; H 2,61 % ; N 3,77 %

N,N'-di-((R)-(+)-cyclohexyléthyl)-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide



Formule brute : C₄₀H₃₄Cl₄N₂O₄

M = 748,52 g.mol⁻¹

Aspect : solide rouge foncée

Mode opératoire : Même protocole que précédemment en partant de la (R)-(+)-cyclohexyléthylamine optiquement pur (1,0 g, 7,5 mmol, 4 éq.). Le brut réactionnel est purifié sur colonne chromatographique gel de silice. On récupère 0,7 g d'une poudre rouge correspondant au produit **P5d**.

Purification : dichlorométhane 100 %

Rendement : 50 %

R_f : 0,9 (CH₂Cl₂ = 100 %)

RMN ¹H (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 8,66 (s, 4H) ; 4,96 (m, 2H) ; 2,34 (m, 2H) ; 2,03 (m, 2H) ; 1,82 (m, 2H) ; 1,58 (d, 6H, J = 7,1 Hz) ; 1,26 (m, 10H) ; 1,00 (m, 6H)

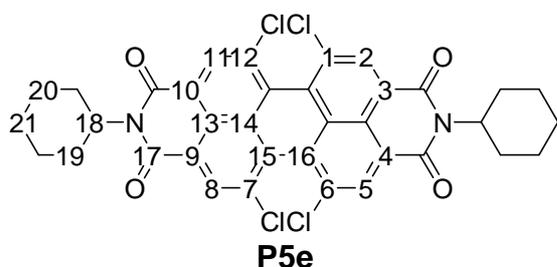
RMN ¹³C (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 162,6 (C=O, C17) ; 135,5 (C15 et C16) ; 133,9 (C1, C6, C7 et C12) ; 133,2 (C2, C5, C8 et C11) ; 131,5 (C14) ; 128,6 (C3, C4, C9 et C10) ; 123,6 (C13) ; 55,5 (C18) ; 39,3 (C20) ; 30,1 (C21) ; 26,1 (C22) ; 25,9 (C23) ; 16,5 (C19)

IR (film, ν, cm⁻¹) : 3063, 2927, 2851, 1703, 1664, 1588, 1494, 1448, 1395, 1377, 1314, 1278, 1249, 1235, 1214, 1163, 1009, 909, 891, 858, 806, 777, 750, 687, 656, 587, 545, 511, 473

UV (ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans CH₂Cl₂) : ε = 54641 ; C = 1,3.10⁻⁵ mol.L⁻¹ ; λ_{max} = 518 nm ; Abs = 0,730

[α]_D²⁵ : + 4,8 (C = 0,1 mg/mL, CH₂Cl₂)

N,N'-dicyclohexyl-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide
bisimide



Formule brute : C₃₆H₂₆Cl₄N₂O₄

M = 792,41 g.mol⁻¹

Aspect : solide marron

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS PERYLÉNIQUES

Mode opératoire : Identique au précédent en partant de la cyclohexylamine (0,8 g, 0,9 mL, 7,5 mmol, 4 éq.). On récupère après purification sur chromatographie gel de silice, 1,1 g du produit désiré **P5e**.

Purification : dichlorométhane 100 %

Rendement : 72 %

R_f : 0,9 (CH₂Cl₂ = 100 %)

RMN ¹H (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 8,64 (s, 4H) ; 5,02 (m, 2H) ; 2,53 (m, 4H); 1,92 (m, 4H); 1,75 (m, 6H); 1,49 (m, 6H)

RMN ¹³C (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 163,3 (C=O, C17) ; 140,3 (C15 et C16) ; 135,3 (C1, C6, C7 et C12) ; 133,0 (C2, C5, C8 et C11) ; 132,9 (C14) ; 125,4 (C3, C4, C9 et C10) ; 123,8 (C13) ; 54,5 (C18) ; 29,1 (C19) ; 26,5 (C21) ; 25,4 (C20)

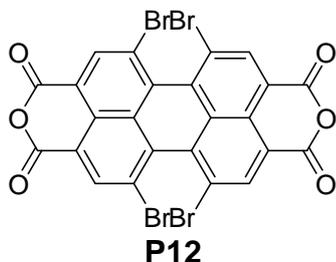
IR (film, ν, cm⁻¹) : 2973, 2931, 2853, 1784, 1751, 1706, 1667, 1589, 1563, 1453, 1397, 1375, 1343, 1314, 1280, 1258, 1238, 1188, 1158, 1075, 999, 911, 895, 866, 849, 804, 749, 716, 685, 650, 573, 547, 512, 462

UV (ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans CH₂Cl₂) : ε = 19017 ; C = 1,3.10⁻⁵ mol.L⁻¹ ; λ_{max} = 516 nm ;
Abs = 0,240

II.5.2.1.2 Bromation

II.5.2.1.2.1 Tétrabromation

1,6,7,12-tétrabromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisanhydride



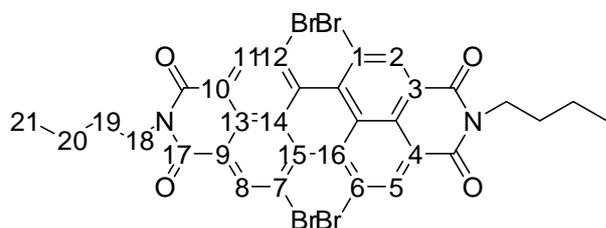
Formule brute : $C_{24}H_4Br_4O_6$

$M = 707,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide rouge

Mode opératoire : Un mélange de pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide dianhydride **1** (30 g, 76,5 mmol) dans l'acide sulfurique (98 %, 350 mL) est agité pendant 2 h à température ambiante. On porte le mélange à 65 °C et on ajoute l'iode (6,1 mmol, 1,6 g, 0,08 éq.). On chauffe ensuite le milieu réactionnel à 85 °C et une partie du dibrome est ajoutée gouttes à gouttes pendant 2 h (168,2 mmol, 26,9 g, 2,2 éq.). L'agitation est poursuivie pour atteindre une température de 110 °C et le restant de dibrome est ajouté (26,9 g, 168,2 mmol, 2,2 éq.) pendant 4 h. Une fois ce dernier additionné, on laisse le chauffage pendant 16 h à 110 °C. Après refroidissement à température ambiante, l'excès de brome est éliminé par un léger courant d'argon. Le milieu réactionnel est précipité par addition lente de 200 mL d'eau et de glace (réaction très exothermique) puis isolé par filtration et lavé à l'eau jusqu'à neutralisation du filtrat. Le produit brut est séché sous pression réduite à 120 °C pour donner environ 50 g d'un solide rouge. En raison de son insolubilité dans les solvants organiques, le produit brut sera directement utilisé tel quel pour les réactions suivantes sans d'avantage de purification.

N,N'-dibutyl-1,6,7,12-tétrabromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide



P13a

Formule brute : $C_{32}H_{22}Br_4N_2O_4$

$M = 818,14 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect : solide rouge

Mode opératoire : Sous atmosphère inerte d'argon, un excès de butylamine (1,2 g, 1,7 mL, 16,9 mmol, 6 éq.) dans l'acide propionique est chauffé à reflux 140 °C sous agitation en présence du produit bromé (2 g) brut obtenu précédemment pendant 10 h. Après refroidissement à température ambiante, on précipite le milieu réactionnel par addition d'eau. Le produit brut est extrait par filtration sur fritté, lavé avec une solution d'hydrogencarbonate de sodium saturée puis séché sous vide pour obtenir une poudre rouge foncée. Une purification est réalisée à l'aide d'une colonne chromatographique de gel de silice avec comme éluant le dichlorométhane. Plusieurs bandes apparaissent sur CCM ce qui témoigne d'un mélange de produits polysubstitués. La première bande collectée après évaporation du solvant correspond au produit désiré à savoir N,N'-dibutyl-1,6,7,12-tétrabromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide (1,6,7,12-**P13a**). La deuxième bande est celle du dérivé tribromé (1,6,7-**P11a**), quant à la dernière bande il s'agit du mélange des deux produits dibromés régioisomériques (1,7-**P10a** et 1,6-**P9a**). On obtient donc 1,5 g du produit tétrabromé.

Remarques : Les proportions relatives de cette polybromation sont généralement de l'ordre de 60/20/10 en produit **P13**, **P11** et **P9-10**.

Purification : dichlorométhane 100 %

Rendement : 65 %

R_f : 0,9 ($CH_2Cl_2 = 100 \%$)

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS PERYLÉNIQUES

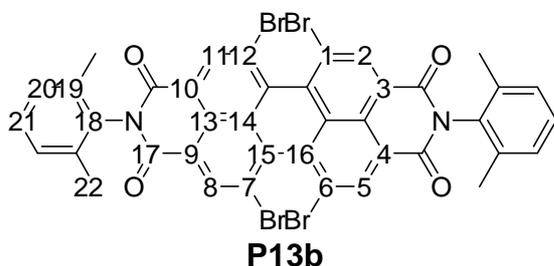
RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 8,82 (s, 4 H) ; 4,22 (t, 4 H, J = 4,9 Hz) ; 1,74 (m, 4 H) ; 1,46 (m, 4 H) ; 1,00 (t, 6 H, J = 7,3 Hz)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 162,6 (C=O, C17) ; 136,5 (C2, C5, C8, C11) ; 132,1 (C15, C16) ; 131,8 (C3, C4, C9, C10) ; 124,4 (C14) ; 124,3 (C13) ; 123,1 (C1, C6, C7, 12) ; 41,1 (C18) ; 30,6 (C19) ; 20,7 (C20) ; 14,3 (C21)

IR (film, ν , cm^{-1}) : 2957, 2929, 2869, 1702, 1664, 1583, 1489, 1432, 1411, 1387, 1368, 1307, 1283, 1232, 1187, 1156, 926, 910, 852, 804, 772, 743, 706, 647, 617, 528, 488

UV (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans CH_2Cl_2) : $\epsilon = 54079$; $C = 1,2\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$;
Abs = 0,661

N,N'-Bis-(2,6-diméthylphényl)-1,6,7,12-tétrabromopérylène-3,4,9,10-
tétracarboxylique acide diimide



Formule brute : $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_4$

$M = 914,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide rouge

Mode opératoire : Identique au précédent en partant de la 2,6-Diméthylaniline (2,1 g, 2,1 mL, 16,9 mmol, 6 éq.). On récupère 1,4 g du produit désiré **P13b** après purification sur colonne chromatographique gel de silice.

Purification : dichlorométhane 100 %

Rendement : 63 %

R_f : 0,7 ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 100 \%$)

CHAPITRE II : SYNTHESE DES DERIVES PERYLENIQUES

RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 8,83 (s, 4H) ; 7,21 (m, 6H) ; 2,12 (s, 12H)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 159,8 (C=O, C17); 134,8 (C15, C16); 133,7 (C19); 131,4 (C18); 130,4 (C3, C4, C9, C10); 127,7 (C14); 127,1 (C2, C5, C8, C11); 123,6 (C21); 122,9 (C13); 122,5 (C20); 121,0 (C1, C6, C7, C12); 16,3 (C22)

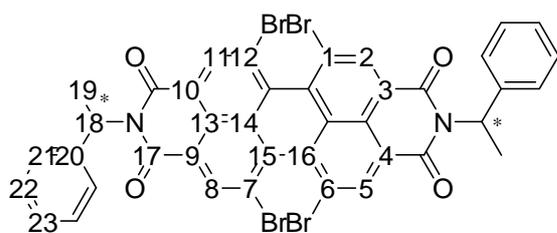
IR (film, ν , cm^{-1}) : 2961, 2922, 1713, 1677, 1584, 1474, 1443, 1409, 1375, 1307, 1290, 1239, 1197, 1139, 1032, 989, 905, 840, 804, 781, 744, 701, 648, 624, 531, 485

UV (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans CH_2Cl_2) : $\epsilon = 50648$; $C = 1,1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 531 \text{ nm}$;
Abs = 0,554

Microanalyse :

% théorique (calculé) :	C 52,55 % ; H 2,43 % ; N 3,06 %
% expérimental (trouvé) :	C 52,99 % ; H 3,00 % ; N 3,18 %

N,N'-di-((R)-(+)-phényléthyl)-1,6,7,12-tétrabromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique
acide bisimide



P13c

Formule brute : $\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{Br}_4\text{N}_2\text{O}_4$

$M = 914,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide rouge

Mode opératoire : Même protocole que précédemment en partant de la (R)-(+)-Phényléthylamine optiquement pur. Le brut réactionnel est purifié sur colonne chromatographique gel de silice. On récupère 1,3 g d'une poudre rouge correspondant au produit **P13c**.

Purification : dichlorométhane/toluène = 70/30

Rendement : 51 %

R_f : 0,6 (CH₂Cl₂/Toluène = 7/3)

RMN ¹H (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 8,78 (s, 4H) ; 7,32 (m, 10H) ; 6,54 (q, 2H, J = 7,1 Hz) ; 2,00 (d, 6H, J = 7,1 Hz)

RMN ¹³C (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 162,6 (C=O, C17) ; 140,4 (C15, C16) ; 136,7 (C2, C5, C8, C11) ; 132,0 (C20) ; 129,5 (C3, C4, C9, C10) ; 128,7 (C22) ; 127,8 (C21) ; 127,7 (C23) ; 125,7 (C14) ; 124,4 (C1, C6, C7, C12) ; 123,4 (C13) ; 51,3 (C18) ; 16,7 (C19)

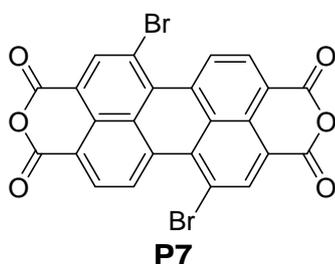
IR (film, ν, cm⁻¹) : 2966, 2927, 1704, 1665, 1583, 1543, 1494, 1450, 1414, 1382, 1369, 1307, 1272, 1240, 1188, 1145, 1079, 907, 852, 805, 769, 745, 730, 699, 648, 531, 486

UV (ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans CH₂Cl₂) : ε = 43791 ; C = 1,1.10⁻⁵ mol.L⁻¹ ; λ_{max} = 530 nm ; Abs = 0,479

[α]_D²⁵ : + 2,8 (C = 0,1 mg/mL, CH₂Cl₂)

II.5.2.1.2.2 Dibromation

1,7-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisanhydride



Formule brute : C₂₄H₆Br₂O₆

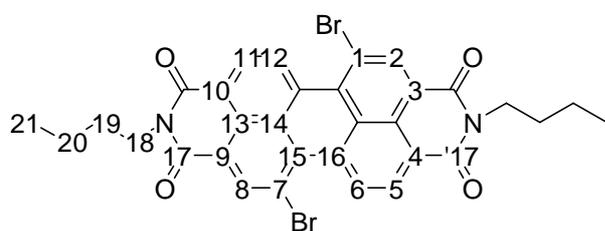
M = 550,11 g.mol⁻¹

Aspect : solide rouge

Mode opératoire : Une suspension de pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide dianhydride **1** (30 g, 76,5 mmol) dans l'acide sulfurique (98 %, 350 mL) est agitée

pendant 2 h à température ambiante. On porte le mélange à 85 °C et on ajoute l'iode (3,0 mmol, 738,1 mg, 0,038 éq.) et le dibrome (168,2 mmol, 26,9 g, 2,2 éq.) gouttes à gouttes pendant 2 h. L'agitation est poursuivie pendant environ 16 h à 85 °C. Après refroidissement à température ambiante, l'excès de brome est éliminé par bullage à l'argon. Le milieu réactionnel est précipité par addition lente de 200 mL d'eau et de glace (réaction très exothermique) puis isolé par filtration sur creuset de porosité 3 et lavé à l'eau jusqu'à neutralisation du filtrat. Le produit brut est séché sous pression réduite à 120 °C pour donner 42,0 g d'un solide rouge. En raison de son insolubilité dans les solvants organiques, le produit brut ne peut être purifié et sera utilisé tel quel pour la suite des étapes de synthèse. Une analyse RMN 600 MHz dans l'acide sulfurique deutérié (96 – 98 % D₂SO₄ dans D₂O) révèle la présence du 1,7-dibromo **P7**, 1,6-dibromo **P6** et du 1,6,7-tribromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide dianhydride **P8** de proportion respective ¹³⁵135 76/20/4.

N,N'-dibutyl-1,7-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide



P10a

Formule brute : C₃₂H₂₄Br₂N₂O₄

M = 660,35 g.mol⁻¹

Aspect : solide rouge foncé

Mode opératoire : À une solution de produit bromé brut (2 g, 3,6 mmol) dans la N-méthyl-2-pyrrolidinone (30 mL), est ajouté un excès de butylamine (0,8 g, 1,1 mL, 10,9 mmol, 3 éq.) et d'acide acétique (1,1 g, 1,0 mL, 18,1 mmol, 5 éq.). Le mélange est agité pendant 10 h sous atmosphère inerte à 100 °C. On laisse ensuite refroidir le milieu à température ambiante puis on le précipite par addition d'eau. Le produit brut est séparé du milieu réactionnel par filtration, lavé abondamment à l'eau, puis séché sous vide. La purification est réalisée à l'aide d'une chromatographie sur colonne de gel de silice avec comme éluant un mélange de dichlorométhane et de toluène pour obtenir un mélange isomérique. La première bande collectée après évaporation du solvant correspond au N,N'-dibutyl-1,6,7-tribromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide diimide (1,6,7-**P11a**). La seconde bande collectée contient le mélange N,N'-

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS PERYLÉNIQUES

dibutyl-1,7 et 1,6-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide diimide (1,7-**P10a** et 1,6-**P9a**) en proportion 80/20. Ces dibromopérylènes bisimides régioisomériques ne peuvent pas être séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice à ce stade. Cependant par recristallisations successives, il est possible d'obtenir le composé N,N'-dibutyl-1,7-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide diimide (1,7-**P10a**). 1,5 g de produit désiré est obtenu.

Purification : dichlorométhane/toluène = 70/30

Rendement : 61 %

R_f : 0,4 (CH₂Cl₂/Toluène = 7/3)

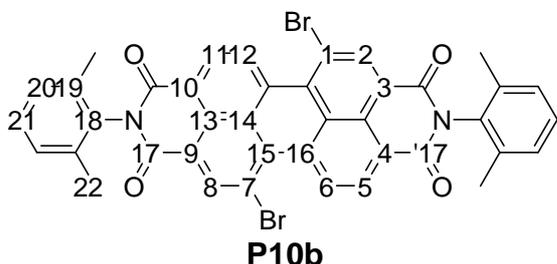
RMN ¹H (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 9,44 (d, 2 H, J = 8,1 Hz, H_{6, 12}) ; 8,87 (s, 2H, H_{2, 8}) ; 8,66 (d, 2H, H_{5, 11}, J = 8,1 Hz) ; 4,21 (t, 4 H, J = 7,3 Hz) ; 1,73 (m, 4 H) ; 1,47 (m, 4 H) ; 1,00 (t, 6 H, J = 7,3 Hz)

RMN ¹³C (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 163,0 (C=O ou C17') ; 162,5 (C=O ou C17) ; 138,2 (C5 et C11) ; 132,8 (C15) ; 132,8 (C16) ; 130,1 (C6 et C12) ; 129,2 (C9 et C3) ; 128,6 (C8 et C2) ; 127,0 (C14) ; 123,4 (C13) ; 122,9 (C1 et C7) ; 121,1 (C4 et C10) ; 41,0 (C18) ; 30,5 (C19) ; 20,8 (C20) ; 14,3 (C21)

IR (film, ν, cm⁻¹) : 2957, 2931, 2871, 1702, 1666, 1594, 1559, 1507, 1434, 1411, 1393, 1377, 1349, 1332, 1295, 1269, 1237, 1198, 1155, 1116, 1090, 1032, 921, 857, 824, 809, 748, 691, 607, 539, 508

UV (ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans CH₂Cl₂) : ε = 67824 ; C = 1,5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ ; λ_{max} = 522 nm ; Abs = 1,027

N,N'-Bis-(2,6-diméthylphényl)-1,7-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide diimide



Formule brute : $C_{40}H_{24}Br_2N_2O_4$

$M = 756,44 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect : solide marron

Mode opératoire : Identique au précédent en partant de la 2,6-Diméthylaniline (1,3 g, 1,3 mL, 10,9 mmol, 3 équ.). On récupère 1,7 g du produit désiré **P10b** après purification sur colonne chromatographie gel de silice.

Purification : dichlorométhane/toluène = 70/30

Rendement : 63 %

R_f : 0,4 (CH₂Cl₂/Toluène = 7/3)

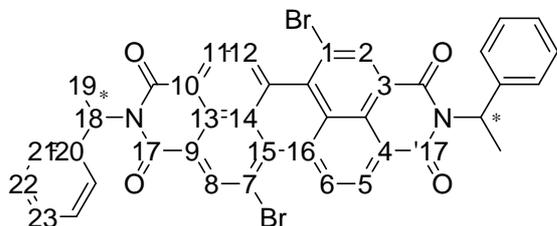
RMN ¹H (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 9,58 (d, 2 H, J = 8,0 Hz, H_{6, 12}) ; 9,02 (s, 2H, H_{2, 8}) ; 8,81 (d, 2H, J = 8,1 Hz, H_{5, 11}) ; 7,32 (m, 6H) ; 2,17 (s, 12H)

RMN ¹³C (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 162,7 (C=O ou C17') ; 162,1 (C=O ou C17) ; 138,9 (C11 et C6) ; 137,3 (C12 et C5) ; 135,9 (C15) ; 133,9 (C16) ; 133,7 (C19) ; 133,7 (C18) ; 131,0 (C14) ; 129,6 (C2 et C8) ; 129,2 (C20) ; 128,1 (C9 et C3) ; 124,5 (C10 et C4) ; 123,7 (C21) ; 123,3 (C13) ; 121,5 (C1 et C7) ; 18,3 (C22)

IR (film, ν, cm⁻¹) : 3054, 2919, 1706, 1668, 1590, 1501, 1474, 1445, 1413, 1387, 1333, 1304, 1240, 1200, 1145, 1035, 966, 918, 860, 838, 824, 809, 771, 747, 733, 694, 619, 518

UV (ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans CH₂Cl₂) : ε = 90999 ; C = 1,3.10⁻⁵ mol.L⁻¹ ; λ_{max} = 526 nm ; Abs = 1,203

N,N'-di-((R)-(+)-phényléthyl)-1,7-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide



P10c

Formule brute : $C_{40}H_{24}Br_2N_2O_4$

M = 756,44 g.mol⁻¹

Aspect : solide marron

Mode opératoire : Même protocole que précédemment en partant de la (R)-(+)-Phényléthylamine optiquement pur (1,3 g, 1,4 mL, 10,9 mmol, 3 équ.). Le brut réactionnel est purifié sur colonne chromatographique gel de silice. On récupère 0,9 g d'une poudre rouge correspondant au produit **P10c**.

Purification : dichlorométhane/toluène = 70/30

Rendement : 47 %

R_f : 0,5 (CH₂Cl₂/Toluène = 7/3)

RMN ¹H (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 9,43 (d, 2H, J = 8,1 Hz, H_{6, 12}) ; 8,86 (s, 2H, H_{2, 8}) ; 8,64 (d, 2H, J = 8,1 Hz, H_{5, 11}) ; 7,50 (m, 10H) ; 7,1 (q, 2H, J = 7,1 Hz) ; 2,00 (d, 6H, J = 8,3 Hz)

RMN ¹³C (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 163,1 (C=O ou C17') ; 162,6 (C=O ou C17) ; 140,3 (C11 et C6) ; 138,4 (C12 et C5) ; 135,9 (C15) ; 133,1 (C16) ; 133,0 (C21) ; 133,7 (C20) ; 130,4 (C14) ; 128,6 (C2 et C8) ; 128,4 (C22) ; 127,4 (C9 et C3) ; 124,5 (C10 et C4) ; 123,6 (C23) ; 123,2 (C13) ; 120,9 (C1 et C7) ; 50,8 (C18) ; 16,4 (C19)

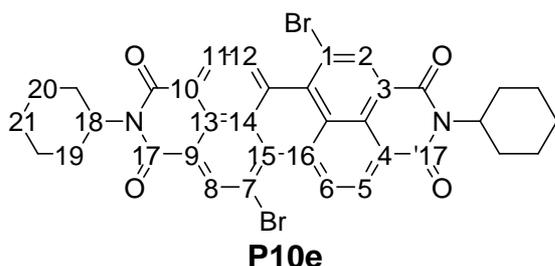
IR (film, ν, cm⁻¹) : 3049, 2923, 2852, 1702, 1659, 1590, 1560, 1494, 1457, 1416, 1392, 1379, 1327, 1299, 1237, 1187, 1146, 1070, 1031, 1014, 971, 917, 862, 824, 809, 781, 763, 745, 720, 698, 654, 612, 536, 456, 406

UV (ϵ en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ dans CH_2Cl_2) : $\epsilon = 79653$; $C = 1,3 \cdot 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$; $\lambda_{max} = 526 nm$;

Abs = 1,053

$[\alpha]_D^{25}$: + 3,1 ($C = 0,1 mg/mL$, CH_2Cl_2)

N,N'-dicyclohexyl-1,7-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide



Formule brute : $C_{36}H_{28}Br_2N_2O_4$

$M = 712,43 g \cdot mol^{-1}$

Aspect : solide rouge

Mode opératoire : Identique au précédent en partant de la cyclohexylamine (1,1 g, 1,2 mL, 10,9 mmol, 3 éq.). On récupère après purification sur chromatographie gel de silice, 1,42 g du produit désiré **P10e**.

Purification : dichlorométhane/toluène = 70/30

Rendement : 55 %

R_f : 0,5 ($CH_2Cl_2/Toluène = 7/3$)

RMN 1H ($CDCl_3$, 250 MHz, δ , ppm) : 9,48 (d, 2H, $J = 8,2 Hz$, $H_{6, 12}$) ; 8,88 (s, 2H, $H_{2, 8}$) ; 8,67 (d, 2H, $J = 8,2 Hz$, $H_{5, 11}$) ; 5,03 (m, 2H) ; 2,54 (m, 4H) ; 1,92 (m, 4H) ; 1,76 (m, 6H) ; 1,41 (m, 6H)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, 250 MHz, δ , ppm) : 161,8 (C=O ou C17') ; 161,3 (C=O ou C17) ; 136,5 (C5 et C11) ; 131,3 (C15) ; 131,1 (C16) ; 128,5 (C6 et C12) ; 127,7 (C9 et C3) ; 127,0 (C8 et C2) ; 125,5 (C14) ; 122,2 (C13) ; 121,8 (C1 et C7) ; 119,2 (C4 et C10) ; 52,8 (C18) ; 27,6 (C19) ; 25,0 (C21) ; 23,9 (C20)

IR (film, ν , cm^{-1}) : 2928, 2852, 1701, 1660, 1589, 1560, 1498, 1451, 1419, 1398, 1382, 1328, 1302, 1258, 1239, 1187, 1144, 1116, 983, 915, 895, 860, 825, 809, 746, 688, 617, 581, 550, 461

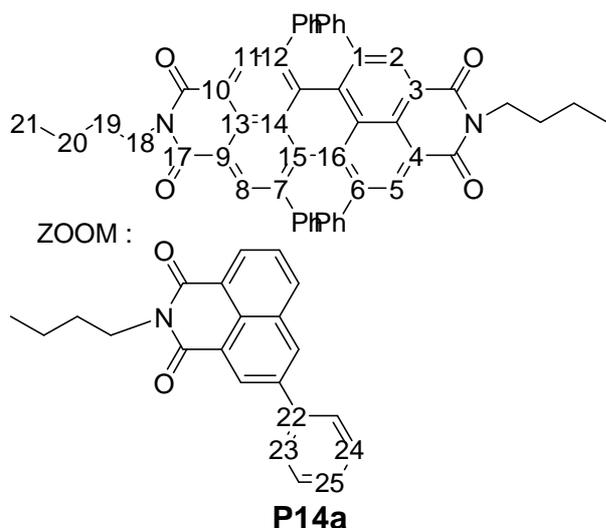
UV (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans CH_2Cl_2) : $\epsilon = 89267$; $C = 1,4\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ nm}$;
Abs = 1,253

Microanalyse :

% théorique (calculé) :	C 60,69 % ; H 3,96 % ; N 3,93 %
% expérimental (trouvé) :	C 60,85 % ; H 4,11 % ; N 4,02 %

II.5.2.2 Réaction de couplage C-C

N,N'-dibutyl-1,6,7,12-tétraphénylpérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide



Formule brute : $\text{C}_{56}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$

$M = 806,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide bleu foncé

Mode opératoire : Dans un ballon de 100 mL muni d'un réfrigérant et sous atmosphère inerte, le dérivé N,N'-dibutyl-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide (**P5a**) (0,5 g, 0,8 mmol) est dissout dans une solution de benzène (10 mL) et d'eau (5 mL). Sont ensuite introduit successivement, une solution de carbonate de sodium (0,8 g, 7,8 mmol, 10 éq.) dans l'éthanol (2 mL) préalablement dégazé, l'acide phényle boronique (1,9 g, 15,6 mmol, 20 éq.) et le tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) (5 mol%, 45 mg). Le mélange est porté à reflux à 80 °C pendant 6 h. Le milieu se colore en rouge foncé pour devenir de plus

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS PERYLÉNIQUES

en plus bleu – violet. Après refroidissement, une solution d'eau est ajoutée (30 mL) et la phase aqueuse est reprise au dichlorométhane (3 × 30 mL). Les phases organiques recombinaées sont séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et concentrées sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié sur colonne chromatographique gel de silice. On récupère 302 mg du produit issu du couplage Suzuki.

Purification : dichlorométhane/toluène = 60/40

Rendement : 48 %

R_f : 0,3 (CH₂Cl₂/Toluène = 6/4)

RMN ¹H (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 8,29 (s, 4 H) ; 7,20 (m, 10H) ; 6,83 (m, 10H) ; 4,23 (t, 4 H, J = 7,4 Hz) ; 1,78 (m, 4 H) ; 1,50 (m, 4 H) ; 1,01 (t, 6 H, J = 7,3 Hz)

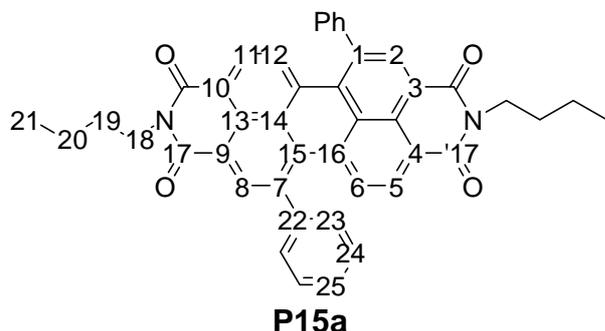
RMN ¹³C (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 164,1 (C=O) ; 143,0 (C12) ; 140,8 (C22) ; 134,1 (C10) ; 132,2 (C15) ; 131,6 (C24) ; 130,1 (C14) ; 128,0 (C13) ; 126,3 (C23) ; 122,6 (C25) ; 121,1 (C8) ; 40,9 (18) ; 30,8 (19) ; 20,9 (20) ; 14,3 (21)

IR (film, ν, cm⁻¹) : 2956, 2927, 2856, 1698, 1659, 1591, 1448, 1433, 1413, 1351, 1315, 1302, 1265, 1222, 1148, 1076, 810, 745, 697

UV (ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans CH₂Cl₂) : ε = 25313 ; C = 1,2.10⁻⁵ mol.L⁻¹ ; λ_{max} = 597 nm ; Abs = 0,314

HRMS (m/z, ESI) : 807,3 [M+H]⁺, 829,3 [M+Na]⁺

N,N'-dibutyl-1,7-diphénylpérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide



Formule brute : $C_{44}H_{34}N_2O_4$

$M = 654,75 \text{ g.mol}^{-1}$

Aspect : solide rose fuschia

Mode opératoire : Dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant et sous atmosphère inerte, le dérivé N,N'-dibutyl-1,7-dibromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P10a** (0,2 g, 0,3 mmol) est dissout dans une solution de benzène (5 mL) et d'eau (2,5 mL). Sont ensuite introduit successivement, une solution de carbonate de sodium (96,3 mg, 0,9 mmol, 3 éq.) dans l'éthanol (1 mL) préalablement dégazé, l'acide phényle boronique (0,3 g, 2,4 mmol, 8 éq.) et le tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) (3 mol%, 10,5 mg). Le mélange est porté à reflux à 80 °C pendant 6 h. Le milieu se colore en rouge de plus en plus foncé pour devenir fuschia. Après refroidissement, une solution d'eau est ajoutée (30 mL) et la phase aqueuse est reprise au dichlorométhane (3 × 30 mL). Les phases organiques recombinaées sont séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et concentrées sous pression réduite. Le brut réactionnel est purifié sur colonne chromatographique gel de silice. On récupère 184 mg du produit issu du couplage Suzuki.

Purification : dichlorométhane/toluène = 90/10

Rendement : 93 %

R_f : 0,5 (CH₂Cl₂/Toluène = 9/1)

RMN ¹H (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 8,60 (s, 2 H, H₂, 8) ; 8,13 (d, 2H, H₆, 12, J = 8,1 Hz) ; 7,77 (d, 2H, H₅, 11, J = 8,2 Hz) ; 4,19 (t, 4 H, J = 7,3 Hz) ; 1,72 (m, 4 H) ; 1,45 (m, 4 H) ; 1,00 (t, 6 H, J = 7,3 Hz)

CHAPITRE II : SYNTHESE DES DERIVES PERYLENIQUES

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 163,8 (C=O ou C17) ; 163,7 (C=O ou C17') ; 142,4 (C15) ; 141,4 (C22) ; 135,5 (C5 et C11) ; 135,0 (C1 et C7) ; 132,7 (C16) ; 132,1 (C3 et C9) ; 130,6 (C23) ; 129,6 (C6 et C12) ; 129,4 (C24) ; 129,1 (C25) ; 127,8 (C14) ; 122,5 (C13) ; 122,2 (C4 et C10) ; 118,7 (C2 et C8) ; 40,8 (C18) ; 30,7 (C19) ; 20,8 (C20) ; 14,3 (C21)

IR (film, ν , cm^{-1}) : 2958, 2929, 2868, 2363, 2343, 1697, 1657, 1595, 1562, 1545, 1510, 1493, 1446, 1407, 1332, 1267, 1244, 1223, 1190, 1133, 1080, 864, 812, 754, 700

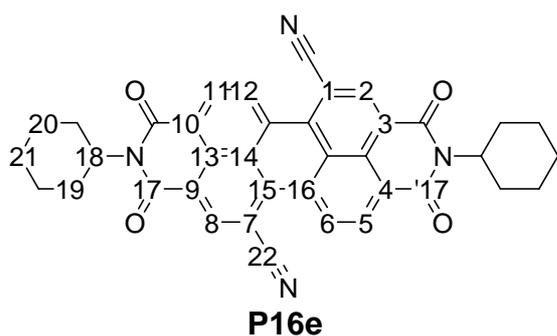
UV (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans CH_2Cl_2) : $\epsilon = 67824$; $C = 1,5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 522 \text{ nm}$;
Abs = 1,027

HRMS (m/z, ESI) : 655,2 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 677,2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$

Microanalyse :

% théorique (calculé) :	C 80,71 % ; H 5,23 % ; N 4,28 %
% expérimental (trouvé) :	C 80,91 % ; H 5,30 % ; N 4,06 %

N,N'-dicyclohexyl-1,7-dicyanopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide



Formule brute : $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$

$M = 604,65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide rouge

Mode opératoire : Dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant et sous atmosphère inerte, le composé dicyclohexyl-1,7-dibromé **P10e** (0,2 g, 0,3 mmol) est dissout dans 20 mL de dioxane. On ajoute ensuite successivement le cyanure de zinc (260 mg, 2,2 mmol, 8éq.), le ligand 1,1'-bis(diphénylphosphino)-ferrocène (21,8 mg, 0,04 mmol, 0,14 éq.) et le catalyseur tris(dibenzylidèneacétone)-dipalladium(0) (36,0 mg, 0,04

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS PERYLÉNIQUES

mmol, 0,14 éq.). On porte le mélange à reflux pendant 20 h. Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est dilué par 20 mL de chloroforme puis filtré sur célite. On évapore le solvant au rotavapeur et le produit est purifié sur colonne chromatographique gel de silice. On obtient quantitativement 170 mg du produit désiré

Purification : dichlorométhane 100 %

R_f : 0,4 (CH₂Cl₂ = 100 %)

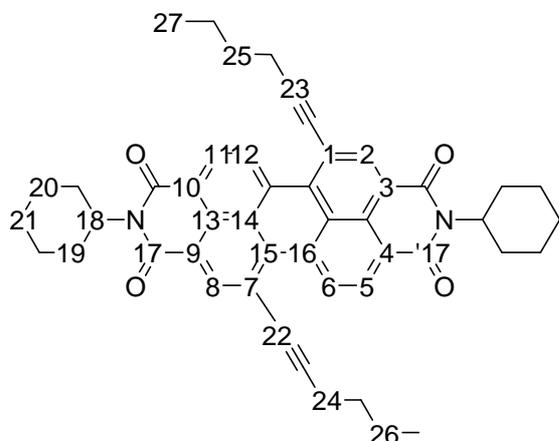
RMN ¹H (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 9,69 (d, 2H, J = 8,0 Hz, H_{6, 12}) ; 8,94 (s, 2H, H_{2, 8}) ; 8,89 (d, 2H, J = 8,0 Hz, H_{5, 11}) ; 5,00 (m, 2H) ; 2,53 (m, 4H) ; 1,94 (m, 4H) ; 1,77 (m, 6H) ; 1,51 (m, 4H) ; 1,32 (m, 2H)

RMN ¹³C (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 162,1 (C=O ou C17') ; 161,7 (C=O ou C17) ; 138,0 (C5 et C11) ; 136,1 (C15) ; 133,4 (C16) ; 131,3 (C6 et C12) ; 128,9 (C9 et C3) ; 128,7 (C8 et C2) ; 127,0 (C14) ; 123,4 (C13) ; 119,4 (C1 et C7) ; 108,3 (C4 et C10) ; 54,7 (C22) ; 29,2 (C18) ; 29,0 (C19) ; 26,5 (C20) ; 25,4 (C21)

IR (film, ν, cm⁻¹) : 3053, 2933, 2854, 2362, 2220, 1706, 1662, 1604, 1454, 1411, 1347, 1331, 1260, 1248, 1198, 1136, 985, 927, 895, 859, 814, 749, 705, 669, 626, 455

UV (ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans CH₂Cl₂) : ε = 38280 ; C = 1,7.10⁻⁵ mol.L⁻¹ ; λ_{max} = 524 nm ; Abs = 0,633

N,N'-bis(cyclohexyl)-1,7-di(hex-1-ynyl)-pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide
bisimide



P19e

Formule brute : $C_{48}H_{46}N_2O_4$

$M = 714,89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide rose violet

Mode opératoire : Sous atmosphère inerte d'argon, à une solution formée de dicyclohexyl-1,7-dibromé **P10e** (0,2 g, 0,3 mmol) dissoute dans un mélange THF/ NEt_3 (1:1), sont additionnés successivement sous vive agitation, le tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) (26,0 mg, 8 mol%), l'iodure de cuivre (5,3 mg, 10 mol %). L'hex-1-yne (92,2 mg, 1,1 mmol, 4 éq.) est additionné lentement et gouttes à gouttes via un septum. Après agitation pendant 16 h à 85 °C puis refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est lavé avec le même volume d'une solution froide d'acide chlorhydrique diluée (HCl/ H_2O : 1:3). Le produit est extrait au dichlorométhane et les phases organiques sont extraites jusqu'à neutralisation de la phase aqueuse puis séchées sur $MgSO_4$. Le produit brut est purifié sur chromatographie de colonne de silice pour donner 171 mg du produit attendu.

Purification : dichlorométhane/toluène = 50/50

Rendement : 85 %

R_f : 0,7 (CH_2Cl_2 /Toluène = 1/1)

CHAPITRE II : SYNTHESE DES DERIVES PERYLENIQUES

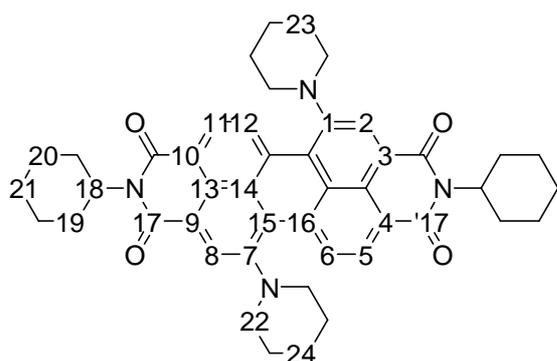
RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 10,0 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz, $\text{H}_{6,12}$) ; 8,61 (s, 2H, $\text{H}_2, 8$) ; 8,50 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz, $\text{H}_{5, 11}$) ; 4,97 (m, 2H) ; 2,56 (m, 8H) ; 1,85 (m, 4H) ; 1,67 (m, 10H) ; 0,98 (m, 14H)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 250 MHz, δ , ppm) : 163,8 (C=O, C_{17}') ; 163,4 (C=O, C_{17}) ; 138,2 (C_5 et C_{11}) ; 134,0 (C_{15}) ; 133,6 (C_{16}) ; 133,0 (C_3 et C_9) ; 129,9 (C_6 et C_{12}) ; 127,1 (C_{13}) ; 126,5 (C_2 et C_8) ; 123,4 (C_{14}) ; 122,4 (C_1 et C_7) ; 120,6 (C_4 et C_{10}) ; 102,6 (C_{23}) ; 82,8 (C_{22}) ; 54,4 (C_{18}) ; 30,7 (C_{19}) ; 30,1 (C_{25}) ; 29,5 (C_{20}) ; 27,0 (C_{21}) ; 26,0 (C_{26}) ; 22,8 (C_{26}) ; 20,4 (C_{24}) ; 14,2 (C_{27})

IR (film, ν , cm^{-1}) : 3437, 2930, 2855, 2210, 1701, 1657, 1601, 1564, 1456, 1409, 1342, 1327, 1260, 1244, 1225, 1194, 1138, 1104, 985, 929, 896, 852, 811, 755, 706, 620, 588, 456

UV (ϵ en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans CH_2Cl_2) : $\epsilon = 28503$; $C = 1,4\cdot 10^{-5}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} = 548$ nm ;
Abs = 0,399

N,N'-bis(cyclohexyl)-1,7-dipiperidinyl-pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide
bisimide



P20e

Formule brute : $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_4$

$M = 720,90$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Aspect : solide vert

Mode opératoire : Sous atmosphère inerte, le dérivé dicyclohexyl-1,7-dibromé **P10e** (0,2 g, 0,3 mmol) dissout dans un mélange pipéridine/THF (1:1) fraîchement distillé, est traité par l'iodure de cuivre (5,3 mg, 10 mol %) et le tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) (26,0 mg, 8 mol%). Le tout est mis sous agitation pendant 8 h à 75 °C.

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS PERYLÉNIQUES

Après refroidissement à température ambiante, on évapore le maximum de solvant du milieu réactionnel au rotavapeur. Le produit brut est purifié sur colonne chromatographique gel de silice pour donner 91,1 mg du produit **P20e**.

Purification : dichlorométhane/toluène = 70/30

Rendement : 45 %

R_f : 0,3 (CH₂Cl₂/Toluène = 7/3)

RMN ¹H (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 9,61 (d, 2H, J = 8,4 Hz, H_{6,12}) ; 8,41 (s, 2H, H_{2,8}) ; 8,40 (d, 2H, J = 8,2 Hz, H_{5,11}) ; 4,98 (m, 2H) ; 3,44 (m, 4H) ; 2,88 (m, 4H) ; 2,50 (m, 4H) ; 1,76 (m, 18H) ; 1,38 (m, 10H)

RMN ¹³C (CDCl₃, 250 MHz, δ, ppm) : 164,4 (C=O ou C17') ; 164,2 (C=O ou C17) ; 138,0 (C5 et C11) ; 135,7 (C15) ; 133,4 (C16) ; 130,2 (C6 et C12) ; 128,5 (C9 et C3) ; 128,7 (C8 et C2) ; 127,0 (C14) ; 123,9 (C13) ; 121,6 (C1 et C7) ; 121,5 (C4 et C10) ; 53,9 (C18) ; 29,3 (C19) ; 26,7 (C20) ; 25,9 (C21) ; 25,7 (C22) ; 23,9 (C23) ; 21,5 (C24)

IR (film, ν, cm⁻¹) : 2924, 2853, 1692, 1656, 1592, 1562, 1546, 1510, 1460, 1413, 1325, 1260, 1109, 909, 809, 734

UV (ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹ dans CH₂Cl₂) : ε = 9364 ; C = 1,4.10⁻⁵ mol.L⁻¹ ; λ_{max} = 637 nm ; Abs = 0,130

**CHAPITRE III : FABRICATION ET CARACTERISATIONS
DES OFETS**

III.1 CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES

III.1.1 Introduction

Ce paragraphe représente la transition physicochimique entre la synthèse organique de nos semi-conducteurs (Cf. Chapitre II) et leurs caractérisations électriques (Cf. Chapitre III.2). Il combine à la fois une étude électrochimique par le biais de la voltampérométrie cyclique et une étude spectroscopique d'absorption et de fluorescence.

III.1.2 Spectrométrie d'absorption et d'émission (UV – Fluo)

Dans les semi-conducteurs, le domaine de transparence est limité du côté haute énergie par la largeur de la bande interdite appelée "gap". La détermination de celle-ci peut se faire de différentes manières dont celle optique via la courbe représentant le coefficient d'absorption molaire en fonction de l'énergie des photons incidents.

Dans notre cas, nous nous sommes servis de la longueur d'onde correspondant à l'intersection des courbes d'absorption et d'émission. Cette détermination permet une estimation plus juste du gap optique que celle couramment rencontrée et déterminée par la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorbance. Ainsi, la superposition des spectres UV et de Fluorescence permet de déterminer le gap optique pour l'ensemble des molécules synthétisées comme le montre la Figure III. 1 et le récapitule le Tableau III. 1.

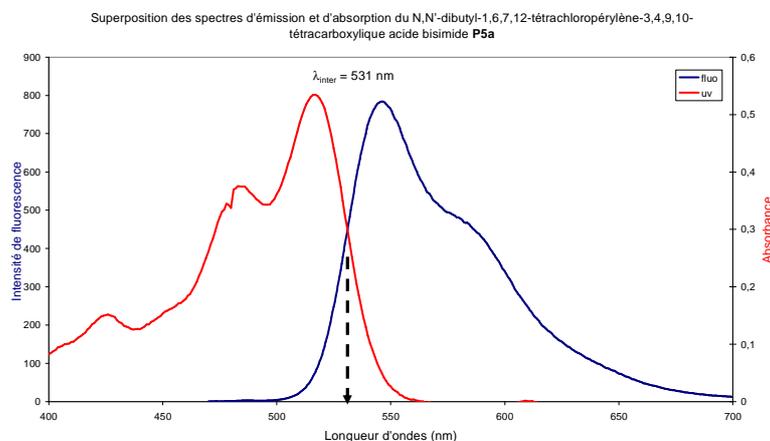
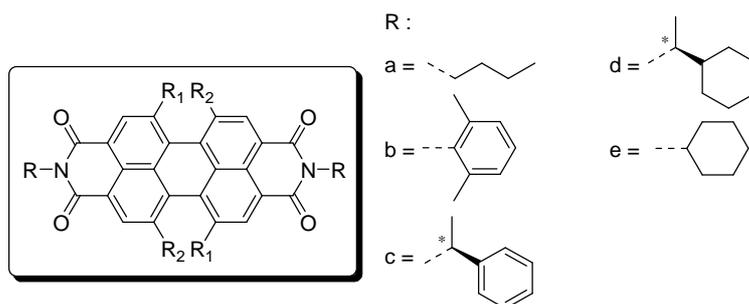


Figure III. 1 : Exemple de spectres d'absorption et d'émission obtenus pour le composé **P5a**.



Composés synthétisés				λ_{inter} (nm)	Gap (eV)
Molécules	R ₁	R ₂	R		
P5a	Cl	Cl	CH ₃ (CH ₂) ₃	531	2,33
P5b	Cl	Cl	C ₃ H ₃ (CH ₃) ₂	533	2,32
P5c	Cl	Cl	CH ₃ CHC ₆ H ₅	533	2,32
P5d	Cl	Cl	CH ₃ CHC ₆ H ₁₁	532	2,33
P5e	Cl	Cl	C ₆ H ₁₁	532	2,33
P10a	Br	H	CH ₃ (CH ₂) ₃	531	2,33
P10b	Br	H	C ₃ H ₃ (CH ₃) ₂	535	2,32
P10c	Br	H	CH ₃ CHC ₆ H ₅	536	2,31
P10e	Br	H	C ₆ H ₁₁	534	2,32
P13a	Br	Br	CH ₃ (CH ₂) ₃	545	2,27
P13b	Br	Br	C ₃ H ₃ (CH ₃) ₂	548	2,26
P13c	Br	Br	CH ₃ CHC ₆ H ₅	547	2,27
P14a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃	629	1,97
P15a	C ₆ H ₅	H	CH ₃ (CH ₂) ₃	576	2,16
P16e	CN	H	C ₆ H ₁₁	529	2,34
P19e	C≡C(CH ₂) ₃ CH ₃	H	C ₆ H ₁₁	555	2,23
P20e	NC ₅ H ₁₀	H	C ₆ H ₁₁	723	1,71

Tableau III. 1 : Détermination des gaps optiques pour l'ensemble des molécules synthétisées.

Ainsi, notre composé **P5a** possède un gap de 2,33 eV ($\lambda_{inter} = 531$ nm)..

III.1.3 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique ou cyclovoltamétrie (CV pour cyclic voltammetry), est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant de l'oxydation ou de la réduction d'un composé à analyser et présent en solution, sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre les deux électrodes. Cette technique permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément et également d'étudier les réactions chimiques dans lesquelles ces composés interagissent. Le principe de la voltampérométrie cyclique est donc l'obtention d'une réponse (le courant) d'un composé à étudier à une ionisation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée^{181,182}. Les éléments principaux composant la base d'un analyseur voltampérométrie sont : une cellule électrochimique, la solution à analyser et un circuit électronique associé à un ordinateur.

La cellule électrochimique est généralement basée sur un système à 3 électrodes immergées dans la solution à analyser. Les 3 électrodes sont :

- Une électrode de travail : elle sert de site pour la réaction de transfert d'électrons. La nature de l'électrode de travail est choisie principalement en fonction de son domaine de polarisation, c'est-à-dire la fenêtre de potentiel dans laquelle la réaction rédox d'un composé est mesurable. Par exemple, une électrode de platine permet d'analyser des éléments ayant un potentiel rédox supérieur à 0,2 V. On ne connaît le potentiel de l'électrode de travail que par rapport au potentiel de l'électrode de référence,
- Une électrode de référence : elle possède un potentiel constant, ce qui permet d'imposer un potentiel spécifique à l'électrode de travail. Dans notre travail nous avons utilisé une électrode de référence (AgCl/Ag) dont le potentiel standard par rapport à une électrode standard à hydrogène (ENH) est $E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 199 \text{ mV}$,

¹⁸¹ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie : Principes, Méthodes et Applications*, Masson, 791, 1983

¹⁸² J. Wang, *Stripping Analysis : Principles, Instrumentation and Application*, VCH Publisher Inc, 1985

- Une électrode auxiliaire ou contre-électrode (platine) : elle assure la mesure du courant électrique. La nature de cette électrode est choisie de manière à ne pas produire de substances par électrolyse qui pourraient atteindre la surface de l'électrode de travail et ainsi provoquer des réactions parasites. Cette électrode permet également de minimiser les effets de la chute ohmique dans la solution.

La solution à analyser contient un solvant, un électrolyte support non électroactif et suffisamment concentré comme l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ($[\text{NBu}_4\text{PF}_6] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) et enfin le composé à analyser subissant la réaction rédox à la surface de l'électrode de travail. L'emploi de l'électrolyte support permet de rendre la solution plus conductrice¹⁸². Les ions de l'électrolyte assurent un courant ionique par migration.

Le circuit électronique permet de convertir le courant i passant entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail en tension (présence d'un convertisseur courant-tension), nécessaire pour que le potentiel E appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence soit maintenu constant et égal à la valeur de consigne. Cette tension varie entre deux valeurs bien définies (initiale : état de réduction du composé et finale : état d'oxydation du composé) avec une vitesse de balayage constant. On récupère ensuite les courbes donnant $i = f(E)$ appelées voltammogrammes. Le circuit électronique permettant de réaliser ces mesures, appelé potentiostat, est commandé par un ordinateur. Dans notre cas, nous avons utilisé un potentiostat Autolab PGSTAT 12 utilisant le logiciel GPES version 4.7.

La technique de voltampérométrie cyclique a été notamment utilisée dans cette thèse pour déterminer le niveau LUMO de nos molécules synthétisées c'est-à-dire l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie. En effet le processus de réduction, qui correspond à l'addition d'une charge (un électron dans notre cas car SCO de type n) à la bande de conduction c'est-à-dire dans l'orbitale moléculaire LUMO, nous permet d'estimer le niveau d'énergie de cette orbitale associée au potentiel d'ionisation par rapport au vide du niveau d'énergie 0 eV.

Le niveau de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie ou niveau HOMO peut ensuite être déduit à partir de la différence des énergies de l'orbitale LUMO et

du gap optique précédemment calculé en utilisant la spectroscopie UV et de fluorescence.

Les potentiels d'oxydation des solutions contenant les molécules synthétisées ont donc été mesurés par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane à une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} . Les concentrations en molécule électroactive sont de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les fluctuations dans les courants détectés reflètent donc des variations de concentration. Le couple ferricinium/ferrocène (Fc^+/Fc) sert de référence pour tous les potentiels mesurés et les résultats des mesures seront ainsi donnés par rapport à ce couple étalon de concentration identique en molécule électroactive.

III.1.3.1 Etalonnage de l'électrode de référence Ag/Ag^+ vs Fc/Fc^+

Une mesure de voltampérométrie cyclique a été réalisée sur une solution de référence ($[\text{Fc}/\text{Fc}^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{NBu}_4\text{PF}_6] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) comme le montre la Figure III. 2 ci-dessous.

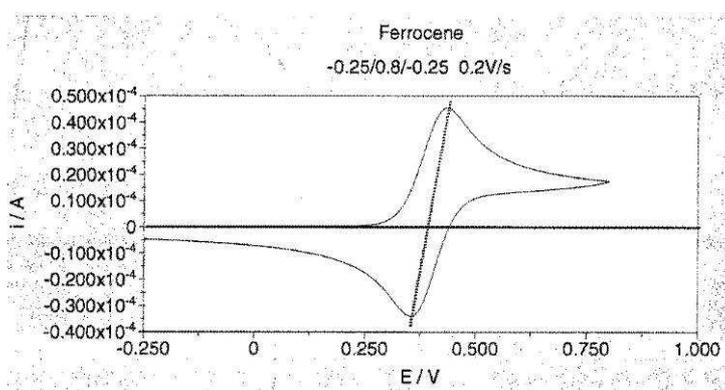


Figure III. 2 : Voltamogramme cyclique d'étalonnage.

Il apparaît par cette mesure qu'il existe un décalage de $0,395 \text{ V}$ du potentiel du couple Fc/Fc^+ par rapport au couple Ag/Ag^+ de l'électrode d'argent.

$$V_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - V_{\text{Fc}/\text{Fc}^+} = 0,395 \text{ V}$$

Les calculs¹⁸³ des niveaux HOMO et LUMO en unité "eV" seront basés à partir des relations de la Figure III. 3, où 4,8 eV correspond à la valeur du potentiel d'ionisation de la référence Fc/Fc⁺ mesurée par rapport au vide.

$$E(V)_{Fc/Fc^+} = E(V)_{Ag/Ag^+} - 0,395$$

$$E(eV)_{Fc/Fc^+} = E(V)_{Fc/Fc^+} + 4,8 \text{ eV}$$

Figure III. 3 : Valeur du potentiel d'ionisation de la référence Fc/Fc⁺ par rapport au vide.

III.1.3.2 Calcul des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les pérylènes bismides tétra et dihalogénés

L'allure générale du cyclovoltamogramme pour les familles de molécules **P5**, **P10** et **P13** ainsi que les valeurs des potentiels de demi-réduction permettant d'accéder aux calculs du niveau LUMO, puis HOMO sont représentés sur la Figure III. 4 et Tableau III. 2.

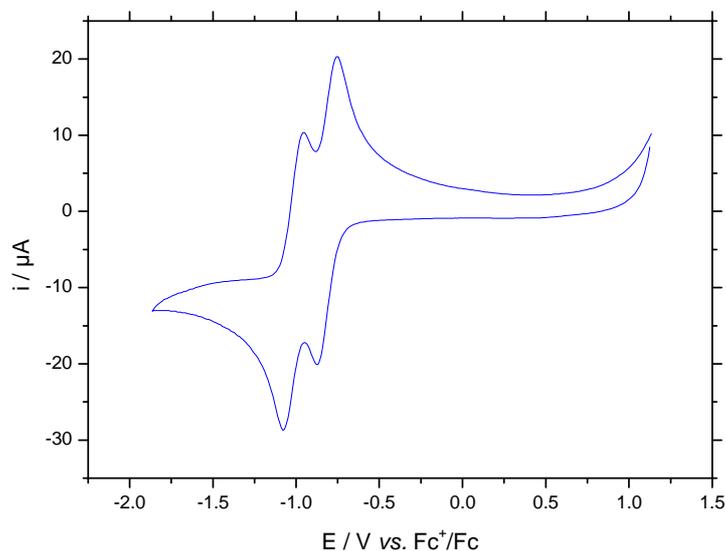


Figure III. 4 : Voltamogramme cyclique pour les familles de molécules tétrachlorosubstituées **P5**, dibromosubstituées **P10** et tétrabromosubstituée **P13**.

¹⁸³ I. Polec, A. Henckens, L. Goris, M. Nicolas, M. A. Loi, P. J. Adriaensens, L. Lutsen, J. V. Menca, D. Venderzande, N. S. Sariciftci, *J. Polym. Sci. : Part A Polym. Chem.*, **2003**, 41, 7, 1034-1045

Familles	Molécules	Potentiel de réduction vs Fc ⁺ /Fc		LUMO (eV)	Gap (eV)	HOMO (eV)
		E _{1/2} ^{red1} (V)	E _{1/2} ^{red2} (V)			
P5	P5a	-0,84	-1,01	-3,96	2,33	-6,29
	P5b	-0,72	-0,94	-4,08	2,32	-6,40
	P5c	-0,81	-1,03	-3,99	2,32	-6,31
	P5d	-0,84	-1,05	-3,96	2,33	-6,29
	P5e	-0,87	-1,05	-3,93	2,33	-6,26
P10	P10a	-0,96	-1,18	-3,84	2,33	-6,17
	P10b	-0,90	-1,11	-3,90	2,32	-6,22
	P10c	-0,92	-1,14	-3,88	2,31	-6,19
	P10e	-0,99	-1,19	-3,81	2,32	-6,13
P13	P13a	-0,82	-1,02	-3,98	2,27	-6,25
	P13b	-0,74	-0,99	-4,06	2,26	-6,32
	P13c	-0,76	-0,97	-4,04	2,27	-6,31

Tableau III. 2 : Calculs des niveaux LUMO et HOMO pour les familles de molécules **P5**, **P10** et **P13**.

Les voltammogrammes cycliques obtenus pour les familles de molécules **P5**, **P10** et **P13**, sont similaires et présentent tous deux pics de réduction correspondant à l'addition d'une charge c'est-à-dire d'un électron dans la bande de conduction appelée LUMO. Ainsi, via le potentiel de réduction (E_{1/2}^{red1}), il est possible d'estimer dans un premier temps la valeur du niveau LUMO de nos molécules synthétisées puis dans un deuxième temps grâce aux gaps optiques déterminés précédemment avec les spectres d'émission et d'absorption nous pouvons remonter aux calculs du niveau HOMO, comme le montre la Figure III. 5 ci-dessous.

$$E_{1/2}^{\text{red1}} = -0,84 \text{ V vs Fc/Fc}^+$$

$$\rightarrow \text{LUMO : } E(\text{eV})_{\text{Fc/Fc}^+} = -0,84 + 4,8 = -3,96$$

$$\rightarrow \text{HOMO : } E(\text{eV})_{\text{Fc/Fc}^+} = -3,96 - 2,33 = -6,29$$

Figure III. 5 : Exemple de calcul LUMO et HOMO pour la molécule **P5a** (ligne 1 du Tableau III. 2).

Le Tableau III. 3 moyenne les valeurs des énergies orbitales obtenues pour les molécules de pérylène bisimide tétra ou dihalogénées synthétisées.

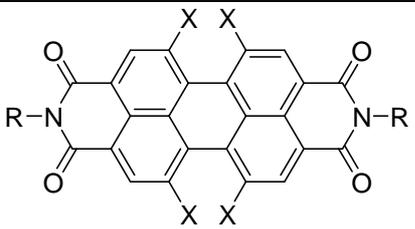
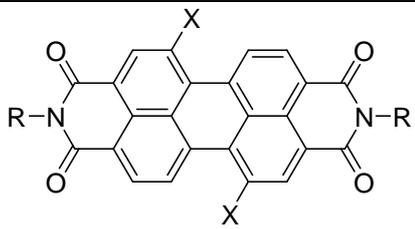
	 <p>P5, P13 (X = Cl, Br)</p>	 <p>P10 (X = Br)</p>
E(eV) LUMO	-4,00	-3,86
E(eV) HOMO	-6,30	-6,18

Tableau III. 3 : Valeurs moyennes des énergies orbitales LUMO et HOMO.

III.1.3.3 Calcul des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les pérylènes bisimides tétra et disubstitués

Les voltamogrammes cycliques obtenus présentent ici pour certaines de nos molécules en particulier les pérylènes bisimides disubstitués avec présence d'un hétéroatome sur le prolongement du noyau pérylène (réaction de cyanation **P16e** et Hagihara **P20e**), un voir deux pics d'oxydation comme le montre la Figure III. 6.

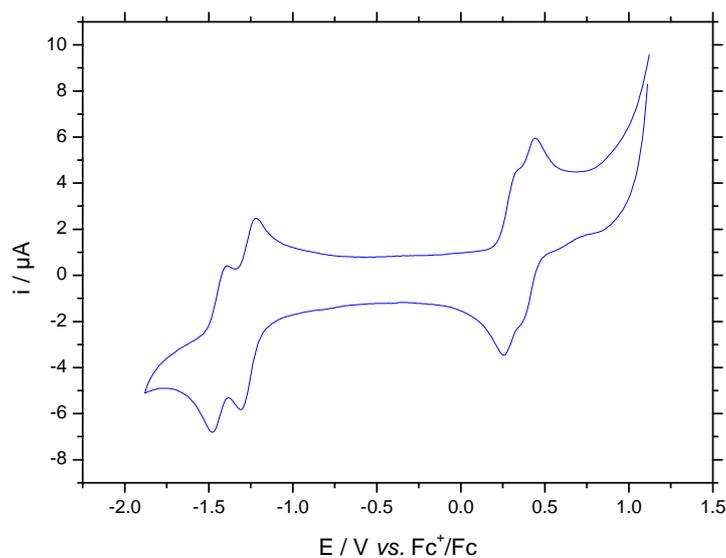


Figure III. 6 : Voltamogramme cyclique du composé N,N'-bis(cyclohexyl)-1,7-dipiperidinyl-pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P20e**.

Comme cela avait été fait pour les composés péryléniques bisimides tétra et dihalogés (**P5**, **P10** et **P13**), nous avons calculé les énergies orbitales LUMO et HOMO grâce aux valeurs des potentiels d'oxydo-réduction récapitulés dans le Tableau III. 4.

Molécules	Potentiel d'oxydoréduction vs Fc ⁺ /Fc (V)				LUMO (eV)	Gap (eV)	HOMO ¹ (eV)	HOMO ² (eV)
	E _{1/2} ^{ox1}	E _{1/2} ^{ox2}	E _{1/2} ^{red1}	E _{1/2} ^{red2}				
P14a	0,99	-	-1,09	-1,27	-3,71	1,97	-5,68	-5,79
P15a	-	-	-1,02	-1,24	-3,78	2,16	-5,94	-
P16e	0,12	0,79	-0,67	-0,98	-4,13	2,34	-6,47	-4,92
P19e	-	-	-1,07	-1,24	-3,73	2,23	-5,96	-
P20e	0,3	0,4	-1,27	-1,43	-3,53	1,71	-5,24	-5,10

1 : Calcul à partir du gap déterminé par spectroscopie UV et fluorescence

2 : Calcul à partir du E_{1/2}^{ox1}

Tableau III. 4 : Calculs des niveaux LUMO et HOMO pour les pérylènes bisimides tétra et disubstitués.

Selon le même mode de calcul, nous avons pu établir les valeurs des niveaux énergétiques LUMO et HOMO. Ce dernier pour les molécules présentant un pic d'oxydation, pouvait être soit calculé par addition du gap optique au LUMO soit par calcul direct depuis le potentiel d'oxydation. On remarquera d'une manière générale que la substitution du noyau pérylène contribue à la diminution de la largeur de la bande interdite en particulier pour la N,N'-dibutyl-1,6,7,12-tétraphénylpérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P14a** et la N,N'-bis(cyclohexyl)-1,7-dipiperidinyl-pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P20e**.

III.1.4 Conclusion

L'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique en combinaison avec la spectroscopie UV et fluorescence fut importante sur la détermination des niveaux énergétiques HOMO et LUMO de nos molécules synthétisées afin de déterminer quel métal sera utilisé pour la fabrication des électrodes de drain et de source.

III.2 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES

III.2.1 Introduction

Il s'agit ici de caractériser du point de vue électrique les matériaux organiques synthétisés pour cette étude. Pour cela, les différentes molécules mises en solution sont utilisées pour réaliser des transistors tests dont on mesure les caractéristiques courant/tension de sortie. Suivant les mesures obtenues, on peut faire une première estimation des performances électriques de nos matériaux. Nous n'avons pas cherché à optimiser la technologie des transistors fabriqués. Il ne s'agit ici que d'une première étude permettant de choisir parmi les différents dérivés synthétisés ceux qui seraient potentiellement intéressants pour l'électronique organique en général et pour la réalisation des OFETs en particulier.

Les méthodes de caractérisation électrique des transistors organiques ont été présentées ultérieurement (Cf. I.1.4.3). Nous déduisons de ces mesures uniquement des conclusions liées au matériau organique actif du transistor. C'est à dire, d'une part si le matériau présente ou non un effet de champ (ce qui permet de mettre en évidence son caractère semi-conducteur), et d'autre part, quand les mesures le permettent, une estimation de la mobilité des charges dans le matériau. L'extraction d'autres paramètres physiques ou technologiques des transistors comme la tension de seuil, les résistances de contact... ne sont pas adressées ici.

Nous présentons d'abord la technologie de réalisation des OFETs, ensuite les résultats de caractérisations électriques de quelques composés et enfin, nous ferons une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus.

Notons qu'au vu du grand nombre de molécules synthétisées et du temps qui nous a été imparti, une étude systématique complète n'a pas pu être entreprise. Nous ne présenterons donc en détail que les résultats qui nous ont semblé les plus significatifs parmi l'ensemble des molécules testées. Nous sommes conscients du caractère parcellaire de nos résultats et du besoin de travaux plus systématiques

pour caractériser l'ensemble des matériaux développés. De telles études devraient se poursuivre dans le cadre d'un prochain travail de thèse.

III.2.2 Technologie de réalisation des transistors

A cause de problèmes techniques temporaires, les caractérisations électriques n'ont pas pu être réalisées à l'URCA. Nous avons travaillé en collaboration avec le laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) de Bordeaux et en particulier avec Guillaume Wantz (Maître de Conférences du laboratoire) pour la réalisation des OFETs et leur caractérisation.

Notre travail s'est focalisé sur l'étude de semi-conducteurs à base de pérylène et dans une moindre mesure sur ceux à base de naphthalène. Les matériaux ont été fonctionnalisés pour être déposés par voie soluble. Des structures de tests de type transistor "Top Contact/Bottom Gate" (TC – BG) ont été réalisés à l'IMS de Bordeaux pour l'étude des propriétés électriques des matériaux organiques développés (Figure III. 7). Afin de nous focaliser sur l'étude de nos semi-conducteurs, l'embase du transistor (grille, isolant et électrodes) est réalisée avec les matériaux de la microélectronique classique, seul le semi-conducteur est organique.

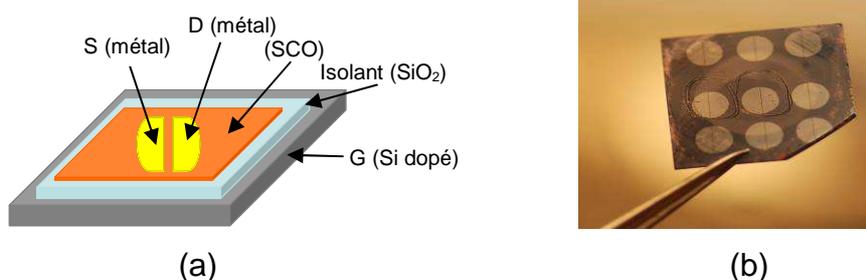


Figure III. 7 : (a) Structures de tests de type transistor "Top Contact/Bottom Gate" (TC – BG) réalisées pour cette étude ; (b) Vue de 9 transistors réalisés à l'IMS.

Cette démarche est largement utilisée dans la littérature et la façon la plus simple de réaliser ces transistors est de faire croître un oxyde (SiO₂) de bonne qualité sur une tranche de silicium fortement dopé qui va faire office d'électrode de grille. On dépose ensuite la solution "pleine plaque" par tournette dont le principe est illustré sur la Figure III. 8. L'épaisseur de dépôt va dépendre de la concentration de la solution, du

solvant utilisé et des paramètres de dépôts (vitesse, accélération et durée de rotation de la tournette). Une étude paramétrique a été effectuée afin d'optimiser au mieux les paramètres du dépôt à la tournette. Ce dernier peut être considéré comme un dépôt rapide dans la mesure où la forte accélération du substrat étale rapidement la solution et entraîne une évaporation quasi instantanée du solvant. Typiquement, pour un solvant à point d'ébullition bas comme le chloroforme ($\theta_{\text{éb}} = 61 \text{ }^{\circ}\text{C}$), le film semi-conducteur est formé en quelques secondes. Dans ces conditions, la molécule n'a généralement pas le temps de se structurer dans le film déposé. Une solution pour contourner ce problème est d'utiliser des solvants à haut point d'ébullition comme l'o-xylène ($\theta_{\text{éb}} = 144 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ou le trichlorobenzène ($\theta_{\text{éb}} = 219 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Siringhaus & al.¹⁸⁴ ont montré qu'il était possible de structurer le P3HT régiorégulier par dépôt à la tournette en utilisant ce type de solvant avec des durées de dépôts supérieures à 10 minutes. Les solvants que nous avons utilisés pour dissoudre nos molécules (le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane) ont des points d'ébullition bas 40, 61 et 84°C respectivement, ce qui ne devrait pas permettre une structuration correcte des molécules dans le film. Ceci doit donc réduire les performances électriques potentielles de ces échantillons et devra être pris en compte dans l'analyse des résultats. La Figure III. 8, montre le film non homogène, peu dense obtenu par spin-coating pour le composé **P5a** avec la présence d'agrégats de 20 à 50nm. Les zones les plus sombres correspondent à la surface de SiO₂.

¹⁸⁴ J. F. Chang, B. Sun, D. W. Breibey, M. M. Nielsen, T. I. Sölling, M. Giles, I. MacCulloch, H. Siringhaus, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4772-4776

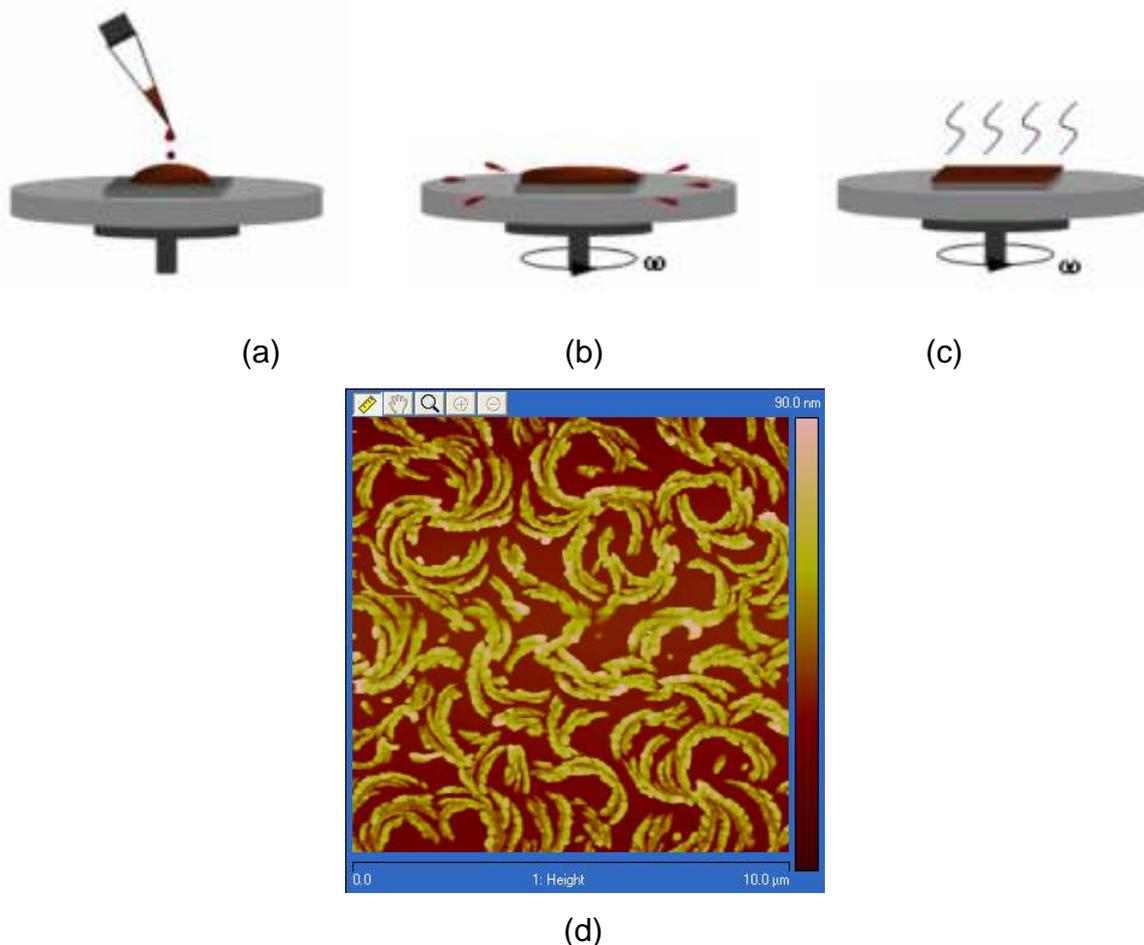


Figure III. 8 : Principe du dépôt d'un film à partir d'une solution par tournette : (a) dépôt de gouttes sur le substrat ; (b) rotation de la tournette (le matériau s'étale sur l'ensemble de la surface du substrat) ; (c) évaporation du solvant ; (d) image topographique obtenue en mode contact du N,N'-dibutyl-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P5a** déposé par spin-coating.

Les électrodes de source et de drain sont ensuite déposées par évaporation thermique d'un métal à travers un masque sur le film organique (Figure III. 9). L'usage de masques mécaniques est pratique car il permet d'éviter l'étape plus lourde de photolithographie. Nous avons utilisé un clinquant en cuivre percé dont les trous sont traversés par des fils d'or tendus (de diamètre 50 μm) formant ainsi deux électrodes en forme de demi-cercle avec une longueur de canal égale à 40 μm. Les différentes étapes de fabrication de nos structures de test sont résumées sur la Figure III. 11.

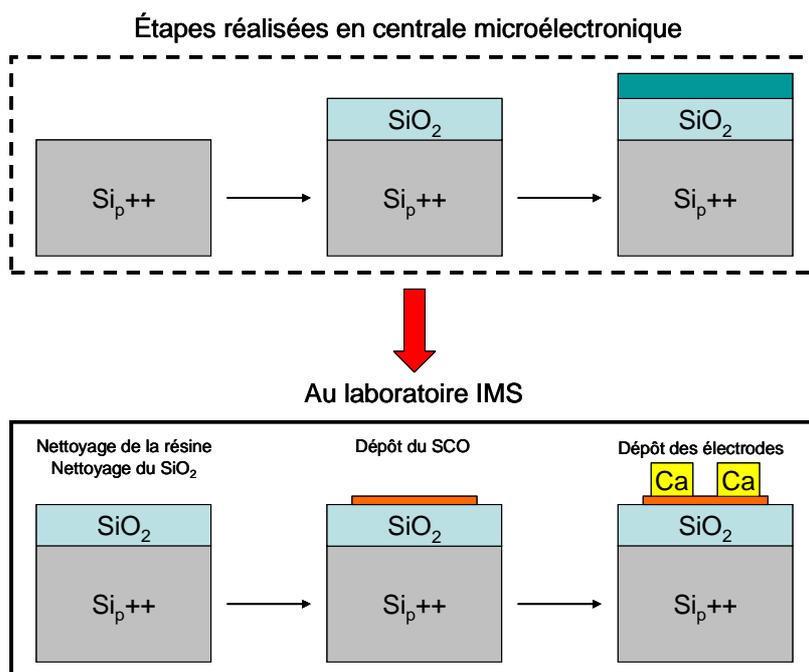


Figure III. 11 : Principe de fabrication d'un OFET en "Top Contact/Bottom Gate" par masque mécanique d'évaporation.

III.2.3 Caractérisation électrique des transistors

III.2.3.1 Description du protocole des mesures électriques

Comme la majorité des semi-conducteurs organiques sont sensibles à l'oxygène et à l'humidité¹⁸⁵, nos différentes molécules à base de pérylène ont été synthétisées pour être stables à l'air ambiant. Cependant, nous n'avons pas effectué de mesures à l'air libre et aucune étude sérieuse sur la stabilité de nos films n'a pu être entreprise dans le cadre de cette thèse. Pour s'affranchir d'éventuels problèmes liés à la pollution de nos films par l'air ambiant, les mesures électriques ont été effectuées sous atmosphère contrôlée (azote) en boîte à gants. Les mesures courant/tension ont été effectuées sur un banc de tests sous pointes avec un analyseur de paramètres Keithley 4200 (Figure III. 12).

¹⁸⁵ S. Hoshino, M. Yoshida, S. Uemera, T. Kodzasa, N. takada, T. Kamata, K. Yase, *J. Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 95, 5088-5093



Figure III. 12 : (a) Analyseur de paramètre Keithley 4200 pour les mesures de caractéristiques courant/tension des OFETs ; (b) Transistor polarisé sous pointes en boîte à gants.

Comme il a déjà été précisé, le procédé technologique pour fabriquer les OFETs n'a pas été optimisé. Par conséquent, le comportement électrique des OFETs fabriqués est souvent fortement marqué par différents effets parasites bien connus¹⁸⁶ : courant de fuite important, fort courant OFF, présence de résistances de contact non négligeables, non saturation des caractéristiques courant/tension... Pour évaluer les performances réelles du matériau semi-conducteur, l'analyse des caractéristiques électriques des transistors doit, en toute rigueur, décorrélérer les différents effets parasites¹⁸⁷ de l'extraction des paramètres, comme la mobilité par exemple. Cependant, pour la présente étude nous nous contenterons d'une analyse sommaire du comportement électrique des transistors pour en déduire les grandes tendances : présence ou non d'un effet de champ et l'ordre de grandeur de mobilité notamment.

Pour tester électriquement les films constitués des différentes molécules synthétisées, nous avons réalisé deux types de caractéristiques : les caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension drain/source pour différentes tensions de grille ($I_{DS}(V_{DS})$) et les caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension grille en régime de saturation ($I_{DS}(V_{GS})$) (Cf. I.1.4.3). A notre niveau d'analyse, les caractéristiques $I_{DS}(V_{DS})$ nous permettent de préciser si un effet de

¹⁸⁶ (a) H. Klauk, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber, L. Zhou, C. D. Sheraw, J. A. Nichols, and T. N. Jackson, *Solid-State Electronics*, **2003**, 47, 297 ; (b) O. Marinov, M. J. Deen, J. Yu, G. Vamvounis, S. Holdcroft, and W. Woods, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2004**, 22, 755

¹⁸⁷ A. Belkhir, « Contribution à la modélisation des transistors organiques », Thèse de doctorat de l'URCA soutenue le 09 octobre 2009

champ est présent, c'est-à-dire si le courant drain/source est bien commandé par la grille et si le matériau déposé est bien semi-conducteur. Les caractéristiques $I_{DS}(V_{GS})$ nous permettent d'estimer l'ordre de grandeur de la mobilité des porteurs de charge dans le canal du transistor.

III.2.3.2 Présentation de quelques résultats de mesures électriques

Un certain nombre de molécules ont été testées électriquement. Toutes n'ont pas donné des résultats satisfaisants. Nous ne présenterons ici que celles qui nous semblent potentiellement intéressantes pour des applications en électronique plastique.

Toutes les molécules déposées en film qui ont données des résultats intéressants, c'est-à-dire présentant un caractère semi-conducteur, se sont avérées des transporteurs d'électrons. Les tensions appliquées et les courants mesurés sont positifs. Les semi-conducteurs organiques développés sont donc de type N comme on pouvait si attendre au vu des résultats publiés sur les mêmes types de composé¹⁸⁸.

Les composés N,N'-dibutyl-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P5a** et 1,6,7,12-tétrabromopérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisanhydride **P13a** ainsi que la N,N'-dibutyl-naphtalène-1,4,5,8-tétracarboxylique acide bisimide synthétisé en référence, ont donné des résultats intéressants. Les caractéristiques électriques correspondantes sont reportées sur les Figure III. 13, Figure III. 14 et Figure III. 15.

¹⁸⁸ (a) C. D. Dimitrakopoulos, P.R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 2, 99-111 ; (b) B. Yoo, T. Jung, D. basu, A. Dodabalapur, *Appl. Phys Lett.*, **2006**, 88, 082104

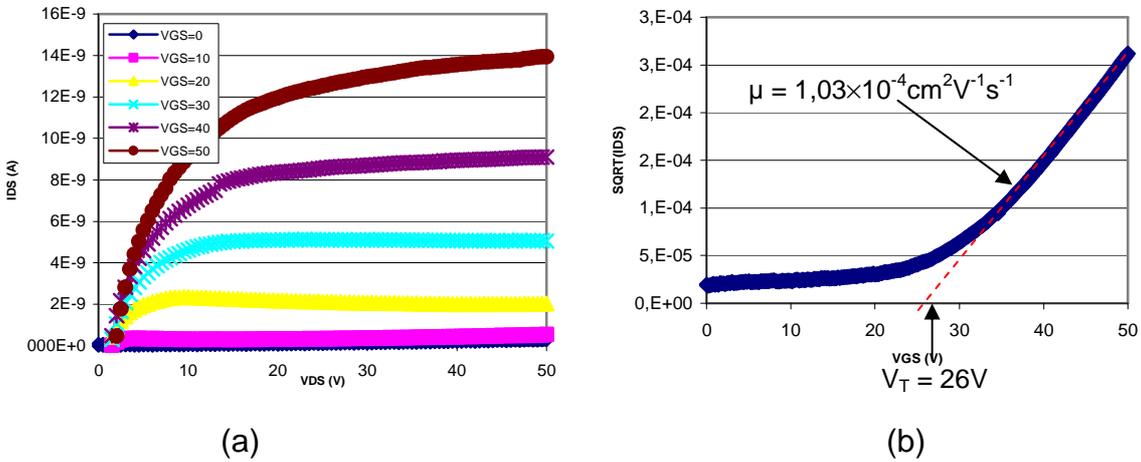
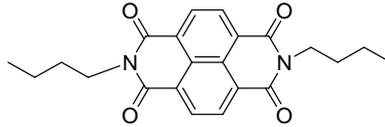


Figure III. 13 : (a) Caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension drain/source pour différentes tensions de grille ; (b) Caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension grille en régime de saturation.

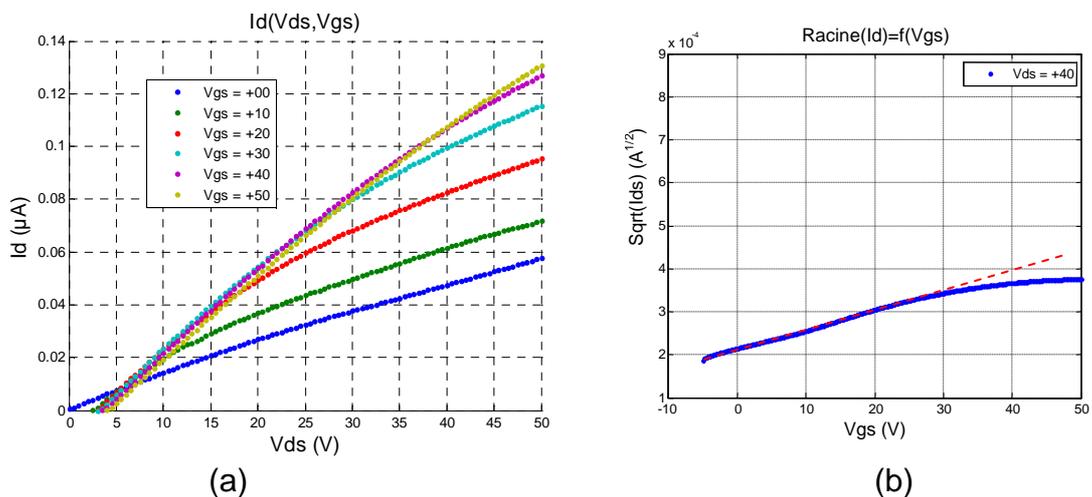
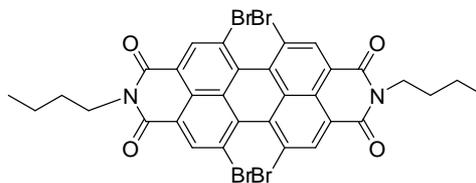


Figure III. 14 : (a) Caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension drain/source pour différentes tensions de grille ; (b) Caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension grille en régime de saturation **P13a**.

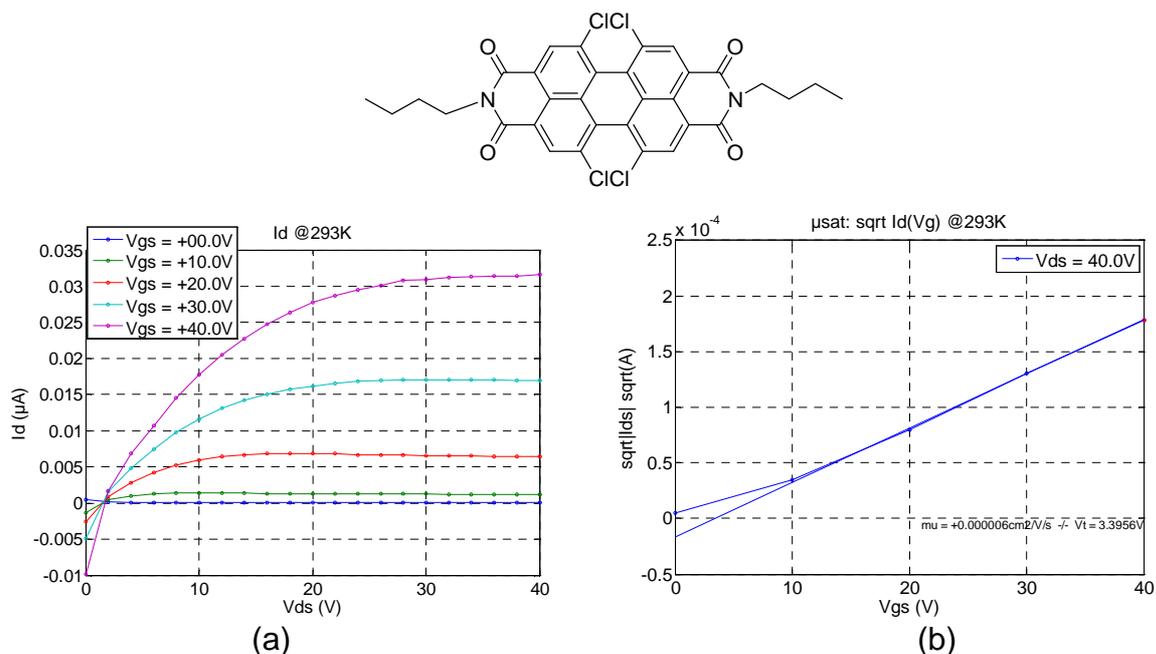


Figure III. 15 : (a) Caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension drain/source pour différentes tensions de grille ; (b) Caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension grille en régime de saturation **P5a**.

Commentaires sur les caractéristiques électriques mesurées :

Ces trois composés présentent un effet de champ bien marqué. Les matériaux ont donc bien la caractéristique d'un semi-conducteur. Les mobilités extraites à partir des mesures électriques en régime de saturation ont données pour les trois molécules les valeurs suivantes : environ $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour la N,N'-dibutyl-naphtalène-1,4,5,8-tétracarboxylique acide bisimide, $4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour la molécule **P13a** et $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour la molécule **P5a**. Ces valeurs sont faibles et bien en dessous de ce que l'on trouve dans la littérature^{121d,189}. Cela n'est cependant pas étonnant au vu des conditions de réalisation et notamment de la structure des films déposés. Notre expérience montre que le procédé de fabrication peut être responsable d'un facteur 100 à 1000 sur la mobilité extraite.

Les caractéristiques courant/tension du naphtalène bismide et de la N,N'-dibutyl-1,6,7,12-tétrachloropérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique acide bisimide **P5a** présentent un régime de saturation bien marqué contrairement à son homologue tétrabromé **P13a**, où les caractéristiques ne saturent pas. Cette dernière molécule présente donc un fort caractère conducteur qui se manifeste par un comportement

¹⁸⁹ J.-H. Oh, S. Liu, Z. Bao, *Applied Physics Letters*, **2007**, 91, 212107

ohmique à tension de grille nulle. Ceci peut être dû à l'existence d'un dopage parasite du film.

Remarques sur l'aspect des différents films déposés :

Pour le nahptalène bisimide, l'aspect du film déposé par tournette était granuleux et réparti non uniformément sur la plaque. Le solvant (chloroforme) n'est certainement pas adapté à cette molécule. Notons par ailleurs que cette même molécule dissoute dans le dichlorobenzène n'a pas permis de mesurer un quelconque effet de champ, ce qui montre bien l'influence du solvant et de la technologie de fabrication sur les caractéristiques électriques des transistors.

En ce qui concerne les molécules **P5a** et **P13a**, l'aspect du film déposé par tournette était non granuleux et réparti de manière relativement uniforme. Le solvant semble donc bien adapté à ces molécules.

On devrait pouvoir améliorer les performances de nos transistors en optimisant le procédé de fabrication.

III.2.3.2.1 Autres molécules testées présentant un effet de champ

Les trois molécules précédentes ont montré un comportement semi-conducteur évident. Lors de nos tests, d'autres molécules ont montré un effet de champ mais avec des caractéristiques électriques inhabituelles et difficiles à analyser. (Nous ne sommes pas sur que ces caractéristiques ne soient pas dues, au moins en partie, à des artefacts de mesures.) Quelques exemples de tels résultats sont donnés sur les Figure III. 16, Figure III. 17 et Figure III. 18.

A cause de la forme des caractéristiques $I(V)$, il ne nous a pas semblé pertinent de donner les valeurs des mobilités extraites.

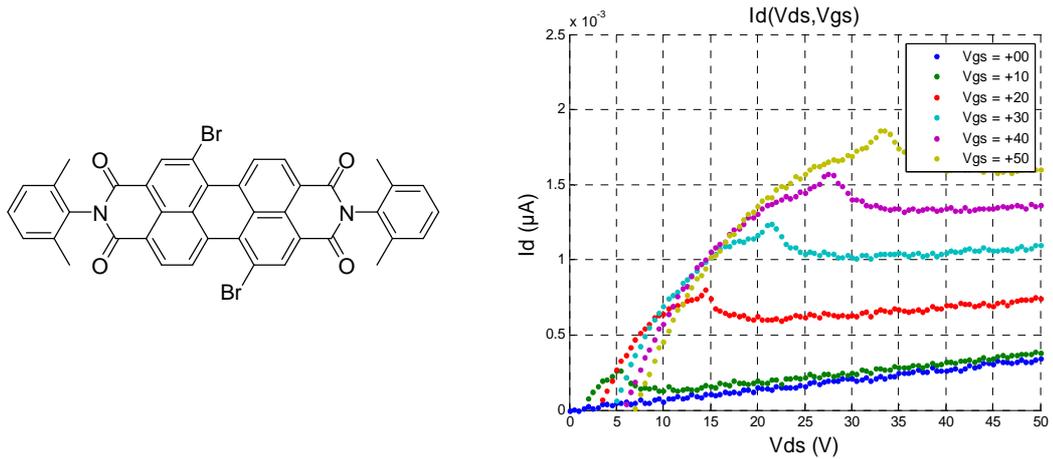


Figure III. 16 : Caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension drain/source pour différentes tensions de grille **P10b**.

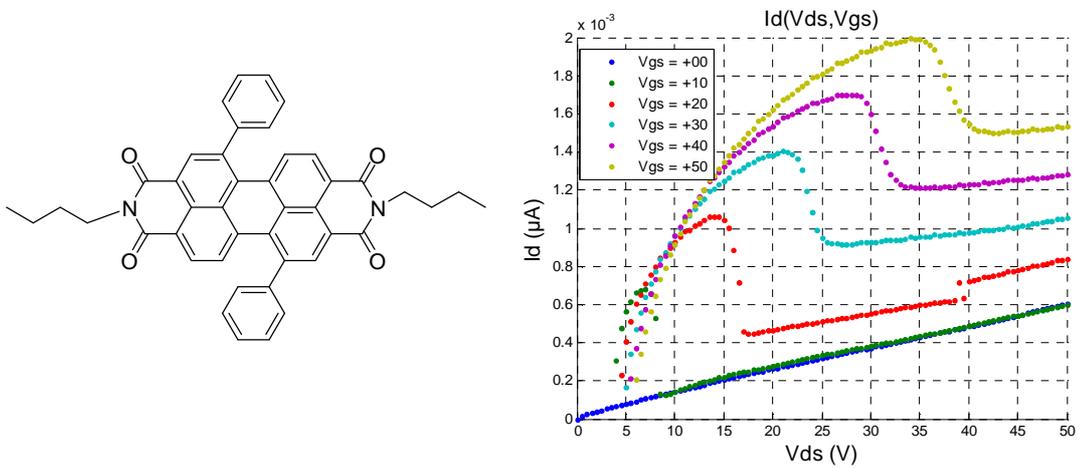


Figure III. 17 : Caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension drain/source pour différentes tensions de grille **P15a**.

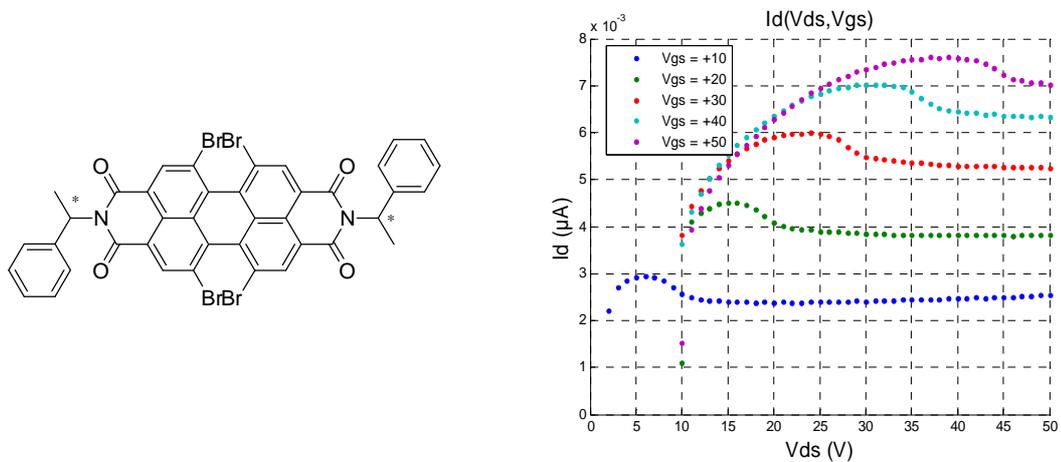


Figure III. 18 : Caractéristiques courant drain/source en fonction de la tension drain/source pour différentes tensions de grille **P13c**.

Ces trois exemples de caractéristiques courant/tension montrent des comportements à peu près identiques, raison pour laquelle nous les avons regroupées dans un même paragraphe. Ces matériaux ont un caractère semi-conducteur puisqu'ils présentent tous un effet de champ (le courant drain/source peut être modulé par la tension de grille).

Le courant augmente de manière relativement linéaire pour les faibles tensions de drain, ce qui correspond au comportement normal du transistor en régime linéaire. Pour les tensions drain un peu plus élevées, les courbes s'incurvent pour amorcer le régime de saturation, ce qui est aussi un comportement normal du transistor. Cependant, le comportement anormal se manifeste avec une chute du courant suivit par un régime de pseudo saturation. C'est cet effet qui nous semble pouvoir venir d'un artefact de mesure que nous n'avons pas pu identifier faute de temps.

Nous constatons par ailleurs que ces transistors présentent aussi un comportement de type conducteur (caractéristique courant/tension ohmique à tension de grille nulle) pouvant être du à un dopage intrinsèque.

III.2.3.2 Molécules testées ne présentant aucun effet de champ

Un certain nombre de molécules déposées en film pour fabriquer des transistors n'ont donné aucun résultat significatif. Les courants mesurés étaient très faibles (quelques nA) et non modulables avec la grille. Ces matériaux s'apparentent plutôt à des isolants. Ces molécules (Figure III. 19) n'ont donc pas été retenues pour des applications transistors.

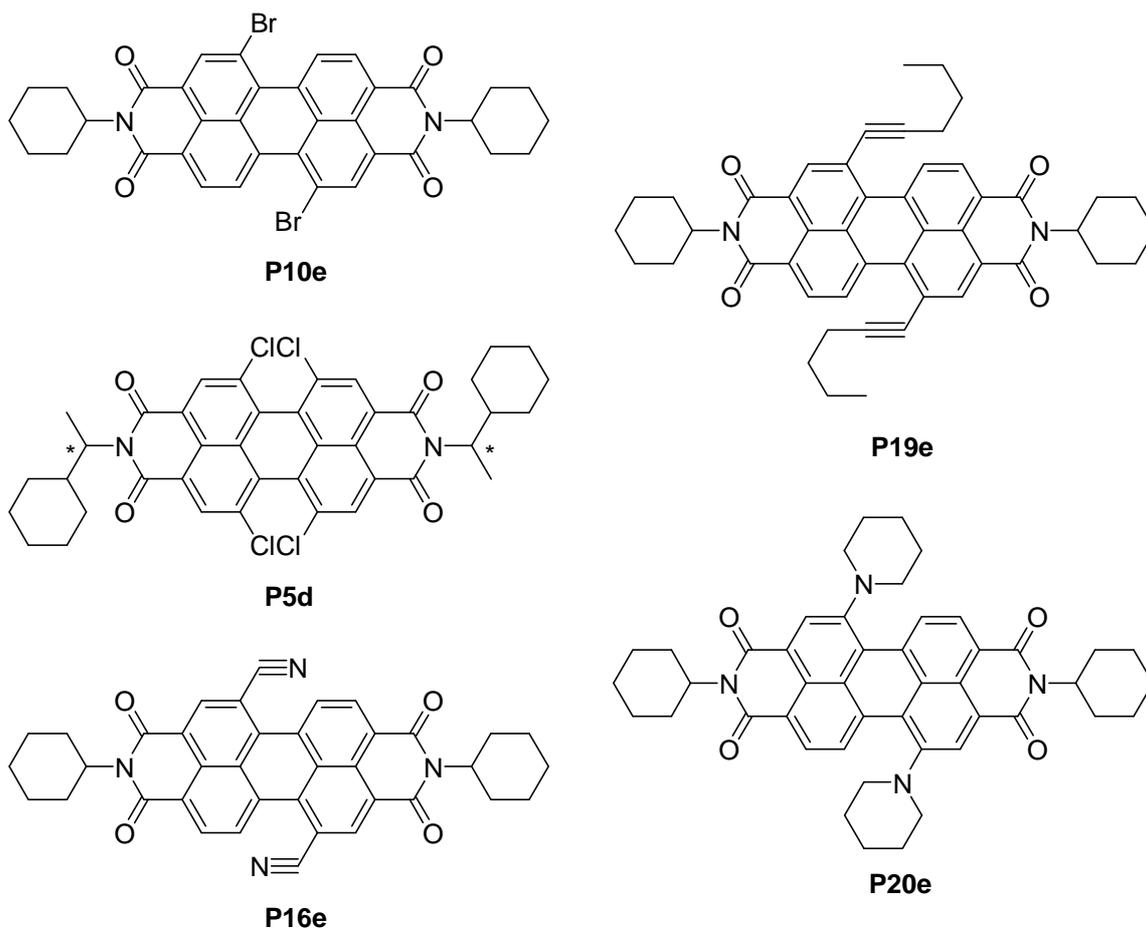


Figure III. 19 : Ensemble des molécules ne présentant aucun effet de champ.

III.2.4 Conclusion

Pendant la période où nous sommes allés à Bordeaux, nous avons pu tester un grand nombre de nos molécules. Un certain nombre de ces molécules se sont avérées très prometteuses pour la réalisation d'OFET du fait qu'elles présentaient un effet de champ marqué. Les mobilités estimées sont comprises entre $5 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Ce travail nous a permis de discriminer un certain nombre de composés avec lesquels nous allons travailler pour tenter d'améliorer les performances des transistors organiques.

Des valeurs de mobilité de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ont été mesurées sur des dérivées similaires de pérylène et naphthalène¹⁹⁰. Les faibles mobilités obtenues (qui sont tout de même de l'ordre de grandeur de certaine mobilité publiée dans la littérature) s'expliquent en partie par une technologie de fabrication des transistors qui reste à optimiser. Un travail sur les conditions de dépôt, le type de solvant, le choix du conducteur pour les électrodes devraient permettre d'améliorer les performances de nos OFETs.

Nous avons utilisé des solvants avec des points d'ébullition bas qui s'évaporent donc très rapidement (en quelques secondes) lors du dépôt par tournette. Cela produit des films peu ordonnés car les molécules n'ont pas le temps de s'agencer les uns par rapport aux autres, ce qui n'est pas en faveur d'un transport de charge efficace.

Nous avons également des doutes sur l'efficacité d'injection des charges depuis les électrodes de Calcium même si les caractéristiques courant/tension ne semblent pas présenter d'effet non linéaire. Or, les effets non linéaires apparaissent quand il existe une hauteur de barrière non négligeable au niveau des électrodes de source et de drain. C'est le cas ici à cause des positions des niveaux HOMO et LUMO par rapport à la position du niveau injectant dans le Calcium. La Figure III. 20 représente schématiquement les niveaux électroniques de transport dans les transistors organiques réalisés pour cette étude. Si l'injection des électrons dans le canal est favorable au niveau de la source, elle ne l'est cependant pas au niveau du drain à cause de la présence d'une hauteur de barrière Φ_B qui peut être comprise entre 0,6 et 1,2 eV d'après nos mesures (Figure III. 10). Cependant, ce contact n'est pas limitant car la structure de l'OFET en "Top contact" pour les électrodes de source et de drain assure une large surface injectante. On peut penser qu'un OFET de ce type en structure "Bottom contact" présenterai quant à lui des effets non linéaires marqués¹⁹¹.

¹⁹⁰ (a) C. D. Dimitrakopoulos, P.R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 2, 99-111 ; (b) B. Yoo, T. Jung, D. basu, A. Dodabalapur, *Appl. Phys Lett.*, **2006**, 88, 082104

¹⁹¹ A. Belkhir, « Contribution à la modélisation des transistors organiques », Thèse de doctorat de l'URCA soutenue le 09 octobre 2009

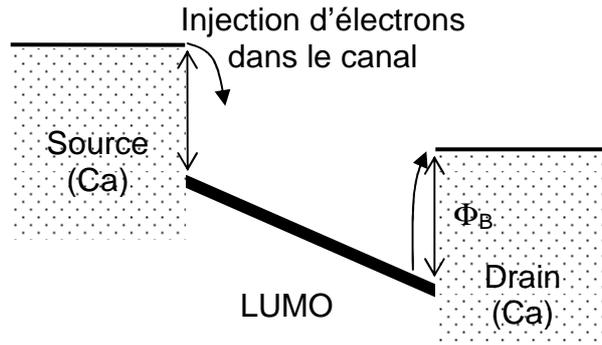


Figure III. 20 : Diagramme énergétique de bandes schématique du transistor organique de type N polarisé.

Pour compléter cette étude il faudrait aussi tester la stabilité chimique et électrique de nos composés en présence d'oxygène et d'eau puisqu'un des objectifs visés est de développer des matériaux stables à l'air.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse porte sur l'étude des semi-conducteurs organiques à base de pérylène utilisés en électronique organique pour la fabrication des transistors organiques à effet de champ. L'objectif est la prise en compte des spécificités de ces matériaux organiques semi-conducteurs dans le calcul des caractéristiques courant/tension du transistor, de manière à orienter la synthèse des molécules vers une fonctionnalisation adéquate et par suite de pouvoir agir sur les paramètres technologiques de fabrication et améliorer les performances des composants et des circuits.

Le travail s'est déroulé en deux étapes principales. Dans un premier temps et avec l'aide du peu de littérature de l'époque sur ces composés, une large gamme de molécules à base de pérylène ont été synthétisées. La faible solubilité de la matière première principale, qu'est le pérylène 3,4,9,10-tétracarboxylique acide dianhydride commune à l'ensemble de nos synthèses, fut l'une des grandes difficultés qu'il a fallu s'affranchir avec l'aide de solvants à haut point d'ébullition. En effet, la condensation avec une amine primaire à haute température est la réaction d'entrée la plus représentée dans la littérature sur le pérylène commercial.

De synthèse en synthèse, ce problème fut en partie levé par l'halogénéation du squelette pérylène qui augmente considérablement la solubilité des composés dans les solvants chlorés. Cette étape n'est généralement pas mentionnée dans la littérature puisque les pérylènes tétracarboxyliques acides bisanhydrides polyhalogénés sont généralement fournis directement par la BASF. Ainsi, via ces réactions d'halogénéation et par mimétisme au rubrène, nous avons pu par couplage, synthétiser différentes architectures moléculaires. Cependant, nous avons été vite limités dans l'obtention de molécules issues des réactions catalysées de part la complexité du noyau pérylène à la substitution. Le prolongement de ce travail est actuellement en cours, il a pour but l'élargissement moléculaire du noyau pérylène par différentes méthodes de synthèse comme la réaction de Vollhardt ou d'autres techniques comme celles utilisant les micro-ondes.

Une autre grande partie de ces travaux de thèse a été consacré à l'analyse électrochimique des molécules obtenues. En effet, par spectroscopies d'absorbance et d'émission couplées à la voltampérométrie cyclique, nous avons calculé les niveaux énergétiques moléculaires (HOMO et LUMO) afin de déterminer le métal a

utiliser pour la fabrication des électrodes de drain et de source pour permettre une bonne injection d'électrons dans l'ensemble des molécules synthétisées.

Dans un deuxième temps, des caractéristiques électriques courant/tension de sortie des transistors tests obtenus à partir des différentes molécules synthétisées et mises en solution ont été réalisées afin d'estimer les performances électriques de nos matériaux organiques semi-conducteurs. Pendant la période où nous sommes allés à Bordeaux, nous avons pu tester un grand nombre de nos molécules. Certaines se sont avérées très prometteuses pour la réalisation d'OFET du fait qu'elles présentaient un effet de champ marqué. Les mobilités estimées sont comprises entre 5×10^{-5} et $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ces faibles valeurs peuvent être expliquées par différents paramètres comme la technologie des transistors fabriqués, procédé de fabrication, ... Des travaux sur les conditions de dépôt, le type de solvant, le choix du conducteur pour les électrodes, sa stabilité chimique et électrique à l'air devraient permettre d'améliorer les performances de nos OFETs. De telles études se poursuivent dans le cadre d'un travail de thèse.

Pour conclure, il est intéressant de voir qu'aujourd'hui, nombreux sont ceux à s'intéresser aux semi-conducteurs organiques à base de pérylène alors qu'au début de ces travaux, c'est-à-dire en 2005, la littérature était assez pauvre de publications dans ce domaine. Les performances des OFETs à base de pérylène augmentent avec des mobilités de plus en plus grandes, ce qui en fait un matériau très prometteur dans les années à venir.