ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II

Sciences et Techniques du Languedoc

THESE

Présentée à l'Université de Montpellier II
Pour obtenir le grade de DOCTEUR

Discipline : Chimie Organique, Minérale et Industrielle

Formation doctorale : Chimie Moléculaire et Organisation du Solide

Ecole doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

Conception, synthèse et caractérisation de systèmes π-conjugués organosiliciés pour l'élaboration des dispositifs optoélectroniques.

Par **Kassem AMRO**

Soutenue le 10 Décembre 2010 devant le jury composé de

Mr Yves Henri Geerts	Professeur à l'Université Libre de Bruxelles	Rapporteur
Mm Muriel Hissler	Professeur à l'Université Rennes I	Rapporteur
Mr Lionel Hirsch	Chargé de Recherche à l'Université Bordeaux I	Examinateur
Mr Michel Wong Chi Man	Directeur de Recherche à l'Université Montpellier II	Examinateur
Mr Thierry Thami	Chargé de Recherche à l'Université Montpellier II	Invité
Mr Sébastien Clément	Maître de conférences à l'Université Montpellier II	Invité
Mr Philippe Gerbier	Professeur à l'Université Montpellier II	Directeur de thèse

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II

Sciences et Techniques du Languedoc

THESE

Présentée à l'Université de Montpellier II
Pour obtenir le grade de DOCTEUR

Discipline : Chimie Organique, Minérale et Industrielle

Formation doctorale : Chimie Moléculaire et Organisation du Solide

Ecole doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

Conception, synthèse et caractérisation de systèmes π-conjugués organosiliciés pour l'élaboration des dispositifs optoélectroniques.

Par **Kassem AMRO**

Soutenue le 10 Décembre 2010 devant le jury composé de

Mr Yves Henri Geerts	Professeur à l'Université Libre de Bruxelles	Rapporteur
Mm Muriel Hissler	Professeur à l'Université Rennes I	Rapporteur
Mr Lionel Hirsch	Chargé de Recherche à l'Université Bordeaux I	Examinateur
Mr Michel Wong Chi Man	Directeur de Recherche à l'Université Montpellier II	Examinateur
Mr Thierry Thami	Chargé de Recherche à l'Université Montpellier II	Invité
Mr Sébastien Clément	Maître de conférences à l'Université Montpellier II	Invité
Mr Philippe Gerbier	Professeur à l'Université Montpellier II	Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein de l'équipe Chimie Moléculaire et Organisation du solide (CMOS) de l'Institut Charles Gerhardt (UMR 5253) à l'Université Montpellier II et ont été subventionnées par le Ministère de l'Education et de la Recherche Française. Je souhaiterais tout d'abord, remercier le directeur de cette équipe, Monsieur Hubert Mutin, Directeur de Recherche, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Muriel Hissler, Professeur à l'Université de Rennes I, et Monsieur Yves Henri Geerts, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles, qui m'on fait tout deux l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de mon travail de thèse.

Je remercie également Monsieur Michel Wang Chi Man, Directeur de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour avoir accepté de participer à mon jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Philippe Gerbier, Professeur à l'Université Montpellier II, et directeur de cette thèse, pour m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche. En dirigeant ce travail, il m'a initié à la recherche et m'a fait bénéficier de ses compétences et de son esprit d'analyse, tout en me laissant une grande autonomie.

Je remercie sincèrement Monsieur Lionel Hirsch, Chargé de Recherche à l'Université de Bordeaux I pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail et pour son apport considérable aux travaux que nous avons réalisés ensemble. La collaboration que nous avons eue a été très enrichissante. J'associe également Monsieur Anil Takhur à ces remerciements,

post doctorant à l'Université de Bordeaux I, qui a élaboré toutes les OLEDs réalisées au cours de cette thèse.

Merci à Monsieur William Douglas, Directeur de Recherche à l'Université Montpellier II, Monsieur Thierry Thami et Monsieur Jean-Marc Janot, Chargés de Recherche à l'Université Montpellier II, pour leur conseil et aide précieuse dans le cadre du travail. Je les remercie également pour leur gentillesse et leur disponibilité.

J'exprime également toute ma reconnaissance à Monsieur Sébastien Clément, Maître de Conférences à l'Université Montpellier II, pour tous les efforts qu'il a consenti afin d'enrichir ce travail mais aussi pour toutes les remarques et corrections ajoutées à ce manuscrit.

J'adresse mes remerciements aux personnes qui, durant ce travail, m'ont accordé l'assistance et les moyens logistiques. Monsieur Arie Van-Der-Lee pour la résolution des structures cristallographiques, Madame Dominique Granier pour les mesures cristallographiques, Madame Valérie Flaud pour les mesures XPS et tout le personnel du service commun d'analyse de l'Université Montpellier II.

Je remercie tout le personnel du laboratoire CMOS avec lequel j'ai partagé trois années très importantes dans ma vie. Un endroit où tout le monde se sent très proche grâce aux matchs de foot, au ski, aux pique-niques, aux séminaires internes et aux anecdotes venant de tous les coins du monde dans la salle de café.

Et finalement, ceux qui prennent une place très importante, mes parents, ma famille et mes amis qui ont toujours été mes meilleurs supports pendant toute ma vie.

Table des matières

Liste des composés 11

Avant-propos 14

CHAPITRE 1: Généralités sur les OLEDs et les cellules photovoltaïques 18

I.1 Introduction 18

I.2 Les matériaux organiques conjugués 19

I.2.1 Généralités 19

I.3 L'electroluminescence organique et les OLEDs 21

I.4 Principe de l'électroluminescence 21

I.4.1 L'injection de charges électriques 22

I.4.2 Le transport de charges électriques 23

I.4.3 La recombinaison 23

I.5 Rendement quantique 25

I.6 Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) 25

I.6.1 Principe de fonctionnement 25

I.6.2 Grandeurs caractéristiques d'une OLED 26

I.7 Propriétés des molécules utilisées dans les OLEDs 28

I.7.1 Les transporteurs de trous 28

I.7.2 Les transporteurs d'électrons 30

I.8 Les différentes architectures des OLEDs 32

I.8.1 OLED bicouche 32

I.8.2 OLED multicouche 33
I.8.3 OLED tricouches 34
I.8.4 OLED monocouche 35
I.9 Cellules photovoltaïques organiques (OPV) 39
I.10 Les composés utilisés pour les cellules photovoltaïques 42
I.11 Caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque 44
I.12 Objectifs 45
Références bibliographiques 47
CHAPITRE 2: Siloles et butadiènes : Synthèse, caractérisation et étude des propriétés physiques 49
A. Synthèse, caractérisation et étude des propriétés d'électroluminescence de dérivés siloles et butadiènes : 51
II.1. Les siloles 51
II.1.1 Quelques généralités sur les siloles 51
II.1.2 Méthodes de synthèse des siloles 53
II.1.3 Choix de la nature des substituants 55
II.1.4 Synthèse des groupements latéraux 56
II.1.5 Description des synthèses utilisées dans le cadre de notre travail 58
II.1.5.1 Synthèse des siloles symétriques 58
II.1.5.2 Synthèse des siloles dissymétriques 59
II.1.6 Propriétés d'absorption en UV-visible et photoluminescence des siloles synthétisés 60
II.1.6.1 Effet des substituants stilbènes en position-2,5 63
II.1.6.2 Effet des substituants diazo en position-2,5 63
II.1.6.3 Effet des groupements triptycènes en position-2,5 65
II.1.7 Etude de l'arrangement moléculaire à l'état solide et influence sur les performances des diodes électroluminescentes 68
II.1.7.1 Structure radiocristallographique de 4 68
II.1.7.2 Structure radiocristallographique de 5 69
II.1.7.3 Structure radiocristallographique de 6 70

II.1.7.4 Etude des propriétés d'électroluminescence de 6 70
II.2 Les trans-diarylbutadiènes 75
II.2.1 Quelques rappels bibliographiques 75
II.2.2 Synthèse des butadiènes 76
II.2.3 Comparaison des propriétés UV et PL des butadiènes avec les siloles correspondants : rôle de l'atome de silicium 81
B. Les dérivés spirosiloles comme matériaux pour la conversion photovoltaïque 82
II.3.1 Synthèse des spirosiloles 83
II.3.2 Etude des propriétés électroniques des spirosiloles 21 et 22 85
II.3.3 Elaboration d'une cellule photovoltaïque 89
II.3.3.1 Caractérisation 89
II.3.3.2 Discussion des résultats 90
II.4 Conclusion 91
Références bibliographiques 93
CHAPITRE 3: Elaboration d'un capteur à base de silole pour la détection des composés nitroaromatiques 95
III.1 Introduction 95
III.2 Principe et fonctionnement 96
III.3 Les explosifs 97
III.3.1 Les explosifs minéraux 97
III.3.2 Les explosifs organiques 97
III.3.3 Les composés nitroaromatiques 98
III.4 La détection de traces d'explosifs 99
III.4.1 Les capteurs biologiques 99
III.4.2 Les capteurs acoustiques (Surface Wave Acoustic ou SWA) 99
III.4.3 Les capteurs électriques 100
III.4.4 Les capteurs optiques 100
III.4.5 Rapide rappel théorique sur la fluorescence 100
III.5 Les capteurs à extinction de fluorescence 101

III.6 Les polymères fluorescents conjugués 102

III.7 Dépôt des couches sensibles 106

III.7.1 Dépôt par spin-coating 106

III.7.2 Dépôt par greffage 107

III.8 Une nouvelle stratégie pour élaborer un capteur 108

III.8.1 Préparation du polymère PMHS 109

III.8.2 Activation des substrats et préparation du sol 110

III.9 Choix du fluorophore 112

III.10 Fonctionnalisation du polymère par le silole 113

III.11 Caractérisation du film PMHS avant et après fonctionnalisation 114

III.12 Etude du film PMHS par XPS 115

III.12.1 Mesures XPS du film PMHS avant greffage 116

III.13 Quantification du greffage du PMHS 116

III.14 Effet de la présence d'un composé nitroaromatique sur le silole (23) en solution 117

III.15 Effet de la présence d'un composé nitroaromatique sur le capteur 118

III.15.1 Test du capteur vis à vis du DNB 118

III.15.2 Test du capteur vis à vis de l'AP 118

III.16 Calcul de la constante de Stern-Volmer 119

III.16.1 Cas du dinitrobenzène 120

III.16.2 Cas de l'acide picrique 120

III.17 Recyclage du capteur 121

III.18 Etude de la sensibilité des capteurs aux vapeurs de composés nitroaromatiques 122

III.19 Conclusion 122

Références bibliographiques 124

CHAPITRE 4: Partie expérimentale 125

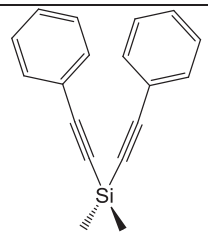
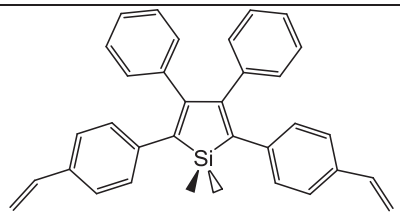
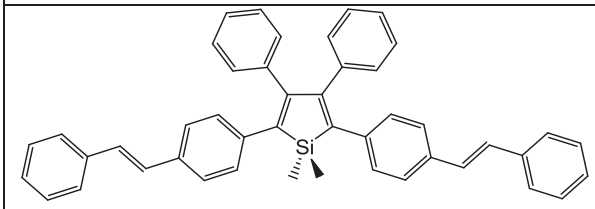
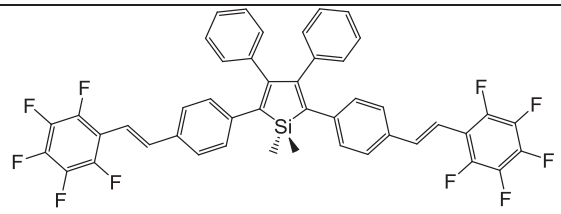
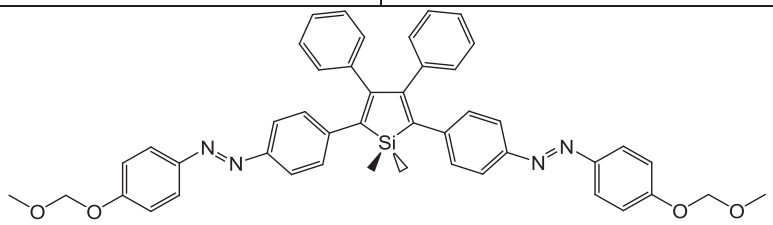
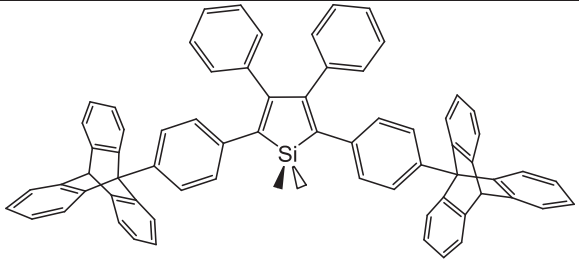
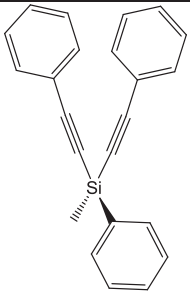
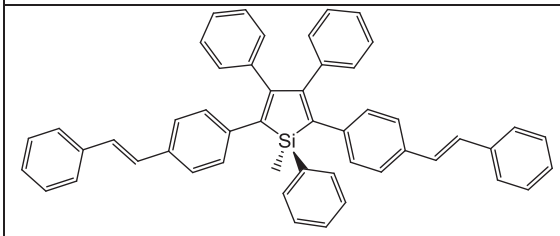
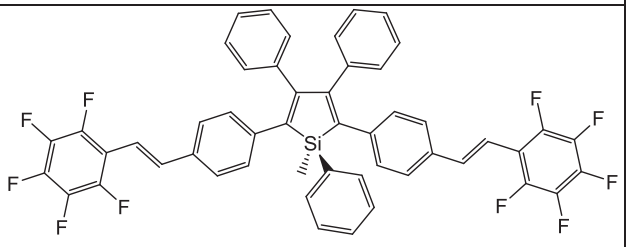
Conclusion générale 152

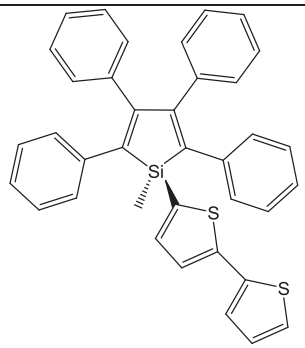
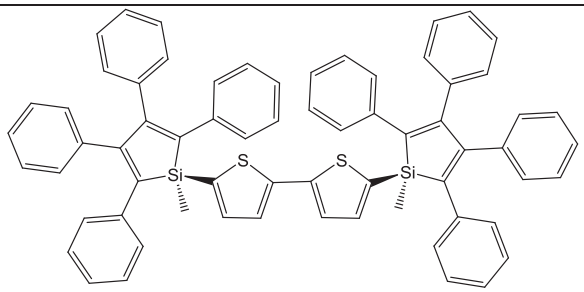
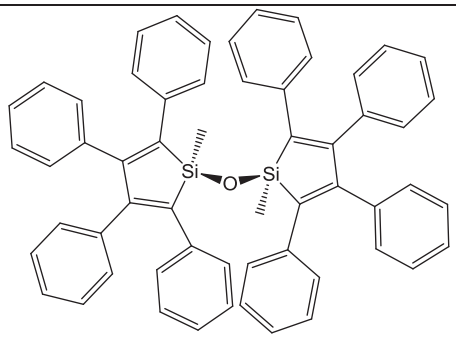
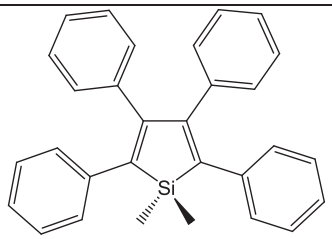
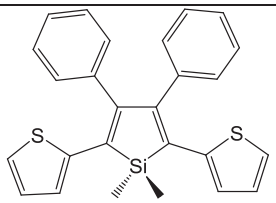
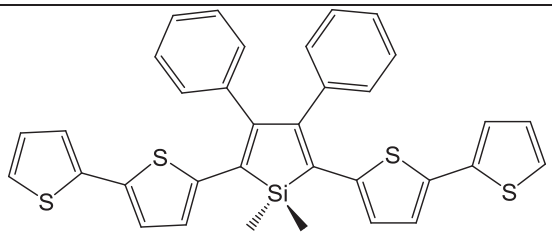
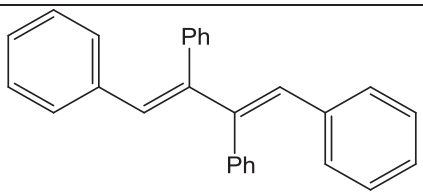
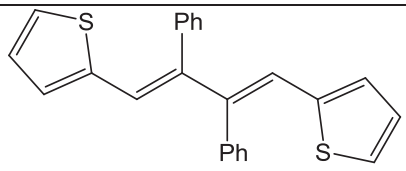
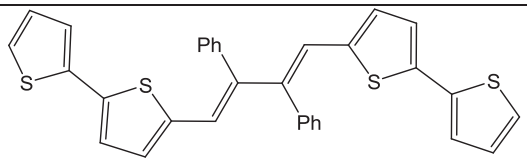
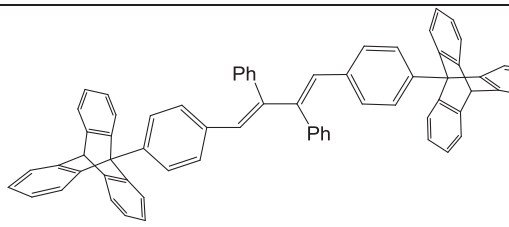
ANNEXE A: Données cristallographiques 155

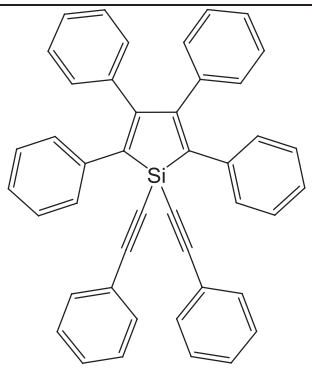
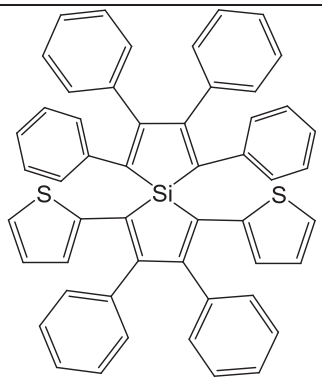
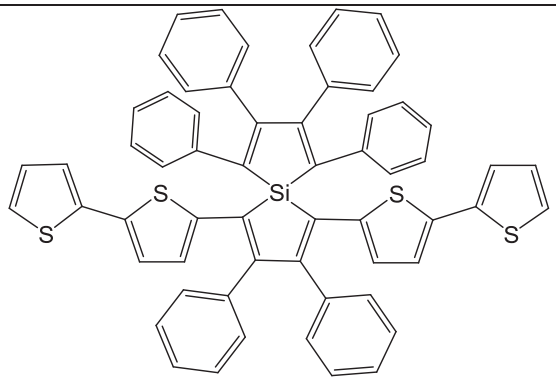
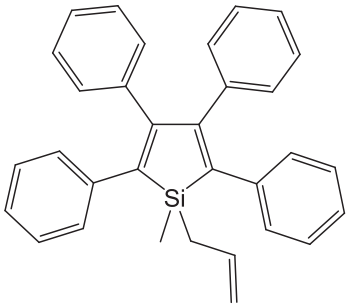
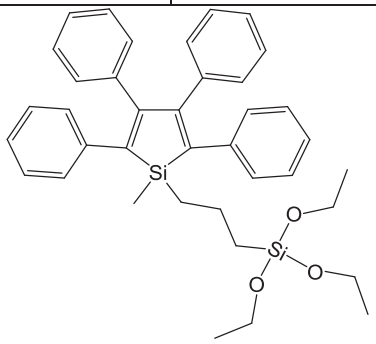
ANNEXE B: Méthode d'élaboration des OLEDs 161

ANNEXE C: La spectroscopie de photoélectrons (XPS) 164

Liste des composés

	
(**1**)	(**2**)
	
(**3**)	(**5**)
	
(**4**)	
	
(**6**)	(**7**)
	
(**8**)	(**9**)

	
(10)	**(11)**
	
(12)	**(13)**
	
(14)	**(15)**
	
(16)	**(17)**
	
(18)	**(19)**

	
(**20**)	(**21**)
	
(**22**)	(**23**)
	
(**24**)	

Avant-propos

L'électronique organique (ou électronique plastique) est une branche de l'électronique faisant intervenir des matériaux carbonés possédant des propriétés semi-conductrices. Elle diffère ainsi de l'électronique traditionnelle basée sur l'utilisation de matériaux inorganiques (silicium, gallium…).

C'est au début du XXème siècle que les premiers travaux sur la conductivité des molécules organiques apparaissent, notamment avec l'étude des propriétés semi-conductrices de cristaux d'anthracène et de naphtalène par Koenigsberger et Schilling[1]. Une découverte importante a lieu soixante ans plus tard avec la mise en évidence de l'électroluminescence, *i.e* une émission lumineuse due à l'application d'un champ électrique externe, dans des cristaux d'anthracène par Pope et al.[2]. Toutefois, le véritable acte de naissance de l'électronique organique fut sans aucun doute la découverte à la fin des années 1970, des premiers polymères conducteurs par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, couronnée en l'an 2000 par le Prix Nobel. A partir de cette date, les recherches sur cette thématique n'ont cessé de s'accentuer pour connaître depuis le début du 21ème siècle une exceptionnelle montée en puissance.

Les nombreuses applications envisagées font de ce domaine un champ de recherche majeur. En effet, les phénomènes de conduction qui prennent place dans les matériaux organiques sont utilisés pour la mise au point d'écrans plats électroluminescents depuis une dizaine d'années à travers la technologie OLED (Organic Light Emitting Diode). Un autre type d'application majeur concerne les OTFT (Organic Thin Film Transistor) utilisés comme

circuits intégrés, notamment pour la gestion des affichages. Selon une étude de la société IdTechex, le secteur des matériaux électroniques organiques devrait représenter un chiffre d'affaires de 30 milliards de dollars en 2015. Le marché serait alors partagé entre les domaines de la logique/mémoire, de l'affichage et de l'éclairage.

Jusqu'à très récemment, les polymères étaient les composés de base pour l'électronique organique. La modulation de leurs propriétés électroniques par modification de leur structure ou par dopage a permis leur utilisation dans des cellules photovoltaïques pour les polythiophènes (PT) et polyfluorènes (PF) mais également en électroluminescence pour le polyparaphénylènevinylène (PPV). Malgré leur efficacité, les performances des dispositifs les impliquant restent intimement liées à la pureté, à la masse moléculaire et à la distribution en masse du polymère. Le contrôle de ces deux derniers paramètres par les méthodes de polymérisation ainsi que la purification des polymères se révèlent généralement difficile. Leur coût de synthèse reste également un frein à une commercialisation massive.

Au regard de ces difficultés, de nouveaux matériaux organiques avec une stabilité accrue, des propriétés électroniques adaptées à l'application désirée telles qu'un rendement quantique à l'état solide élevé pour les OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*) ou une forte mobilité des charges et un fort coefficient d'absorption molaire pour les cellules photovoltaïques ont été recherchés. Les travaux se sont naturellement tournés vers l'élaboration de petites molécules organiques. Ces dernières présentent de nombreux avantages : des faibles coûts de production, une légèreté et une flexibilité identique à celles rencontrées pour les dispositifs à base de polymères, une grande pureté et bien entendu, une masse moléculaire bien définie.

Parmi les composés organiques de faible masse molaire, les siloles ont fait l'objet de nombreuses études. La présence de l'atome de silicium au sein du cycle cyclopentadiène lui confère une structure électronique unique. En effet, le recouvrement des orbitales σ^* du silicium avec celles π^* du motif butadiène conduit à un gap HOMO-LUMO relativement faible et donc à une bonne électroaffinité, idéale pour des applications en électronique organique et en optoélectronique. En 1996, Tamao *et al.* ont été les premiers à étudier l'efficacité des dérivés siloles dans des dispositifs électroluminescents[3]. Les performances prometteuses de ces édifices ont ensuite conduit d'autres équipes, dont la notre, à s'intéresser à ce type de composés. Depuis, une centaine de publications traitant des propriétés physico-chimiques et électroniques des siloles sont parues.

Dans ce contexte, l'objectif premier de ce travail à consisté en la synthèse de nouveaux composés organiques π-conjugués à base de silole et à étudier leurs performances en tant que matériaux actifs dans des dispositifs électroluminescents (OLED) et photovoltaïques (OPV). Un intérêt tout particulier sera porté sur la mise en évidence et la compréhension de l'influence de l'organisation des siloles à l'état solide sur les propriétés électroniques et physico-chimiques des dispositifs. Dans un deuxième temps, nous avons également abordé une autre propriété intéressante des siloles : la détection optique des explosifs nitroaromatiques. Pour mener à bien ces objectifs, nous avons adopté le plan suivant comportant quatre chapitres :

Chapitre I

Après une brève introduction sur les matériaux organiques conjugués, une première partie sera consacrée à la description du principe de l'électroluminescence à travers ses principales étapes (injection des charges, transport des charges, recombinaison des charges, extraction de la lumière). Nous décrirons également dans cette partie l'évolution de l'architecture des dispositifs électroluminescents organiques et les différentes familles de composés rentrant dans leur fabrication. Enfin, dans la deuxième partie, nous rappelerons brièvement le principe de la conversion photoélectrique et les différents types de cellules photovoltaïques organiques existantes.

Chapitre II

Le deuxième chapitre sera consacré dans un premier temps à la description des différentes stratégies utilisées pour la synthèse des siloles étudiés durant cette thèse. Les raisons du choix des substituants utilisés ainsi que les propriétés pouvant être apportées par leur couplage avec le noyau cyclopentadiènique seront explicitées. Dans un deuxième temps, les propriétés physico-chimiques en solution et à l'état solide seront abordées puis discutées. Nous essayerons ainsi de rationnaliser l'effet des groupements structurants et donc, de l'arrangement à l'état solide sur les performances des dispositifs. Enfin, dans une troisième partie, le rôle primordial de l'atome de silicium sur les performances des dispositifs sera illustré par l'étude de différents butadiènes obtenus par réaction d'ouverture de cycle des siloles synthétisés.

Chapitre III

Le troisième chapitre traitera de la détection de composés nitroaromatiques en utilisant un film de polyméthylhydrosiloxane (PMHS) fonctionnalisé par des groupements siloles. Nous

comparerons par la suite les différents types de capteurs sensibles aux composés nitroaromatiques décrits dans la littérature avec ceux développés suivant notre approche. Les différentes étapes d'élaboration du dispositif seront ensuite détaillées.

Chapitre IV

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à la description des modes opératoires utilisés pour la synthèse des composés présentés dans ce manuscrit. L'ensemble des données recueillies pour chaque analyse (RMN, Masse, UV…) sera également décrit pour chaque composé.

Références

[1] J. Koenigsberger, K. Schilling, *Ann. Phys. (Weinheim, Ger.)* **1910**, *32*, 179.
[2] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
[3] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11974.

CHAPITRE 1

Généralités sur les OLEDs et les cellules photovoltaïques

I.1 Introduction

Depuis une quinzaine d'années, les chercheurs bataillent pour réaliser des circuits que l'on pourrait imprimer sur des supports variés et même souples. Les semi-conducteurs (SC) organiques sont en passe de relever ce défi et de s'imposer comme les matériaux clefs de l'électronique à bas coût. Basés sur des petites molécules ou des polymères, ces matériaux peuvent être substitués au silicium dans la fabrication de transistors, de cellules photovoltaïques organiques (OPV) ou encore de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs). Dans ce domaine, la commercialisation récente d'afficheurs et d'écrans couleurs de petite taille et de faible consommation à base d'OLEDs a d'ailleurs démontré l'intérêt de cette filière « électronique plastique ». Toutefois, afin d'obtenir les propriétés désirées pour l'application visée, il est essentiel d'ajuster la structure de ces matériaux organiques et de comprendre les paramètres structurants qui déterminent le transport de charges et l'émission de lumière dans ces matériaux.

Avant d'examiner plus en détails ces paramètres dans le chapitre suivant, nous décrirons dans la suite de cette introduction les notions essentielles nécessaires à la compréhension de ce travail de thèse. Ainsi, nous aborderons successivement les semi-conducteurs organiques,

l'électroluminescence et les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) et enfin, les cellules photovoltaïques organiques (OPVs).

I.2 Les matériaux organiques conjugués

I.2.1 Généralités

Les matériaux organiques peuvent parfois se comporter comme des semi-conducteurs (SC) inorganiques. Le caractère conducteur ou semi-conducteur d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est à dire à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne. Au sein des matériaux organiques conducteurs, c'est à dire présentant un système conjugué, on peut différencier deux types de matériaux. D'une part, les matériaux de faible masse moléculaire, aussi appelés petites molécules (masse molaire inférieure à 1000 g/mol) et d'autre part, les polymères conducteurs constitués de macromolécules à masse molaire plus élevée.

La présence du système d'électrons π délocalisés sur l'ensemble de la molécule ou de la macromolécule, conduit à l'apparition de propriétés singulières par rapport aux systèmes saturés. L'extension spatiale de la conjugaison ne peut se réaliser que dans un plan du fait de la géométrie des orbitales $2p_z$ mises en jeu. Par conséquent, la délocalisation des électrons π induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule et inversement, une distorsion de la planéarité du système entraîne une diminution de la longueur de conjugaison. La taille effective du système délocalisé amène donc la notion de longueur de conjugaison effective. Dans le cas de l'éthylène C_2H_4, cette longueur de conjugaison est minimale. On distingue les orbitales moléculaires π correspondant à l'orbitale liante occupée et les orbitales moléculaires π* correspondant à l'orbitale anti-liante non occupée (Figure I.1).

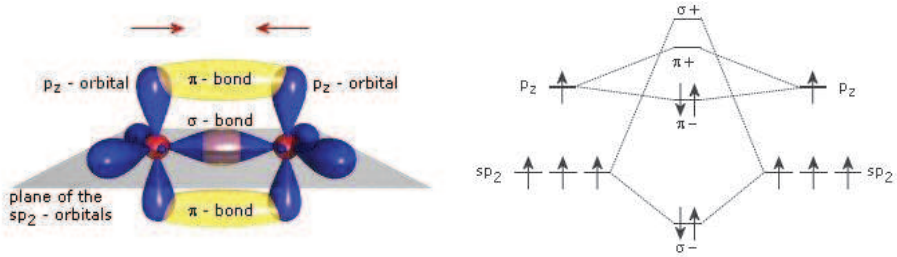


Figure I.1 : Représentation des liaisons σ et π dans la molécule d'éthylène.

Lorsqu'on augmente la longueur de conjugaison, l'écart entre les niveaux diminue[1], si bien qu'à la limite de la chaîne conjuguée infinie, les orbitales moléculaires sont

si proches les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent des bandes d'énergies permises (Figure I.2).

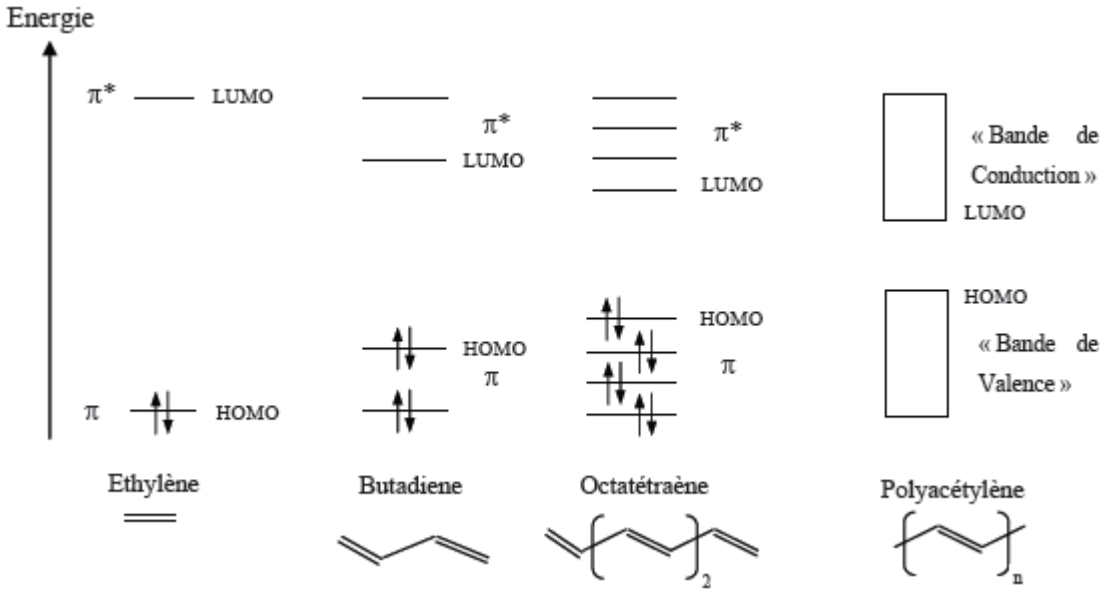


Figure I.2 : Diagrammes énergétiques des orbitales moléculaires π. Evolution du diagramme des bandes en fonction de la longueur de la chaîne.

Dans le cas des matériaux organiques et par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on assimile l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*) avec le haut de la bande de valence (BV) et l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) avec le bas de la bande de conduction (BC).

Contrairement aux semi-conducteurs conventionnels (inorganiques), les semi-conducteurs organiques ont un comportement différent vis-à-vis du champ électrique. L'injection ou le retrait d'un électron dans un matériau π-conjugué provoque une polarisation de son entourage conduisant à des déformations et à des réarrangements au niveau vibrationnel. Ces derniers sont qualifiés de semi-conducteurs excitoniques puisque les charges créées (électrons et trous) au sein du matériau forment des paires liées électrostatiquement : les excitons ; même si elles sont séparées par de grandes distances. Ceci est principalement dû à la faible constante diélectrique des matériaux organiques (ε_r = 2 - 4.5) qui implique une grande distance d'écrantage.

I.3 L'électroluminescence organique et les OLEDs

L'électroluminescence dans des cristaux organiques (anthracène) a été observée pour la première fois en mode continu par *Pope et al*. en 1963[2] Les recherches sur des applications éventuelles d'un tel phénomène ont vite été abandonnées compte tenu de la dégradation rapide des dispositifs et de la tension élevée nécessaire à l'injection des charges. Quelques années plus tard, les travaux de A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa ont abouti à la démonstration de la conduction électronique dans des films de polyacétylène ; ce qui leur a valu le prix Nobel de Chimie en 2000. Toutefois, la différence de potentiel à appliquer pour obtenir une émission de lumière restait trop importante (jusqu'à 100 V). La trop forte épaisseur des films et la faible mobilité des charges dans ces matériaux constituaient un frein. Pour palier à ces problèmes, Vincett et al. ont réalisé des films minces d'anthracène permettant l'observation de l'électroluminescence pour quelques dizaines de volts (30 V)[3]. Cependant, le rendement quantique de tels dispositifs était relativement modeste (0.05 %). Cette découverte relança malgré tout l'intérêt des industriels et fut le point de départ d'un grand nombre de travaux sur l'électroluminescence organique. Leur nombre s'est encore accru ces dernières années avec l'apparition des premiers dispositifs commerciaux. Ainsi, la première diode électroluminescente organique (OLED en anglais pour *Organic Light Emitting Diode*) fut élaborée en 1987 par les chercheurs de la compagnie Eastman Kodak, C.W. Tang et S.A. Van Slyke.

Les multiples avantages de ces dispositifs (faible consommation électrique, flexibilité des substrats…) leur permettent de couvrir un large domaine d'applications allant des sources d'éclairage telle qu'initialement réalisées par Tang et al.[4] aux écrans d'affichage pour systèmes embarqués (téléphones, ordinateurs portables…). Dans ce domaine, la finesse de l'objet (3 mm d'épaisseur pour le premier écran plat OLED de télévision commercialisé par SONY *corp*. en décembre 2007), la faible consommation d'énergie, la grande flexibilité du substrat, le meilleur rapport de contraste pouvant atteindre 1 : 1000000 et un angle de vision remarquable autour de 160° constituent des caractéristiques très avantageuses pour cette nouvelle technologie.

I.4 Principe de l'électroluminescence

La luminescence dans les matériaux organiques π-conjugués est essentiellement due à la recombinaison radiative d'excitons provenant d'un état singulet, formés à partir d'une paire électron-trou (Figure I.3). La nature de la luminescence est déterminée par la source

d'excitation. Ainsi, si l'exciton est obtenu sous l'effet de photons, on parlera de photoluminescence ; alors que si l'exciton est obtenu sous l'effet d'un champ électrique appliqué au matériau, on parlera alors d'électroluminescence. L'électroluminescence dans les diodes électroluminescentes organiques est un processus à plusieurs étapes : l'injection de charges dans les couches organiques, le transport de ces charges jusqu'à la zone de recombinaison, la recombinaison et l'émission de photons et enfin l'extraction des ces photons vers l'extérieur. Ces différentes étapes seront décrites plus en détails ci-dessous.

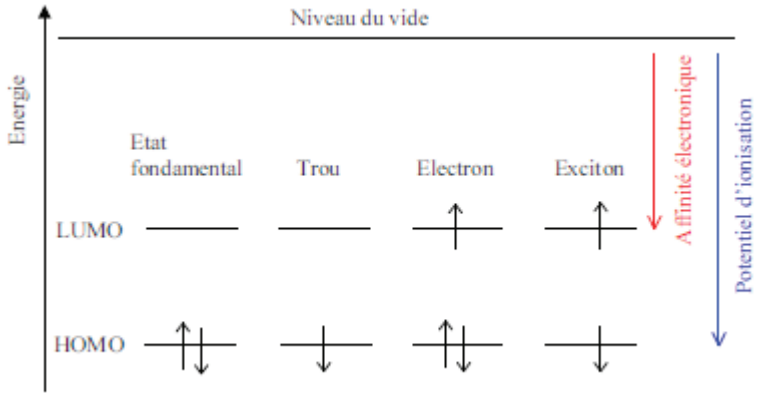


Figure I.3 : Représentation simplifiée des niveaux LUMO et HOMO d'une molécule dans l'état fondamental, d'un trou, d'un électron, et d'un exciton. On a également représenté le potentiel d'ionisation de la molécule ainsi que son affinité électronique.

I.4.1 L'injection de charges électriques

La première étape nécessaire pour aboutir à l'émission de lumière par une OLED, consiste en l'injection de charges électriques depuis les électrodes. Dans un SC inorganique, les charges sont déjà présentes dans le matériau dopé alors que pour un SC organique, les charges générées aux électrodes diffusent dans le matériau organique sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Les charges sont donc soit des électrons injectés depuis la cathode soit des trous injectés depuis l'anode. Dans chacun des cas, les charges doivent franchir une barrière d'énergie non négligeable formée par l'interface électrode / matériau organique. De manière générale, cette barrière énergétique dépend de la position relative des niveaux HOMO et LUMO du matériau et des travaux d'extraction des électrodes correspondantes. Le travail d'extraction ou de sortie d'un métal (en anglais *work function (Wm)*) correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron du métal. Il est donc fondamental de chercher à adapter la nature de électrodes aux matériaux utilisés, afin d'optimiser l'injection de charges.

Dans le cas contraire, la tension appliquée pour observer un comportement passant devra être élevée, ce qui nuira à la durée de vie du dispositif.

I.4.2 Le transport de charges électriques

A l'opposé des semi-conducteurs conventionnels inorganiques, les électrons et les trous ne sont pas localisés sur les orbitales des molécules composant le SC organique. En effet, les charges possèdent une localisation de structure, appelée polaron, qui rend leur propagation différente de celle des semi-conducteurs conventionnels. Ces polarons sont transportés par saut (hopping)[5] d'une molécule à l'autre grâce à un effet tunnel thermo-activé. Ainsi, plus le champ électrique devient important, plus la barrière énergétique vue par les électrons est étroite. Dans ce cas, les charges peuvent directement traverser à énergie constante cette barrière pour atteindre la bande de conduction du semi-conducteur.

I.4.3 La recombinaison

Comme il l'a été mentionné plus haut, la luminescence des matériaux organiques dans les OLED est due à la recombinaison radiative des excitons. Nous allons à présent définir la notion d'exciton ainsi que ses propriétés.

- **Création des excitons**

Un exciton est formé dès lors qu'un électron et un trou sont séparés par une distance donnée par le rayon critique d'Onsager r_c défini par :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \tag{I.1}$$

où e est la charge élémentaire de l'électron, ε_0 est la permittivité dans le vide, ε_r est la permittivité dans le matériau, k est la constante de Boltzmann et T la température. r_c est la distance pour laquelle l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux charges est « égale à l'énergie thermique kT ». La permittivité relative des matériaux organiques étant modeste (ε_r ~ 3 à 4), à température ambiante r_c est de l'ordre de 15 à 20 nm. Lorsque le libre parcours moyen des porteurs de charges est très inférieur à r_c, ce qui est les cas dans les matériaux organiques, le mécanisme qui régit la recombinaison des porteurs est le mécanisme de Langevin. Le taux de recombinaison R est alors donné par la relation ci-dessous :

$$R = \gamma np \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{e(\mu_n + \mu_p)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \tag{I.2}$$

avec n (p) : concentration des électrons (des trous), μ_n (μ_p) : mobilité des électrons (des trous).

- **Devenir des excitons**

Une fois formés, les excitons peuvent être soumis à différents mécanismes tels que[6] :

1. la désexcitation radiative vers l'état fondamental,
2. l'interaction avec un autre exciton,
3. la migration vers une autre molécule d'espèce semblable ou non,
4. la désexcitation vibrationnelle vers l'état fondamental,
5. l'interaction avec un autre porteur de charges,
6. la dissociation,
7. l'interaction avec une impureté chimique ou un état de surface,
8. l'interaction intramoléculaire,

Le devenir des excitons dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels leur spin. Dans les matériaux organiques, les excitons sont dits soit singulets soit triplets. Les transitions radiatives les plus efficaces en terme de luminescence, sont les transitions entre états singulets. Lors de la photoluminescence où les états excités sont liés à l'absorption de photons, tous les excitons sont singulets. Si la durée de vie de l'exciton est brève et si les mécanismes de relaxation non radiatifs sont limités, le rendement de photoluminescence η_{PL} du matériau peut être théoriquement considéré comme étant proche de l'unité. En revanche, pour l'électroluminescence, les excitons sont crées à partir d'électrons et de trous totalement décorrélés. Dans ce cas, les excitons singulets ne représentent plus alors qu'un quart du nombre total d'excitons (Figure I.4), et le rendement maximal de l'électroluminescence est alors donné par la relation : $\eta_{EL} = 0{,}25\ \eta_{PL}$[7].

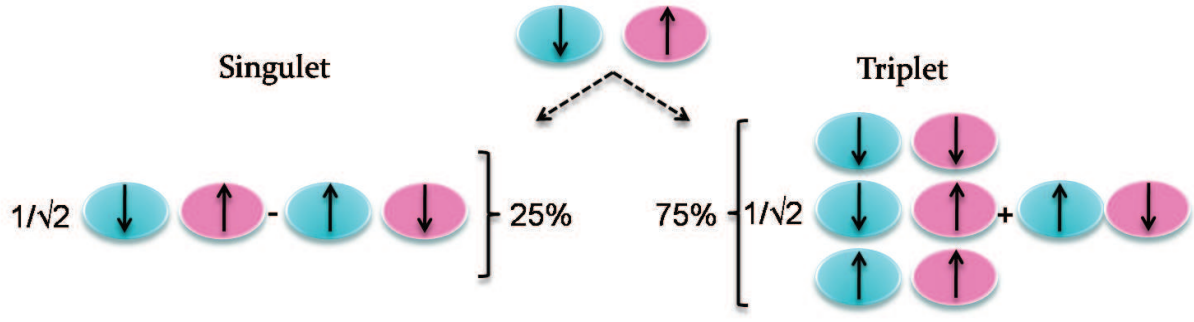


Figure I.4 : représentation des spins dans un état singulet et triplet.

Il faut également garder à l'esprit que tous ses excitons ne se recombinent pas en émettant un photon. Ainsi, des mécanismes de relaxation non radiatifs, tels que la désexcitation vibrationnelle vers l'état fondamental, peuvent diminuer le rendement d'électroluminescence.

I.5 Rendement quantique

Le phénomène d'électroluminescence dans une OLED est caractérisé par un rendement quantique interne défini par la relation suivante :

$$\eta_{\text{int}} = \frac{N_{photon\acute{e}mis\,internes}}{N_{charges\,injectées}} = \beta.\rho.\eta_{PL} \tag{I.3}$$

où $N_{photons\ émis\ internes}$ représente le nombre total de photons émis à l'intérieur de l'OLED, $N_{charges\ injectées}$ le nombre de trous ou d'électrons injectés, β est le rendement de recombinaison, ρ est la proportion d'excitons susceptibles d'émettre de la lumière et η_{PL} est le rendement de photoluminescence (PL). Pour simplifier le calcul du rendement quantique, un rendement quantique externe η_{ext}, plus accessible expérimentalement est défini par l'équation suivante[8] :

$$\eta_{ext} = \frac{1}{2n^2} \times 0.25 \tag{I.4}$$

où n représente l'indice de réfraction du milieu où sont émis les photons. Par exemple, dans le cas d'un substrat de verre d'indice de réfraction valant 1,5, un rendement quantique externe approximatif de 5% est obtenu.

I.6 Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

I.6.1 Principe de fonctionnement

Une OLED est composée d'une couche organique (couche émettrice) déposée entre deux électrodes : l'anode qui crée des trous en arrachant des électrons dans la couche organique et la cathode qui injecte des électrons dans cette couche. La couche organique est elle-même constituée de plusieurs éléments : en général, une couche émissive, une couche transporteuse de trous (HTL : Hole Transport Layer) et enfin une couche transporteuse d'électrons (ETL : Electron Transport Layer) (Figure I.5).

Lorsqu'une tension est appliquée entre l'anode et la cathode, un courant commence à circuler permettant ainsi à la cathode de fournir des charges négatives (électrons) et à l'anode, des charges positives (trous). Les électrons et les trous vont ensuite se recombiner dans les matériaux organiques luminescents suivant le processus d'électroluminescence défini plus haut. La nature de la lumière émise dépend essentiellement des propriétés de la couche émissive ainsi que des différents composants du dispositif. Pour bien comprendre l'effet de chaque composant sur le fonctionnement de l'OLED, nous allons décrire dans la suite de ce paragraphe les différents matériaux utilisés dans l'élaboration des OLEDs ainsi que leur contribution dans l'efficacité du dispositif.

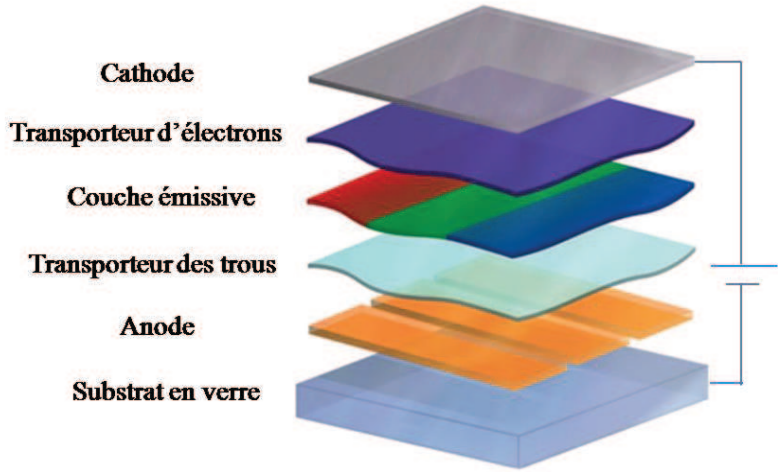


Figure I.5 : Représentation schématique de la composition d'une OLED multicouches.

I.6.2 Grandeurs caractéristiques d'une OLED

L'intensité de la lumière émise par une OLED ainsi que sa couleur sont parmi les critères les plus importants à prendre en compte pour juger des performances d'un tel dispositif. Ainsi, une liste de grandeurs caractéristiques a été suggérée par Stephen R. Forrest *et al.* pour caractériser et déterminer l'efficacité d'une OLED[9]. Outre les paramètres définis dans le paragraphe précédent, d'autres termes ont été ajoutés tels que :

- L, la luminescence en Cd/m^2,
- η_L, l'efficacité lumineuse en Cd/A relative à la quantité de lumière en fonction de l'intensité du courant circulant dans la diode,
- η_P, l'efficacité de puissance lumineuse ou luminosité en lm/W qui est le rapport de lumière émise en fonction de la puissance requise pour le fonctionnement de la diode.

Compte tenu de la difficulté à déterminer le rendement quantique externe d'électroluminescence qui nécessite des moyens sophistiqués et des enceintes géométriques adaptées, nous nous sommes limités aux trois derniers termes (L, η_L et η_P) pour déterminer les performances des OLEDs élaborés dans ce travail. Afin de connaître la valeur de ces trois grandeurs, une mesure du courant interne I en fonction de la différence de potentiel appliquée aux électrodes de la diode est tout d'abord réalisée. Cette mesure nous permettra d'avoir une idée du comportement des matériaux organiques utilisés vis-à-vis du champ électrique et surtout, de déterminer la tension de seuil de la diode (la tension avec laquelle la diode commence à émettre de la lumière).

Ensuite, l'efficacité lumineuse η_L est déterminée. Il s'agit du facteur le plus utilisé pour caractériser les performances d'une diode. Il tient compte de la luminescence L, de la surface du dispositif A et du courant traversant le dispositif I (équation 3).

$$\eta_L = \frac{AL}{I} \tag{I.5}$$

L'efficacité de puissance lumineuse ou luminosité η_P est également calculée. Cette grandeur est le rapport de la puissance émise sur la puissance électrique consommée (équation 4), où U et I représentent respectivement la tension et l'intensité appliquées.

$$\eta_L = \frac{L\pi A}{UI} \tag{I.6}$$

Enfin, le spectre d'électroluminescence est collecté permettant ainsi de connaître la couleur de la lumière émise par l'OLED. Chaque couleur ainsi émise est ensuite identifiée suivant ses coordonnées chromatiques d'après les normes mises en place par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) (Figure I-6)[10, 11].

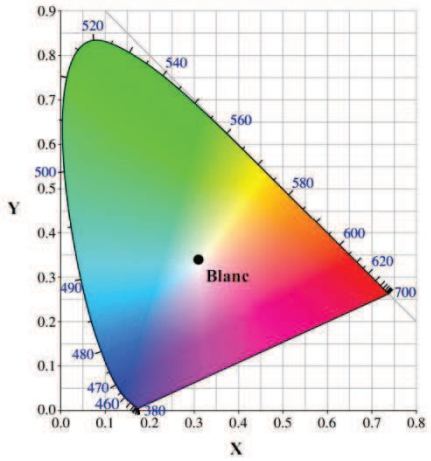


Figure I.6 : Diagramme de chromaticité des couleurs CIE.

I.7 Propriétés des molécules utilisées dans les OLEDs

Afin d'augmenter les performances des OLEDs, il est nécessaire d'améliorer l'injection des charges dans le dispositif. A ce titre, des couches organiques supplémentaires aux rôles spécifiques (transport et/ou blocage des charges, émission à partir des excitons formés…) sont généralement insérées pour garantir le bon fonctionnement du dispositif. Outre ces propriétés, ces matériaux doivent également être stables thermiquement et chimiquement. Ils sont généralement classés en trois catégories :

- les transporteurs de trous,
- les transporteurs d'électrons,
- les émetteurs ou les dopants.

I.7.1 Les transporteurs de trous

La plupart des SC organiques sont surtout donneurs d'électrons ou transporteurs de trous. Leur richesse en électrons les rend de manière générale facilement oxydable. Toutefois, cette oxydation doit être réversible afin de permettre le transport des trous au sein de la diode et ne doit pas induire de modifications dans la molécule.

La couche HTL (Hole Transporting Layer) contenant ces édifices se situe à proximité de l'anode, source de charges positives. Un bon transporteur des trous est caractérisé par une orbitale HOMO relativement profonde (4,8 à 5,4 eV) et une mobilité de trous importante. La première molécule utilisée dans une OLED comme transporteur des trous a été une triarylamine[12]. En effet, grâce à la présence d'un doublet libre sur l'azote et à leur

faible potentiel d'oxydation, les arylamines présentent toutes les qualités nécessaires pour être des bons transporteurs de trous. Différentes molécules de la même famille comme le N,N'-diphényl-N,N'-bis(3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine (TPD), le N,N'-di(*naphthalène*-1-yl)-N,N'-diphényl benzidine (NPD) (Figure I.7) ont été élaborées. Toutefois, au fil des années, des dysfonctionnements ont été remarqués dans les dispositifs impliquant ces molécules[13]. Ainsi, une cristallisation de ces molécules engendrée par effet Joule a pu être constatée dans le dispositif diminuant du même coup l'efficacité de la diode et empêchant son bon fonctionnement[14]. Afin de s'affranchir de ce problème, des chaînes alkyles ont été ajoutées sur les espaceurs phényles de type TPD. Malgré tout, un second problème a été constaté par Tayumanavan *et al*[15]. Une fois que l'arylamine est ionisée, une dimérisation des radicaux cations en position para des phényles est remarquée. Afin d'éviter cette dimérisation, des fonctions donneuses d'électrons telles que les groupements méthoxy dans le cas du N,N'-tétrakis(*p*-méthoxyphényl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TT) ont été ajoutées en position para du groupement phényle pour renforcer le caractère donneur de l'amine.

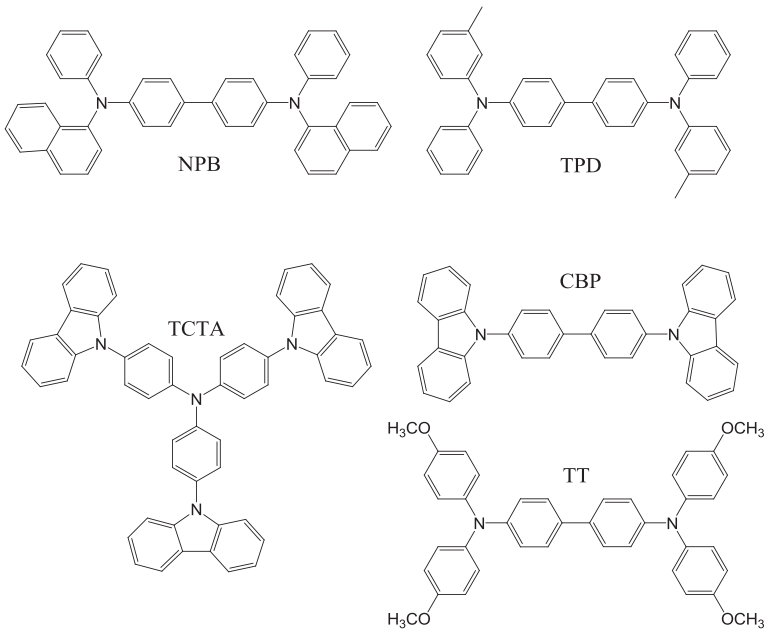


Figure I.7 : Les amines les plus utilisées comme transporteurs de trous.

Outre les arylamines, des composés aromatiques tels que l'anthracène, le pérylène, le tétracène et le fluorène (Figure I.8) peuvent être également utilisés comme transporteurs de trous. Cependant, leurs orbitales HOMO de trop basse énergie (5,5 eV à 6,5 eV) comparée au travail de sortie de l'ITO (4,7 eV) ne permettent pas une injection aisée des charges.

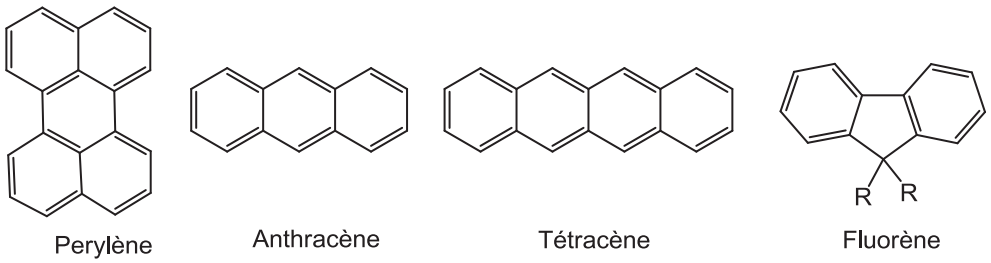


Figure I.8 : Exemples de composés aromatiques utilisés comme transporteurs de trous.

Enfin, des polymères tels que les polyphénylvinylènes (PPV), les polythiophènes (PTs) peuvent aussi supplanter les molécules organiques en tant que transporteur des trous. Toutefois, leur faible solubilité les rend généralement incompatibles avec les techniques de dépôt comme le spin coating, utilisées pour la fabrication des dispositifs.

I.7.2 Les transporteurs d'électrons

La molécule de tris(8-hydroxyquinoline) aluminium, communément appelée Alq_3 (Figure I.11), est, à ce jour, le matériau transporteur d'électrons le plus utilisé dans les OLEDs[4, 16, 17]. Ce matériau possède plusieurs avantages tels que sa stabilité thermique, sa facilité de synthèse, sa géométrie qui permet d'éviter la formation d'exciplexes (par exemple, avec le NPB à l'interface) et enfin, une fluorescence verte efficace (rendement quantique interne > 30%). Des mesures de temps de vol montrent que la mobilité des électrons dans la couche d'Alq_3 augmente avec la vitesse de dépôt[18] mais aussi, linéairement avec la racine carrée du champ électrique.

D'autres matériaux actifs transporteurs d'électrons ont été également utilisés et donnent des performances et des propriétés intéressantes de fluorescence dans les OLEDs. Sano *et al* ont développé des OLEDs avec des dérivés 8-hydroxyquinoline et différents ions métalliques tels que le Be, Mg, Ca, Sr, Sc, Y, Cu ou le Zn. Le complexe de béryllium (Beq_2) donne une meilleure fluorescence verte (520 nm) et le complexe de Zinc (Znq_2) donne une forte fluorescence jaune (556 nm). Le bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)béryllium ($Bebq_2$) possède une fluorescence verte (515 nm), une température de fusion élevée (368 °C), des propriétés de transport d'électrons et un rendement de luminance de 6.1 Cd/A dans une OLED ITO/TPD/Bebq2/Mg:In[18]. Le bis[2-(2-hydroxyphenyl)pyridine]béryllium (Bepp2) est utilisé comme couche de transport et d'émission dans la structure ITO/NPB/Bepp2/LiF/Al[19]. Il émet dans le bleu avec une tension seuil de 3 V, un maximum de rendement de 3.8 Cd/A à 33 Cd/m^2 et un maximum de luminescence de 15000 Cd/m^2 à 12 V. Ainsi, en modifiant les

ligands de complexation et la nature du métal, les propriétés physico-chimiques des molécules (niveaux d'énergie, gap d'émission…) peuvent être modulées permettant une meilleure filmogénéité ou une meilleure injection des charges.

Outre ces complexes organométalliques, des molécules organiques peuvent être également utilisées pour le transport d'électrons. Dans ce domaine, la famille des oxadiazoles et ses dérivés (Figure I.9) est sans doute la plus utilisée[20]. Leur structure planaire et leur arrangement compact leur confèrent d'excellentes propriétés de conduction. De plus, comme Alq_3, ces molécules peuvent être utilisées comme matériaux émetteurs[21-23].

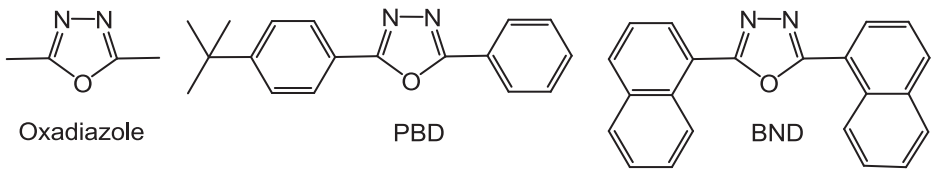


Figure I.9 : Exemples d'oxadiazoles transporteurs d'électrons.

D'autres molécules organiques basées sur des hétérocycles azotés (Figure I.10) ont été décrites comme de bons transporteurs d'électrons[24]. Les triazoles ont notamment fait l'objet de nombreuses études car elles présentent des orbitales LUMO plus accessibles que celles des oxadiazoles et de meilleures capacités de bloqueurs de trous[25, 26]. Les triazines ont été également étudiées[27], car elles présentent des orbitales LUMO de basse énergie et donc de fortes affinités électroniques. Enfin, des dérivés quinoléines et anthrazolines possédant des bonnes performances comparées à celles de Alq_3 ont été également reportés[28].

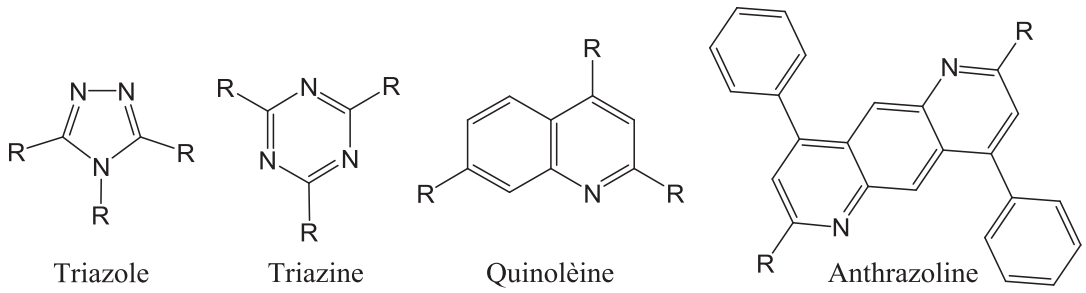


Figure I.10 : Les autres cycles azotés utilisés comme transporteurs d'électrons.

Plus proche de notre travail, des molécules organométalliques comme les siloles (Figure I.11) sont également de plus en plus utilisées en raison de leurs excellentes propriétés en terme de stabilité, de transport et d'émission[29].

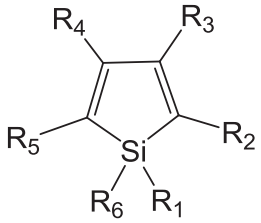


Figure I.11 : Structure générale d'un silole.

I.8 Les différentes architectures des OLEDs

Comme nous l'avons vu précédemment (Figure I.5), une OLED est généralement composée de plusieurs couches superposées de différents matériaux ayant chacun leur rôle bien défini dans le processus d'électroluminescence. Dans ce cas, l'OLED est dite multicouche. Cependant, quoique très efficaces, ces dispositifs sont d'une mise en œuvre très délicate et vieillissent assez mal. En effet, les constituants des différentes couches ont tendance à se mélanger lors du fonctionnement de l'OLED ce qui bien entendu, leur est très préjudiciable. C'est pour cette raison que d'autres dispositifs fonctionnant avec des architectures bien différentes ont vu le jour, notamment les OLED monocouches où la seule couche organique possède plusieurs rôles à la fois : transporteur d'électrons, de trous et couche émissive. Une dizaine d'années de recherche ont été nécessaires pour passer d'une architecture multicouche à une architecture monocouche. Bien que l'efficacité des dispositifs monocouches soit moindre que celle des dispositifs multicouches, elles sont plus stables dans le temps et bien plus faciles à confectionner. D'autre part, cette architecture simplifiée est idéale pour étudier l'influence des paramètres tels que l'organisation moléculaire, la balance des charges, les capacités de transport, etc., en s'affranchissant des problèmes liés aux nombreuses interfaces présentes dans les dispositifs multicouches[29, 30]. Dans ce sous-chapitre, nous décrirons plus en détails l'évolution l'architecture des OLED au fil des années.

I.8.1 OLED bicouche

En 1987, Tang et VanSlyke on élaboré le premier dispositif électroluminescent multicouches[12]. Grâce à un choix judicieux d'électrodes Mg et Indium Tin Oxyde (ITO) vis-à-vis du matériau émetteur (Alq_3 (8-hydroxyquinoléinate d'aluminium)), l'injection des charges positives et négatives est facilitée dans le dispositif. En effet, les barrières d'énergies

entre les niveaux respectifs de l'ITO et du Mg et les orbitales HOMO de la diamine et LUMO de l'AlQ_3 sont fortement abaissées. Les performances de cette diode étaient remarquables : une luminance supérieure à 1000 Cd/m^2, une efficacité η_p de 1,5 lm/W et enfin, une tension de seuil inférieure à 10 V furent notées[3]. Ces résultats peuvent être en partie expliqués par la notion de blocage des électrons à l'interface des couches organiques permettant un confinement des charges dans la couche d'Alq_3 et une augmentation de la probabilité de recombinaison dans la couche émissive de la diode (Figure I.12).

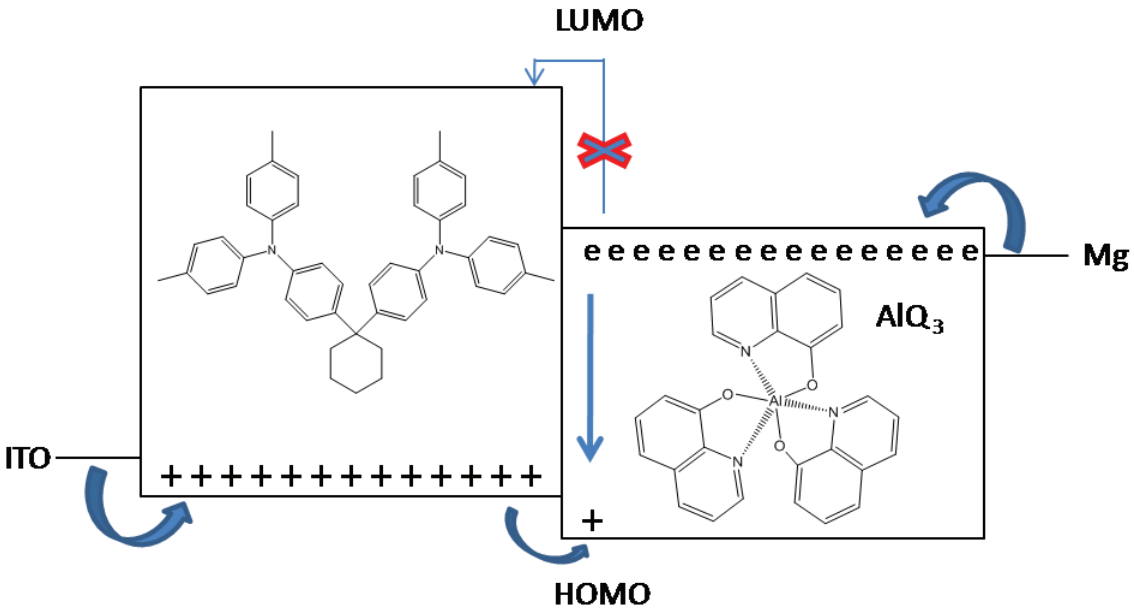


Figure I.12 : Architecture de la diode proposée par Tang et VanSlyke.

I.8.2 OLED multicouche

Après les travaux de Tang *et al.* sur le confinement des charges, les recherches sur les OLEDs se sont focalisées sur la limitation de l'espace de recombinaison entre les polarons. Toutefois, malgré l'utilisation de nouvelles couches émissives, le taux de recombinaison dans la couche émissive restait insuffisant. En effet, lorsque les mobilités des deux porteurs de charge sont différentes, le lieu de recombinaison se rapproche de l'électrode injectant les porteurs de charge ayant la plus faible mobilité[31]. En se rapprochant d'une électrode, la recombinaison radiative est éteinte par la présence du métal. Lorsque les deux mobilités sont très différentes, le courant est contrôlé par le porteur de charge ayant la plus forte mobilité, tandis que la recombinaison et l'efficacité sont gérées par le porteur de charge de plus faible mobilité. Il faut également noter que pour avoir un passage optimal des charges, les barrières d'énergie entre les différentes couches d'une OLED doivent être inférieures à 0,2 eV. Au-delà

de cette limite, les charges ne se déplacent plus aussi bien. Ainsi, pour bloquer totalement le passage des charges, une différence de 0,8 à 1 eV est nécessaire[32].

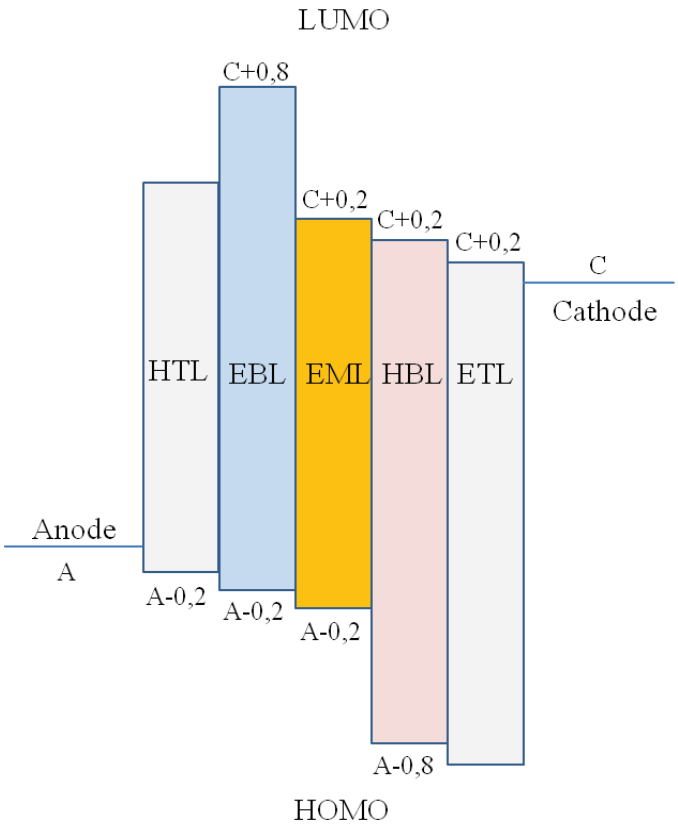


Figure I.13 : Principe de confinement des charges dans une OLED multicouches.

Dans ces conditions, il était indispensable de développer une structure multicouches afin d'améliorer la balance des charges. Les contacts non-ohmiques peuvent alors équilibrer les mobilités avec les taux d'injection. Ainsi, des structures multicouches contenant un transporteur de trous (HTL) / bloqueur d'électrons (EBL) / émetteur (EML) / bloqueur de trous (HBL) / transporteur d'électrons (ETL) (Figure I.13) ont été développées et ont permis d'atteindre des rendements externes η_{ext} de l'ordre de 7%[33].

I.8.3 OLED tricouches

Après avoir amélioré la balance des charges dans une OLED, Tang et Vanslyke se sont focalisés sur la modification de sa couleur d'émission[4]. A ce titre, plusieurs dopants (colorants) furent insérés dans la couche émettrice de tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq_3) (Figure I.14) et permirent de modifier la couleur d'émission. Différentes couleurs furent ainsi obtenues allant du bleu vert pour la coumarine 540 à l'orange rouge pour le 4-(dicyanométhyléne)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyrane (DCM1). Outre ce rôle

dans la couleur de l'émission, la position du dopant dans la couche émettrice permet d'éviter l'extinction de l'émission à l'interface couche organique / électrons ainsi que le passage direct des électrons de la cathode vers l'anode. Cette OLED tricouche présentait une efficacité deux fois supérieure à celle de la première structure décrite.

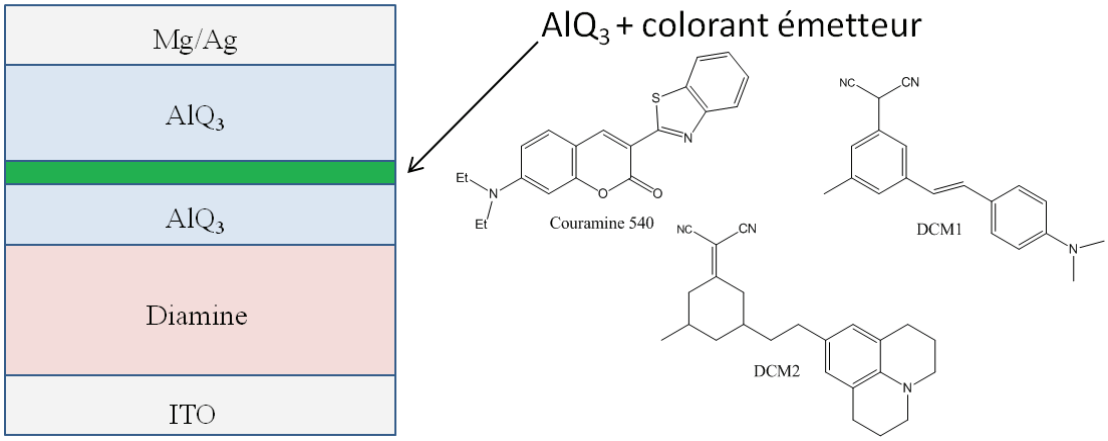


Figure I.14 : Exemple d'un OLED dopé pour la modification de couleur.

D'autres travaux furent également réalisés sur les OLED tricouches par Adachi et al. en utilisant une diamine à la fois comme transporteur des trous et matériau émetteur, et un dérivé oxadiazole comme bloqueur des trous à l'interface transporteur de trous /transporteur d'électrons[34]. Outre les performances obtenues (1000 Cd/m^2 à 16 V), ces résultats confirmèrent l'influence du confinement de charges décrit par Tang et Vanslyke sur l'efficacité du dispositif.

I.8.4 OLED monocouche

Dans les années 80, toutes les diodes étaient élaborées avec une structure multicouche. Toutefois, afin de se diriger vers une structure monocouche, il était nécessaire de trouver un matériau possédant à la fois les propriétés (conduction de trous et d'électrons, luminescence à l'état solide…) de tous les composants d'une OLED multicouche.

- **A partir d'un polymère**

Bien que les propriétés des polymères π-conjugués en tant que transporteurs de trous et d'électrons étaient bien connues, leur utilisation en électroluminescence n'a été que plus tardive[35]. En 1990, l'équipe de R.H. Friend et A.B. Holmes a fabriqué le premier dispositif électroluminescent à base de polyparaphénylènevinylène (PPV)[35]. Le rendement externe η_{ext} de ce dispositif était de l'ordre de 0,05%. Cette valeur qui était inférieure à celle

décrite pour les diodes dites à « petites molécules » était tout de même suffisante pour envisager des applications industrielles. Cette PLED (Polymer Light-Emitting Diode) constitue également le premier exemple de dispositif possédant une seule couche entre deux électrodes[36, 37].

- **A partir d'un dendrimère**

En 1998, Huang W. *et al.* proposèrent d'utiliser un dendrimère dans une OLED monocouche (Figure I.15)[38, 39].

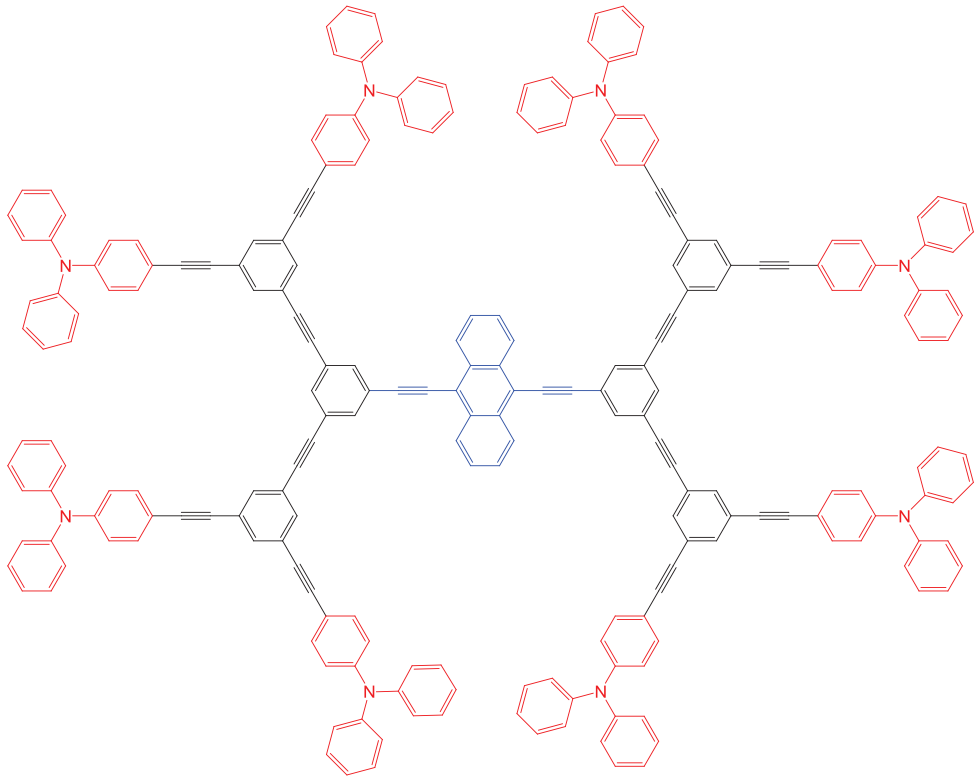


Figure I.15 : le premier dendrimère O_1 utilisé pour la première OLED monocouche.

Cette molécule capable de transporter les trous grâce à des entités structurales amines périphériques, d'émettre grâce à un cœur central 9,10-bis(phényléthynylanthracène) et de transporter les électrons, respectait tous les critères nécessaires à l'élaboration d'une OLED. Malheureusement, aucune performance n'a été donnée pour cette diode verte-jaune de structure ITO/O_1/MgAg. Seule une tension de seuil de 3V fut mentionnée. A la suite de ce travail, l'intérêt des chimistes se focalisa sur la synthèse de petites molécules capables d'émettre à une faible tension dans une OLED monocouche. Ces diodes permirent de réduire le nombre d'évaporation et de défauts de fabrication ainsi que leur coût[40].

En 2004, une seconde génération de dendrimères (P1 et P2) fut synthétisée par Cha S.W. *et al.* pour des applications en électroluminescence[41]. Les OLEDs élaborées à partir de ces matériaux possédaient de bonnes performances : un rendement externe η_{ext} = 0,02 fut noté pour la diode rouge orangée monocouche ITO/PEDOT-PSS/P_2/LiAL (PEDOT : poly(3,4-éthylénedioxythiophène), PSS : poly(styrènesulfonate) de sodium. Cette OLED constitue l'OLED la plus performante de celles basées sur des matériaux dendritiques.

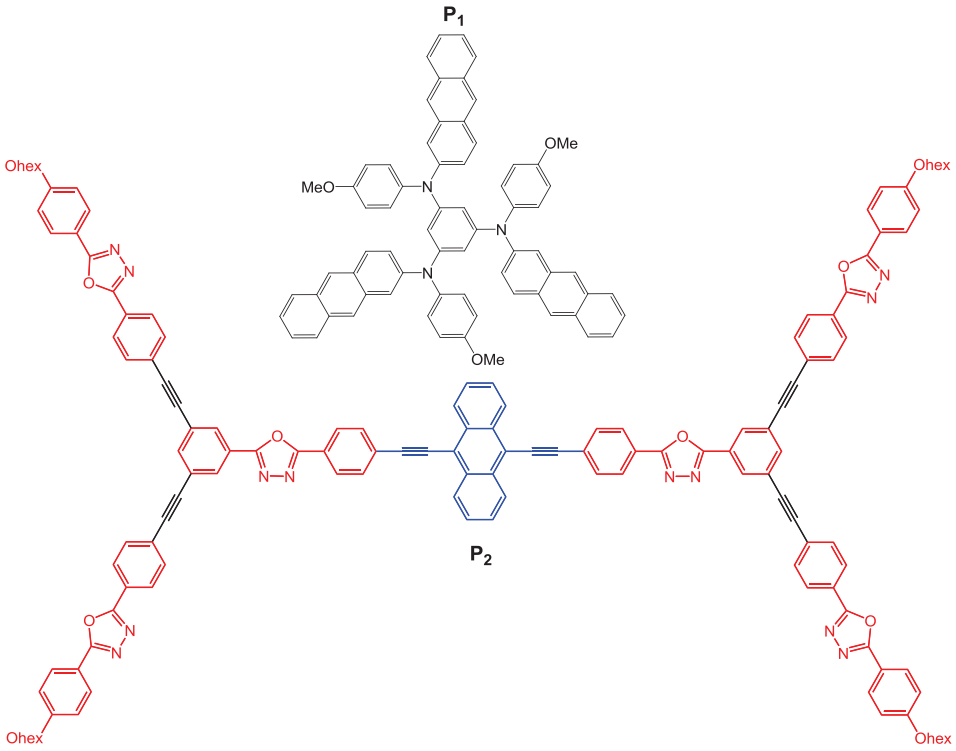


Figure I.16 : Dendrimères P1 et P2.

- **A partir des petites molécules**

La première diode monocouche fonctionnant avec une petite molécule a été élaborée par Adachi et al.[22]. Cette molécule résulte de l'assemblage des deux entités les plus utilisées pour le transport des trous et d'électrons, à savoir une triarylamine et un oxadiazole (Figure I.17). A ce titre, elle peut être qualifiée d'ambipolaire. Une luminescence de 500 Cd/m^2 avec une tension de seuil de 4V furent ainsi obtenues à partir d'une structure monocouche ITO/Q_1/MgAg. Toutefois, un problème inhérent à cette architecture fut la maîtrise de la balance des charges au sein du dispositif. Le transport des électrons étant prédominant par rapport à celui des trous, l'efficacité de la diode ne pouvait être optimale. Pour remédier à ce problème, il a fallu revenir à une structure multicouche incorporant un transporteur de trous afin d'obtenir une luminance η_p de 3,75 lm/W.

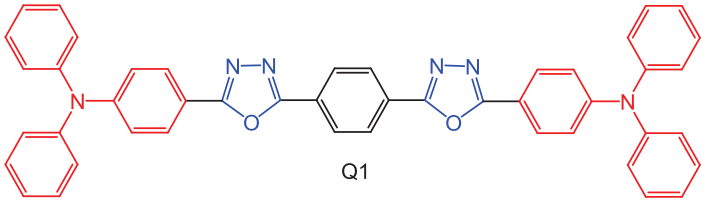


Figure I.17 : composé mixtes triarylamines/oxadiazoles.

Dans le même esprit, en 2003, nous nous sommes intéressé au laboratoire à l'élaboration d'OLEDs monocouches basées sur des petites molécules organosiliciées, les siloles, en collaboration avec l'IMS de l'Université Bordeaux I[42]. L'utilisation des siloles dans un dispositif électroluminescent a été rapportée pour la première fois en 1996 par Tamao et Yamaguchi, ils ont ainsi montré que ces derniers étaient d'excellents transporteurs d'électrons émettant dans la région du jaune vert[43]. Afin d'améliorer la balance des charges dans le dispositif et ainsi obtenir de meilleures performances, la synthèse de siloles ambipolaires par greffage de groupements transporteurs de trous sur le noyau silacyclopentadiéne (2,2'-dipyridylamine, anthracène, voir Figure I.18) fut réalisée. Cette approche nous a permis d'obtenir des OLEDs monocouches présentant des performances supérieures à celles décrites pour ce genre de dispositif[29, 44].

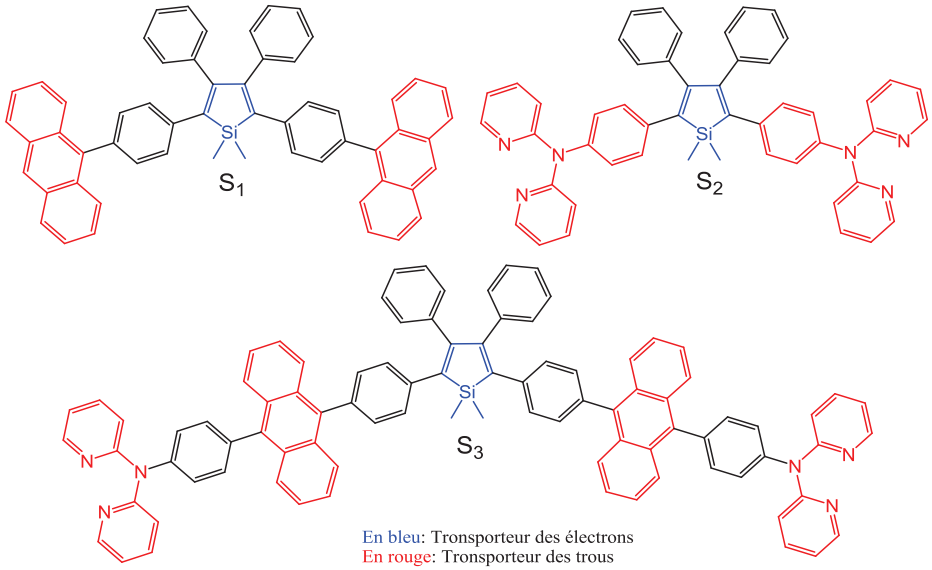


Figure I.18 : Exemples de siloles utilisés dans des OLED monocouches.

I.9 Cellules photovoltaïques organiques (OPV)

Les OLEDs et les OPV sont complémentaires, on y retrouve souvent les mêmes composés (semi-conducteurs organiques), les différences fondamentales entre les deux applications sont :

- Une bonne séparation des charges lors de la formation de l'exciton : rendement quantique faible.
- Un fort coefficient d'absorption de la lumière.
- Un besoin de bonnes propriétés de transport.

L'effet photovoltaïque consiste en l'absorption d'un photon par une couche organique active qui génère un exciton. Celui-ci diffuse à travers le matériau sans que des processus de recombinaison (de la paire électron-trou qui constitue l'exciton) n'interviennent. Dans le cas où la longueur de diffusion est suffisamment grande pour interagir avec le champ interne, la séparation des charges peut avoir lieu. Trous et électrons sont ensuite collectés aux électrodes (respectivement à l'anode et à la cathode) suivant le champ interne de la cellule. Deux types de cellules photovoltaïques organiques ont été intensivement étudiés : les cellules monocouches (structure Schottky), les cellules à hétérojonction en volume (bulk heterojunction) et les cellules à photosensibilisateur ou à colorant, dites de Grätzel.

- **Structure Schottky**

Dans les structures MIM (métal-isolant-métal), seule la différence de potentiel interne (ΔW_{int}) parvient à dissocier l'exciton photogénéré comme cela est représenté dans la figure I.19 (avec $\Delta W_{int} = W_{anode} - W_{cathode}$; ΔW_{int} étant la différence des travaux de sortie de l'anode et de la cathode)[45]. Ne pouvant que difficilement traverser la couche organique, les électrons sont piégés ou se recombinent avec les trous. Ainsi, des résultats généralement médiocres sont observés dans une telle structure. Afin d'augmenter le rendement global, un recours au dopage a été nécessaire. Une cellule photovoltaïque basée sur une structure Schottky a été ainsi réalisée avec du pentacène dopé[46] par de l'iode ou du brome. Les résultats obtenus ont montré une augmentation des rendements quantiques et énergétiques grâce au dopage.

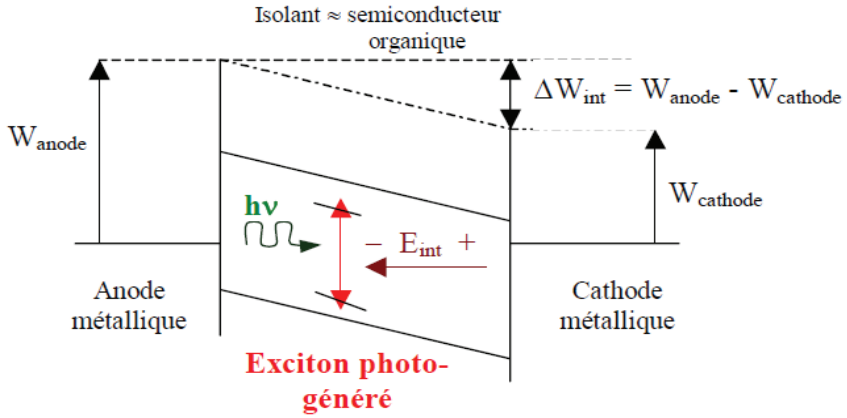


Figure I.19 : Photogénération des charges dans une structure MIM.

- **Structure de type hétérojonction en volume**

Les structures bicouches sont composées d'une jonction active planaire séparant une couche de semi-conducteur donneuse d'électrons et une couche acceptrice d'électrons. Cette jonction est appelée hétérojonction ou jonction hétérogène. En 1985, C.W.Tang a obtenu pour la première fois des rendements de conversion externes (η_{QE}) significatifs avec une cellule composée d'une couche de Phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d'une couche composée d'un dérivé du pérylène (1%)[47]. Suite à cette découverte, les cellules bicouches ont progressivement remplacées les cellules de type Schottky. Les rendements de conversion externes les plus élevés pour des cellules photovoltaïques organiques bicouches ont été obtenus avec des phtalocyanines de métal (MPc) et du fullerène (C_{60}).

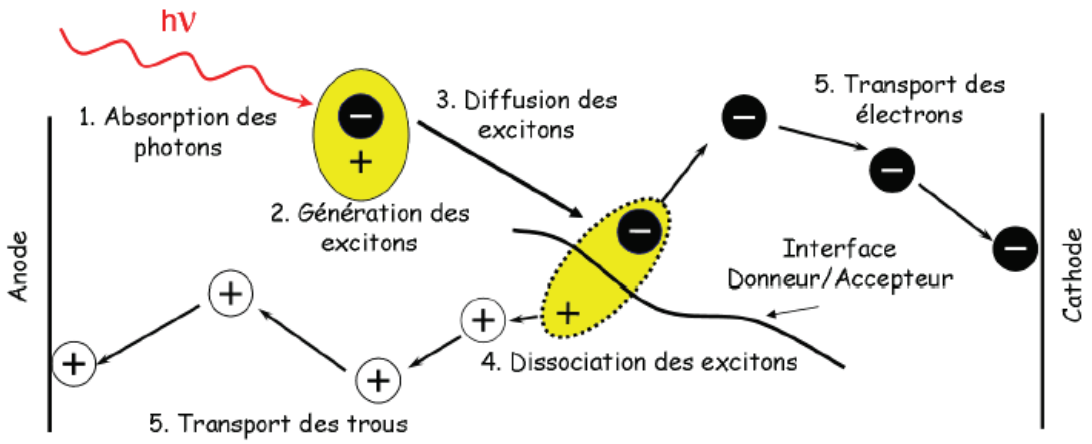


Figure I.20 : les cinq étapes de la conversion photovoltaïque dans une structure de type hétérojonction en volume.

La figure I.20 présente les cinq étapes de la conversion photoélectrique dans les matériaux organiques entre un semi-conducteur donneur et un semi-conducteur accepteur.

Pour simplifier, on supposera que les excitons sont photogénérés uniquement dans la couche du matériau donneur.

Les étapes de la conversion photovoltaïque sont donc :

1. Absorption des photons dans la couche photoactive η_A
2. Création des excitons η_{exc}
3. Diffusion des excitons η_{diff}
4. Dissociation des excitons par transfert de charges η_{TC}
5. Transport de ces charges électriques vers leurs électrodes respectives η_{cc}

Pour caractériser les performances des cellules photovoltaïques, le rendement quantique externe η_{QE} correspondant au nombre de charges collectées aux électrodes divisé par le nombre de photons incidents est utilisé. Le rendement quantique externe est aussi égal au produit du rendement de chaque étape de la conversion photovoltaïque :

$$\eta_{QE} = \eta_A \text{ x } \eta_{exc} \text{ x } \eta_{diff} \text{ x } \eta_{TC} \text{ x } \eta_{cc} \qquad \text{(I.7)}$$

- **Structure de type Grätzel**

Les cellules de Grätzel, du nom de leur concepteur[48], (ou cellules sensibilisées par un colorant) ont un fonctionnement différent de celui décrit précédemment. Les fonctions d'absorption des photons et du transfert de charge y sont différenciées. La partie qui permet d'absorber la lumière est un colorant appelé sensibilisateur S situé à l'interface entre un semi-conducteur (SC) de type n (TiO_2) et un électrolyte (système redox, généralement I^{3-}/I^-). Lors de l'absorption d'un photon, le sensibilisateur passe de son état fondamental à l'état excité (S*) et est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du SC de type n. L'électron injecté traverse la couche du SC pour rejoindre le circuit externe et génère le courant. Le sensibilisateur (alors sous forme S^+) retourne à son état fondamental par l'échange trou/électron avec le système redox qui s'oxyde. Le système redox donne alors sa charge à la contre-électrode, ce qui lui permet aussi de revenir aussi à son état fondamental.

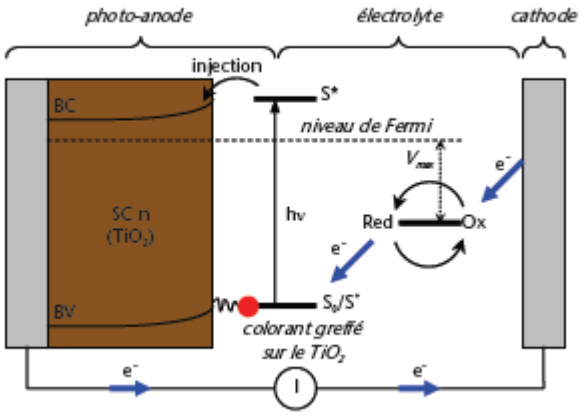


Figure I.21 : Le principe d'une cellule de Grätzel.

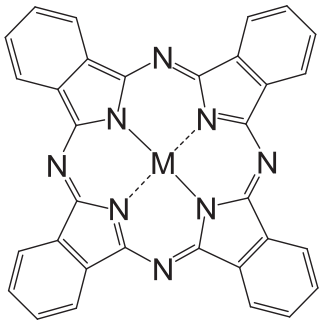
Actuellement, des rendements supérieurs à 11% ont été obtenus à partir de cellules utilisant des complexes de ruthénium comme colorant[49]. A cause du coût élevé des complexes de ruthénium mais aussi de leur toxicité, certains groupes travaillent au développement des cellules à colorant organique sans métaux[50, 51]. Toutefois, avec des rendements de 5 à 8%, ces cellules n'arrivent pas encore à concurrencer les performances de celles au ruthénium.

I.10 Les composés utilisés pour les cellules photovoltaïques

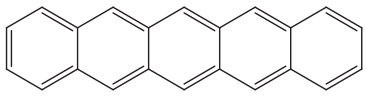
Comme nous l'avons mentionné plus haut, les semi-conducteurs organiques utilisés dans les cellules photovoltaïques sont grossièrement les mêmes que ceux utilisés pour les OLEDs : donneurs d'électrons avec une valeur élevée de la mobilité des trous (μ_p) par rapport à celle des électrons (μ_n) ou accepteurs d'électrons avec une valeur élevée de la mobilité des électrons (μ_n) par rapport à celle des trous (μ_p). Dans les donneurs d'électrons, on trouve les poly (*p*-phénylène vinylène) (PPV) dont les dérivés les plus connus sont les poly[2-méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH-PPV) et le poly[2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyloctyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MDMO-PPV), les polythiophènes comme le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) ou encore les polyfluorènes comme le poly[2,7-(9,9'-dihexylfluorène-2,3-diméthyl-5,7-dithien-2-yl-2,1,3-benzothiadiazole] (PFDTBT). Toutefois, les performances de tels dispositifs basés sur des polymères sont intimement liés à la pureté, à la masse moléculaire et à la distribution en masse du polymère. Le contrôle de ces deux derniers paramètres par les méthodes de polymérisation ainsi que la purification des polymères se révélant généralement difficile, l'obtention de résultats reproductibles pour les cellules photovoltaïques fabriquées à partir de ces édifices est donc peu aisée. Depuis quelques années, les cellules solaires à hétérojonction basées sur des molécules organiques

solubles ont connu un essor remarquable. Ces dernières présentent de nombreux avantages : une fabrication aisée, des faibles coûts de production, une légèreté et une flexibilité identiques à celles des cellules solaires polymériques ainsi qu'une grande pureté et bien entendu, une masse molaire bien définie. Ces deux derniers points devraient permettre d'aboutir à une plus grande reproductibilité des résultats. Ainsi, de nombreuses petites molécules sont utilisées comme donneuses d'électrons. On distingue les pentacènes et les phtalocyanines de métal.

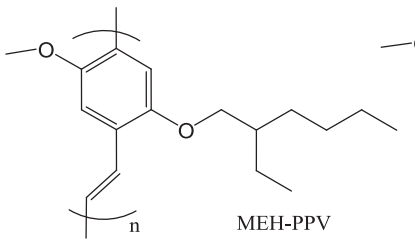
- **Molécules et macromolécules donneuses d'électrons (type p) :**



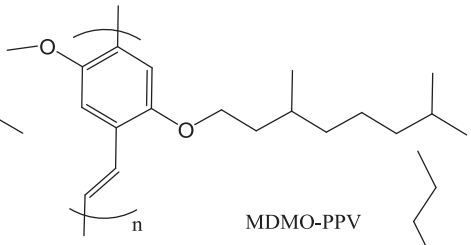
Phtalocyanine de métal



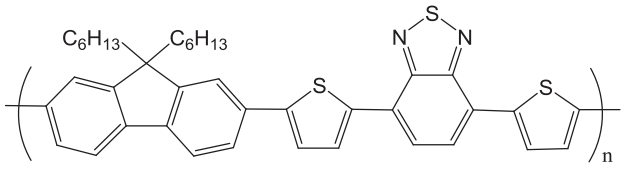
Pentacène



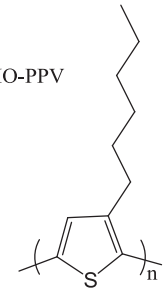
MEH-PPV



MDMO-PPV



PFDTBT



P3HT

Dans la catégorie des accepteurs d'électrons, les composés sont beaucoup moins nombreux. Cela s'explique par le fait que ces matériaux contribuent à la fois à la dissociation des excitons et au transport des charges électriques. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons doivent donc posséder à la fois :

- Une mobilité des électrons élevée
- Une affinité électronique (χ_A) plus élevée que celle du semi-conducteur donneur
- Une affinité électronique (χ_A) très proche du travail de sortie de la cathode ($W_{cathode}$) : $\chi_A \approx W_{cathode}$

Les matériaux qui répondent positivement à ces critères sont les suivants : la molécule C60 appelée fullerène et son dérivé le PCBM ([6,6]-phényl-C_{61}-butanoate de méthyle), le pérylène et son dérivé, le N,N'-diméthyl-3,4,9,10-pérylène-tétracarboxylique-diimide (PTCDI).

- **Molécules accepteuses d'électrons (type n) :**

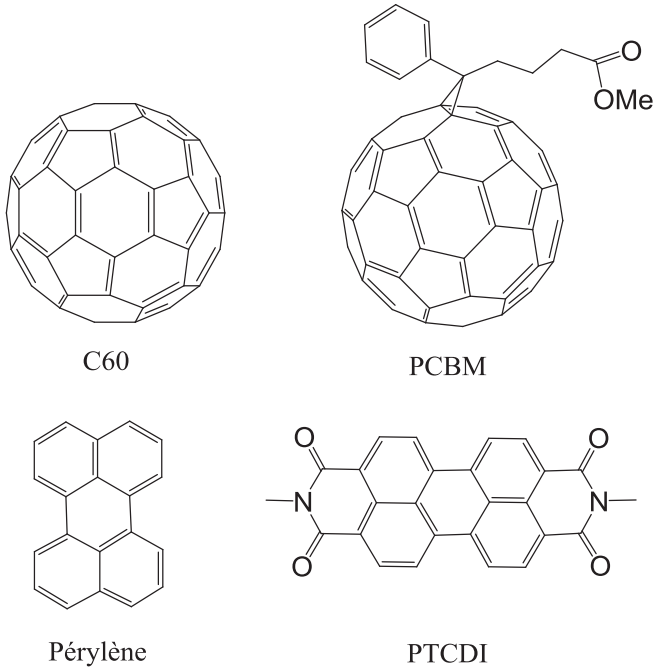


Figure I.22 : Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques.

I.11 Caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque

Pour chaque dispositif photovoltaïque, les caractéristiques densité de courant-tension J = f(V) sont enregistrées dans l'obscurité et sous éclairage.

- Effet de rectification dans l'obscurité :

Dans l'obscurité, la cellule se comporte comme une diode. Initialement, il n'y a pas de courant et à partir d'une certaine tension appliquée, le courant augmente sensiblement. La caractéristique J = f(V) dans l'obscurité présente donc un effet rectifiant non symétrique.

- *Sous éclairage* :

Quand la cellule est éclairée, des photons sont absorbés dans le matériau actif et le processus de conversion photovoltaïque a lieu. La cellule délivre alors un courant. Les courbes densité de courant en fonction de la tension (J = f(V)) permettent de déterminer les paramètres suivants :

- V_{oc} : tension en circuit ouvert à courant nul,
- J_{sc} : densité de courant de court-circuit à tension nulle,
- V_{max} et J_{max} : respectivement, la tension et le courant correspondant à la puissance maximum susceptible d'être fournie par la cellule : $P_{max} = V_{max} \times J_{max}$
- FF : le facteur de remplissage (ou facteur de forme) correspondant au rapport des aires des deux rectangles représentés sur la figure I.23 et qui permet d'évaluer la qualité de la caractéristique J = f(V)
- η : rendement de conversion photovoltaïque qui s'exprime par le rapport entre la puissance délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_i)

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_i} = \frac{V_{oc} \times J_{sc}}{P_i} \times FF \qquad (I.8)$$

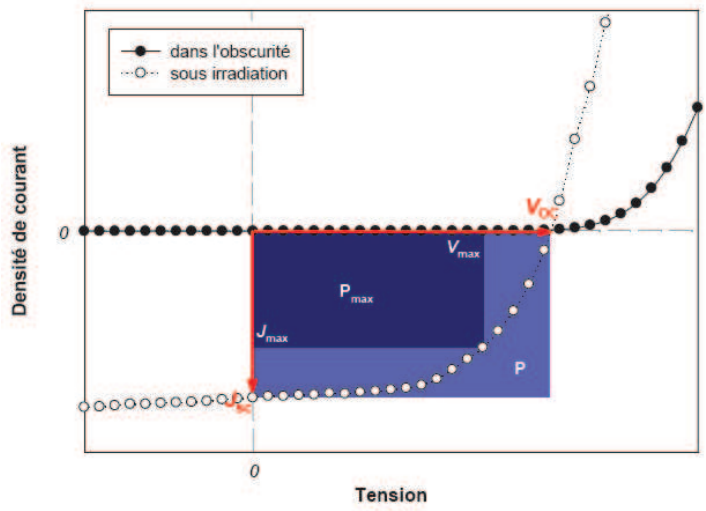
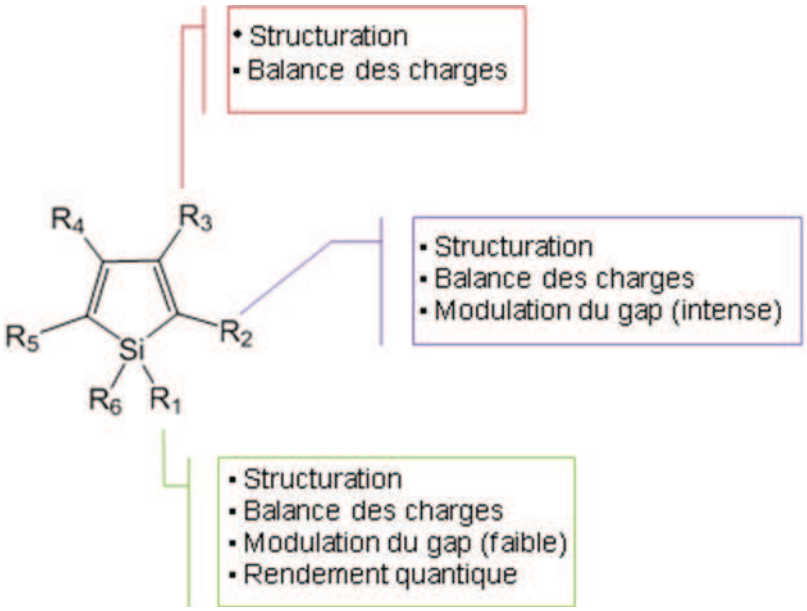


Figure I.23 : Courbe modèle J = f(V) d'une cellule photovoltaïque avec les paramètres caractéristiques.

I.12 Objectifs

Les recherches précédentes menées au laboratoire sur les OLEDs monocouches à base de siloles ont permis d'étudier, au travers d'un travail d'ingénierie moléculaire, l'influence de paramètres tels que l'organisation moléculaire, la rigidité structurale, la structure moléculaire ambipolaire (absence ou présence de conjugaison entre transporteurs de trous et d'électrons), la modulation des niveaux d'énergie et la balance des charges sur l'efficacité des dispositifs en jouant sur la nature des groupements latéraux (R_1 à R_6) (Figure ci-dessous)



Le premier objectif de ce travail de thèse s'inscrit dans cet esprit et consiste à approfondir les études menées sur l'effet de la structuration de la couche émettrice (silole) sur les performances des dispositifs réalisés. Dans ce but, une série de substituants aux propriétés électroniques et structurantes variées seront ajoutés en position 1, 2 et 5 du silole. Ensuite, pour évaluer l'influence de l'atome de silicium dans les siloles sur la performance en luminescence, des composés butadiènes seront élaborés à partir des siloles synthétisés. Enfin, en collaboration avec l'équipe IMS de l'Université de Bordeaux spécialisée dans la fabrication de dispositifs électroluminescents ou photovoltaïques, l'influence des modifications apportées au silole sur leur efficacité dans des OLEDs ou dans des cellules photovoltaïques sera étudiée.

Références bibliographiques

[1] A. J. Attias, Traité électronique E 1862, *Technique pour l'ingenieur* **1962**.
[2] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
[3] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, G. G. Roberts, *Thin Solid Films* **1982**, *94*, 171.
[4] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610.
[5] A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 745.
[6] V. Andreev, M. Pope, *Phys. Status Solidi B* **1984**, *125*, 573.
[7] Gordon W. F. Drake, Atomic Molecular, and Optical physics, *Springer* **2004**, 1215.
[8] George C. Schotz,Quantum mechanics in chemistry, *Addison-Wesley,* **2002**.
[9] S. R. Forrest, D. D. C. Bradley, M. E. Thompson, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1043.
[10] (CIE), *Publication Report N°13.2,* **1974**.
[11] (CIE), *Publication Report N° 15.2* **1986**.
[12] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
[13] H. Aziz, Z. D. Popovic, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4522.
[14] S. Thayumanavan, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 3231.
[15] H. Zhao, C. Tanjutco, S. Thayumanavan, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4421.
[16] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, M. E. Thompson, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 7991.
[17] H. Heil, J. Steiger, S. Karg, M. Gastel, H. Ortner, H. von Seggern, M. Stossel, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 420.
[18] B. J. Chen, W. Y. Lai, Z. Q. Gao, C. S. Lee, S. T. Lee, W. A. Gambling, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4010.
[19] Y. Liu, J. Guo, J. Feng, H. Zhang, Y. Li, Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2300.
[20] T. Tsutsui, E. Aminaka, H. Tokuhisa, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1201.
[21] B. Schulz, B. Stiller, T. Zetzsche, G. Knochenhauer, R. Dietel, L. Brehmer, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1041.
[22] N. Tamoto, C. Adachi, K. Nagai, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1077.
[23] X.-C. Gao, H. Cao, L.-Q. Zhang, B.-W. Zhang, Y. Cao, C.-H. Huang, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1077.
[24] R. Fink, C. Frenz, M. Thelakkat, H.-W. Schmidt, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8177.
[25] R. Fink, C. Frenz, M. Thelakkat, H. W. Schmidt, *Book of Abstracts, 213th ACS National Meeting, San Francisco, April 13-17* **1997**, ORGN.
[26] V. Gebhardt, A. Bacher, M. Thelakkat, U. Stalmach, H. Meier, H. W. Schmidt, D. Haarer, *Synth. Met.* **1997**, *90*, 123.
[27] P. Poesch, R. Fink, M. Thelakkat, H. W. Schmidt, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 487.
[28] C. J. Tonzola, M. M. Alam, W. Kaminsky, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13548.
[29] L. Aubouy, N. Huby, L. Hirsch, A. van der Lee, P. Gerbier, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1290.
[30] L. Aubouy, P. Gerbier, C. Guerin, N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau, *Synth. Met.* **2007**, *157*, 91.
[31] G. G. Malliaras, J. C. Scott, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 5399.
[32] K. Okumoto, Y. Shirota, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 699.
[33] J. Kido, Y. Iizumi, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2721.
[34] C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *55*, 1489.

[35] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature (London)* **1990**, *347*, 539.
[36] R. H. Friend, D. D. C. Bradley, P. D. Townsend, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1987**, *20*, 1367.
[37] D. D. C. Bradley, R. H. Friend, *J. Phys.: Condens. Matter* **1989**, *1*, 3671.
[38] K. Yokoi, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1992**, *45*, 5919.
[39] W. Huang, H. Meng, W.-L. Yu, J. Gao, A. J. Heeger, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1998**, *10*, 593.
[40] M. Thelakkat, H. W. Schmidt, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1998**, *10*, 219.
[41] S. W. Cha, S.-H. Choi, K. Kim, J.-I. Jin, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1900.
[42] L. Aubouy, P. Gerbier, N. Huby, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, J.-M. Janot, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1086.
[43] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11974.
[44] N. Huby, L. Hirsch, G. Wantz, L. Vignau, A. S. Barriere, J. P. Parneix, L. Aubouy, P. Gerbier, *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 084907/1.
[45] S. N. Mohammad, *J. Appl. Phys.*, *108*, 034311/1.
[46] J. H. Schon, C. Kloc, E. Bucher, B. Batlogg, *Nature (London)* **2000**, *403*, 408.
[47] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
[48] B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature (London)* **1991**, *353*, 737.
[49] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835.
[50] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218.
[51] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2006**, 2245.

CHAPITRE 2

Siloles et butadiènes : Synthèse, caractérisation et étude des propriétés physiques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les dérivés du silole ont pris une place de plus en plus importante en électronique organique, notamment dans le domaine des OLEDs. Cet engouement peut s'expliquer par leurs propriétés remarquables en terme de stabilité, transport et émission.

Notre laboratoire a acquis une longue expérience dans la synthèse et l'utilisation de ces hétérocycles siliciés. Plusieurs travaux de thèse ont ainsi été effectués sur cette molécule traitant de la complexation du motif dièniques central par des métaux de transition[1], de leur utilisation comme coupleur magnétique[2] et enfin, plus récemment, de leurs applications en électroluminescence. Sur ce dernier point, notre équipe s'est plus particulièrement intéressée, à travers un travail d'ingénierie moléculaire (introduction d'une structure ambipolaire), à l'amélioration de la balance des charges[3] (Figure II.24). Cette approche a notamment permis d'élaborer des OLEDs monocouches à partir de ces matériaux.

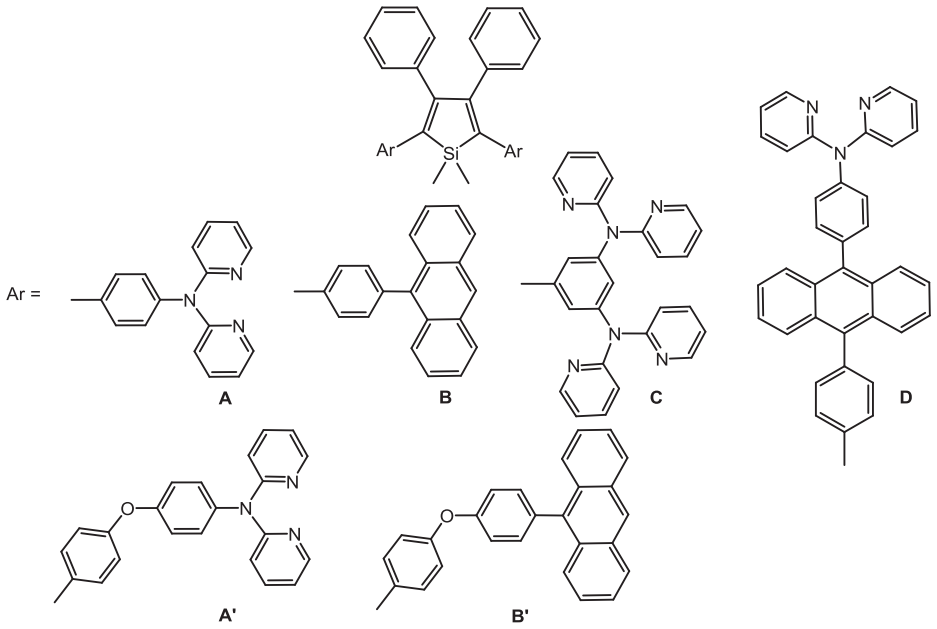


Figure II.24 : 2,5-bis(aryl)siloles précédemment synthétisés par notre équipe.

En complément à ces travaux, nous nous intéresserons à l'effet de la structuration de la couche émettrice sur les performances des dispositifs synthétisés. Peu de publications ont abordé l'importance de la structuration de la couche émettrice dans l'électroluminescence[4]. Afin d'étudier cet effet, des siloles possédant des groupements structurants à leur périphérie, c'est à dire en positions 2,5 et 1,1 du silacyclopentadiène, seront synthétisés.

Ainsi, la première partie de ce chapitre sera consacrée à l'introduction de groupements latéraux présentant des structures variées en positions 2,5 et 1 sur le cycle silacyclopentadiénique permettant d'imposer un certain arrangement des molécules à l'état solide (Figure II.25) tout en empêchant ou en limitant les phénomènes de cristallisation.

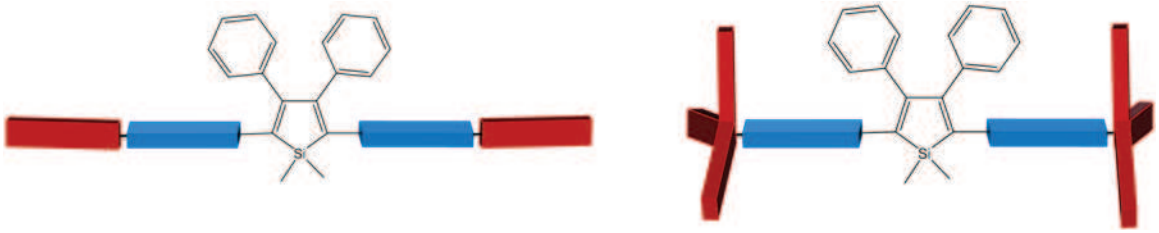


Figure II.25 : Structures des siloles étudiés (bleu = espaceur, rouge = groupement structurant).

Outre leurs propriétés structurantes, les substituants en position 2,5 du silole conduiront, sans doute à de fortes modifications des propriétés physico-chimiques (présence de transitions vitreuses, stabilité…) et électroniques (fluorescence, λ_{max}). Zhan et al. ont notamment montré

que les orbitales HOMO ou LUMO pouvaient être déstabilisées par l'introduction de substituants fortement π-donneurs ou π-accepteurs[5]. En effet, l'introduction de substituants permettant une délocalisation électronique π-étendue et donc, une augmentation de la conjugaison intramoléculaire modifie la longueur d'onde d'émission du silole[6, 7].

A contrario, comparée aux substitutions en position 2,5, la nature des groupements portés par l'atome de silicium ont un effet mineur sur l'émission du silole. Seuls les substituants ayant un caractère électronégatif déplacent le maximum d'émission[5] vers les plus grandes longueurs d'onde. Malgré tout, la modification des substituants en position 1 permet de moduler le caractère filmogène, ce qui est très important pour l'élaboration de dispositifs.

Dans la seconde partie, dans la continuité de la synthèse des siloles, l'ouverture du cycle silacyclopentadiénique sera réalisée. Les propriétés des s-trans butadiènes obtenus seront comparées à celles des siloles correspondants. Cette étude permettra d'examiner plus en détails le rôle de l'atome de silicium sur les propriétés de luminescence.

Enfin, dans une dernière partie, outre ces travaux en électroluminescence, nous nous intéresserons à l'utilisation des siloles comme matériaux actifs pour l'élaboration de cellules photovoltaïques. Pour atteindre cet objectif, nous nous concentrerons sur les spirosiloles dont la structure tridimensionnelle couplée à des propriétés électroniques uniques constituera la base de notre travail. A notre connaissance, relativement peu de travaux ont été menés dans cette direction alors que le potentiel des siloles dans le domaine du photovoltaïque est très prometteur. En effet, Tang et al. ont décrit un silole photovoltaïquement actif contenant des groupements carbazoles dont l'utilisation dans une cellule solaire non optimisée a conduit à des rendements de conversion de l'ordre de 2,5 %[8].

A. Synthèse, caractérisation et étude des propriétés d'électroluminescence de dérivés siloles et butadiènes :

II.1. Les siloles

II.1.1 Quelques généralités sur les siloles

La présence de l'atome de silicium au sein du cyclopentadiène lui confère une structure électronique unique[9]. En effet, le recouvrement de l'orbitale σ* du silicium avec l'orbitale π* du motif butadiène lui permet de posséder le plus faible gap HOMO-LUMO des cycles à cinq habituellement présentés (Figure II.26).[10],[11] Leur niveau LUMO de basse

énergie leur apporte également une électroaffinité importante, très utile pour l'injection de charges négatives au sein des OLEDs.

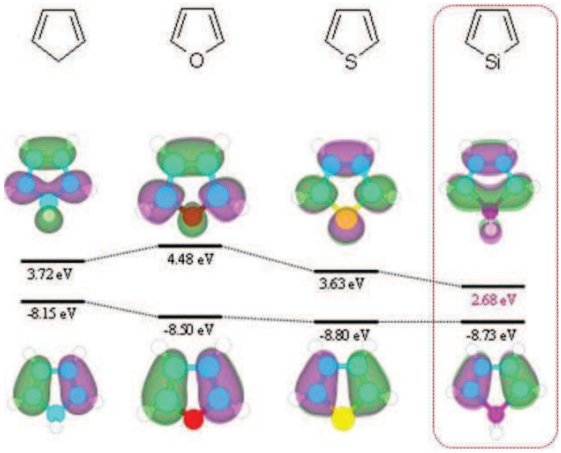


Figure II.26 : Structure électronique du silole.

Outre ces excellentes propriétés électroniques, leur stabilité à l'air et leur résistance à la température permettent la fabrication de diodes à longue durée de vie. Tamao et Yamagushi ont ainsi montré que le remplacement d'une couche transporteuse d'électrons de tris(8-hydroxyquinolate) d'aluminium par un 2,5-dipyridylsilole augmentait la durée de vie du dispositif par trois[10, 12].

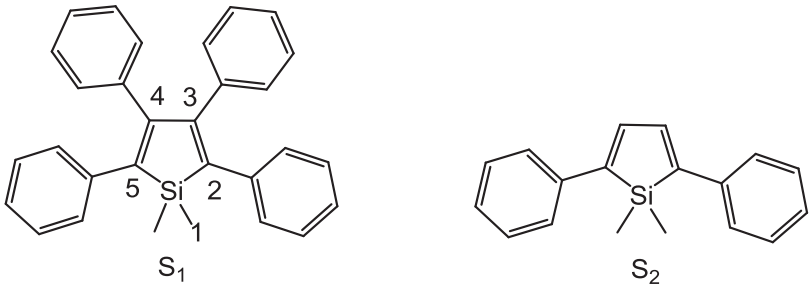


Figure II.27 : Les deux familles de siloles.

Une des caractéristiques très importantes de ces édifices est également leur luminescence. Dans ce domaine, les siloles sont classés en deux catégories (Figure II.27) : les tétraarylsiloles (S_1), qui sont en général de faibles émetteurs en solution, et les diarylsiloles (S_2) qui sont caractérisés par un rendement quantique élevé en solution. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le fait que les groupements en position 3,4 favorisent les mécanismes de désexcitation non radiatifs en solution. Toutefois, contrairement à la plupart des autres molécules fluorescentes, l'émission des siloles à l'état solide est plus intense qu'en solution. Des rendements quantiques proches de l'unité sont même souvent observés. Des

travaux ont notamment montré que dans le cas des tétraphénylsiloles, la fluorescence mesurée à l'état solide peut être augmentée jusqu'à 300 fois par rapport à celle mesurée en solution[13]. Ce phénomène s'explique par un phénomène de restriction de la mobilité moléculaire à l'état solide qui limite fortement les vibrations et déformations de la molécule qui constituent des voies efficaces de désexcitation non-radiatives.[14, 15]. Toutefois, la structure des diarylsiloles étant plus propice à la cristallisation des molécules au sein du dispositif et à l'établissement d'interactions intermolécules par π-stacking, ces derniers ont été abandonnés pour la réalisation d'OLEDs[4].

II.1.2 Méthodes de synthèse des siloles

La première synthèse d'un silole a été décrite par Hübel en 1961 en faisant réagir un dérivé le dichlorodiphénylsilane avec du 1,4-dilithiotétraphénylbutadiène[16] (Schéma II.1). Cette méthode de synthèse a été ensuite étendue à d'autres métalloles tels que les germoles, les stanoles, les boroles et les phospholes[17].

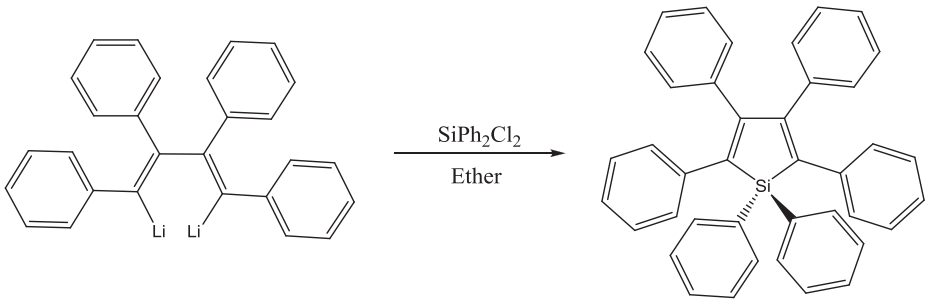


Schéma II.1 : Synthèse de Hübel d'un silole.

Malgré son efficacité, cette méthode de synthèse présente un certain nombre de limitations : la principale étant la modification très limitée de la nature et de la position des substituants qu'il est possible de fixer sur le silole. En effet, seuls les substituants portés par l'atome de silicium peuvent être aisément modifiés en faisant varier la nature des chlorosilanes utilisés lors de la synthèse.

En 1994, Tamao et Yamaguchi proposèrent une nouvelle voie d'accès aux siloles permettant de faire varier les substituants en position 2,5 du silicium[18]. Cette synthèse repose sur une cyclisation intramoléculaire réductrice du bis(phényléthynyl)dialkylsilane (Schéma II.2). La présence du naphtalène lithium en excès, conduit à un double transfert d'électrons vers les triples liaisons et à la formation d'un 2,5-dilithiosilole. Un couplage carbone-carbone

de Negishi (Schéma II.3) catalysé au $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ entre le dizincique formé *in situ* à partir du silole dilithié et le bromure d'aryle mène ensuite à la formation du silole désiré.

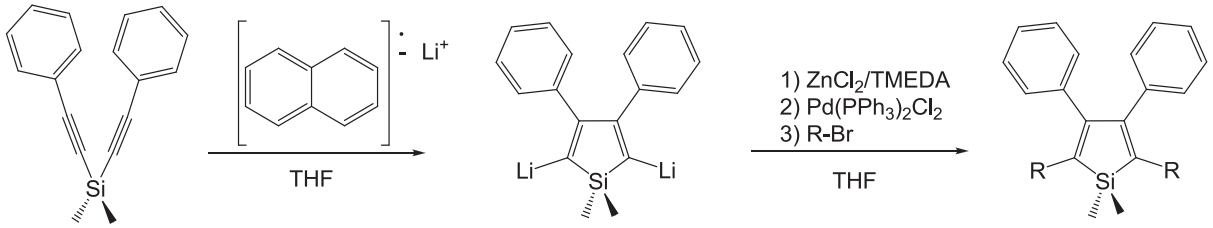


Schéma II.2 : Synthèse de Tamao.

Cette dernière étape permet d'introduire une large gamme de substituants fonctionnels en position 2,5 et donc, de faire varier aisément les propriétés électroniques du silole obtenu. Cette synthèse présente également l'avantage d'être réalisée « one pot », c'est-à-dire que la cyclisation intramoléculaire est directement suivie par la réaction de couplage. Des rendements compris entre 35 et 80 % sont généralement obtenus par cette méthode.

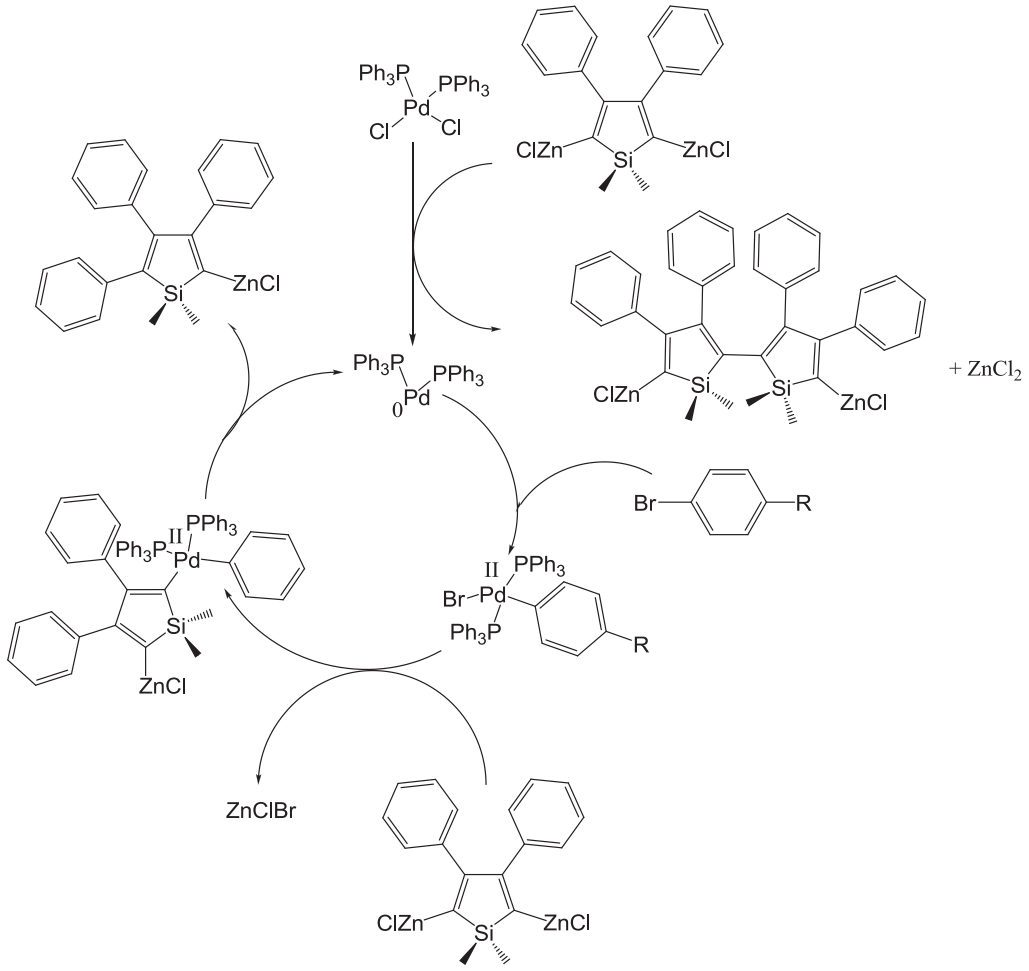


Schéma II.3 : Mécanisme réactionnel de la réaction de Negishi.

Une autre méthode de synthèse, dérivée de celle de Hübel, a été également décrite permettant la modification des substituants en position 3,4 [19, 20]. Cette dernière est basée sur une cyclisation réductrice d'un dérivé du diphénylacétylène (Schéma II.4). Toutefois, la faible influence des substituants en position 3,4 sur les propriétés électroniques du silole a grandement limité son utilisation. Des calculs théoriques ont notamment montré que les deux orbitales moléculaires HOMO et LUMO d'un tetraphénylsilole sont principalement localisées sur le noyau silole et les substituants en position 2,5[5, 9, 21].

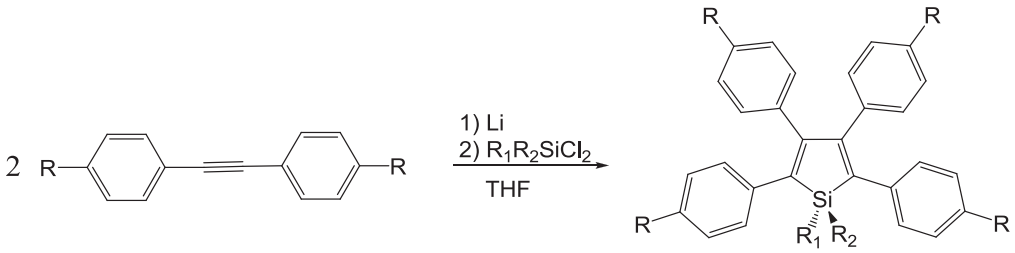


Schéma II.4 : Synthèse de Hübel.

II.1.3 Choix de la nature des substituants

Le critère essentiel dans le choix des substituants est motivé par la nature du groupement structurant (en rouge dans la figure II.25) qui permettra de modifier l'empilement à l'état solide des molécules. A cette fin, cinq ligands bromure d'aryles substitués en position 4 par des groupements aux effets stériques et électroniques variés ont été choisis (Figure II.28). La raison du choix de ces groupements et leur synthèse sera présentée ci-dessous.

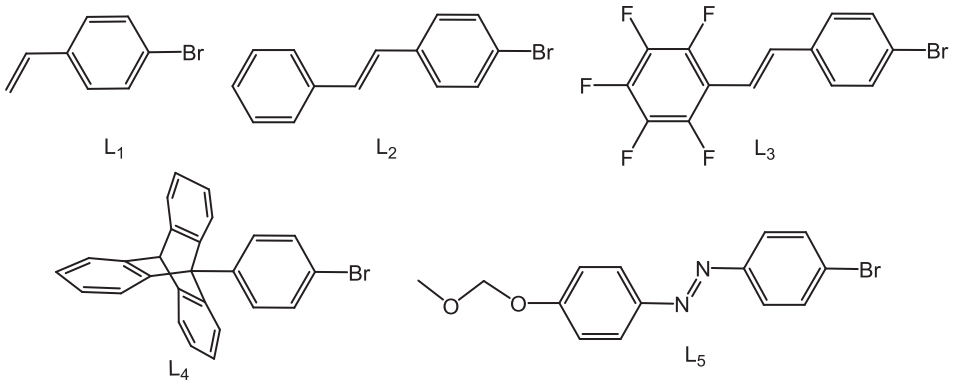


Figure II.28 : Les différents bromures d'aryles utilisés au cours de ce travail.

L'effet des substituants liés à l'atome de silicium sur les performances des diodes électroluminescentes sera également étudié. Nous nous concentrerons plus particulièrement sur les groupements méthyles et phényles qui sont les plus souvent rencontrés dans la littérature pour les siloles 1,1'-disubstitués[5].

II.1.4 Synthèse des groupements latéraux

- **Les stilbènes**

Les dérivés du stilbène sont bien connus dans le domaine de l'électroluminescence notamment, le 4,4'-bis(carbazoyle-(9))-stilbène (BCS). Ce fort émetteur a été notamment utilisé comme couche émettrice bleue dans une diode blanche dopée[22]. D'autres OLEDs incorporant du 1,4-distyrylbènzene ont été également élaborées mais les mauvais contacts entre la couche organique et l'électrode ne permettait pas une bonne stabilité des dispositifs[23].

Dans notre cas, la présence d'interactions π-π entre les cycles aromatiques devrait conduire à une structure cristalline à l'état solide très ordonnée. Récemment, Geerts *et al.* ont d'ailleurs montré que l'introduction de groupements styryls dans des copolythiophènes à blocs permettait d'obtenir une organisation supramoléculaire mise en évidence par l'observation de réactions de cycloaddition [2+2] des doubles liaisons des deux groupements styryls superposés.[24] Outre ces propriétés structurantes, l'introduction de substituants fortement attracteurs ou non (fluor ou hydrogène) sur le groupement stilbène devrait conduire à une modification des propriétés de transport de charges et d'émission du silole correspondant.

Plusieurs voies de synthèse peuvent être utilisées pour la formation de composés stilbènes. Dans notre cas, les ligands **L_2** et **L_3** (Figure II.28) ont été préparés par une réaction de Wittig (Schéma II.5). Un ylure de phosphore fluoré ou non formé *in situ* est additionné sur la double liaison C=O du 4-bromobenzaladéhyde pour conduire aux produits souhaités avec des rendements allant de 70 à 80 %[24].

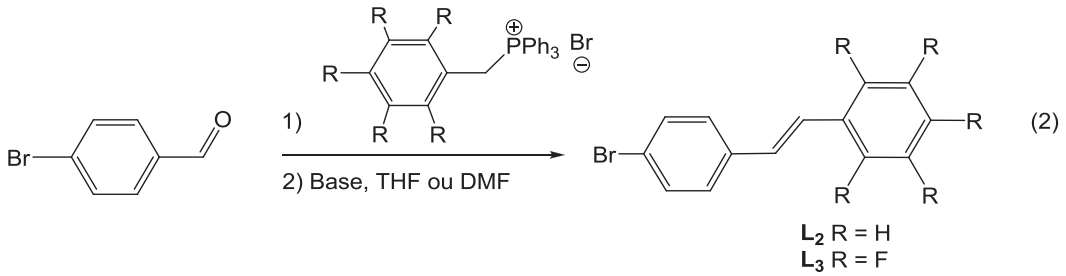


Schéma II.5 : Méthode de synthèse des stilbènes L_2 et L_3.

Les deux autres molécules (**L_1**, **L_5**) sont commerciales. Le styrène **L_1** nous permettra par comparaison avec **L5** d'étudier l'effet de l'introduction du groupement phényl

ou pentafluorophényl. Une polymérisation du silole contenant les groupements styrènes pourra être éventuellement envisagée dûe à la présence des deux fonctions alcènes terminales.

Enfin, le dérivé diazo **L_5** a été utilisé pour étudier les éventuelles différences de propriétés liées à la substitution d'une double liaison C=C par une double liaison N=N, notamment lors de l'aggrégation. La formation d'éventuelle d'agrégats *J* à l'état solide pour ces édifices présentant des propriétés de conductivité et d'électroluminescence élevées permettrait d'améliorer les performances des OLEDs fabriquées à partir de ces matériaux.

- **Le triptycène**

Les dérivés du triptycéne ont fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières années, en partie pour leurs propriétés structurantes à l'état solide. Le premier dérivé triptycène a été obtenu par Bartlett et al. en 1942 par une synthèse en six étapes à partir de l'anthracène et du *p*-benzoquinone[25, 26]. Ces composés ont été ensuite utilisés comme outil d'ingénierie cristalline pour le contrôle de l'organisation moléculaire[27]. De manière générale, le triptycène par sa structure tridimensionnelle rigide permet d'obtenir une structure ordonnée à l'état solide en diminuant le volume libre intermoléculaire[28].

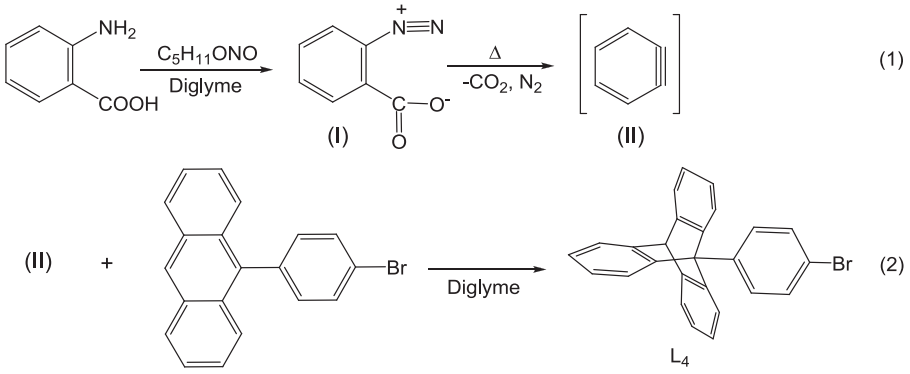


Schéma II.6 : Synthèse du bromophényltriptycène L_4.

Le 9-(*p*-bromophényl)triptycéne (**L_4**) (Figure II.28) a été préparé suivant la méthode de Jefford[29]. Dans un premier temps, un intermédiaire benzyne est généré par décomposition thermique du carboxylate de 2-benzènediazonium résultant de la réaction entre l'acide anthranilique et du nitrite d'isoamyle. Dans une seconde étape, une réaction de Diels-Alder entre le benzyne formé *in situ* et le 9-(4'-bromophényl)anthracène) est réalisée. Récemment, trois produits à base de triptycène contenant des groupements carbazoles, diphénylamines et diphénylphosphoranes ont été testés dans des diodes phosphorescentes[30]. Le couplage entre le triptycéne et les groupements carbazoles a notamment permis de rendre

ce dernier plus adapté à d'éventuelles applications. En effet, les dérivés du carbazole sont bien connus pour leurs propriétés électroniques mais leur mauvaise stabilité thermique empêche leur utilisation. L'ajout de la structure rigide du triptycène à ces édifices a permis de modifier leur température de transition vitreuse et d'augmenter leur stabilité thermique[30]. L'introduction de ce groupement structurant dans nos molécules devrait conduire à un effet similaire.

II.1.5 Description des synthèses utilisées dans le cadre de notre travail

Les siloles synthétisés au cours de ce travail seront classés en deux catégories : les siloles symétriques et les siloles dissymétriques. Dans la première catégorie, les siloles ne se différencieront entre eux que par la nature des substituants présents en positions-2,5. Dans la seconde, deux groupements différents seront introduits sur l'atome de silicium (position-1,1).

II.1.5.1 Synthèse des siloles symétriques

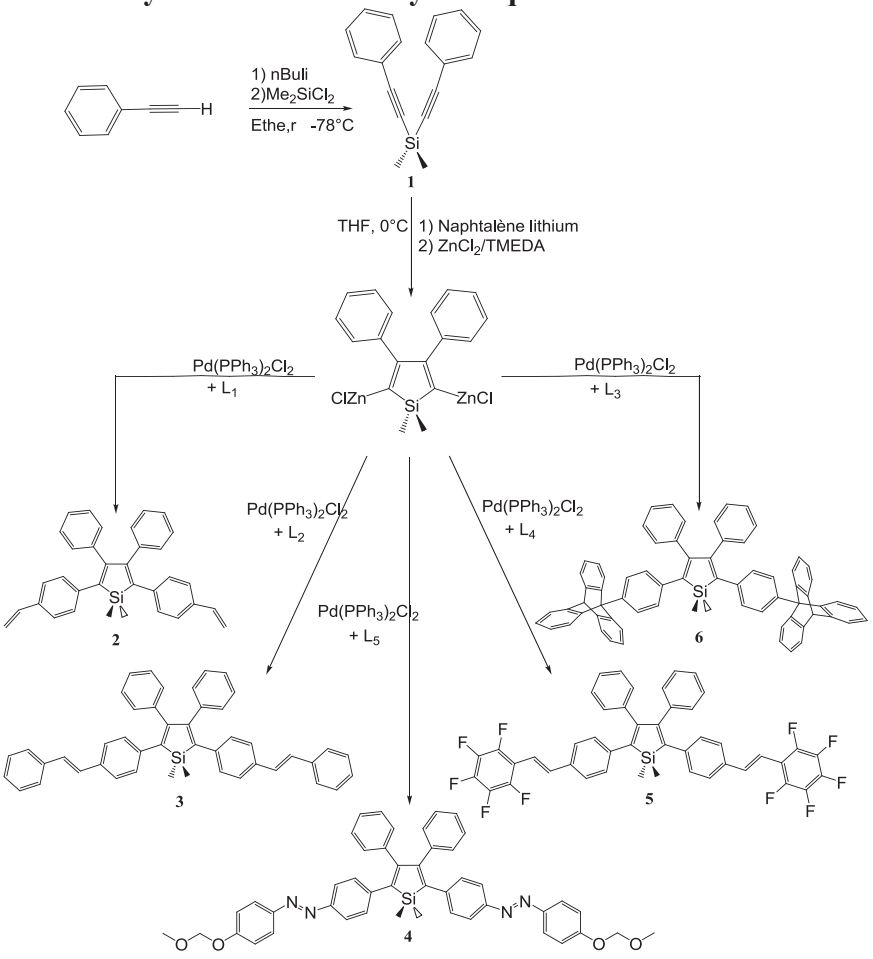


Schéma II.7 : Synthèse des composés **2-6**.

Les siloles **2-6** possédant respectivement des groupements structurants stilbène, diazo et triptycène ont été préparés (Schéma II.7) via la méthode décrite par Tamao *et al.* à partir du précurseur **1**. Ces composés ont été isolés après purification avec des rendements allant de 35 à 60% habituels pour ce type de réaction.

II.1.5.2 Synthèse des siloles dissymétriques

Deux méthodes ont été utilisées afin d'obtenir les siloles dissymétriques (**8-9**) : les réactions de Tamao et de Hübel. Ainsi, l'utilisation du *Bis(phényléthynyl)-méthyl(phényl)silane* (**7**) au lieu du précurseur **1** dans la réaction de Tamao (Schéma II.8) conduit aux composés **8** et **9** possédant deux groupements différents (CH_3 et Ph) sur l'atome de silicium. Ces siloles dissymétriques ont été isolés après purification avec des rendements allant de 30 et 65%.

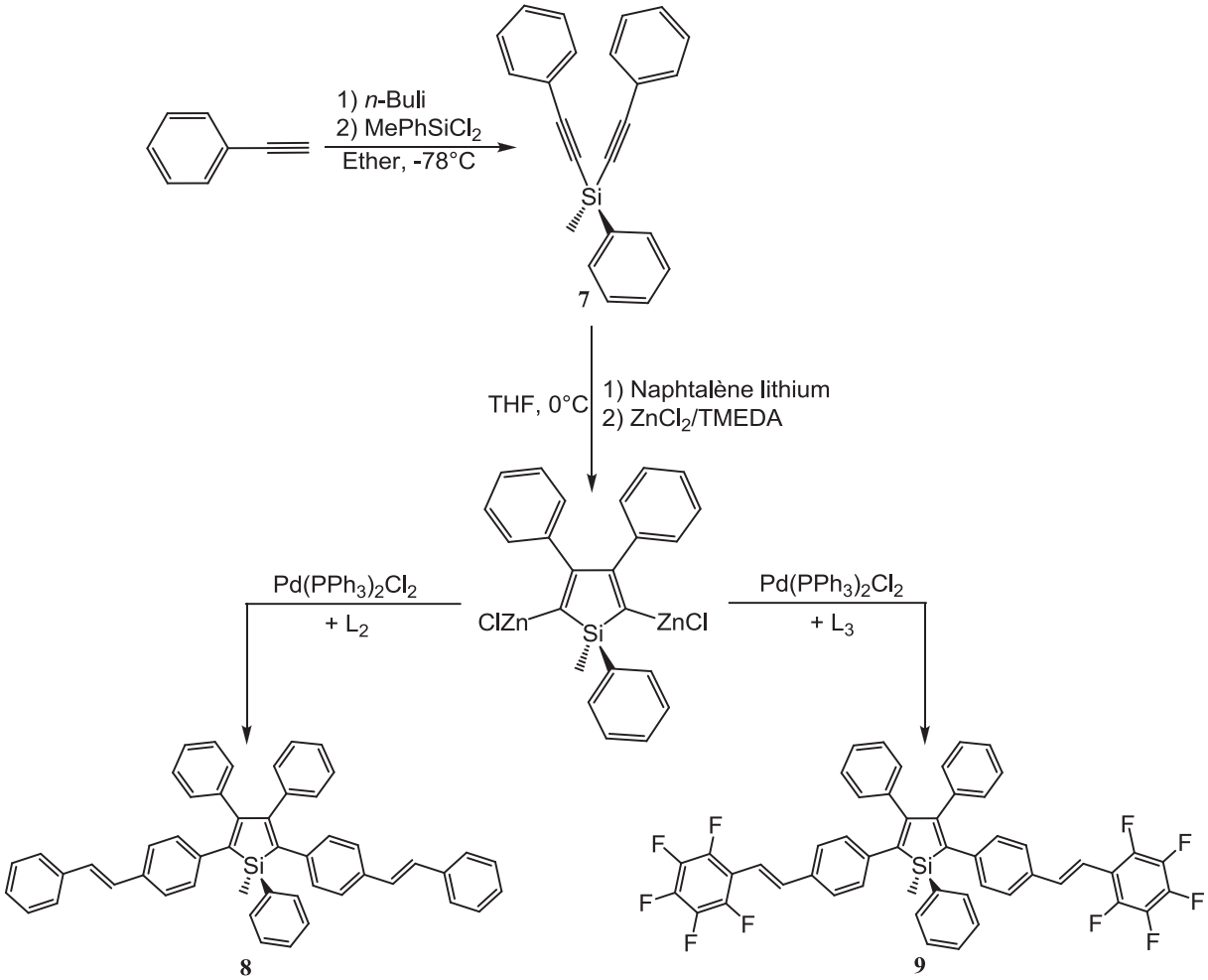


Schéma II.8 : Synthèse des composés **8** et **9**

Les autres siloles ont été préparés à partir du chlorosilole obtenue par la réaction de Hübel décrite précédemment.

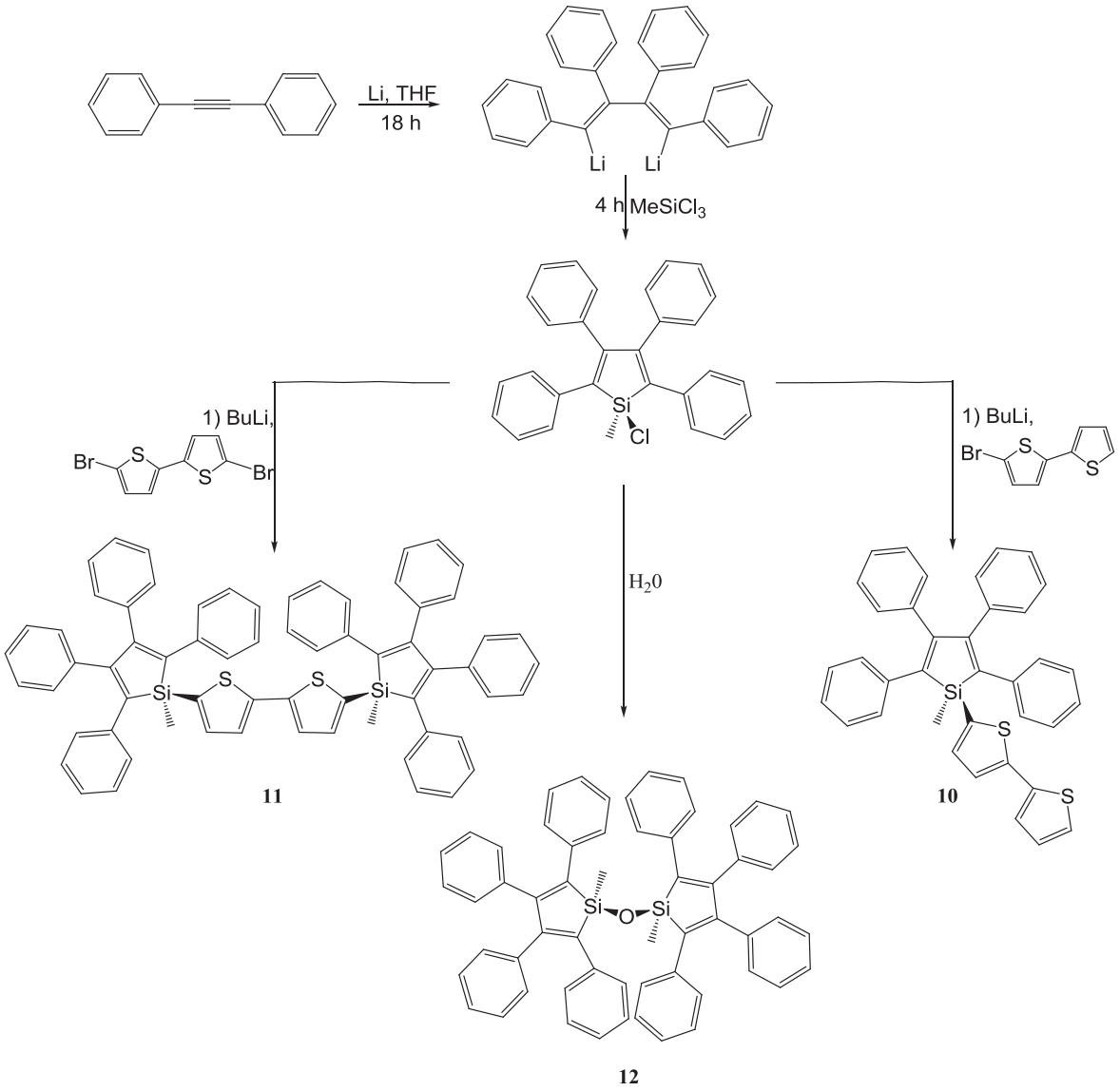


Schéma II.9 : Synthèse des composés **10**, **11** et **12.**

II.1.6 Propriétés d'absorption en UV-visible et photoluminescence des siloles synthétisés

Pour que les siloles synthétisés soient utilisables en électroluminescence, certaines propriétés sont indispensables telles qu'un bon rendement quantique à l'état solide, une émission dans le visible et enfin, des niveaux d'énergie HOMO et LUMO appropriés pour faciliter l'injection des charges. Afin d'étudier ces propriétés, les spectres d'absorption et d'émission en solution des molécules synthétisées ont été enregistrés. L'étude de ces spectres nous a ensuite permis d'extraire les maxima d'absorption et d'émission (Tableau II.1) permettant d'accéder au gap « optique » de la molécule.

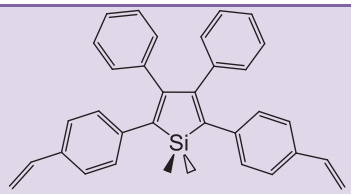
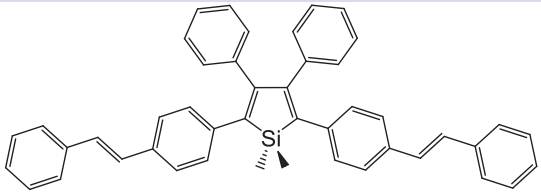
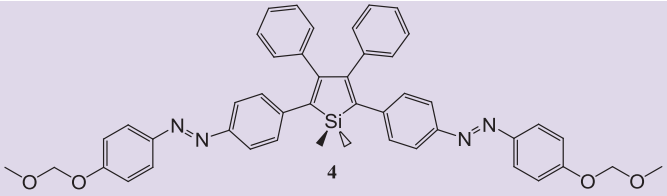
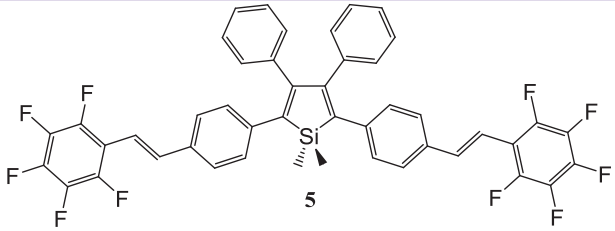
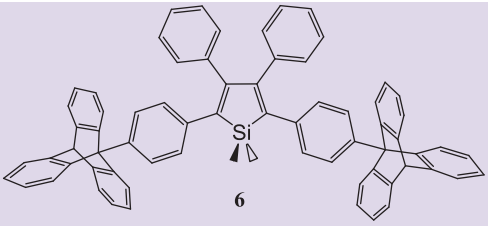
Molécules	λ_{max}^{abs}/nm	λ_{max}^{emi}/nm	Rendement quantique en solution
 **2**	381	470	0,002
 **3**	398	508	0,031
 **4**	335/404	--	--
 **5**	396	520	0,028
 **6**	363	492	0,014

Tableau II.1 : Caractéristiques en UV et PL des molécules **2-6** dans le $CHCl_3$.

De manière générale, la bande d'absorption caractéristique des siloles se situe entre 370 et 420 nm suivant la longueur de conjugaison dans la molécule. Cette bande correspond à une transition π-π^* du système butadiène. A ces longueurs d'onde d'excitation (370-420 nm), les siloles émettent généralement en solution avec des rendements quantiques de l'ordre de 0,001 %. A l'état solide, ces valeurs peuvent être toutefois largement augmentées d'un facteur allant jusqu'à 300. Ce phénomène peu usuel pour des composés organiques est en grande partie dû à la restriction des vibrations et des rotations moléculaires à l'état solide, comme

nous l'avons vu précédemment. Malheureusement, les rendements quantiques à l'état solide n'ont pas pu être déterminés pour nos molécules.

Les molécules **2-6** possèdent des spectres d'absorbance habituels pour un silole (Figure II.29). Deux bandes sont observées : une première vers 290 nm correspondant aux transitions π-π* des noyaux aromatiques et une seconde autour de 370 nm caractéristique de la transition π-π* du cœur silole.

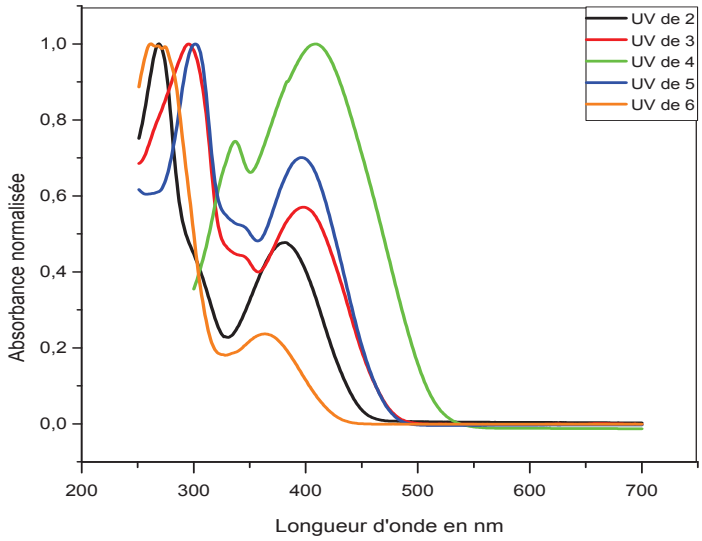


Figure II.29 : Spectres UV des composés **2-6** dans du $CHCl_3$ ($10^{-5}M$).

Dans le cas des siloles dissymétriques (composés **8-12**), les maxima d'absorbance sont observés autour de 375 nm (Tableau II.2). En effet, malgré la présence de groupements conjugués comme le bithiophène sur l'atome de silicium, aucune modification significative des propriétés en solution n'est observée. Ce résultat peut s'expliquer par la faible influence des groupements en position 1 sur les propriétés électroniques intrinsèques du silole. Ainsi, Zhan *et al*. ont notamment remarqué que seuls les groupements fortement σ-accepteurs influençaient les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO et que dans ce cas, aucun effet significatif n'était observé sur les spectres d'absorption et d'émission. Toutefois, dans le cas où deux substituants différents sont reliés à l'atome de silicium, une nette augmentation du rendement quantique à l'état solide est observée[31]. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que cette dissymétrie induit une plus grande difficulté pour les molécules à s'empaqueter de manière dense à l'état solide réduisant les contacts intermoléculaires et de ce fait, les voies de

désexcitation non radiatives. Ce phénomène est également constaté pour les composés **8** et **9** par rapport à leurs homologues symétriques (composés **3** et **5**).

Molécules	λ_{max}^{abs}/nm	λ_{max}^{emi}/nm	Rendement quantique en solution
8	399	536	0,038
9	398	529	0,023
10	326/375	493	0,0024
11	344	492	0,003
12	375	500	0,0029

Tableau II.2 : Caractéristiques en UV et PL des composés **8-12**

II.1.6.1 Effet des substituants stilbènes en position-2,5

L'introduction de substituants stilbènes en positions-2,5 du silole permet d'augmenter la délocalisation électronique le long du système butadiène et conduit à un déplacement des maxima d'absorption et d'émission vers les plus grandes longueurs d'onde. Les émissions des deux siloles **3** et **5** sont respectivement centrées à 508 et 520 nm (Figure II.30). Le déplacement de l'émission vers le rouge pour **5** peut être attribué à l'effet électro-attracteur de l'atome de fluor. Outre cet effet électro-attracteur, l'effet d'atome lourd du fluor conduit à une diminution du rendement quantique en solution pour les composés **5** et **9** vis-à-vis des composés non fluorés **3** et **8**.

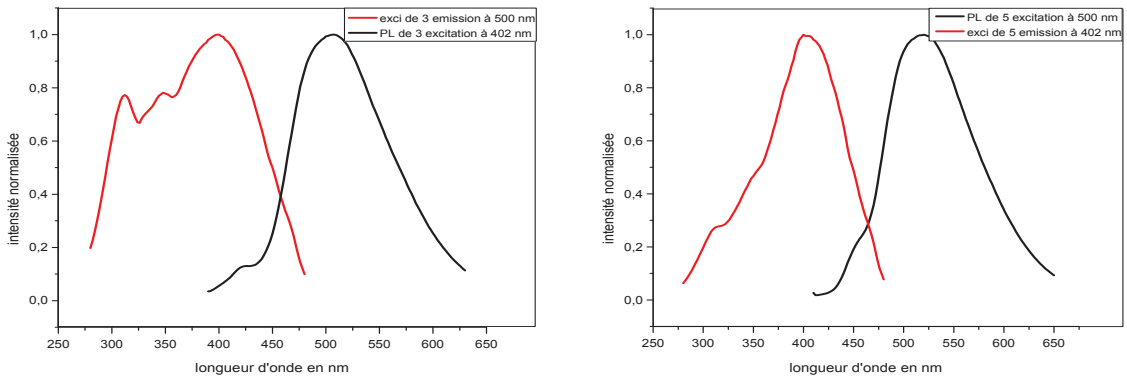


Figure II.30 : Spectres d'excitation et d'émission des composés **3** et **5** dans le $CHCl_3$ ($10^{-5}M$).

II.1.6.2 Effet des substituants diazo en position-2,5

Si l'on compare la longueur de conjugaison dans les siloles **3** et **4,** elles sont quasiment identiques. Toutefois, les propriétés photophysiques de ces deux composés sont complètement différentes. Ainsi, à l'état solide, le silole **3** issu du couplage avec le stilbène

est jaune alors que le composé **4**, issu du couplage avec le dérivé diazo, est rouge. De plus, le silole **4** ne présente aucune fluorescence à l'état solide contrairement à tous les autres siloles synthétisés. Afin de comprendre ce comportement, une étude spectroscopique a été réalisée.

Le spectre UV-visible de **4** dans le CH_2Cl_2 présente deux bandes d'absorption à 337 et 409 nm (Figure II.31). Il est connu que les composés diazo, sous l'effet d'une irradiation extérieure, s'isomérisent pour passer de la conformation *cis* à la conformation *trans*. Ces deux isomères sont présents dans le spectre d'absorbance du silole **4**. La bande à 337 nm correspond à la conformation *cis* énergétiquement défavorisée dans laquelle la conjugaison est minimale alors que celle à 402 nm correspond à l'isomère *trans* dans laquelle la conjugaison est la plus étendue. La présence de cette isomérisation *cis-trans* dans les groupements latéraux diazo favorise les désexcitations non radiatives et rend donc le silole **4** non émissif en solution.

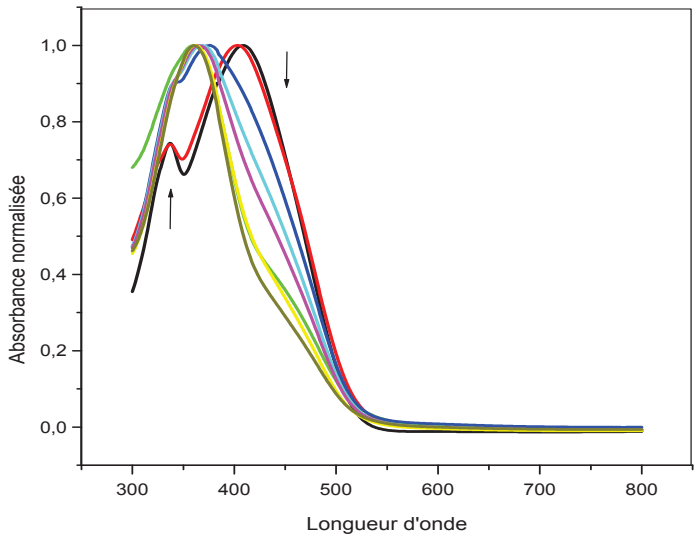


Figure II.31 : Spectres d'absorption du silole **4** dans le CH_2Cl_2 ($10^{-5}M$) après divers temps d'irradiation à 355 nm.

Les spectres présentés dans la figure II.31 montrent une diminution de la bande d'absorption à 402 nm sous l'effet d'une excitation à 365 nm. Cette diminution est associée au phénomène d'isomérisation *cis-trans* décrit plus haut, matérialisé par l'augmentation de l'intensité de la bande à 337 nm. Cette expérience illustre parfaitement l'effet des groupements diazo sur la consommation de l'énergie absorbée par le cœur silole empêchant toute émission de la molécule. Cependant, à l'état solide, la réduction du mouvement des

groupements latéraux peut engendrer une certaine fluorescence de la molécule **4**. Ainsi, dans la figure II.32, une fluorescence de la molécule **4** à l'état solide peut être constatée ; la diminution de la température exacerbant son intensité. Ce phénomène peut s'expliquer par la restriction des vibrations moléculaires et le ralentissement de l'isomérisation à basse température diminuant ainsi les voies de désexcitation non radiatives.

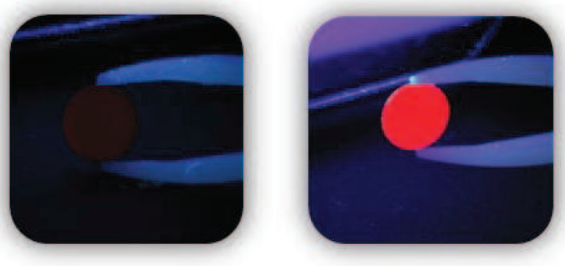


Figure II.32 : La fluorescence du composé **4** à l'état solide sous une irradiation de 365 nm. A gauche $T=T_{amb}$, à droite T= 77K.

Etant donné que le silole **4** n'est pas fluorescent à l'état solide et à température ambiante, aucune étude supplémentaire n'a été menée.

II.1.6.3 Effet des groupements triptycènes en position-2,5

Afin d'étudier l'effet des groupements triptycènes sur les propriétés photophysiques du silole correspondant, la molécule **6** a été comparée au tétraphénylsilole (TPS). Le choix du tétraphénylsilole comme molécule de référence a été motivé par le fait qu'il doit présenter des propriétés électroniques très proches de celles du silole **6** car les groupements triptycènes ne sont pas conjugués avec le silacyclopentadiènyle.

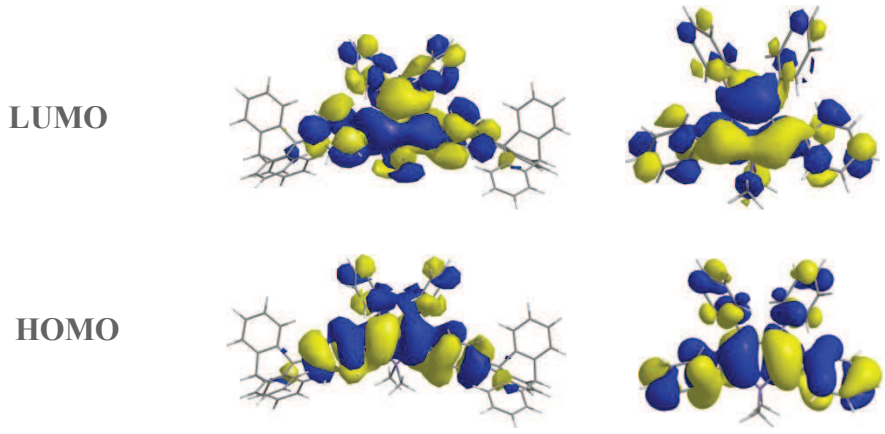


Figure II.33 **:** Représentation des orbitales HOMO et LUMO du composé **6** (à gauche) et du TPS (à droite).

La répartition de la densité électronique dans les orbitales frontières a été calculée par DFT (B3LYP 6-31G*) pour ces deux molécules, sur des géométries optimisées à l'état gazeux (B3LYP 6-31G) (Figure II.33). On peut ainsi noter la grande similitude des orbitales frontières entre les deux composés ainsi que la contribution négligeable des groupements triptycènes à ces dernières (isocontour = 0,015). Du point de vue énergétique, ces deux molécules présentent des niveaux HOMO (-5,53 eV pour le TPS et -5,56 eV pour **6**) et LUMO (-1,87 eV pour le TPS et -1,99 eV pour **6**) très proches. Comme l'ont montré Tamao et al.[6], la légère stabilisation de l'orbitale LUMO observée dans le silole **6** provient essentiellement de l'effet inductif donneur du groupement triptycène.

Les spectres d'absorption et d'émission de ces deux composés en solution présentent des allures similaires (Figure II.34). Les maxima d'absorption et d'émission sont respectivement de 381 et 491 nm pour le silole **6** et de 364 et 477 nm pour le TPS. L'effet bathochrome (14 nm) observé en absorption et en émission pour le silole **6** vient bien étayer le résultat des calculs DFT et confirme la faible influence du groupement triptycène.

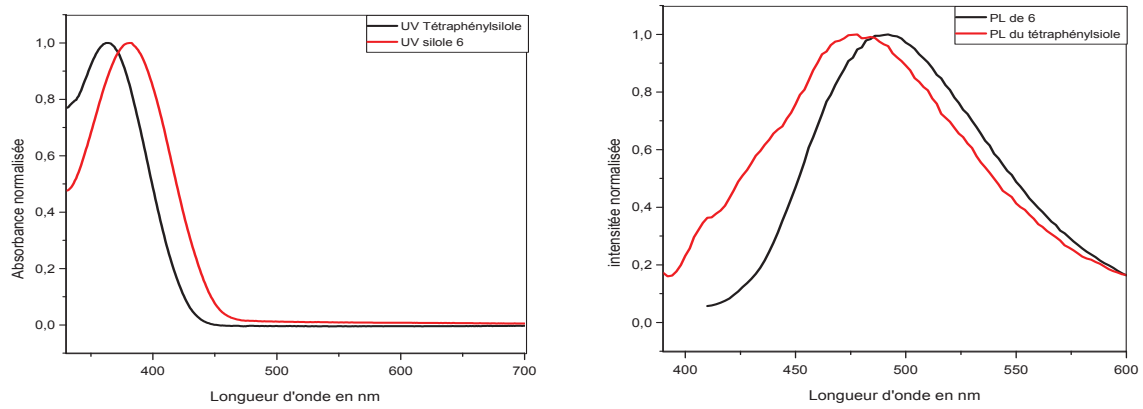


Figure II.34 : Spectres d'absorption et de photoluminescence du TPS et de **6** dans le CH_2Cl_2 (10^{-5} *M*).

D'une manière assez surprenante, la molécule **6** présente une fluorescence à l'état solide dont la couleur d'émission dépend fortement de la cinétique et du solvant de cristallisation. Une précipitation rapide du silole **6** dans le pentane conduit à une émission dans le bleu sous une excitation à 365 nm alors qu'une cristallisation dans un mélange acétone/dichlorométhane conduit à une émission dans le jaune-orange (Figure II.35).

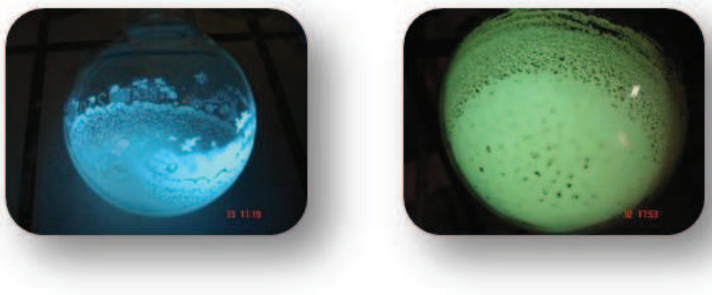


Figure II.35 : Fluorescence du composé 6 à l'état solide. A gauche cristallisation rapide, à droite cristallisation lente.

Contrairement aux autres siloles synthétisés, le phénomène AIE (Aggregation-Induced Emission) ne s'applique pas au silole **6**. En effet, l'AIE décrite par Tang et al.[13] est un phénomène caractéristique des siloles. Il décrit l'augmentation de l'intensité de la fluorescence en fonction du rapport solvant / non solvant utilisé. Généralement, un tétraarylsilole, en solution, ne présente qu'une faible fluorescence (ϕ_{em} de l'ordre de 10^{-2} %). L'ajout d'un non solvant provoque la formation d'agrégats qui sont beaucoup plus émissifs et qui augmentent l'intensité de la fluorescence du mélange. Cette augmentation est proportionnelle à la quantité de non solvant ajoutée. Dans le cas du silole **6**, l'ajout d'un non solvant a l'effet opposé. Ainsi, dans la figure II.36, une diminution de l'intensité de la fluorescence du silole **6** en fonction du rapport dichlorométhane/acétone (solvant/non solvant) est constatée.

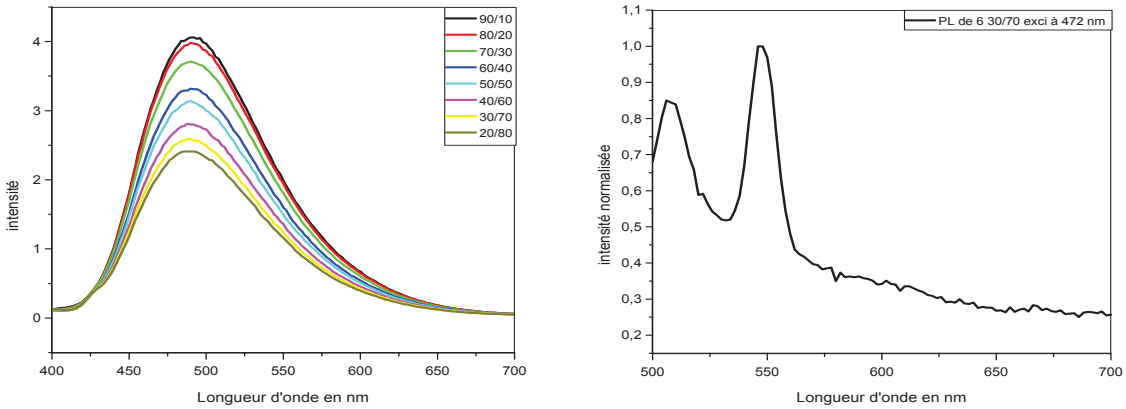


Figure II.36 : Evolution de la fluorescence de **6** en fonction de la composition du solvant (gauche) et émission à l'état cristallin (droite).

Outre ces propriétés photophysiques, les groupements triptycènes apportent une caractéristique supplémentaire : une augmentation de la stabilité thermique. La stabilité

thermique constitue une caractéristique primordiale pour espérer l'utilisation d'une molécule organique dans la fabrication d'une OLED. D'une part, si un produit possède une mauvaise stabilité thermique, son évaporation sera compliquée et, d'autre part, si sa température de transition vitreuse est trop faible (T_g < 100°C), la tenue de la couche mince à l'élévation de la température par effet joule lors du fonctionnement du dispositif sera mauvaise. C'est pour ces raisons que certains composés possédant un bon rendement quantique à l'état solide ne sont pas utilisés dans des diodes électroluminescentes. Dans le cas de la molécule **6,** aucune transition vitreuse n'a été observée jusqu'à 400 °C.

II.1.7 Etude de l'arrangement moléculaire à l'état solide et influence sur les performances des diodes électroluminescentes

Les données radiocristallographiques des structures ci-après étant rassemblées dans l'annexe A, nous ne les développerons pas dans cette partie.

Bien qu'il soit nécessaire que les films soient peu cristallisés, voire même amorphes, pour obtenir des dispositifs stables et efficaces, il existe toujours un ordre à courte distance et un empaquettement analogue à ce qui est rencontré dans le cristal. C'est pour cela que nous nous sommes servis des données radiocristallographiques pour la suite de notre étude.

II.1.7.1 Structure radiocristallographique de 4

La structure cristalline du composé **4** obtenue à partir d'un monocristal montre un arrangement des unités siloles sous forme de dimères tête-bèche décallés comme cela est souvent le cas pour ce genre de molécules (Figure II.37 haut).

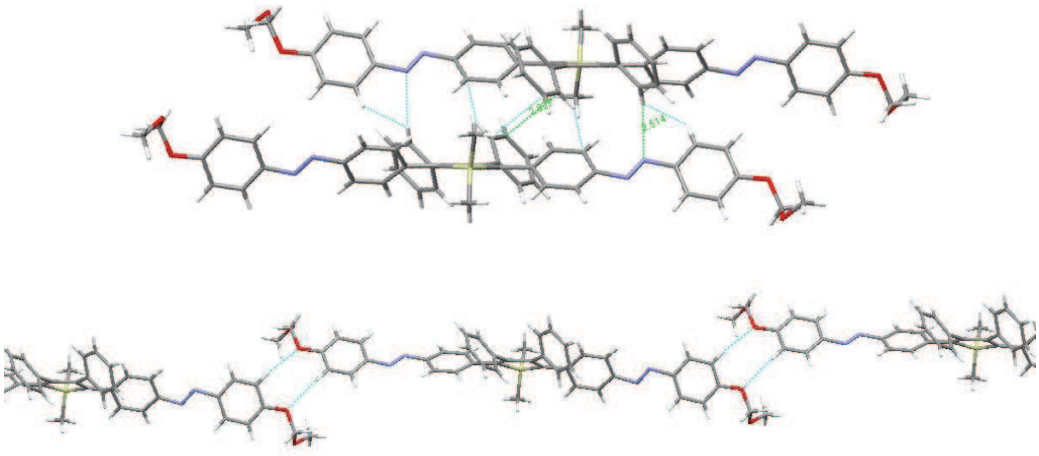


Figure II.37 : Structure cristalline du composé **4**.

Ces dimères se propagent suivant l'axe *c* avec des contacts courts allant de 2,51 ($H…N_{diazo}$) à 2,83 Å ($H…C_{arom}$). Ces dimères forment à leur tour des chaînes se propageant suivant l'axe *ac* grâce à des liaisons hydrogène complémentaires (d_{OH} = 2.61 Å) entre un atome d'oxygène des fonctions éthers et un atome d'hydrogène benzénique (Figure II.37 bas).

II.1.7.2 Structure radiocristallographique de 5

Comme on pouvait s'y attendre, la structure cristalline de **5** est gouvernée par de fortes interactions π-π et F…F. Les siloles sont associés en dimères comme illustré dans la figure II.38 (haut) par l'intermédiaire des liaisons courtes F…F de 2.76 Å. Ces interactions sont responsables de la torsion importante d'un des deux groupements stilbène (*ca.* 58° d'angle de torsion entre les plans moyens des deux noyaux aromatiques). Ces dimères s'associent entre eux via des interactions π-π (*ca.* 3.3 Å) entre les noyaux pentafluorés pauvres en électrons et les noyaux aromatiques hydrogénés plus riches en électrons (Figure II.38 bas). Ces dimères se propagent suivant l'axe *c* via des interactions courtes C…F complémentaires de 3.13 Å.

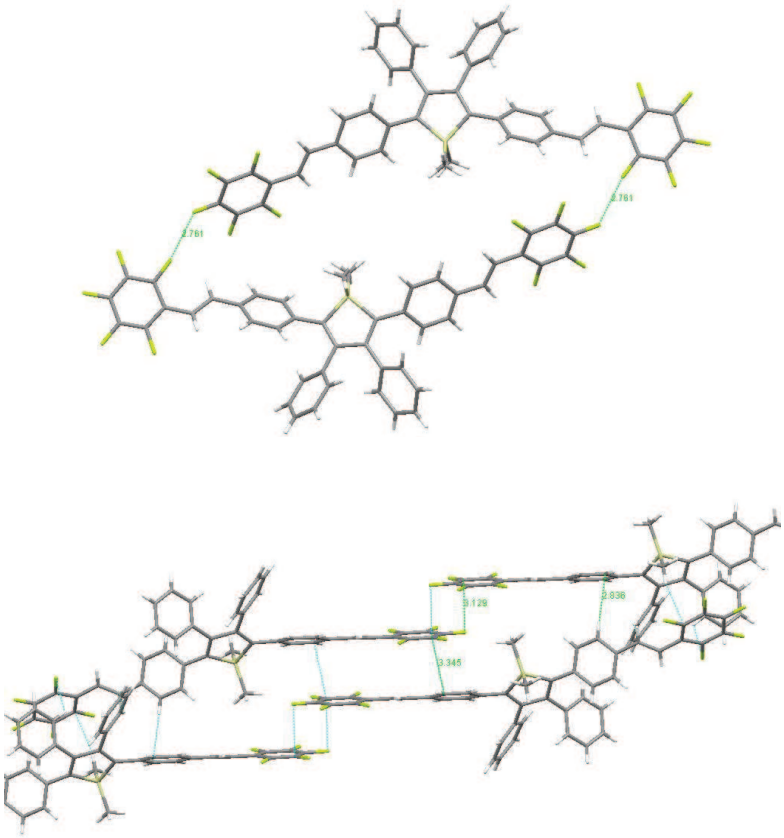


Figure II.38 : Structure cristalline du composé **5**.

II.1.7.3 Structure radiocristallographique de 6

L'effet structurant du triptycène se manifeste dans l'arrangement moléculaire à l'état cristallin du silole **6** où un fort caractère bidimensionnel est observé. Comme on peut le voir dans la figure II.39 gauche, les molécules s'arrangent en colonnes suivant l'axe *b* ; un des deux méthyles portés par l'atome de silicium venant se nicher entre les noyaux aromatiques en positions 3 et 4 du silole adjacent. La courte distance entre l'hydrogène du CH_3 et le centre du cycle aromatique est de 2,31Å. Les groupements triptycène s'arrangent en plans avec un pavage compact selon le plan *bc*. Ces plans sont connectés entre eux par des contacts courts H…H de 2.37 Å. Enfin, le fort désordre existant sur les restes siloles indique une libre rotation de ces derniers autour d'un axe passant par les groupements triptycènes latéraux.

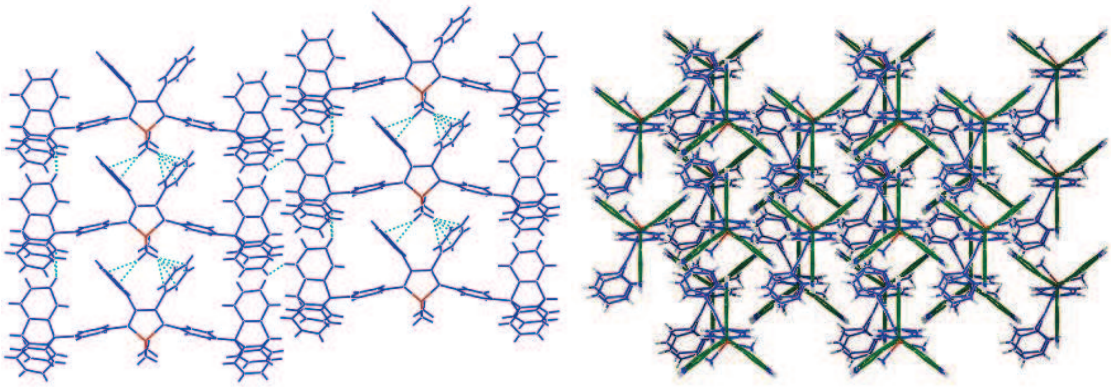


Figure II.39 : Empilement cristallin du composé **6**.

II.1.7.4 Etude des propriétés d'électroluminescence de 6

Les études en électroluminescence des composés synthétisés ont été effectuées au sein de l'équipe IMS de l'Université de Bordeaux. Dans cette partie, nous nous limiterons à l'étude des propriétés du composé **6**. Les études des autres composés élaborés au cours de ce travail sont actuellement en cours. Leurs propriétés en électroluminescence seront décrites ultérieurement. Les différentes étapes de fabrication des OLEDs seront présentées plus en détails dans une annexe à la fin de la thèse.

Les diodes décrites dans cette partie sont présentent soit une architecture dite monocouche : ITO/PEDOT-PSS/Composé étudié/Ca, soit une architecture dite bicouche : ITO/PEDOT-PSS(/MoO_3)/NPB/Composé étudié/Ca. Un mélange poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) : poly(styrène sulfonate de sodium) (PSS) est utilisé pour améliorer l'injection des trous dans la couche active et pour limiter la rugosité de l'ITO.

L'introduction de cette couche PEDOT : PSS permettra l'optimisation des contacts entre le composé organique et les électrodes qui sont très importants pour l'obtention de bonnes durées de vie et d'une bonne conduction. Le NPB, (*N*,*N*′-di(naphthalène-1-yl)-*N*,*N*′-diphényl-benzidine, et le MoO_3, trioxyde de molybdène, sont utilisés comme transporteurs des trous.

Après la préparation du substrat, les différents composants du dispositif sont déposés par évaporation sous vide. L'étape cruciale dans l'élaboration des dispositifs est alors le dépôt de la couche émissive, autrement dit, l'évaporation du composé à étudier. Comme nous l'avons expliqué précédemment, les siloles sont de bons transporteurs d'électrons. Pour équilibrer la balance des charges dans la diode, une couche de NPB et de MoO_3, composés connus comme étant de bons transporteurs des trous, est ajoutée entre l'anode et le composé **6**. Plusieurs diodes ont été élaborées à partir du composé **6** en faisant varier l'épaisseur de la couche active et la nature des transporteurs des trous. L'architecture adoptée pour l'élaboration des diodes est présentée dans la figure II.40.

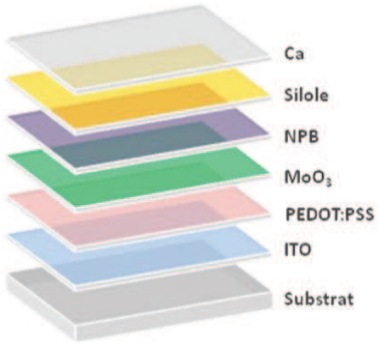


Figure II.40 : Exemple d'architecture d'OLEDs testée au cours de ce travail.

Le spectre d'absorbance du film du composé **6** présente un maximum d'absorbance à 360 nm proche de celui obtenu en solution (363 nm). L'intensité de cette bande d'absorption dépend de l'épaisseur du film. Sa valeur est ainsi multipliée par deux lorsqu'on passe de 50 à 100 nm d'épaisseur. Ce phénomène est également observé pour le spectre d'excitation du composé **6** à l'état solide. Toutefois, pour les spectres de photoluminescence, la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission du film de 100 nm d'épaisseur est supérieure à celle du film d'épaisseur 50 nm. Ce phénomène peut être expliqué par une rugosité plus importante de la surface du film[32].

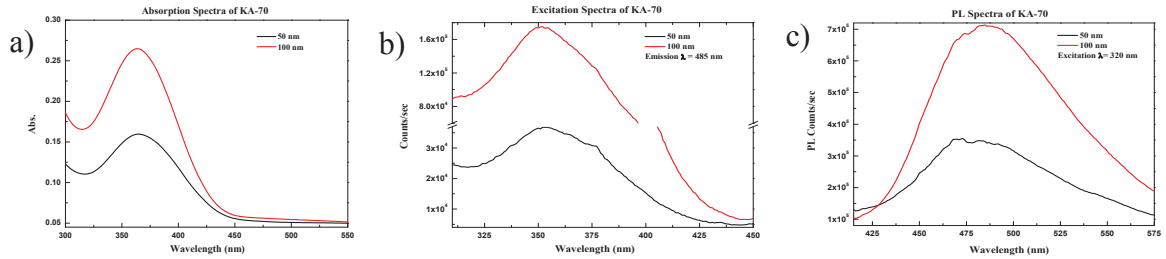


Figure II.41 : Spectres du film du composé **6** : a) absorbance, b) excitation et c) photoluminescence

Les films obtenus pour le composé **6** sont amorphes et stables : aucune cristallisation n'est observée, ce qui est essentiel pour l'élaboration d'OLED. Toutes les diodes élaborées à partir du composé **6** sont luminescentes. Cependant, leur efficacité est intimement liée à leur architecture et à l'épaisseur de la couche de chaque composant. Le tableau ci-dessous résume la composition des différentes diodes monocouches élaborées à partir du composé **6**.

Substrat / anode	HTL-I (40 nm)	MoO_3 (nm)	HTL-II (10 nm)	MoO_3 (nm)	Composé 6 (nm)	Cathode (150 nm)	η_L (Cd/A)	CIE
Verre/ITO	PEDOT :PSS				100	Ca	0,1	(0,345-0,468)
Verre/ITO	PEDOT :PSS				50	Ca	0,11	(0,336-0,523)
Verre/ITO	PEDOT :PSS				30	Ca	0,01	(0,338-0,552)

Tableau II.3 : La composition des OLEDs monocouches étudiées.

Toutes les caractérisations de ces dispositifs ont été effectuées en boite à gants afin d'éviter l'oxydation atmosphérique de la cathode en calcium. Les diodes du tableau II.3 possèdent une architecture monocouche ; le mélange PEDOT : PSS n'étant pas considéré comme une couche supplémentaire. Malgré l'absence de groupements transporteurs des trous dans la structure de **6**, les diodes monocouches élaborées à partir de ce composé présentent de bonnes performances comparées aux autres diodes monocouches à base de siloles rencontrées dans la littérature. Ce résultat peut être expliqué par la diminution du caractère de transporteur d'électrons du composé **6**. Même si la conduction est une propriété nécessaire que doit posséder un composé pour être utilisé dans une OLED, une mobilité des charges trop importante ne permet pas de favoriser la formation des excitons. En effet, dans ce cas, le transport des charges vers l'électrode opposée étant trop rapide, il limite le phénomène d'électroluminescence. Ainsi le silole possède un caractère de transporteur d'électrons moins marqué, la mobilité des charges dans le dispositif est réduite et la probabilité de la formation

des excitons au sein de la couche active est ainsi augmentée. Le phénomène d'électroluminescence en devient donc favorisé.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'épaisseur influence les propriétés d'émission de la couche active. Outre ce changement des propriétés d'émission, l'épaisseur de la couche active permet également de modifier la balance des charges dans le dispositif. Ainsi, bien que les spectres d'électroluminescence des diodes ayant une couche active de 50 et 30 nm soient quasiment identiques (Figure II.42), la diode possédant une couche active de 50 nm d'épaisseur présente une meilleure efficacité. Cette différence de comportement est attribuée à l'amélioration de la balance des charges au sein du dispositif et à l'augmentation des recombinaisons radiatives au sein de la couche active.

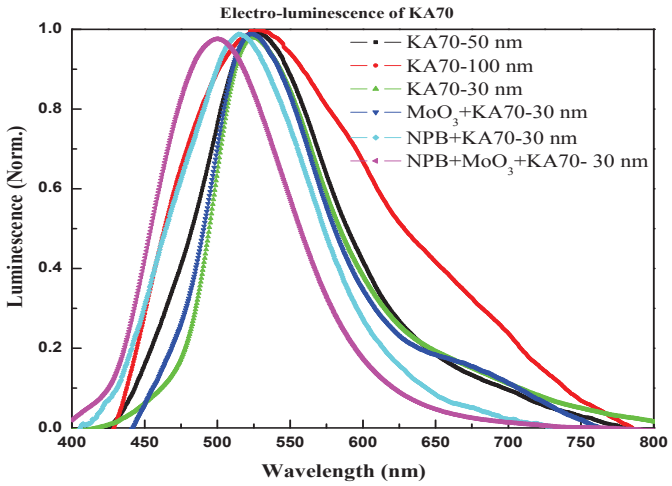


Figure II.42 : Spectres d'électroluminescence des diodes élaborées à partir du composé 6 (*KA70 = composé* ***6***).

Bien que l'architecture monocouche nous ait permis d'obtenir des résultats satisfaisants et de mettre en évidence le rôle de l'épaisseur de la couche active, le contact direct de la couche active avec la cathode, engendre une augmentation des désexcitations non radiatives près de l'interface. Pour palier à ce problème, des couches de transporteurs de trous (N,N'-Di(naphthalèn-1-yl)-N,N'-diphényl-benzidine (NPB) et/ou trioxyde de molybdène (MoO_3)) ont été ajoutées entre l'anode et la couche active. L'objectif de cette démarche vise à forcer la formation de l'exciton dans la couche émissive à une distance suffisante de la cathode. La composition des diodes multicouches utilisant les couches de transporteurs de trous est décrite dans le tableau II.4. Comme on peut l'observer dans la figure II.42, l'introduction de ces couches de transporteur de trous conduit à une déformation des spectres

d'électroluminescence. Ainsi, une émission vers 700 nm est notée dans le spectre d'électroluminescence des diodes où le MoO_3 est en contact direct avec la couche active. Ce résultat peut s'expliquer par un dopage de la couche active par le MoO_3 suite au contact direct entre les deux couches.

Malgré tout, une amélioration significative des performances de ces diodes multicouches vis-à-vis des diodes monocouches précédentes est observée notamment après ajout d'une couche de NPB de 10 nm d'épaisseur. L'efficacité lumineuse de la diode passe alors de 0,11 à 1,15 Cd/A. Dans le cas d'un remplacement du NPB par du MoO_3, une augmentation de la densité du courant et une chute considérable de la luminescence de la diode sont constatées.

Substrat / anode	HTL-I (40 nm)	MoO_3 (nm)	HTL-II (10 nm)	MoO_3 (nm)	Composé 6 (nm)	Cathode (150 nm)	η_L (Cd/A)	CIE
Verre/ITO	PEDOT :PSS			1	30	Ca	0,002	(0,324-0,558)
Verre/ITO	PEDOT :PSS		NPB		30	Ca	1,15	(0,261-0,455)
Verre/ITO	PEDOT :PSS	1	NPB		110	Ca	0,244	

Tableau II.4 : Composition des OLEDs multicouches étudiées.

Pour éviter les problèmes dus au contact du MoO_3 avec le composé **6**, une autre diode multicouche basée sur une structure ITO/PEDOT :PSS/MoO_3/NPB/composé **6** /Ca, contenant donc deux transporteurs de trous a été étudiée. Les résultats obtenus grâce à cette architecture ont été remarquables. Ainsi, le fait de placer une couche MoO_3 avant entre les PEDOT-PSS et le NPB permet d'obtenir des performances deux fois plus élevées (2.8 Cd/A) que précédemment.

Substrat / anode	HTL-I (40 nm)	MoO_3 (nm)	HTL-II (10 nm)	MoO_3 (nm)	Composé (30nm)	Cathode (150 nm)	η_L (Cd/A)
Verre/ITO	PEDOT :PSS	1	NPB		TPS	Ca	0,12
Verre/ITO	PEDOT :PSS	1	NPB		**6**	Ca	**2,5**

Tableau II.5 : Comparaison des performances des diodes élaborées à partir du **TPS** et du composé **6**.

A titre de comparaison, nous avons testé des diodes à base de tétraphénylsilole (TPS) qui à priori devraient présenter de fortes similarités avec **6**. Malheureusement, le TPS possède une forte tendance à cristalliser. Ainsi, les diodes issues du TPS ne sont pas stables au

cours du temps. Leur durée de vie est limitée par l'apparition de zones de cristallisation sous la cathode (Figure II.43).

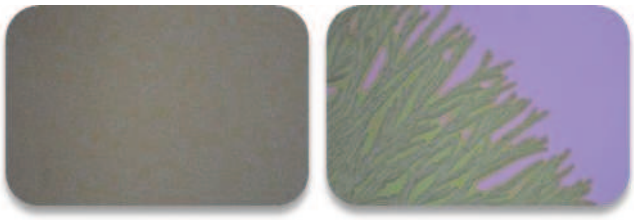


Figure II.43 : Images en microscopie d'un film du **TPS** cristallisé.

Malgré tout, les diodes élaborées nous ont permis de comparer les performances du TPS et du composé **6** en utilisant la structure optimisée présentée dans le paragraphe précédent (Tableau II.5). Une efficacité vingt trois fois supérieure à celle du **TPS** a ainsi pu être mise en évidence montrant à quel point l'arrangement moléculaire au sein du film de la couche active est important. L'ajout des groupements encombrants et structurants comme les triptycénes permet de faire évoluer l'empilement moléculaire d'un système favorisant le transport électronique vers un autre favorisant la formation des excitons.

II.2 Les trans-diarylbutadiènes

II.2.1 Quelques rappels bibliographiques

Depuis la publication de Tang et Vanslyke[33], de nombreux composés ont été testés dans des diodes aux architectures variées afin d'élaborer des dispositifs émettant dans une large gamme de couleur. Parmi les composés utilisés comme dopant organique, on trouve les trans-diarylbutadiènes. La première OLED fonctionnant avec cette famille de dopants a été élaborée par Chen et al[34]. La molécule utilisée était le 1,1,4,4-tétraphényl-1,3-butadiène (TPB) dans une architecture multicouche (ITO/PVK :TPB/PBD/ALq_3/Al) dans laquelle le poly(N-vinylcarbazole) (PVK) dopé par le TPB était utilisé comme une couche émettant dans le bleu sous une tension de 4V. Cependant, des problèmes de balance de charge et de contacts entre l'électrode et les couches organiques dans ce dispositif ont été observés. Pour améliorer l'adhésion entre ces deux éléments, une couche de PEDOT :PSS a été par la suite déposée entre l'anode et la couche organique permettant à Huang C.J. et al.[35] d'obtenir une diode avec une efficacité lumineuse de 0,82 cd/A. Cette valeur constitue l'une des meilleures reportée pour les systèmes à couche dopée du type PVK :TPB. Le TPB fut également utilisé comme couche émettrice dans le bleu dans une architecture d'OLED blanche dopée [36].

Jusqu'à très récemment, l'utilisation du TPB a été limitée à des diodes multicouches. Toutefois, en 2005, notre équipe a élaboré des OLEDs monocouche à base de butadiènes émettant dans le blanc et possédant de bonnes coordonnées chromatiques (0,33-0,38) [37] (Figure II.44). L'ajout de groupements transporteurs des trous comme le dipyridylamine (B_1) ou d'électrons comme l'anthracène (B_2) nous a permis d'améliorer la balance des charges au sein des dispositifs. Malgré les améliorations apportées, l'efficacité lumineuse des diodes élaborées n'était que très modeste (0,025 Cd/A) vis-à-vis des diodes dopées mais très honorable pour un dispositif monocouche.

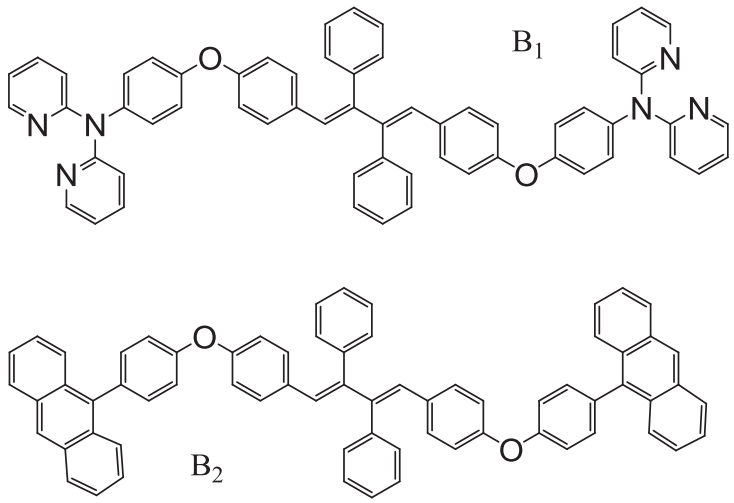


Figure II.44 : Butadiènes utilisés dans des OLEDs monocouches.

Ces résultats encourageants nous ont conduit à élaborer de nouveaux dérivés du butadiène porteurs de groupements possédant une densité électronique importante afin de faciliter l'injection des charges dans la couche émissive et par conséquent, capable d'augmenter l'efficacité du dispositif. L'ajout de groupements tridimensionnels dans la structure de ces composés nous a également permis de moduler l'empilement moléculaire au sein de la couche émissive et d'imposer ainsi un arrangement favorable pour la formation d'excitons.

II.2.2 Synthèse des butadiènes

La voie de synthèse que nous utiliserons implique l'ouverture directe du cycle silole. Bien que la réaction de désilylation des siloles en milieu basique soit connue depuis longtemps[17], Tamao fut le premier à utiliser cette propriété pour élaborer des 1,2,3,4-tétraarylbutadiènes symétriques[6] (Schéma II.10).

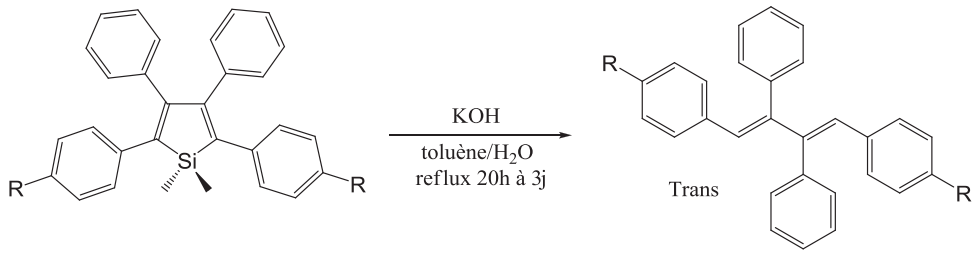


Schéma II.10 : Ouverture des siloles en milieu basique.

Cette réaction, bien que nécessitant plusieurs étapes dont la formation d'un silole, peut s'avérer très intéressante pour l'obtention de systèmes butadièniques symétriques avec de bons rendements. La coupure de la liaison C-Si en milieu basique est liée à la nature du substituant R. Ainsi, l'ouverture du cycle est favorisée en présence de groupements attracteurs qui permettent une stabilisation de l'intermédiaire anionique alors qu'à l'inverse, les groupements fortement donneurs comme les amines semblent inhiber la réaction.

Nous avons mis au point au sein de notre équipe une méthode d'ouverture du cycle plus générale et plus douce utilisant les ions fluorures bien connus pour leur nucléophilie accrue vis-à-vis du silicium. Cette méthode qui a été finalement publiée par Pagenkopf, présente désormais la voie plus usitée d'ouverture du cycle silole en milieu nucléophile fort[38] (Schéma II.11).

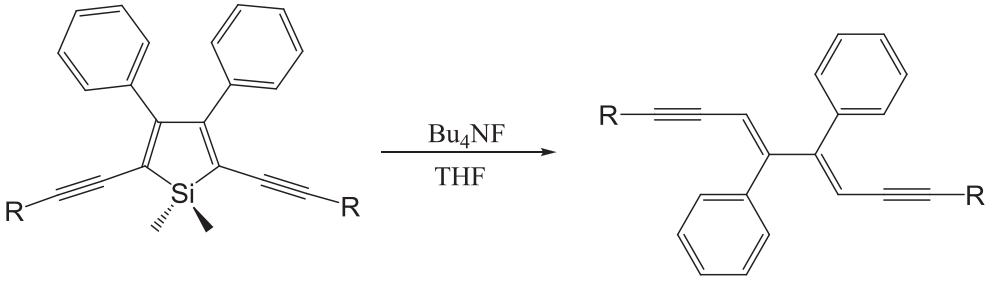


Schéma II.11 : Ouverture des siloles par les ions fluorures.

Le mécanisme de cette réaction est stéréosélectif. Il commence par une attaque nucléophile de l'ion fluorure sur le silicium, qui va conduire au dianion du butadiène correspondant ainsi qu'au difluorodiméthylsilane (gazeux). La réaction d'hydrolyse finale conduit au butadiène attendu avec des rendements quantitatifs.

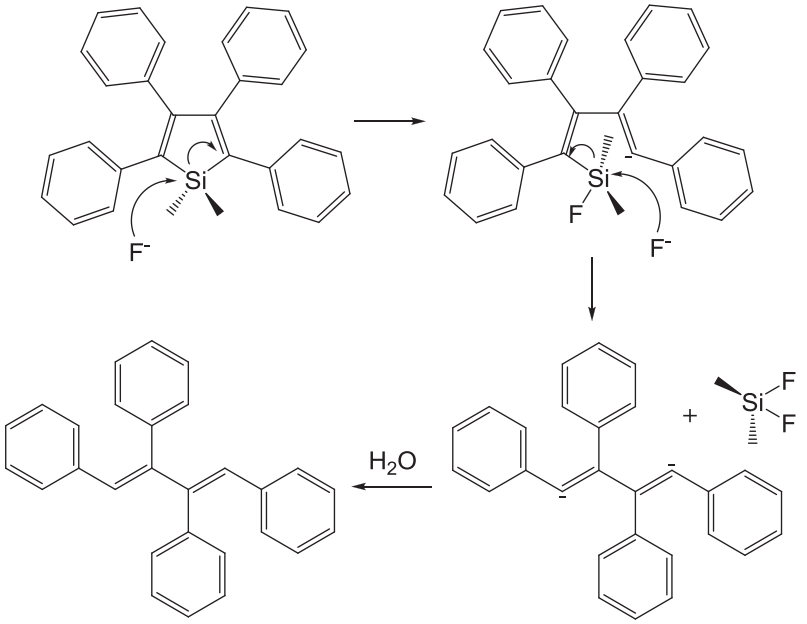


Schéma II.12 : Mécanisme réactionnel envisagé pour l'ouverture nucléophile des siloles.

Le mécanisme de cette réaction de désilylation est décrit dans le schéma ci-dessus ; le tétraphénylsilole est utilisé comme exemple.

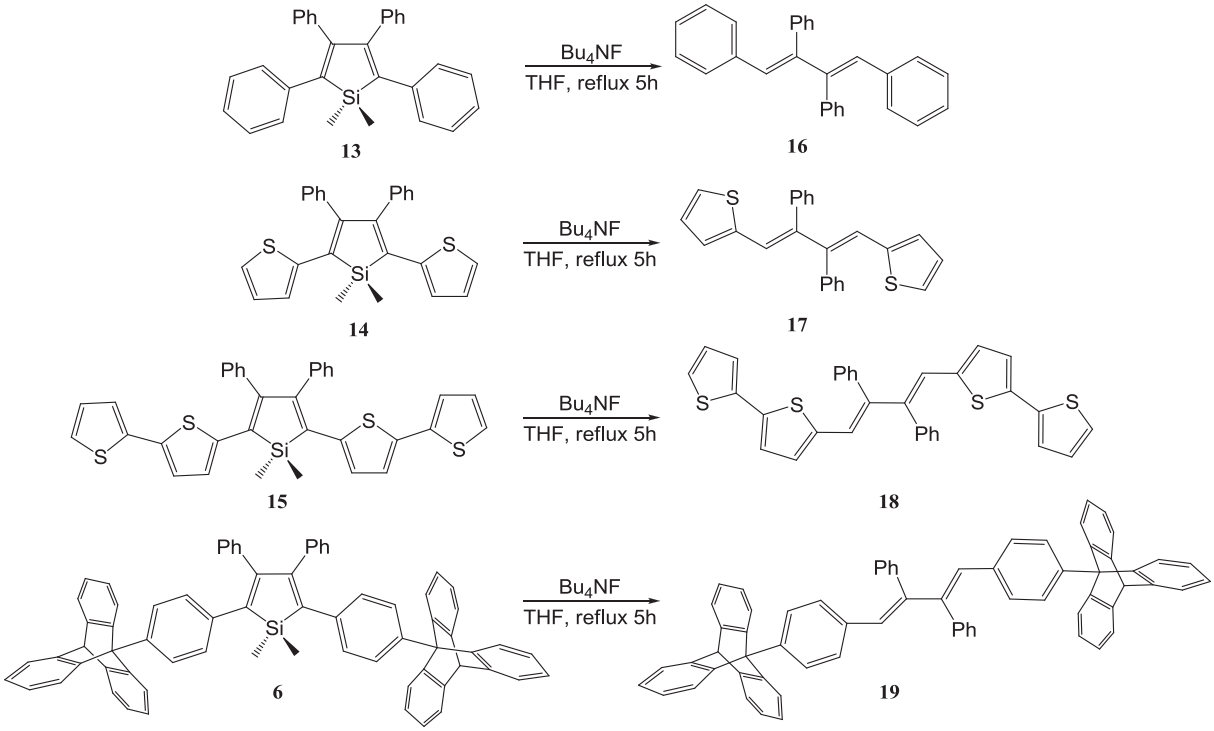


Figure II.45 : Synthèse des composés **13**-**19**.

Pour cette étude, quatre composés butadiènes ont été synthétisés à partir des siloles correspondants en utilisant la méthode présentée plus haut (Figure II.45) : le 1,2,3,4-

tétraphénylbutadiène **16,** utilisé comme référence, les deux composés **17** et **18** possédant respectivement des entités thiophène et bithiophène qui seront considérés comme des transporteur des trous et enfin le composé **19** avec des groupements structurants triptycènes.

Les butadiènes obtenus lors de la réaction de désilylation sont tous s-trans. La conformation s-trans des butadiènes a été confirmée par l'obtention de structures radiocristallographiques pour les composés **16-19**. L'obtention d'une telle conformation est aisément explicable par l'encombrement stérique lié aux deux groupements phényls. Les structures radiocristallographiques des composés **16-19** mettent en évidence la planéarité de ces édifices. Les distances C=C (1,468Å-1,479 Å) pour le système butadiénique sont en parfait accord avec les valeurs rencontrées dans la littérature [39, 40].

Dans le cas de la molécule **17**, la maille est constituée de deux molécules orientées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre (Figure II.46). Leur arrangement à l'état solide limite les interactions entre les noyaux thiophènes des butadiènes et engendre une structure à faible compacité. Seules les interactions de type C_{SP}^2-H---π sont favorisées par la courte distance (2,88 A°) entre deux molécules adjacentes. Ce type d'arrangement limite le recouvrement des orbitales π et favorise l'émission de la molécule à l'état solide.

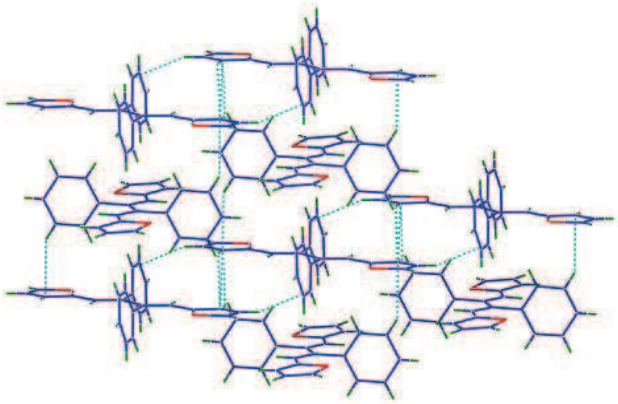


Figure II.46 : Empilement du composé **17**.

Dans le cas de **18**, les interactions intramoléculaires sont plus marquées. Elles sont de plusieurs natures : C_{SP}^2-H---π, S---H et C_{SP}---S à des distances respectives de 2,93 A°, 2,80 A° et 3,48 A° (Figure II.47 haut). **18** est ainsi organisé en une structure zig zag en feuillets où les enchaînements latéraux sont assurés par les interactions C_{SP}---S et l'empilement en feuillets est assuré par les interactions C_{SP}^2-H---π et S---H (Figure II.47).

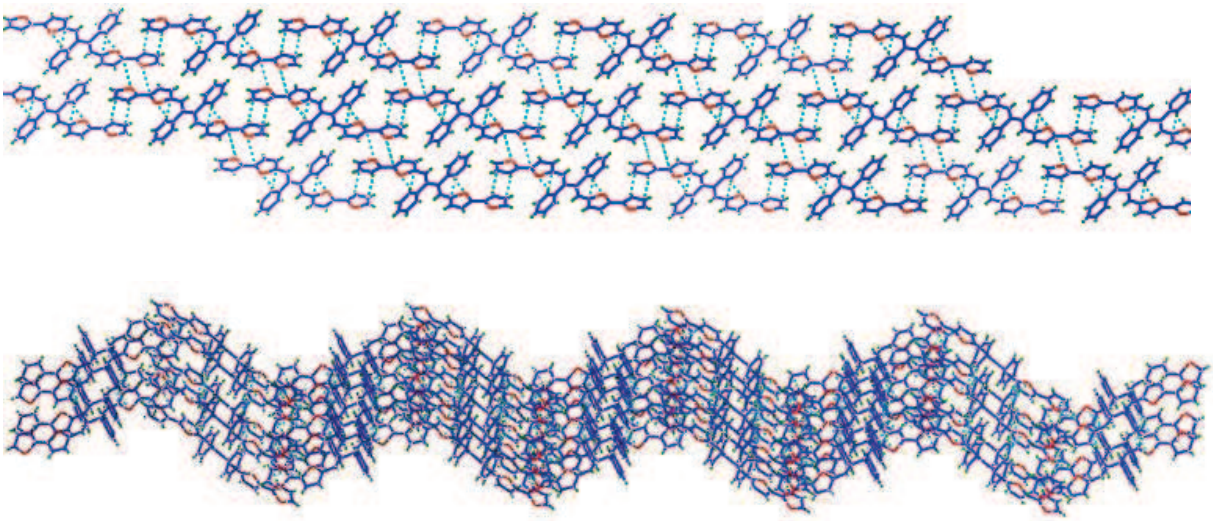


Figure II.47 : Représentation des interactions présentes dans la structure radiocristallographique de **18** (haut) et de la structure en zig zag de **18** (bas).

Le butadiène **19** cristallise avec un molécule de solvant (DMF) comme cela arrive assez souvent. L'empaquement moléculaire est là aussi gouverné par les groupements triptycènes. Ces derniers se disposent de manière à se nicher dans les espaces libres des molécules adjacentes pour former des échelons décalés suivant l'axe *a*. Cet empilement induit quelques interactions courtes entre les électrons π aromatiques et des atomes d'hydrogène (*ca.* 3.0Å).

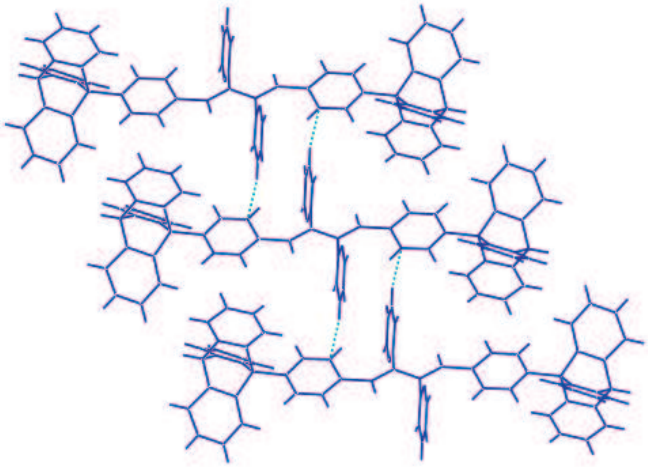


Figure II.48 : Empilement du composé **19**.

II.2.3 Comparaison des propriétés UV et PL des butadiènes avec les siloles correspondants : rôle de l'atome de silicium

Les maximas d'absorbance et d'émission ainsi que les rendements quantiques Φ_f correspondants en solution sont présentés dans le tableau II.6. Les rendements quantiques en solution des butadiènes sont légèrement supérieurs à ceux de leurs analogues siloles.

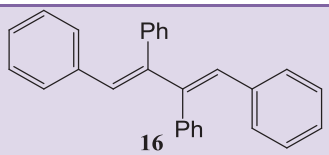
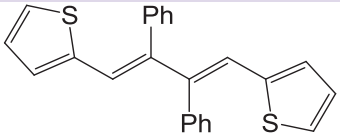
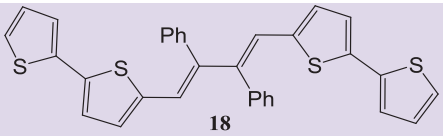
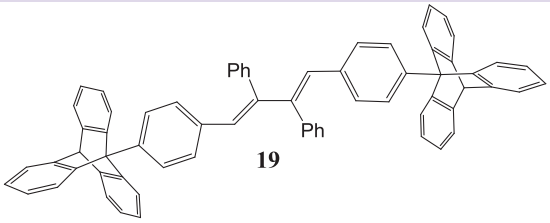
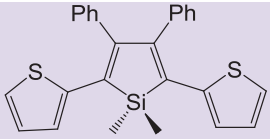
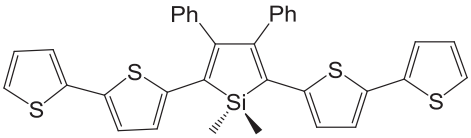
Molécules	λ_{max}^{abs}/nm	λ_{max}^{emi}/nm	Rendement quantique en solution
 **16**	333	389	0,012
 **17**	365	417	0,0076
 **18**	434	550	--
 **19**	346	433	0,017
 **14**	418	515	0,0014
 **15**	476	556	0,0039

Tableau II.6 : Caractéristiques en UV et PL des composés **14-19**

Dans le cas de la molécule **18,** le maximum d'émission en solution est identique à celui du silole correspondant. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'émission principale est centrée sur le groupement bithiophène. Dans le cas des molécules porteuses des

groupements phényle (**16**), thiophène (**17**) et triptycéne (**19**), le maximum d'émission est largement décalé (60-70 nm) vers les faibles longueurs d'onde. Ce phénomène est explicable par l'absence de la conjugaison σ*-π*, présente dans le silole qui permet, entre autre, la stabilisation de la LUMO et donc, la réduction du gap HOMO-LUMO. D'autres études (étude des films par microscopie, réalisation d'OLEDs…) sont actuellement en cours pour vérifier l'influence du silicium sur l'empilement à l'état solide des siloles vis-à-vis des butadiènes correspondants. Des travaux récents ont montré que le remplacement d'un atome de carbone par un atome de silicium induisait un changement important des propriétés électroniques et structurales. Sur ce dernier point, l'introduction de l'atome de silicium conduisait à un changement de la morphologie du polymère, notamment de la cristallinité[41].

B. Les dérivés spirosiloles comme matériaux pour la conversion photovoltaïque

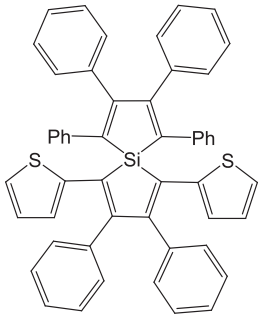
En 2006, S. Wang et al[42] mirent en évidence la formation d'exciplexes à l'interface entre la couche émissive à base de silole et celle du transporteur des trous, le *N,N'-diphényle-N,N'-bis(1-naphtyle)-(1,1'—diphényle)-4,4'-diamine* (NPB) largement utilisé dans des dispositifs électroluminescents.[43]. Cette formation d'exciplexes a lieu à l'interface de la couche transporteur de trous / matériau émetteur à chaque fois que les conditions énergétiques sont réunies (lorsque le niveau d'énergie de l'exciplexe formé est situé en dessous de celui de l'exciton). La formation d'exciplexes constitue un phénomène peu apprécié en électroluminescence puisqu'elle provoque généralement une chute de la performance du dispositif. Afin de remédier à ce problème, une des solutions consiste à contrôler l'arrangement moléculaire à l'interface [43, 44].

Dans cette optique, les spirosiloles constituent une classe de composés particulièrement intéressants. Leur structure tridimensionnelle, leurs propriétés électroniques similaires à celles des siloles ainsi que leur stabilité thermique accrue ont permis d'obtenir une réduction des phénomènes nuisibles de cristallisation et surtout, de formation d'exciplexes dans les OLEDs[42]. Outre ces avantages, les spirosiloles possèdent deux chromophores orthogonaux connectés l'un à l'autre par le biais de l'atome de silicium (structure spiro) leur permettant de couvrir de vastes domaines d'absorption. Le cumul de toutes ces propriétés en fait de bons candidats pour la construction de cellules photovoltaïques. A notre connaissance, relativement peu de travaux ont été menés dans l'utilisation de siloles dans l'élaboration de cellules photovoltaïques. Le caractère d'accepteur d'électrons des spirosiloles couplé à leur bonne

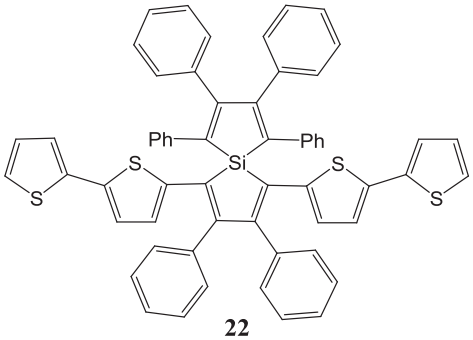
propriété de transport d'électrons les conduit à être généralement associés avec un motif donneur d'électrons (thiophène, fluorène, dipyridylamine)[42, 45].

Cette association donneur-accepteur dans un polymère π-conjugué permet généralement d'obtenir un fort effet d'antenne, un caractère ambipolaire (transporteur d'électrons et de trous) et des propriétés optiques/électroniques ajustables suivant la nature et le ratio des motifs donneurs et accepteurs [46, 47]. L'introduction du motif silicium dans ces copolymères conduit à une amélioration des propriétés de transport et de conversion [48, 49]. Dans le cas des petites molécules organiques, l'exemple le plus notable vient d'un silole substitué en position 1,1 sur le silicium par un groupement carbazole conduisant à une structure donneur/accepteur. Le transfert d'énergie intramoléculaire est mis en évidence par la faible photoluminescence de cet édifice conduisant à un rendement de conversion de 2,19 %, valeur importante pour une petite molécule organique[8].

Dans notre cas, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la synthèse de deux composés spirosiloles **21** et **22** présentés ci-dessous contenant respectivement des groupements thiophènes et bithiophènes. Comme les siloles, les spirosiloles sont considérés comme de bons transporteurs d'électrons et leur niveau d'énergie LUMO relativement bas leur permet d'être considérés comme des accepteurs d'électrons. L'introduction des motifs thiophèniques sur le noyau spirosilole dans les composés **21** et **22** conduit à une structure accepteur / donneur pouvant être utilisée comme matériau actif dans les cellules photovoltaïques.



21



22

II.3.1 Synthèse des spirosiloles

Le composé de départ pour la synthèse des composés spirosiloles est le *1,1-Bis(phényléthynyl)-2,3,4,5-tétraphénylsilole* **20**. Ce composé a été synthétisé pour la première fois par Chen et al.[50] suivant la méthode de Curtis. Dans notre cas, le silole **20** a été préparé en faisant tout d'abord réagir un dilithien avec le tétrachlorosilane ($SiCl_4$) et en mettant

ensuite en contact l'intermédiaire formé (dichlorosilole) avec deux équivalents de phénylacétylures formés *in situ* (Schéma II.13).

Les composés **21** et **22** sont ensuite obtenus par une cyclisation réductrice et un couplage de Négishi (réaction de Tamao) avec des rendements assez faibles ne dépassant pas les 35 %. Ces composés ont été respectivement isolés sous la forme d'un solide orange et rouge. Malheureusement, aucune structure radiocristallographique de ces édifices permettant d'examiner leur arrangement moléculaire à l'état solide n'a pu être obtenue.

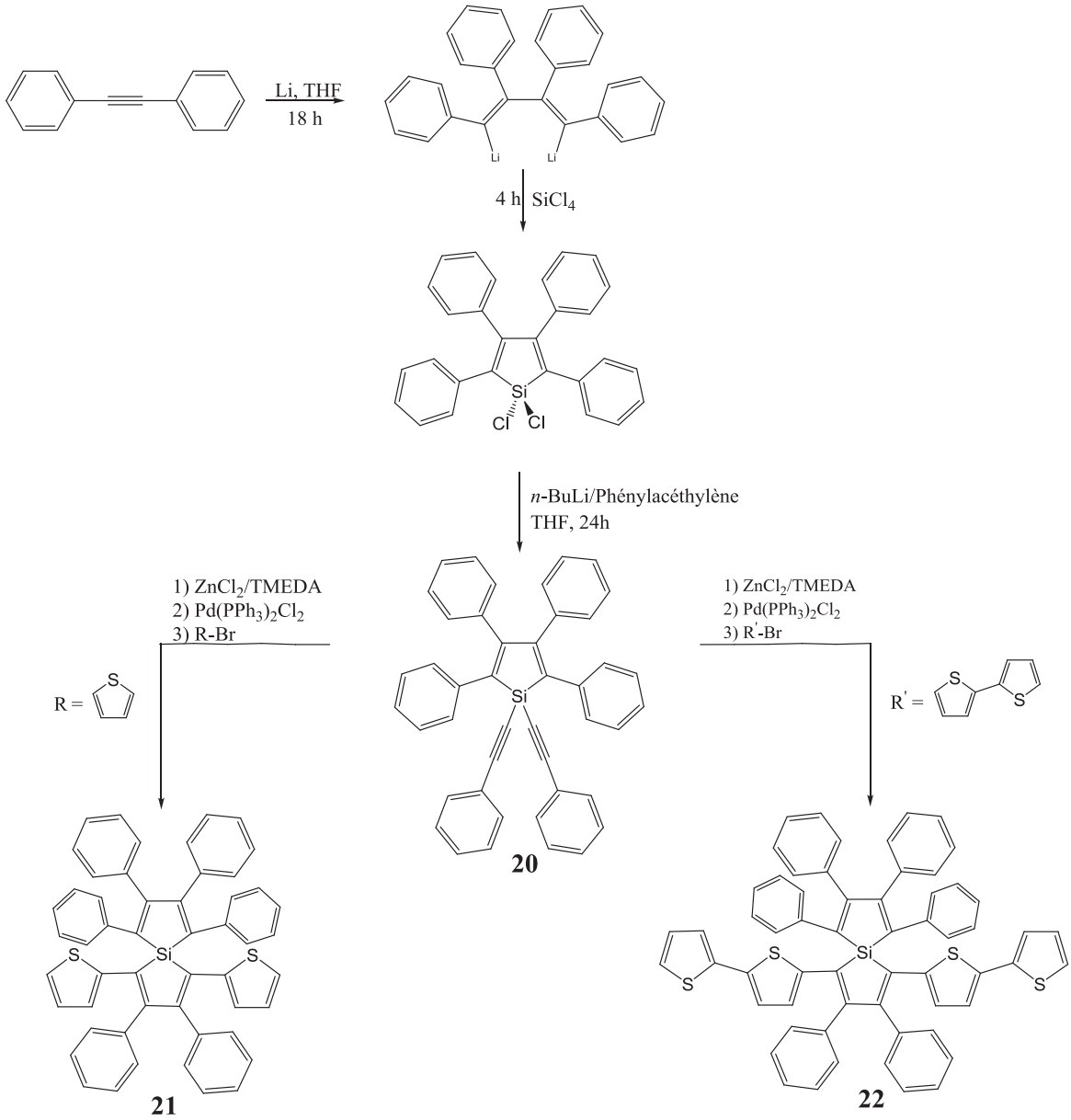


Schéma II.13 : Synthèse des spirosiloles

Le procédé de fabrication des dispositifs nécessitant généralement une résistance thermique considérable, la stabilité thermique constitue un paramètre crucial pour permettre d'envisager des applications en électronique organique. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude des propriétés thermiques de ces édifices. Les analyses ATG des composés **21** et **22** montrent une bonne stabilité thermique pour ces édifices allant respectivement jusqu'à 280°C pour **21** et 375°C pour **22**. Aucune transition vitreuse n'a été observée en DSC.

II.3.2 Etude des propriétés électroniques des spirosiloles 21 et 22

Les spectres d'absorption et d'émission pour les composés **21** et **22** sont présentés dans la figure II. 49. Le maxima d'absorption du composé **21** est situé à 414 nm. En utilisant cette longueur d'onde d'excitation, une seule émission vers 520 nm est observée. Cette émission unique est associée au *2,5-[Bis(2,2'-thiophén-5-yl)]-1,1-diméthyl-3,4-diphényl-silole* du composé spiro **21** illustrant la présence d'un transfert d'énergie intramoléculaire entre les deux noyaux siloles.

Dans le cas du composé **22**, deux bandes d'absorption à 384 et 494 nm ainsi que deux émissions bien séparées situées à 470 et 601 nm sont observées. Ces deux maximum d'émission semblent correspondre exactement aux émissions respectives des deux noyaux siloles présents dans le composé **22**, comme nous l'attendions.

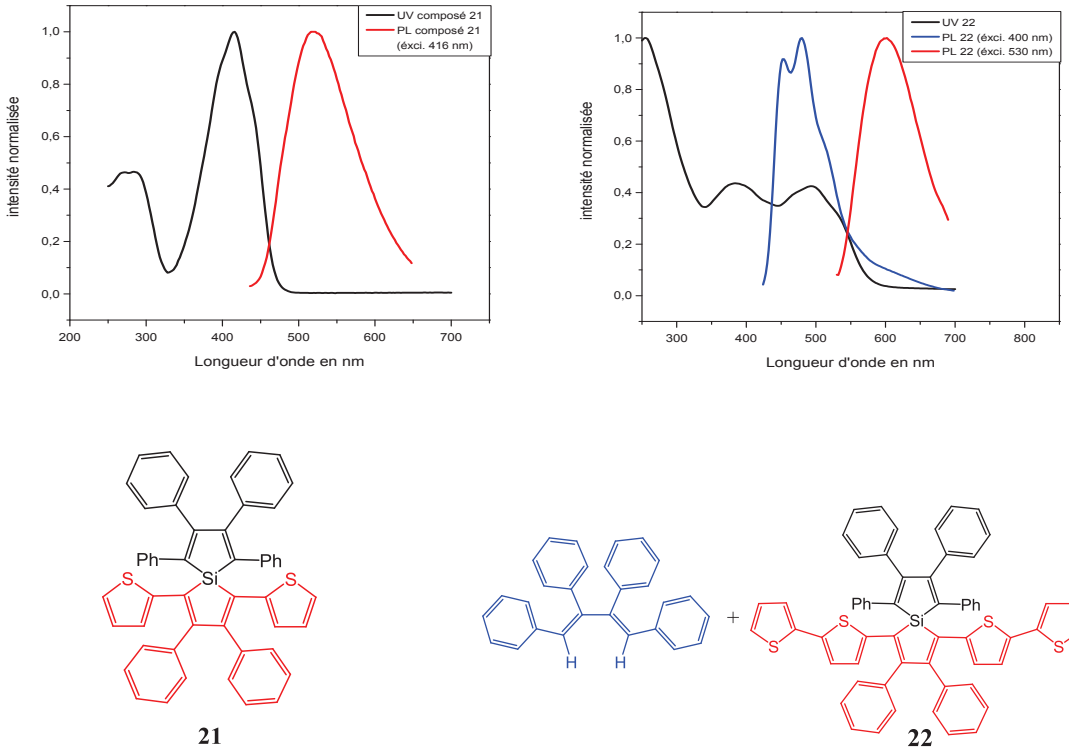


Figure II.49 : Spectres d'absorption et de PL des composés **21** et **22** dans du CH_2Cl_2 (10^{-5} *M*).

En effet, les calculs DFT (B3LYP 6-31G) effectués sur ce type de composés montrent que les deux noyaux siloles peuvent être considérés comme étant indépendants et non conjugués (Figure II.50).

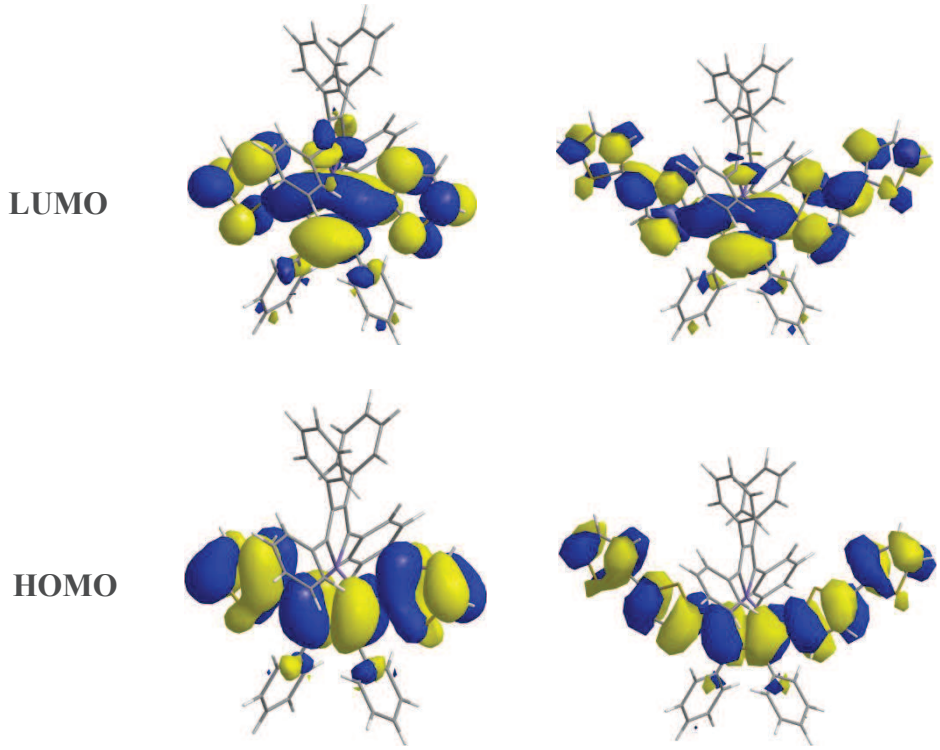


Figure II.50 : Représentation des orbitales HOMO et LUMO du composé **21** (à gauche) et du **22** (à droite).

Les propriétés électroniques des deux spirosiloles ont été ensuite analysées. Les gaps d'énergies (optical bandgap) correspondant aux deux composés ont été déterminés à partir de leurs spectres d'absorption (Tableau II.7) Les propriétés électrochimiques de **21** et **22** ont ensuite été étudiées par voltamétrie cyclique afin d'estimer les valeurs des niveaux d'énergie HOMO et LUMO des deux molécules. Les voltammogrammes ont été mesurés dans une solution à 10^{-3} M de **21** et **22** dans CH_3CN en utilisant le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (Bu_4NPF_6) comme sel de fond. Le tableau II.7 résume les potentiels d'oxydation et de réduction obtenus pour **21** et **22**.

	E_{Ox} ($E_{Ox\ corr}$)[(a)]	E_{Red} (V)[(a)]	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	gap (eV)
21	1,01 (0,93)	-1,65	-5,33	-2,82	2,51
22	0,93 (0,85)	-1,77	-5,25	-3,00	2,05

[(a)]vs. ECS (Electrode au calomel saturé)

Tableau II.7 : Propriétés électroniques des composés **21** et **22**.

Les spirosiloles **21** et **22** présentent une vague de réduction irréversible entre -1,5 et -2 V et une vague d'oxydation irréversible entre 0,9 et 1,1 V attribuée à la formation d'un radical cation sur les groupements thiophènes ou bithiophènes. Ses valeurs de potentiels anodiques (E_{Ox}) et cathodiques (E_{red}) pour **21** et **22** sont comparables à celles décrites dans la littérature pour d'autres siloles[6, 51-53]. Le caractère électrodonneur supérieur des groupements bithiophènes vis-à-vis du thiophène permet d'expliquer l'oxydation plus aisée et la réduction plus difficile de **22** par rapport à **21**. Le voltammogramme du spirosilole **22** présenté dans la figure II.51 permet d'observer un élargissement du pic d'oxydation et une asymétrie plus prononcée du pic de réduction après plusieurs cycles. Ce comportement est typique de la formation de polymères conducteurs aux électrodes attribuée à l'électropolymérisation du spirosilole **22**. Un tel phénomène a été également observé pour le 2,5-dithiénylsilole[54].

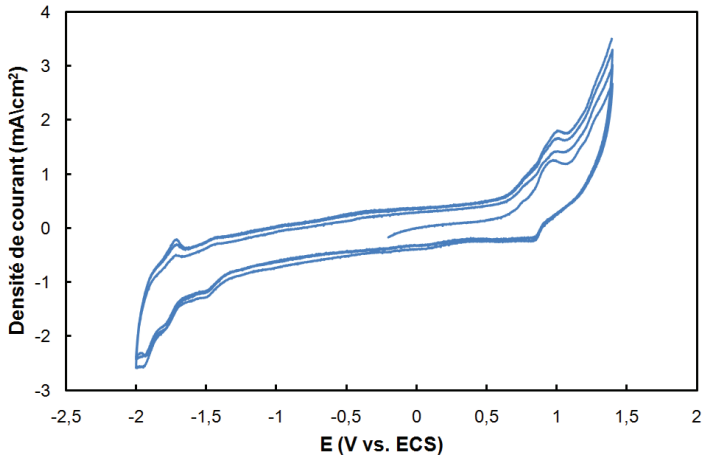


Figure II.51 : Voltammogramme cyclique de 22 dans CH_3CN contenant 0.1 M de Bu4NPF6 (v= 100 mV/s).

Les valeurs du niveau d'énergie de l'orbitale HOMO ont été calculées à partir des potentiels d'oxydation selon l'équation suivante[55] :

$$IP\ (\text{potentiel d'ionisation}) = E_{Ox\ corr} + 4{,}4\ (\text{eV})$$

Les valeurs du niveau d'énergie de l'orbitale LUMO ont résulté de la soustraction du gap obtenu par la spectroscopie d'absorption au potentiel d'ionisation (IP) (Tableau II.7). Ces valeurs ont été ensuite comparées à celles obtenues par des calculs DFT. Ainsi, des gaps de 2,8 et 2,4 eV ont respectivement été observés pour les composés **21** et **22**. Ces valeurs sont en parfait accord avec celles trouvées expérimentalement.

Le composé **22** possède un gap d'énergie assez faible ce qui peut être expliqué par l'effet donneur des groupements bithiophènes présents dans cette molécule induisant une stabilisation de l'orbitale LUMO. Cette effet se manifeste dans l'émission du composé **22** en solution et à l'état solide par un déplacement bathochrome des maximas d'émission (604 nm pour **22** vs. 511 nm pour **21** dans le dichlorométhane). Le spectre d'émission du composé **22** à l'état solide après dépôt sous vide d'une couche de 60 nm sur un substrat est présenté dans la figure II.52. Le spectre d'absorption d'un film du composé **22** présente deux bandes : une première située à 200 nm issue de l'absorption des noyaux aromatiques et une seconde, située à 500 nm, correspondant au cœur silole porteur des groupements bithiophènes. Comme on peut le voir dans la figure II.52, l'absorption caractéristique du noyau silole porteur des groupements phényles située généralement autour de 380 nm n'est pas bien définie dans le spectre du film de **22**. Après l'ajout d'une couche supplémentaire de C60, quelques modifications supplémentaires sont observées sur le spectre : apparition des deux bandes d'absorption du C60 situées à 264 et 342 nm.

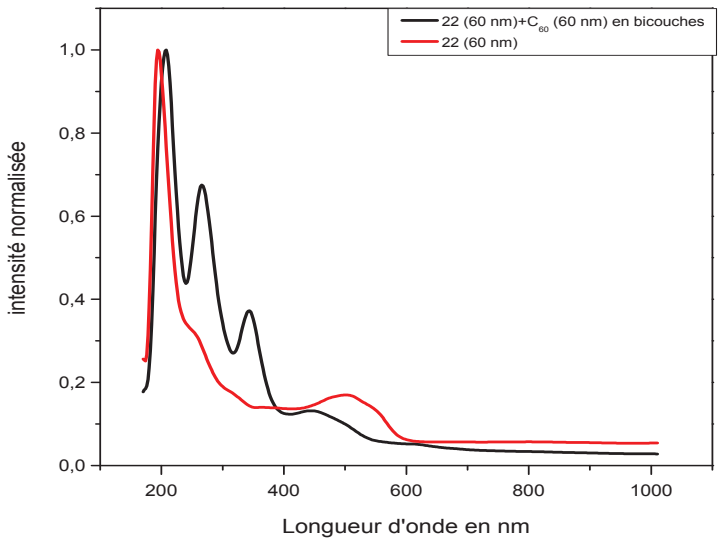


Figure II.52 : Spectre de photoluminescence de **22**

II.3.3 Elaboration d'une cellule photovoltaïque

Le composé **22** a été utilisé comme matériau actif dans des cellules photovoltaïques de type hétérojonction à bicouches (Figure II.53). A partir des niveaux d'énergie déterminés dans le paragraphe précédent, notre choix s'est porté sur le fullerène (C_{60}) comme matériau accepteur d'électrons de type n. La procédure d'élaboration des dispositifs photovoltaïques est réalisée en plusieurs étapes : 1- dépôt d'une couche de 60 nm d'épaisseur du composé **22** par évaporation thermique sous vide sur l'ITO préalablement recouvert par 50 nm d'un mélange de PEDOT:PSS. 2- dépôt d'une couche de 60 nm d'épaisseur du C_{60}. 3- dépôt par évaporation thermique sous vide de la cathode en aluminium (100 nm). Les dispositifs sont gardés sous une atmosphère d'argon afin d'éviter toute oxydation de la cathode.

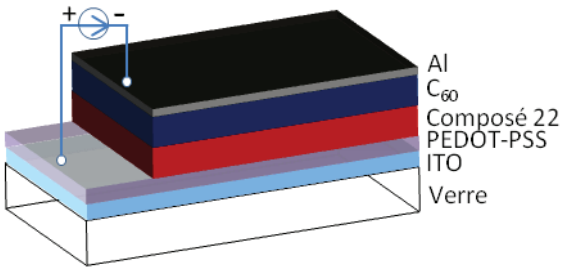


Figure II.53 : Schéma de la cellule bicouche étudiée.

II.3.3.1 Caractérisation

Pour chaque cellule, les caractéristiques densité de courant-tension J = f (V*)* sont enregistrées dans l'obscurité et sous éclairage grâce à un simulateur solaire (AM 1.5) à 300 K. Les caractérisations des dispositifs sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon. La figure II.54 représente les caractéristiques J = f(V) d'une cellule bicouche (**22**/C_{60}) dans l'obscurité et sous éclairage.

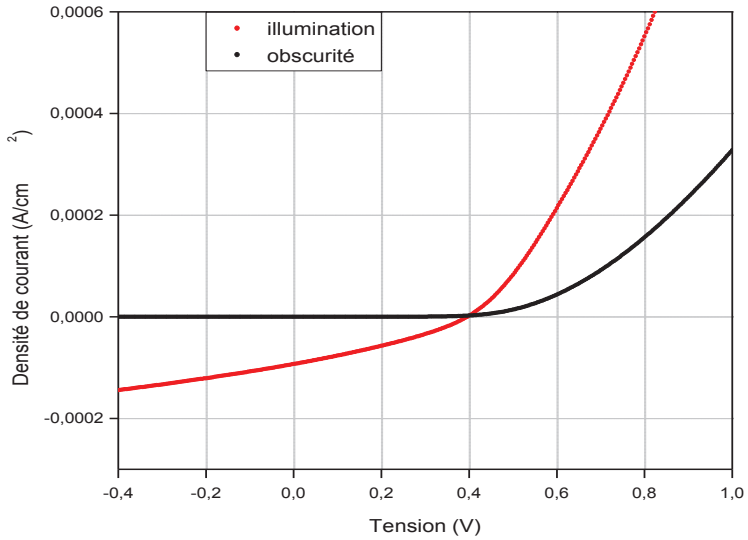


Figure II.54 : Caractéristiques J = f(V) d'une cellule **22** :C_{60}.

La densité de courant de court-circuit J_{sc}, la tension de circuit ouvert V_{oc}, le facteur de forme *FF* ainsi que le rendement de photoconversion η obtenus sont regroupés dans le tableau II.8 suivant :

	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (V)	*FF*	η(%)
Composé 22	0,093	0,368	0,317	1,08 x 10^{-6}
Cz_2HPS	0,096	1,7	0,21	2,19

Tableau II.8 : Données caractéristiques de la cellule à base de spirosilole et comparaison avec la littérature.

II.3.3.2 Discussion des résultats

Les résultats obtenus avec cette structure non optimisée montrent que le composé **22** présente une activité photovoltaïque. La faible valeur de conversion peut trouver plusieurs explications : tout d'abord, la structure bicouche utilisée pour la construction de la cellule dans notre travail n'est pas la plus adaptée. En effet, pour que la séparation des charges au sein du dispositif soit efficace, il est indispensable que la surface de contact entre les matériaux donneurs et accepteurs soit maximale. La structure bicouche offre une seule surface de contact située à l'interface des deux couches donneur et accepteur. Une structure de type interpénétrée (bulk hétérojunction) dans laquelle les deux matériaux donneur et accepteur sont

co-évaporés pour former une seule couche permettant un meilleur contact entre le donneur et l'accepteur dans la couche active serait plus adaptée.

Il faut également noter que les bithiophènes (fragment donneur d'électrons) du composé spiro **22** sont en forte interaction avec le cœur butadiène du spirosilole (conjugaison). Cette conjugaison est bien représentée par la diminution du gap HOMO-LUMO lorsque l'on passe du composé **21** à **22** (ajout d'un thiophène supplémentaire). A ce titre, les deux phénomènes (séparation des charges et luminescence) sont en compétition au contraire de l'exemple cité dans la littérature où les groupements donneurs carbazoles sont couplés au silole (le *1,1-Bis[p-(9-carbazolylmethyl)phenyl]-2,3,4,5-tetraphenylsilole* (Cz_2HPS)) à travers l'atome de silicium. Ce mode de couplage ne permet pas un recouvrement des orbitales moléculaires : les deux groupements silole et carbazole sont indépendants malgré la présence d'un phénomène de transfert d'énergie entre ces derniers. Cette différence flagrante peut en partie expliquer la faible densité de courant trouvée dans notre cas. De plus, les caractéristiques des cellules photovoltaïques élaborés avec le Cz_2HPS, présentés dans le tableau II.7 ont été obtenus en utilisant une lumière monochromatique (365 nm) comme source de lumière ; cette longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale du silole utilisé. Dans ces conditions, l'absorption de photons par le silole et la formation des excitons sont maximales. Les rendements de conversion ont pu atteindre la valeur de 2,19%.

Ainsi, pour améliorer les performances de nos dispositifs, le groupement bithiophène devrait être fixé au noyau spiro sur une position ne favorisant pas la conjugaison avec ce dernier ou bien être déconjugué en imposant un angle de torsion important en mettant un substituant en position 3 du thiophène. Enfin, le caractère donneur de la molécule pourra être améliorée par l'introduction d'oligothiophènes (ter- ou tétrathiophènes).

II.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les différentes molécules préparées au cours de ce travail de thèse en vue d'applications en électronique organique, plus particulièrement, dans le domaine de l'électroluminescence et du photovoltaïque.

Dans une première partie, des siloles contenant des groupements structurants variés (triptycènes, stilbènes, phényl…) ont été préparés permettant de moduler l'empilement à l'état solide des molécules dans la couche active et donc, la balance des charges, paramètre essentiel en électroluminescence. Leurs propriétés physico-chimiques (luminescence,

stabilité…) et structurales ont été ensuite analysées. Les performances de ces nouvelles molécules en électroluminescence ont ensuite été testées, notamment celles du silole contenant des groupements triptycènes. Il faut ainsi démontré que l'introduction de ces groupements triptycènes conduit à un empilement idéal à l'état solide permettant d'obtenir une balance des charges efficace et une formation des excitons optimale. Ce résultat fut mis en valeur par l'efficacité vingt trois fois supérieure des OLEDs préparées à partir du composé **6** vis-à-vis de celles à base de TPS. Il fut également montré que l'introduction du MoO_3 en tant que conducteur de trous couplé avec le NPB permettait une augmentation significative des performances des OLEDs élaborées.

Dans une seconde partie, l'effet de l'atome de silicium sur les propriétés de luminescence a été étudié. Pour cela, une série de butadiènes fut préparée par ouverture des siloles correspondants. Il a été ainsi observé que l'émission de ces édifices était décalé vers les plus faibles longueurs d'onde (60-70 nm) et dépendant de la longueur de la conjugaison. D'autres études (étude des films par microscopie, réalisation d'OLEDs…) sont actuellement en cours pour vérifier l'influence du silicium sur l'empilement à l'état solide des siloles vis-à-vis des butadiènes correspondants. Des travaux récents ont montré que le remplacement d'un atome de carbone par un atome de silicium induisait un changement important des propriétés électroniques et structurales. Sur ce dernier point, l'introduction de l'atome de silicium conduisait à un changement de la morphologie du polymère, notamment de la cristallinité[41].

Enfin, dans une dernière partie, les propriétés de conversion photovoltaïque par des dérivés siloles furent étudiées. Pour cela, deux spirosiloles ayant une architecture donneur-accepteur furent synthétisés et caractérisés. Une cellule photovoltaïque bicouche spirosilole bithiophène **22** \ C60 fut ensuite élaborée montrant un effet photovoltaïque. Toutefois, les résultats obtenus sont relativement modestes ($\eta \sim 1{,}09 \times 10^{-6}$). Des optimisations sur la structure des molécules utilisés et sur l'architecture des cellules élaborées seront nécessaires afin d'améliorer ces valeurs.

Références bibliographiques

[1] M. W. C. Man, *Université Montpellier 2* **1987**.
[2] N. Roques, *Université Montpellier 2* **2003**.
[3] L. Aubouy, N. Huby, L. Hirsch, A. van der Lee, P. Gerbier, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1290.
[4] L. Aubouy, P. Gerbier, C. Guerin, N. Huby, L. Hirsch, L. Vignau, *Synth. Met.* **2007**, *157*, 91.
[5] X. Zhan, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Commun.* **2009**, 1948.
[6] S. Yamaguchi, T. Endo, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, K. Tamao, *Chem.--Eur. J.* **2000**, *6*, 1683.
[7] E. Wang, C. Li, W. Zhuang, J. Peng, Y. Cao, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 797.
[8] B. Mi, Y. Dong, Z. Li, J. W. Y. Lam, M. Haeussler, H. H. Y. Sung, H. S. Kwok, Y. Dong, I. D. Williams, Y. Liu, Y. Luo, Z. Shuai, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2005**, 3583.
[9] S. Yamaguchi, K. Tamao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2327.
[10] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11974.
[11] H. Murata, Z. H. Kafafi, M. Uchida, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 189.
[12] M. Uchida, T. Izumizawa, T. Nakano, S. Yamaguchi, K. Tamao, K. Furukawa, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2680.
[13] J. Luo, Z. Xie, J. W. Y. Lam, L. Cheng, H. Chen, C. Qiu, H. S. Kwok, X. Zhan, Y. Liu, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2001**, 1740.
[14] Y. Ren, Y. Dong, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, K. S. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 468.
[15] H. Y. Chen, W. Y. Lam, J. D. Luo, Y. L. Ho, B. Z. Tang, D. B. Zhu, M. Wong, H. S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 574.
[16] E. H. Braye, W. Huebel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4406.
[17] M. D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6011.
[18] K. Tamao, S. Yamaguchi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11715.
[19] J. C. Brunet, C. Lemahieu, *J. Organometal. Chem.* **1973**, *49*, 381.
[20] J. Lee, Q.-D. Liu, D.-R. Bai, Y. Kang, Y. Tao, S. Wang, *Organometallics* **2004**, *23*, 6205.
[21] S. Yamaguchi, R.-Z. Jin, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 73.
[22] C. H. Jeong, J. T. Lim, M. S. Kim, J. H. Lee, J. W. Bae, G. Y. Yeom, *Org. Electron.* **2007**, *8*, 683.
[23] H. S. Woo, J. G. Lee, H. K. Min, E. J. Oh, S. J. Park, K. W. Lee, J. H. Lee, S. H. Cho, T. W. Kim, et al., *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2173.
[24] S. Clement, F. Meyer, J. De Winter, O. Coulembier, C. M. L. Vande Velde, M. Zeller, P. Gerbaux, J.-Y. Balandier, S. Sergeyev, R. Lazzaroni, Y. Geerts, P. Dubois, *J. Org. Chem.*, *75*, 1561.
[25] P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2649.
[26] P. D. Bartlett, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3184.
[27] T. M. Long, T. M. Swager, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3407.
[28] T. M. Long, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 601.
[29] C. W. Jefford, R. McCreadie, P. Mueller, B. Siegfried, *J. Chem. Educ.* **1971**, *48*, 708.
[30] H.-H. Chou, H.-H. Shih, C.-H. Cheng, *J. Mater. Chem.*, *20*, 798.
[31] Z. Zhao, Z. Wang, P. Lu, C. Y. K. Chan, D. Liu, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Y. Ma, B. Z. Tang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7608.

[32] V. Singh, A. K. Thakur, S. S. Pandey, W. Takashima, K. Kaneto, *Org. Electron.* **2008**, *9*, 790.
[33] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
[34] B.-J. Chen, J.-Y. Hou, J.-S. Huang, S.-Y. Liu, *Chin. Phys. Lett.* **1997**, *14*, 74.
[35] C. C. K. C. J. Huang, K.S. Shiau, Shih-Wei Feng, Ming-Chan Shih, *Taiwan Display Conference* **2006**.
[36] Y. M. Kim, Y. W. Park, J. H. Choi, B. K. Ju, J. H. Jung, J. K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 033506/1.
[37] A. Laurent, *Rapport de Thèse, Université Montpellier II.* **2005**.
[38] J. Boydston Andrew, L. Pagenkopf Brian, *Angew Chem Int Ed Engl* **2004**, *43*, 6336.
[39] C. A. van Walree, B. C. van der Wiel, L. W. Jenneskens, M. Lutz, A. L. Spek, R. W. A. Havenith, J. H. van Lenthe, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4746.
[40] B. Raton, *Handbook of Chemistry and Physics82nd ed. (Ed.: D. R. Lide),* **2001**, pp. 9.
[41] M. C. Scharber, M. Koppe, J. Gao, F. Cordella, M. A. Loi, P. Denk, M. Morana, H.-J. Egelhaaf, K. Forberich, G. Dennler, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, X. Shi, C. J. Brabec, *Adv. Mater. 22*, 367.
[42] J. Lee, Y.-Y. Yuan, Y. Kang, W.-L. Jia, Z.-H. Lu, S. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 681.
[43] A. J. Makinen, M. Uchida, Z. H. Kafafi, *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 2832.
[44] H. Lee, J. Kim, Y. Kang, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 731.
[45] H.-J. Son, W.-S. Han, J.-Y. Chun, S.-N. Kwon, J. Ko, S. O. Kang, *Organometallics* **2008**, *27*, 2464.
[46] M.-C. Yuan, M.-Y. Chiu, S.-P. Liu, C.-M. Chen, K.-H. Wei, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)*, *43*, 6936.
[47] Q. Peng, K. Park, T. Lin, M. Durstock, L. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2801.
[48] P. M. DiCarmine, X. Wang, B. L. Pagenkopf, O. A. Semenikhin, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 229.
[49] C. V. Hoven, X.-D. Dang, R. C. Coffin, J. Peet, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, *Adv. Mater. 22*, E63.
[50] J. Chen, C. C. W. Law, J. W. Y. Lam, Y. Dong, S. M. F. Lo, I. D. Williams, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1535.
[51] T. Lee, I. Jung, K. H. Song, H. Lee, J. Choi, K. Lee, B. J. Lee, J. Pak, C. Lee, S. O. Kang, J. Ko, *Organometallics* **2004**, *23*, 5280.
[52] J. Ohshita, H. Kai, A. Takata, T. Iida, A. Kunai, N. Ohta, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Adachi, K. Sakamaki, K. Okita, *Organometallics* **2001**, *20*, 4800.
[53] J. Ohshita, M. Nodono, H. Kai, T. Watanabe, A. Kunai, K. Komaguchi, M. Shiotani, A. Adachi, K. Okita, Y. Harima, K. Yamashita, M. Ishikawa, *Organometallics* **1999**, *18*, 1453.
[54] J. C. Byers, P. M. Di Carmine, M. M. Abd. Rabo Moustafa, X. Wang, B. L. Pagenkopf, O. A. Semenikhin, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 15715.
[55] A. K. Agrawal, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 579.

CHAPITRE 3

Elaboration d'un capteur à base de silole pour la détection des composés nitroaromatiques

III.1 Introduction générale

Durant le XXIème siècle, le monde a connu de très nombreux conflits armés sanglants. Le règlement imparfait de certains de ces conflits a permis l'apparition d'une nouvelle forme de terrorisme, dont les attentats en Irak ou plus récemment, ceux de Madrid et de Londres constituent de parfaits exemples.

Cette menace terroriste croissante nécessite la mise en place de mesures de précaution de plus en plus importantes pour sécuriser les infrastructures critiques telles que les aéroports, les gares ferroviaires et routières, les bâtiments administratifs. Outre cette menace, les conflits laissent très souvent derrières eux des millions de mines anti-personnelles. Ainsi, on estime que 60 millions de mines jonchent le sol de plus de 70 pays de la planète, tuant ou mutilant une personne toutes les trente minutes. Par conséquent, notre société se trouve dans la nécessité de développer des outils de détection d'explosifs très performants.

Jusqu'à très récemment, la protection des infrastructures et le déminage ont reposé presque exclusivement sur l'utilisation de l'odorat exceptionnel du chien. Cependant, les progrès de la science permettent d'envisager la mise en place de nouvelles méthodes efficaces pour lutter contre ces menaces. A ce titre, de très nombreux outils ont été développés dans le

monde. Différentes méthodes physiques d'analyse telles que la chromatographie, la spectroscopie de masse, la diffusion des rayons X ont notamment été utilisées pour la détection des explosifs. Ces techniques coûteuses et encombrantes sont extrêmement sensibles mais, malheureusement, certaines d'entre elles ne sont adaptées à des mesures en phase aqueuse à cause de problèmes d'interférences.

Comparées à ces techniques de détection, les dispositifs à extinction de fluorescence permettent d'obtenir une très grande sensibilité et une excellente sélectivité vis-à-vis des différentes substances chimiques. Le degré de sensibilité et de sélectivité peut ensuite être amélioré en modifiant certains paramètres du dispositif de détection. Cette technique présente également l'avantage de fonctionner dans de nombreux milieux (phases aqueuse, organique et gazeuse) tout en gardant la même efficacité.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au développement d'un capteur chimique basé sur cette propriété. Dans une première partie, nous présenterons brièvement les différentes catégories d'explosifs et de capteurs rencontrées dans la littérature. Puis, dans une seconde partie, nous décrirons plus en détails la synthèse d'un capteur chimique basé sur un film de polyméthoxyhydrogénosilane (PMHS) supporté incorporant un fluorophore (le tétraphénylsilole) sensible aux composés nitroaromatiques.

III.2 Principe et fonctionnement

Le principe d'un capteur chimique repose sur l'interaction d'une couche sensible avec une substance chimique (gaz, solide ou liquide) permettant la reconnaissance de l'espèce (Figure III.55). Cette interaction chimique peut être ensuite transformée en signal électrique par le biais d'un système transducteur. La mise en contact de la couche sensible, située à l'interface entre le capteur avec le milieu ambiant contenant l'analyte conduit à une modification des propriétés physico-chimiques de la couche (rendement quantique de fluorescence, conductivité, indice de réfraction…). Cette couche sensible peut être de différentes natures (organique, inorganique, oxyde métallique…) et présenter une ou plusieurs propriétés physico-chimiques particulières (conductivité, fluorescence, électroactivité…).

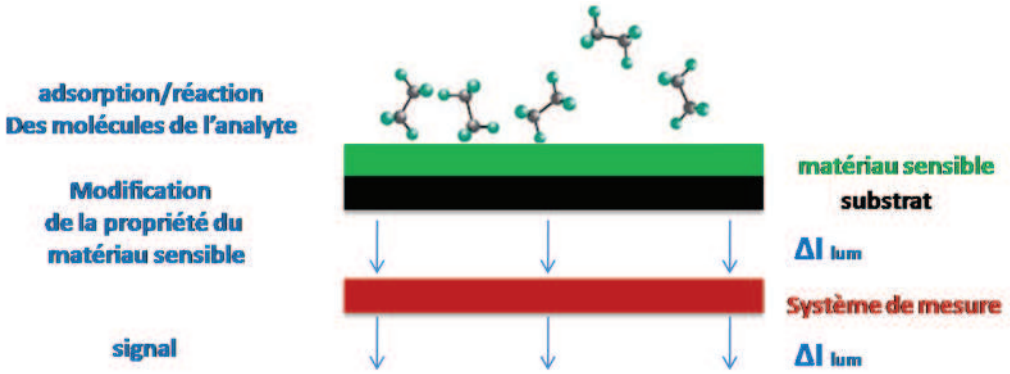


Figure III.55 : principe de fonctionnement d'un capteur optique.

III.3 Les explosifs

Un explosif est un composé chimique défini ou un mélange de corps susceptibles lors de leur transformation, de dégager en un temps relativement court, un grand volume de gaz porté à haute température, ce qui constitue une explosion. D'un point de vue chimique, deux principaux types d'explosifs sont généralement distingués : les explosifs minéraux et les explosifs organiques.

III.3.1 Les explosifs minéraux

L'explosif le plus connu et le plus ancien est la poudre à canon (ou poudre noire). Elle a été inventée en Chine au 11ème siècle. C'est un mélange de salpêtre (KNO_3), de soufre et de charbon de bois. Ces dernières années, les explosifs minéraux ont été largement supplantés par les explosifs organiques. Néanmoins, un certain nombre de ces composés sont encore utilisés à l'heure actuelle comme le fulminate de mercure ($Hg(CNO)_2$) ou l'azoture de plomb ($Pb(N_3)_2$). Nous ne nous intéresserons pas plus longuement à ce type d'explosifs car ils ne sont pas concernés par notre étude.

III.3.2 Les explosifs organiques

Les explosifs organiques sont les plus récents. Ils apparurent dans les années 1830 avec la révolution de la chimie moderne, en particulier lorsque Eilhard Mitscherlich mit au point la nitration du benzène. Cependant, la vraie révolution fut la découverte de la nitroglycérine, quelques années plus tard, par Ascanio Sobrero (1847) qui précéda l'invention de la dynamite en 1867 par Alfred Nobel. Le nombre de molécules explosives connues s'élève aujourd'hui à 20 000, dont 600 ont été ou pourraient être utilisées en tant qu'explosifs militaires ou industriels. Ils peuvent être classés en quatre familles chimiques distinctes :

- Les esters nitrés ($R\text{-}O\text{-}NO_2$) : nitroglycérine (NG), penthrite (PETN)

- Les nitramines (R_2-N-NO_2) : cyclotriméthylènetrinitramine (RDX), cyclotétraméthylènetétranitramine (HMX)
- Les peroxydes (R-O-O-R) : triperoxyde de triacétone (TATP)
- Les nitroaromatiques (R-NO_2) : 2,4,6-trinitrotoluène (TNT), 2,4,6-trinitrophénol (TNP) ou acide picrique (AP).

La plupart des explosifs classiques ont une pression de vapeur saturante très faible (Figure III-2) ce qui les rend difficilement détectables. Toutefois, la présence d'impuretés plus volatiles dans ces composés et l'ajout de marqueurs lors de leur fabrication (par exemple, le DMNB : 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane) permettent une détection plus aisée.

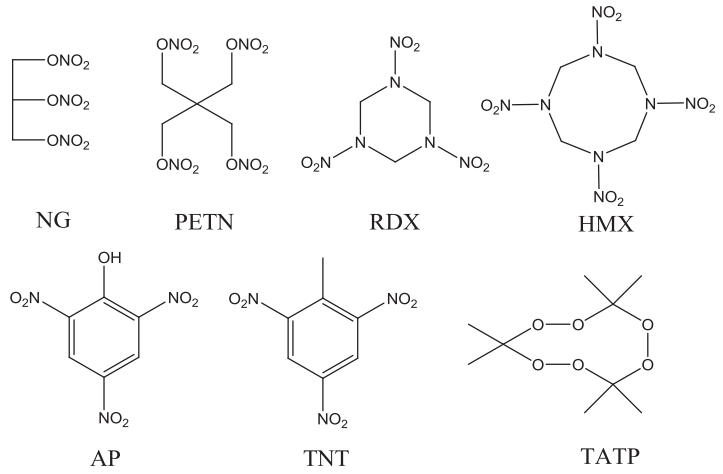


Figure III.56 : Structures chimiques des explosifs organiques les plus courants.

III.3.3 Les composés nitroaromatiques

Ces composés sont dans la plupart des cas considérés comme dangereux en raison de leur instabilité. Le membre le plus connu dans cette famille est, sans aucun doute, le TNT lequel étant présent dans un grand nombre de mélanges d'explosifs. Il constitue donc l'analyte de prédilection à détecter pour les capteurs chimiques.

Outre leur instabilité, les nitroaromatiques sont également connus pour leur toxicité. En effet, leur pénétration rapide dans la peau peut causer la formation de méthémoglobine en cas de forte exposition ou une anémie en cas d'exposition chronique. Outre ces désagréments, le 2,4,6-TNT peut facilement polluer les réserves d'eau potable souterraines. Il est d'ailleurs classé comme toxique à une concentration supérieure à 2 $ng.mL^{-1}$. Les risques associés à la libération de nitroaromatiques dans l'environnement à partir de sites militaires ou d'anciens champs de bataille constituent donc une réelle problématique.

Dans le cadre de nos essais, nous avons choisi le 1,3-dinitrobenzène comme analyte de référence. Sa stabilité accrue comparée au TNT et sa présence dans la majorité des explosifs (Tableau III.9), y compris dans le TNT, en font une molécule cible idéale pour juger l'efficacité de nos dispositifs de détection.

Source	1,3-DNB	2,4-DNT	1,3,5-TNB	2,4,6-TNT
SNL	$1{,}39\times10^{-5}$	$9{,}32\times10^{-5}$	$5{,}58\times10^{-4}$	0,9998
1966	$1{,}70\times10^{-4}$	$4{,}12\times10^{-4}$	$4{,}94\times10^{-4}$	0,9991

Tableau III.9 : Composition de deux échantillons de TNT militaire.

III.4 La détection de traces d'explosifs

Différentes méthodes de détection de traces d'explosifs ont été élaborées afin de se prémunir contre l'utilisation illégale de produits explosifs. Certaines d'entre elles sont, à ce jour, déjà utilisées dans les sites industriels ou les laboratoires afin de protéger le personnel d'une exposition accidentelle à des dérivés toxiques. D'autres méthodes avec des systèmes plus performants et des temps de réponse plus courts sont, quant à elles, réservées aux sites militaires plus sensibles. L'ensemble de ces méthodes utilisées pour la détection des explosifs peuvent être classées en plusieurs catégories :

III.4.1 Les capteurs biologiques

Dans cette catégorie, les chiens restent, sans aucun doute, la méthode la plus efficace de détection. Toutefois, leurs performances non quantifiées et le coût rapidement prohibitif d'une telle surveillance pour une zone définie limitent leur domaine d'action. Outre les chiens, les rats géants d'Afrique pour la recherche de mines anti-personnelles ou des bactéries génétiquement modifiées pour la détection de TNT sont également rencontrés[1].

III.4.2 Les capteurs acoustiques (Surface Wave Acoustic ou SWA)

Le principe de tels dispositifs est basé sur la propagation d'une onde ultrasonore à l'interface entre un matériau piézo-électrique et une couche sensible de polymère. L'adsorption du gaz se traduit par une perturbation de la vitesse de propagation de l'onde, qui peut être mesurée avec précision sous forme d'une variation de fréquence[2]. La sensibilité de ce type de capteur dépend de la capacité du polymère à interagir avec les molécules du gaz. Ainsi, une des problématiques du SWA est l'obtention d'une couche homogène du polymère sélectif à l'explosif que l'on souhaite détecter ainsi que l'optimisation des modifications des

propriétés physico-chimiques (masse, viscosité) engendrées par l'adsorption de l'analyte au sein de cette couche sensible.

III.4.3 Les capteurs électriques

La famille des capteurs électriques comprend, entre autres, les capteurs capacitifs et résistifs. Le fonctionnement du capteur capacitif est lié à la variation de permittivité du milieu diélectrique (par exemple, un polymère) placé entre deux conducteurs électriques très proches l'un de l'autre. Par l'intermédiaire de ce dispositif, Patel et al.[3] ont détecté un grand nombre d'impuretés contenues dans le TNT telles que le 2,4-dinitrotoluène et le 2,6-dinitrotoluène. Les capteurs résistifs ont, quant à eux, un fonctionnement basé sur le changement de la valeur de la résistance du matériau composite déposé entre les deux connecteurs électriques. Ce type de dispositif a été, entre autres, utilisé pour détecter des vapeurs de méthanol, d'éthanol et d'acétonitrile à des pressions mille fois plus basses que leur pression de vapeur saturante. Dans le cas des nitroaromatiques, la diffusion étant plus lente que pour les autres composés chimiques, le capteur arrive à différentier le DNT, le TNT et le toluène. Matzger et al.[4] ont d'ailleurs obtenu une limite de détection de l'ordre du ppb pour les vapeurs de DNT dans un tel mélange.

III.4.4 Les capteurs optiques

La plupart de ces dispositifs est jusqu'à présent uniquement basée sur la modulation de la fluorescence en présence de certains composés chimiques. Deux cas de figures sont rencontrées : l'extinction ou l'exaltation de la fluorescence. La plupart des capteurs optiques utilisent l'extinction de la fluorescence. La nature des matériaux utilisés dans ces derniers les rend plus adaptée à la détection de vapeurs de composés nitroaromatiques. En revanche, les capteurs basés sur l'exaltation de la fluorescence fonctionnent uniquement en phase liquide. A titre d'exemple, Goldman et al.[5] ont développé un capteur de ce type à partir de nanocristaux de CdSe-ZnS couplés à des anticorps anti-TNT permettant de détecter des traces de TNT en solution (de l'ordre de 10^{-5} M). Toutefois, pour la suite de notre exposé, nous nous concentrerons plus particulièrement sur les capteurs chimiques à extinction de fluorescence.

III.4.5 Rapide rappel théorique sur la fluorescence

Lorsque certaines molécules absorbent un photon, elles passent de l'état électronique fondamental à un état électronique excité. La fluorescence est un des modes permettant de revenir à l'état fondamental par l'émission d'un photon ; le second étant la phosphorescence. Perrin et Jablonski ont proposé une représentation de ces différents niveaux

énergétiques et des sauts entre ces niveaux associés aux phénomènes de fluorescence et de phosphorescence. Un diagramme de Perrin-Jablonski typique est présenté figure III.57.

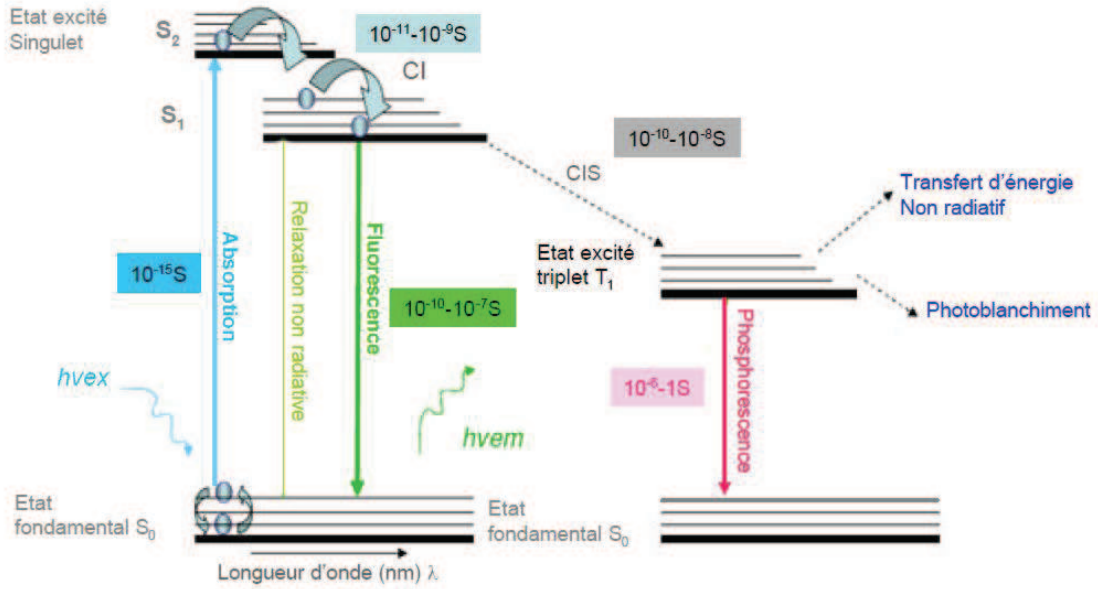


Figure III.57 : Diagramme de Perrin Jablonski simplifié.

Les sauts énergétiques entre les états singulets S0 (l'état fondamental), S1 et S2 (états excités) sont quantiques, mais il existe différents niveaux vibrationnels entre chacun de ses états. La fluorescence correspond à un saut énergétique de l'état S1 à un des niveaux vibrationnels de l'état fondamental.

III.5 Les capteurs à extinction de fluorescence

L'extinction de la fluorescence en présence d'un analyte a été mise à profit par de nombreuses équipes pour la détection de composés nitroaromatiques. Elle repose sur l'apparition de voies de désexcitation non radiatives qui conduisent à une diminution drastique de l'intensité de la fluorescence émise par ces systèmes luminescents. Les nitroaromatiques constituent des analytes de choix étant donné leur fort caractère électro-accepteur. Le processus d'extinction de fluorescence se déroulant souvent suivant un mécanisme donneur-accepteur (Figure III.58), les analytes pauvres en électrons tels que les explosifs nitroaromatiques agissent comme des accepteurs pour les électrons photoexcités de la molécule sensible.

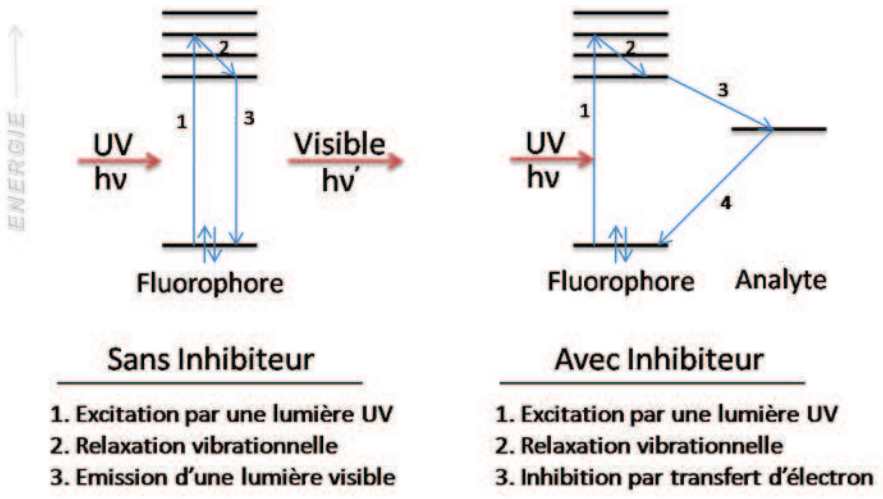


Figure III.58 : Principe de l'extinction de fluorescence par transfert d'électrons photoinduits.

Les recherches actuelles sur la détection d'explosifs sont actuellement tournées vers l'optimisation des différents paramètres susceptibles d'améliorer l'efficacité et la sensibilité du capteur. Deux facteurs importants peuvent améliorer la performance de tels dispositifs : la nature de la molécule sensible utilisée pour la détection et la méthode utilisée pour déposer ces molécules. La plupart des matériaux utilisés pour la détection des nitroaromatiques sont des polymères π-conjugués fluorescents que l'on peut classer en quatre catégories : les poly(*p*-phénylènéthynylènes) (PPE), les polymétalloles, les polyacétylènes et enfin, les poly(*p*-phénylènevinylènes) (PPV) (Figures 60-61-62-63).

III.6 Les polymères fluorescents conjugués

Un polymère π-conjugué constitue un système d'électrons π-délocalisés sur un grand nombre d'unités monomères[6]. Du fait de leur délocalisation électronique π-étendue, ces polymères peuvent être fluorescents et permettent d'amplifier l'extinction de la fluorescence liée à la présence d'un analyte. Cette dernière propriété a été mise en évidence par l'équipe de Swager en 1995[7]. Pour comprendre ce phénomène, il faut considérer que chaque unité monomère d'un polymère conjugué constitue un récepteur et que le degré de polymérisation définit le nombre de récepteurs n. En cas d'absorption de photons, l'état excité se déplace tout le long du squelette du polymère et implique donc tous les récepteurs. Ainsi, l'occupation d'un seul site récepteur par un inhibiteur de fluorescence (l'analyte) conduit à une forte chute de la fluorescence. On parle dans ce cas d'un phénomène d'amplification de l'extinction (Figure III.59). La plupart des explosifs étant électro-déficients, ils peuvent facilement désactiver la fluorescence par transfert d'électrons photo-induit.

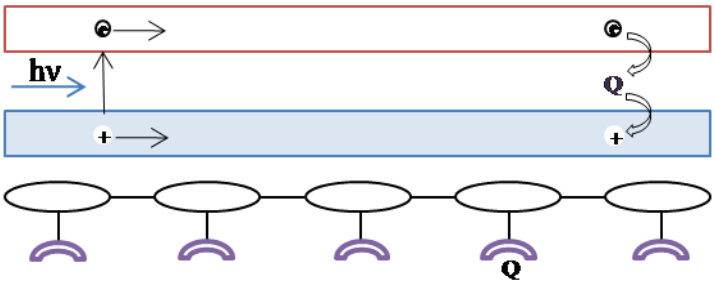


Figure III.59 : Principe de fonctionnement de l'amplification de l'extinction de fluorescence dans les polymères π-conjugués (Q = analyte).

Depuis la mise en évidence de ce phénomène par l'équipe de Swager, de nombreux polymères ont été synthétisés. Cependant, malgré leur efficacité dans la détection, ces polymères perdent la plupart de leurs propriétés à l'état solide à cause de la formation d'excimères les rendant inutilisables en tant que capteurs. Les interactions de « π-stacking » entre les électrons π du squelette du polymère favorisent la formation d'excimères et empêchent le retour radiatif de l'exciton. Afin de s'affranchir de ce problème, Yang et Swager[8] ont élaboré un nouveau polymère conjugué contenant des groupements pentiptycène pour la détection des explosifs appelé 3D-PPE[9] (Figure III.60). La présence des groupements iptycènes joue un rôle encombrant qui défavorise tout empilement pouvant induire du π-stacking entre les chaînes de polymère et donc, la formation d'excimères. De plus, la réduction des interactions entre les chaînes macromoléculaires augmente fortement la solubilité de ce polymère par rapport aux autres poly(phénylèneéthynylènes). Enfin, les cavités créées entre les chaînes adjacentes sont suffisamment larges pour permettre une certaine diffusion des petites molécules à travers le film. Cette diffusion est toutefois relativement limitée car l'efficacité de l'extinction de la fluorescence n'évolue presque pas lorsque l'on passe d'un film de 2,5 nm à 20 nm[9] d'épaisseur.

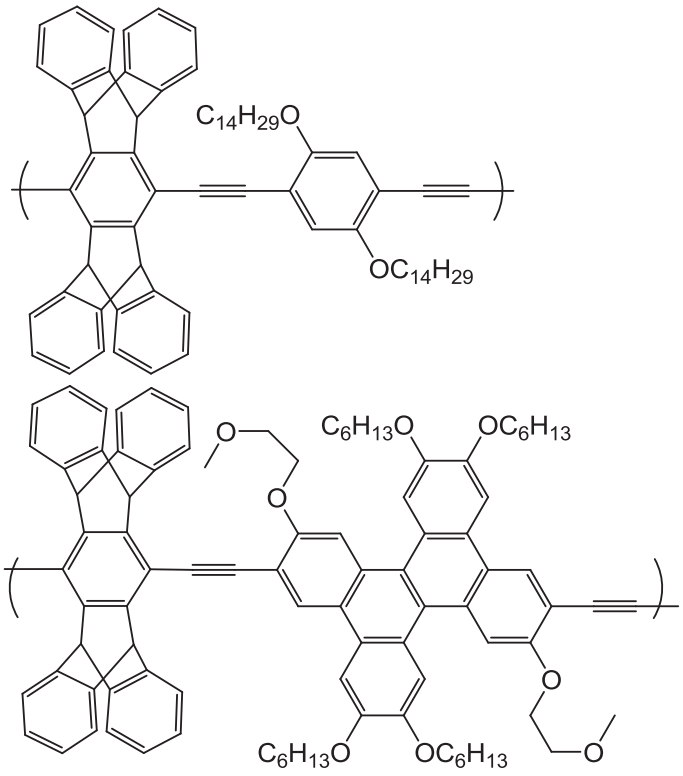


Figure III.60 : Structure chimique du polymère 3D-PPE (haut) et de son homologue à base de dibenzochrysène (bas).

Depuis la découverte du 3D-PPE, l'équipe de Swager a synthétisé plusieurs autres polymères de la même famille. Quelques modifications ont été apportées comme le remplacement du groupement phénylène par une amine tertiaire, un alcool fluoré ou encore un éther porteur d'une chaîne hydrocarbonée chirale afin d'étudier l'influence des propriétés électroniques du polymère sur la détection des différents analytes. Toujours avec la même idée, Yamagushi et Swager[10] ont synthétisé un polymère où les groupements phénylènes sont remplacés par un groupement dibenzochrysène (Figure III.60). Ce polymère a montré une sensibilité supérieure à celle du 3D-PPE. Les auteurs ont ainsi mis en évidence que l'amplification dépendait fortement du nombre de sites de complexation sur lesquels l'exciton pouvait se délocaliser[10]. Les poly(*p*-phénylènevinylènes) (PPV) (Figure III.61) constituent également une classe de polymères particulièrement intéressante pour la détection de nitroaromatiques possédant à la fois une fluorescence élevée et une perméabilité importante aux gaz. Là encore, la présence de groupements encombrants dans la structure du polymère permet d'éviter la formation d'excimères due au recouvrement des orbitales π.

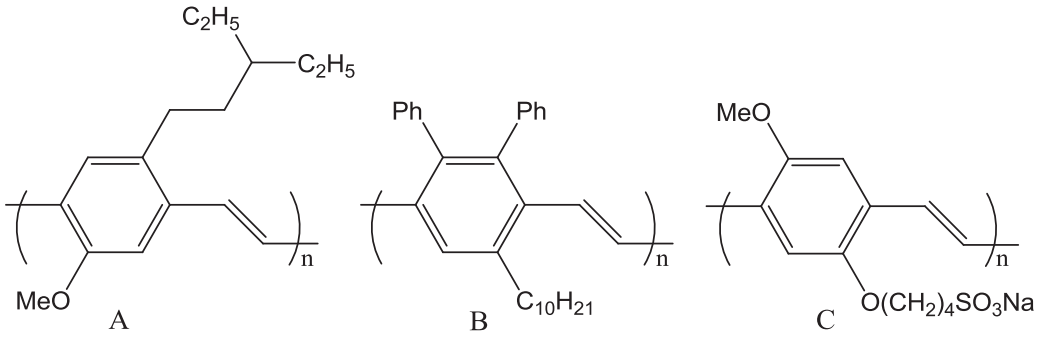


Figure III.61 : Structures chimiques de quelques poly(*p*-phénylènevinylène) : (A) MEH-PPV, (B) DP10-PPV, (C) MPS-PPV

Ainsi, le MEH-PPV et le DP10-PPV ont permis de détecter des composés nitroaromatiques tels que le TNT, le 2,4-DNT et le 4-nitrotoluène à des concentrations proches de leurs pressions de vapeur saturante. Toutefois, dans ce cas, le MEH-PPV a montré une meilleure efficacité d'extinction que le D10-PPV. Ce résultat peut s'expliquer de plusieurs manières. Tout d'abord, la présence de substituants donneurs d'électrons sur le cycle aromatique du MEH-PPV, favorise les interactions entre le polymère et les composés nitroaromatiques, qui sont électro-accepteurs. Ensuite, par modélisation de la structure de ces polymères, il a pu être montré que le squelette du MEH-PPV est presque plan alors que celui du DP10-PPV est plus distordu en raison de la présence d'un angle de torsion de 5° entre le plan moyen de chaque unité monomère contigüe. Cette distorsion limite grandement la migration de l'exciton tout le long de la chaîne du polymère et minimise ainsi l'amplification du signal.

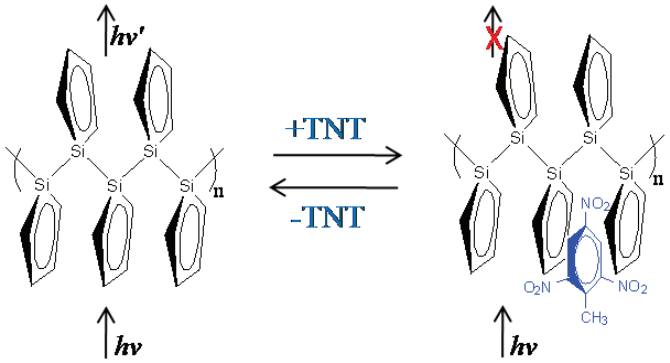


Figure III.62 : Représentation schématique du mécanisme d'extinction de fluorescence par transfert d'électrons chez les 1,1-polysiloles.

Une alternative à ces systèmes a été l'utilisation de polymétalolles par Shon et al.[11] Ces polymères sont des polyhétérocyclopentadiènes contenant un atome de germanium ou de silicium. Le squelette de ces édifices est constitué de liaisons Si-Si ou Ge-Ge. Ils émettent dans le bleu et constituent de bons conducteurs de trous[12]. L'interaction de ces polymères vis-à-vis de quelques composés nitroaromatiques a été étudiée en solution. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les polysiloles, présentés dans la figure III.62, pour le TNT dans le toluène. Afin d'optimiser le gap HOMO-LUMO des molécules sensibles et la détection de certains analytes, différentes techniques ont été utilisées. Trogler et al.[13] ont notamment élaboré un polymère à partir d'un silafluorène-vinylène (Figure III-9) afin de minimiser l'énergie de l'orbitale LUMO en le polymérisant et en augmentant sa conjugaison.

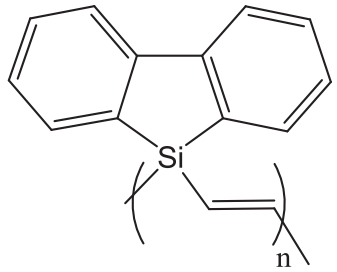


Figure III.63 : Structures chimiques d'un polysilole utilisé pour la détection des nitroaromatiques.

III.7 Dépôt des couches sensibles

Après avoir exposé les principales familles des polymères utilisées ou testées dans la détection des composés nitroaromatiques, une question peut être posée : comment peut-on utiliser ces matériaux pour élaborer un capteur chimique?

Comme nous le verrons dans la figure III.55, les matériaux sensibles sont souvent déposés sous la forme d'une couche mince dans le dispositif. En général, deux méthodes de dépôts sont couramment rencontrées : le dépôt par spin-coating (ou tournette) et le dépôt par greffage.

III.7.1 Dépôt par spin-coating

Cette méthode de dépôt est largement utilisée dans le domaine de la fabrication des films. Elle consiste à solubiliser le produit dont des films veulent être obtenus dans un solvant puis à déposer la solution sur un support. La force centrifuge de la tournette provoque l'étalement de la solution sur toute la surface du support et, après évaporation du solvant, le film du matériau est obtenu. La qualité et l'épaisseur de ce film peuvent ensuite être ajustées

en jouant sur un certain nombre de paramètres tels que la nature du solvant, la vitesse de rotation et la viscosité de la solution.

Toutefois, malgré les avantages de cette technique, différents problèmes peuvent limiter son efficacité dans l'élaboration de capteurs : (i) le polymère utilisé doit être soluble dans des solvants à faible température d'ébullition pour pouvoir être déposé, (ii) les films obtenus sont souvent très denses, provoquant une perte élevée des propriétés du polymère (fluorescence, perméabilité)[14], (iii) le phénomène de cristallisation pour les petites molécules organiques empêche l'obtention de films homogènes et par conséquent, leur utilisation en électronique organique et (iv), le film obtenu par spin-coating étant simplement physisorbé sur le substrat, le contact avec un solvant peut provoquer une resolubilisation totale ou partielle du film dans le solvant.[15] La stabilité de la couche sensible après le dépôt reste donc un problème prépondérant.

III.7.2 Dépôt par greffage

Une deuxième voie de dépôt de la couche sensible consiste à greffer chimiquement les molécules sur un substrat. Dans ce cas, une liaison covalente entre la surface du substrat et les molécules sensibles est formée rendant la couche réalisée beaucoup plus résistante vis-à-vis d'un solvant [16]. Les films ainsi obtenus (généralement monocouches) sont moins denses que ceux issus du spin-coating, permettant une meilleure détection (temps de réponse plus court, meilleure sensibilité…). Schanze et al ont notamment montré que la vitesse de réponse d'un capteur est directement liée à l'épaisseur de la couche sensible[17]. A titre d'exemple, Gulino et al.[18] ont élaboré des dispositifs capables de détecter des concentrations de NO_2 de l'ordre du ppm par greffage covalent de porphyrines de cobalt (II) sur une monocouche auto-assemblée (SAM) de chlorosilanes. De la même manière, Yu Fang et al.[19] ont greffé leurs molécules sensibles (N-(2-aminoéthyl)-5-(diméthylamino)-naphtalènesulfonamide) au dinitrobenzéne sur une SAM par ouverture d'un cycle époxy terminal (Figure III.64).

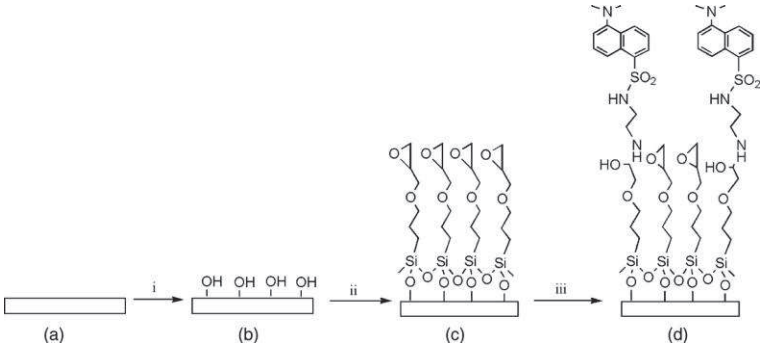


Figure III.64 : les différentes étapes de greffage, (i) 98% H_2SO_4 30% H_2O 70 :30 v/v ; (ii) 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTS), toluène, 50°C, 12h ; (iii) *N*-(2-aminoéthyle)-5-(diméthylamino)-naphtalène sulfonamide (DANSA), CH_2Cl_2, T_{amb}[19].

Dans ces deux cas, le dépôt nécessite plusieurs étapes de traitement de la surface comme le montre la figure III.64. Après avoir activé la surface par une solution d'acide fort, le greffage d'un dérivé silane contenant le groupement nécessaire à l'immobilisation chimique de la molécule sensible est réalisé.

III.8 Une nouvelle stratégie pour élaborer un capteur

L'objectif principal de notre travail a consisté à combiner les avantages d'un matériau polymérique (sensibilité) à ceux d'un dépôt par greffage (contrôle de l'épaisseur, stabilité…) pour élaborer un nouveau type de capteurs de composés nitroaromatiques. Dans ce but, l'idée que nous avons suivie, consiste à greffer les fluorophores sensibles sur un polymère déposé sur un support. En modulant la réticulation de ce dernier, nous espérons améliorer le contact entre l'analyte et le fluorophore greffé (amélioration de la perméabilité du film) et de ce fait, accroître la sensibilité du capteur.

Les résultats obtenus à ce jour avec les méthodes de dépôt direct du polymère restent relativement modestes.[20] En effet, bien que l'ajout de tensio-actifs durant le dépôt pour créer des porosités ait montré un effet significatif sur l'efficacité du capteur[16], la vitesse de réponse s'en trouve affectée, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Pour palier à ce problème, nous proposons de greffer la molécule dans un gel poreux permettant d'éviter l'utilisation de tensio-actifs et donc, l'augmentation de l'épaisseur de la couche.

La voie sol-gel constitue une méthode importante pour la préparation de films minces à partir de monomères alcoxysilanes $R_nSi(OR')_{4-n}$ (n = 1 ou 2 ; R = groupement organique)[21]. Dans notre cas, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des dérivés

alcoxysilanes contenant une liaison Si-H (R = H) permettant d'envisager une fonctionnalisation ultérieure du polymère[22]. La préparation de films minces via la méthode sol-gel présente en outre plusieurs avantages : (i) le greffage covalent sur le substrat (verre, silicium) et la réticulation se font en une seule étape, (ii) l'ancrage sur la surface se fait à l'aide de liaisons -Si-O-Si- résistantes à de nombreux agents chimiques, assurant ainsi une bonne stabilité chimique des films par rapport aux autres méthodes physiques de dépôts et enfin, (iii) le degré de réticulation du réseau pourra être modulé en fonction de la composition du mélange de monomères alcoxysilanes DH/TH (respectivement, di (DH) et tri-fonctionnels (TH)) ce qui permettra d'ajuster la taille moyenne des segments du polymère et de modifier ses propriétés mécaniques [23].

L'élaboration de ce nouveau type de capteurs nécessite plusieurs étapes (Figure III.65) que nous décrirons plus en détails dans la suite de ce chapitre.

1- Préparation du polymère polyméthoxyhydrogénoxysilane (PMHS).

2- Activation du substrat et préparation du sol.

3- Dépôt du polymère sur le substrat.

4- Fonctionnalisation du polymère par le fluorophore.

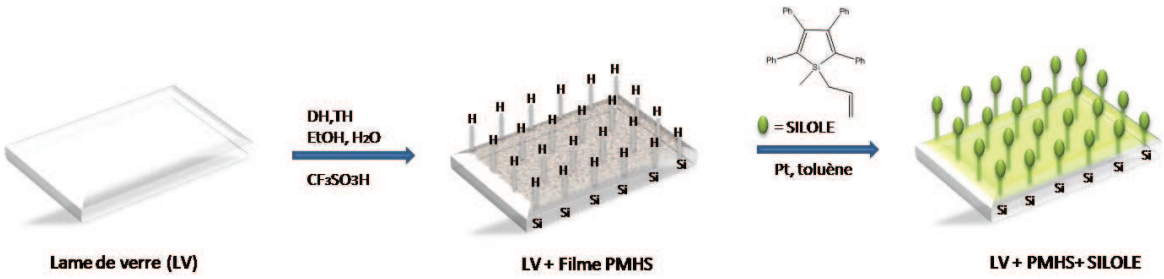


Figure III.65 : Schéma des différentes étapes d'élaboration du capteur.

III.8.1 Préparation du polymère PMHS

La préparation du polyméthoxyhydrogénoxysilane (PMHS) est réalisé à partir de différentes compositions de monomères alcoxysilanes di- et tri-fonctionnels : respectivement, le méthyldiéthoxysilane $HSiCH_3(OEt)_2$ (DH) et le triéthoxysilane $HSi(OEt)_3$ (TH). Comme nous l'avons vu précédemment, la quantité d'agent réticulant TH ajoutée influencera les propriétés mécaniques du polymère[23]. Différentes compositions DH/TH ont été testées pour optimiser la qualité du dépôt et augmenter le rendement de l'étape de fonctionnalisation (Tableau III.9).

DH/TH α/1-α (%)	V_{DH}(mL)	V_{TH}(mL)	V_{EtOH}(mL)	V_{H}^{+} (mL)	V_{H2O} (mL)
99/01	1,04	0,012	0,38	0,0033	0,118
98/02	1,03	0,024	0,38	0,0033	0,118
95/05	1	0,061	0,38	0,0033	0,120
90/10	0,95	0,122	0,38	0,0033	0,123
85/15	0,89	0,183	0,38	0,0033	0,126

Tableau III.10 : compositions chimiques des différents PMHS synthétisés.

Les films minces de polymères de composition molaire variant de 85/15 à 99/1 ont été déposés sur un substrat de verre ou de silicium par la méthode de spin-coating (Figure III.66). Différentes mesures d'éllipsométrie et d'angle de contact ont été effectuées pour caractériser l'épaisseur et la morphologie des films déposés afin de trouver la composition optimale permettant d'obtenir le meilleur compromis en termes de propriétés pour le polymère PMHS (homogénéité, rugosité, épaisseur). Ainsi, les capteurs réalisés par la suite le seront à partir d'un PMHS synthétisé avec une composition DH/TH de 95/5.

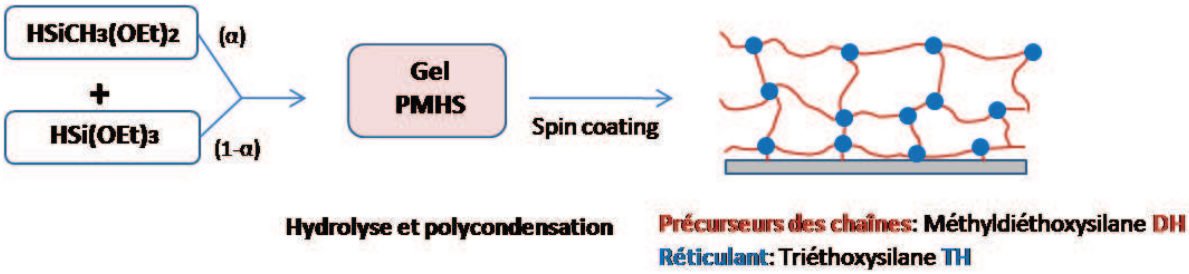


Figure III.66 : Schéma des différentes étapes de l'élaboration du film PMHS.

III.8.2 Activation des substrats et préparation du sol

- Substrats de dépôt

Dans notre travail, nous avons utilisé des « wafers » de silicium ainsi que des lames de verre comme substrat. Elles ont été coupées en des bandes rectangulaires de 2 cm x 2 cm.

- Nettoyage et activation

Les lames de silicium comportent une couche d'oxyde natif d'une épaisseur d'environ 1,8 nm. Les surfaces des wafers sont nettoyées et activées avant dépôt. Plongés dans une solution « piranha » (H_2SO_4/H_2O_2 70/30 v/v) à 90 °C pendant 1h, les substrats sont ensuite rincés abondamment avec de l'eau ultra-pure et séchés sous un courant d'azote puis chauffés à 110°C dans un four pendant 20 minutes.

- Préparation du sol

Pour préparer la solution de polymère, les deux monomères alcoxysilanes de départ DH et TH ont été polymérisés suivant la composition molaire DH/TH (% mol/mol 95/5) à une concentration d'environ 4 M dans l'éthanol. La réaction a été catalysée par l'acide triflique (solution 1 M dans l'éthanol absolu). Un taux d'hydrolyse $h = [H_2O]/[SiOEt] = 0.5$ est maintenu constant dans toutes les manipulations. Cette stœchiométrie correspond en théorie à l'hydrolyse et à la condensation complète d'un mélange α/(1-α) de DH/TH selon le procédé sol-gel (hydrolyse et de polycondensation du sol).

a) Etape d'hydrolyse :

$$Si\text{-}O\text{-}Et + H_2O \longrightarrow Si\text{-}OH + Et\text{-}OH$$

b) Etape de condensation des groupements polymérisables :

$$Si\text{-}OH + HO\text{-}Si \longrightarrow Si\text{-}O\text{-}Si + H_2O$$

$$Si\text{-}O\text{-}Et + HO\text{-}Si \longrightarrow Si\text{-}O\text{-}Si + Et\text{-}OH$$

c) Bilan global

$$\alpha\ HSi(CH_3)(OEt)_2 + (1-\alpha)\ HSi(OEt)_3 + (3-\alpha)/2\ H_2O \rightarrow [SiH(CH_3)O_{2/2}]_\alpha[SiHO_{3/2}]_{1-\alpha} + (3-\alpha)\ EtOH$$

- Dépôt à la tournette « spin-coating »

En vue d'obtenir des couches d'épaisseurs homogènes et sans défauts, la méthode de dépôt avec une tournette dite méthode de « spin-coating » (Figure III.67) a été utilisée.



Figure III.67 : Dépôt par spin-coating.

Le dépôt du matériau par spin-coating est réalisé en plusieurs étapes :

Après dépôt du sol sur le substrat, la tournette est actionnée à une vitesse constante de 4000 tr/min. Sous l'action de la force centrifuge, l'écoulement du sol sur la surface ainsi que l'évaporation du solvant s'effectuent. Ainsi, à une vitesse constante (au bout de quelques secondes), l'évaporation du solvant volatil deviendra le processus dominant conduisant à une augmentation de la viscosité du sol pour atteindre le point de gélification. Ce comportement a

été étudié par Meyerhorfer où une dépendance de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse de la rotation a été clairement établie.[24]. Après avoir déposé le polymère sur le substrat, le film obtenu est mis à l'étuve pendant 1h à 100 °C. Il est ensuite caractérisé pour déterminer son épaisseur et confirmer la présence des fonctions Si-H essentielles pour l'étape de greffage de la molécule sensible.

- Fonctionnalisation du polymère par la molécule sensible

  Cette étape est étudiée dans les paragraphes ci-dessous.

III.9 Choix du fluorophore

Comme nous l'avons vu précédemment, les travaux dans la littérature ont montré l'efficacité de molécules ou macromolécules contenant des groupements siloles ou silafluorènes dans la détection d'explosifs tels que les composés nitroaromatiques[25]. Tous les capteurs présentés dans les paragraphes précédents sont élaborés à partir de polysiloles et non à partir du monomère silole. Ceci s'explique d'une part, par la difficulté de préparer des films de siloles (ou de toute autre petite molécule) de bonne qualité par spin-coating et d'autre part, par le fait que l'utilisation de polymères conjugués permet, en théorie, d'observer un phénomène d'amplification d'extinction de la fluorescence. Pour remédier à ce problème, nous proposons de greffer la molécule sensible (silole) sur le PMHS afin d'empêcher sa cristallisation et ainsi, de la rendre utilisable dans les capteurs de composés nitroaromatiques. Ainsi, nous avons synthétisé un silole dont la structure permettra un greffage sur le PMHS : le *1-allyl-1-méthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilole (**23**)*.

Ce silole a été préparé suivant la méthode de Curtis (SchémaIII.14).[26] Dans une première étape, la lithiation du diphénylacétylène conduit au dilithiotétraphénylbutadiène. Ce dernier est ensuite mis en réaction avec un chlorosilane, ici l'allylméthyldichlorosilane pour obtenir la molécule souhaitée (**23**) sous la forme d'un solide jaune clair avec un rendement de 55%.

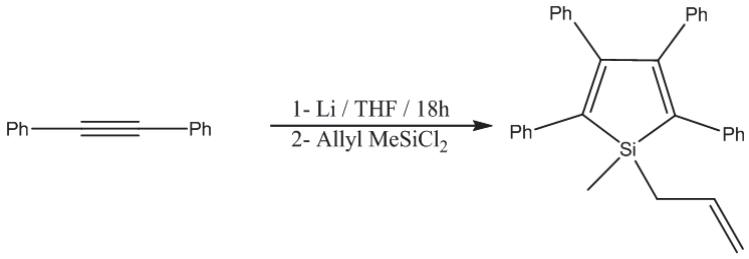
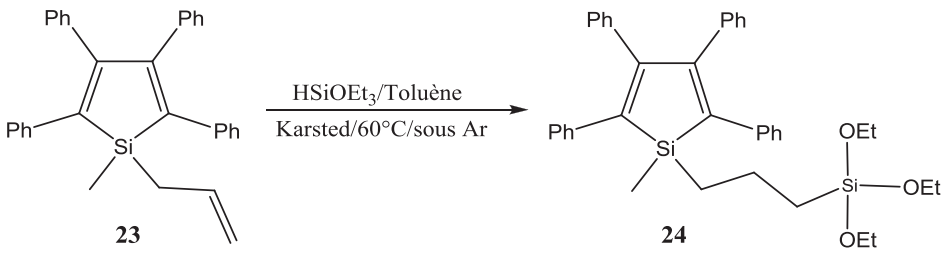


Schéma III.14 : Synthèse du *1-allyl-1-méthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilole* (**23**).

Le choix de ce dichlorosilane contenant une fonction allyle est motivé par la présence de la double liaison C=C permettant son greffage sur la couche de PMHS via une réaction d'hydrosilylation. La présence de deux groupements électrodonneurs différents sur l'atome de silicium (allyl et méthyl) conduit à une modification des propriétés de photoluminescence de **23**. Généralement, l'effet de la nature des substituants en position 1,1 du silicium est mineur comme le montre les valeurs de maxima d'absorption et d'émission similaires obtenues pour différents siloles 1,1 substitués[27]. Suivant le groupement impliqué dans la liaison σ Si-X, les niveaux d'énergies de la molécule peuvent être stabilisés ou déstabilisés. Cet effet est plus important sur l'orbitale LUMO de la molécule que sur la HOMO au regard de la participation de cette orbitale à la conjugaison intramoléculaire de l'orbitale σ* du silicium et l'orbitale π* du motif butadiène[28]. Toutefois, à cause de la présence de ces deux groupements différents, l'empilement à l'état solide est moins compact et les excitons obtenus après absorption d'un photon ont moins tendance à être désactivés par des interactions intermoléculaires conduisant à une augmentation du rendement quantique de fluorescence[29].

III.10 Fonctionnalisation du polymère par le silole

En raison de la présence de liaisons Si-H libres au sein du réseau, le greffage du silole sur le PMHS a été réalisé par une réaction d'hydrosilylation. Elle implique l'addition de la double liaison terminale du groupement allyl sur la liaison Si-H du polymère en présence d'un catalyseur. Afin de nous assurer que les doubles liaisons endocycliques ne seraient pas touchées par la réaction d'hydrosilylation, nous avons fait réagir le silole (**23**) avec le triéthoxysilane en présence du catalyseur de Karstedt dans le toluène (Schéma III.15). Après réaction, les analyses RMN ^{1}H montrent la présence d'un seul produit correspondant au couplage avec l'alcène terminal : le silole (**24**). Ce résultat indique que la fonctionnalisation du PMHS par le silole (**23**) est donc possible.



23 **24**

Schéma III.15 : Synthèse par hydrosilylation du silsesquioxane (**24**) à partir du silole (**23**).

La fonctionnalisation d'un film de PMHS95 (épaisseur de 1 µm et de surface 4 cm^2) est effectuée en plongeant ce dernier dans une solution de silole (**23**) en présence du catalyseur de

Karstedt (10^{-4} mmoles) dans le toluène (ou le *n*-hexane) pendant 12h à 60 °C[30, 31]. Des essais sous air et sous argon ont été menés. Les analyses ont mis en évidence que le taux de greffage est plus important lorsque la réaction d'hydrosilylation est effectuée sous air. En effet, la présence d'oxygène favorise la réaction en jouant le rôle de catalyseur[32]. A l'issue du temps de réaction, le substrat est lavé au toluène puis au chloroforme afin d'éliminer toute substance qui pourrait être physisorbée. Le substrat est enfin séché sous un flux d'argon.

III.11 Caractérisation du film PMHS avant et après fonctionnalisation

Après chaque étape, des caractérisations ont été effectuées pour vérifier que les objectifs ont été atteints.

- Caractérisation du film après le dépôt par spin-coating.

Le but de cette étape est de s'assurer que le film contient des fonctions Si-H. Le spectre infra-rouge ATR du film PMHS déposé (Figure III.68) montre une pic à 2167 cm^{-1} caractéristique de l'élongation de la liaison $\nu_{(Si\text{-}H)}$ ainsi que les bandes de vibration des groupements méthyles entre 2935 et 2915 cm^{-1}.

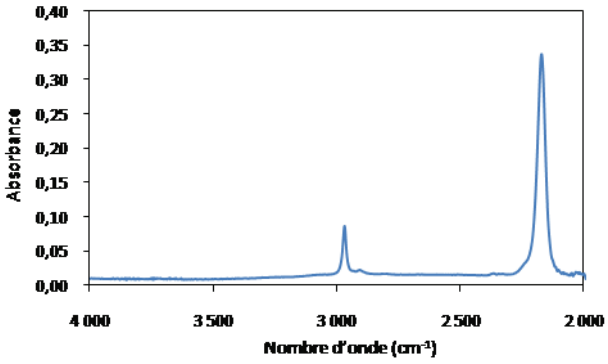


Figure III.68 : Spectre Infra-Rouge - ATR du film PMHS déposé sur une lame de verre.

- Caractérisation du film PMHS après greffage du silole.

Les modifications apportées au gel par la réaction d'hydrosilylation ont été confirmées par différentes analyses (UV, IR, fluorimétrie). Tout d'abord, le spectre d'absorption du substrat après greffage montre une bande autour de 370 nm correspondant à la présence de motifs siloles. La présence de ces derniers est d'ailleurs confirmée par une émission intense vers 485 nm (Figure III.69) en spectroscopie d'émission, caractéristique du silole. Plusieurs lavages ayant été réalisés au chloroforme, toute éventuelle physisorption de la molécule (**23**) dans le gel peut être exclue.

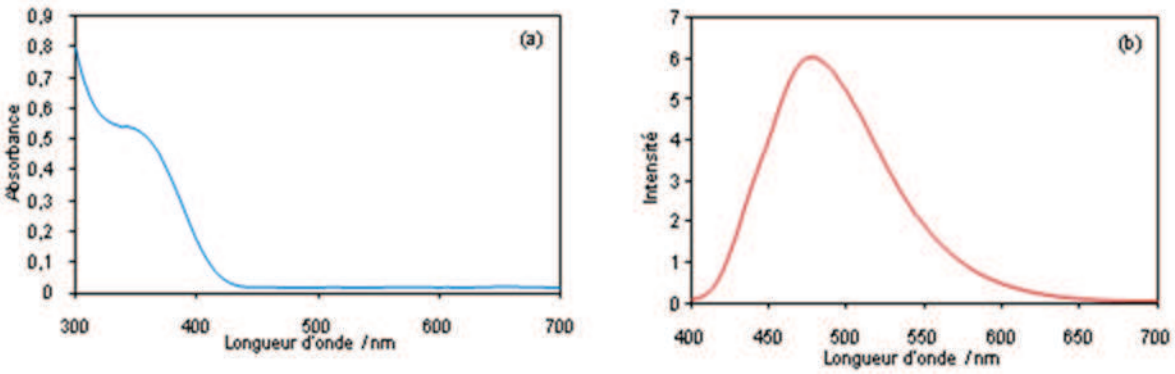


Figure III.69 : Spectres d'absorbance (a) et d'émission (b) du film PMHS après greffage de (**23**).

La diminution de la bande d'élongation $\nu_{(Si\text{-}H)}$ du gel accompagnée par l'apparition de pics autour de 3000 cm^{-1} correspondant à l'élongation $\nu_{as(CH2)}$ du silole (Figure III.70) atteste du greffage de ce dernier dans le film de PMHS.

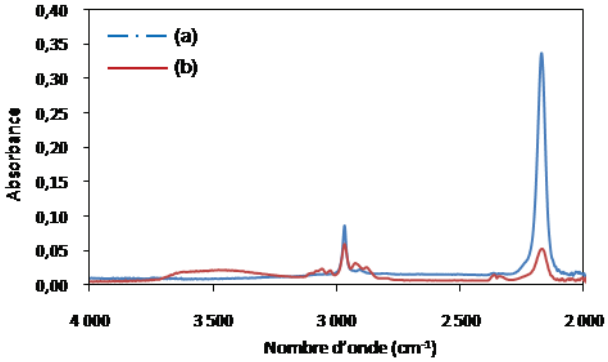


Figure III.70 : Spectres infra rouge du film PMHS (a) avant, (b) après greffage de (**23**).

III.12 Etude du film PMHS par XPS

La spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une méthode de caractérisation de surface. Elle est basée sur l'interaction de photons X avec la matière à analyser. Sous l'effet de photons, les électrons arrachés de la matière sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. Ces énergies permettent d'identifier la nature et l'environnement des atomes d'où proviennent ces électrons. L'objectif de cette analyse dans notre cas était d'avoir une idée sur la profondeur du greffage. L'épaisseur de la couche du polymère PMHS est de 1µm. En présence de solvant, un gonflement du polymère PMHS peut être observé conduisant à un meilleur contact entre l'analyte (composé nitroaromatique) et les molécules sensibles (silole). Malheureusement, la capacité de l'appareil présent dans l'Institut ne nous a pas permis d'apporter une réponse quant à la profondeur du greffage. Par

conséquent, nous nous sommes exclusivement limités à l'étude du film avant et après greffage.

III.12.1 Mesures XPS du film PMHS avant greffage

Le spectre XPS de Si2p (Figure III.71) réalisé avant greffage du silole montre la présence d'un seul type de silicium dans le polymère correspondant à l'espèce Si-O-Si présente majoritairement dans la structure du PMHS. Après greffage, de nouvelles composantes sont observées dans le signal Si2p (Figure III.71) assimilable au changement d'environnement autour su silicium du PMHS (Si-C) ainsi qu'à la présence du silicium du silole.

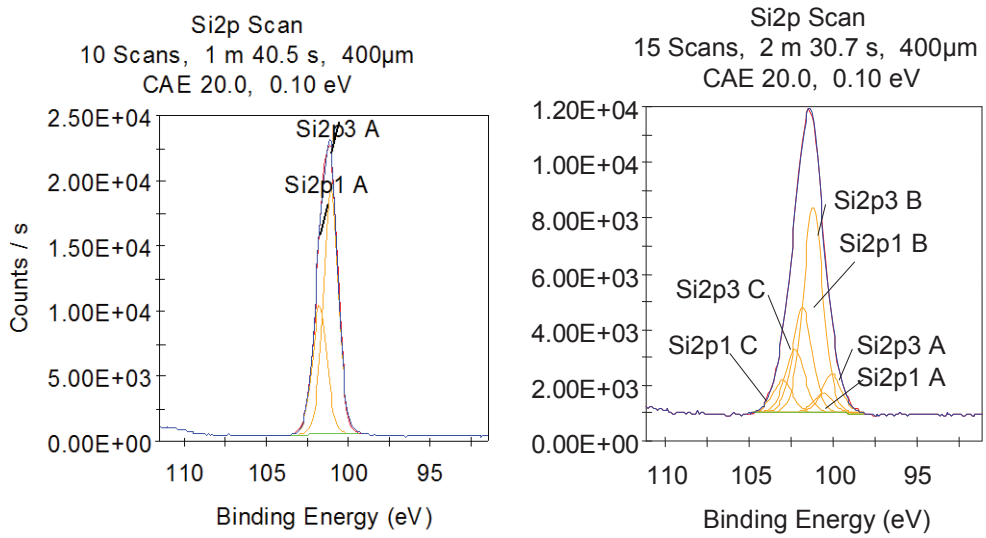


Figure III.71 : Spectres XPS du silicium 2p du film PMHS avant (gauche) et après greffage (droite).

III.13 Quantification du greffage du PMHS

Après différents essais, le taux moyen de fonctionnalisation du gel par les groupements siloles après hydrosilylation a été estimé à 9%. Cette valeur a été calculée à partir des équations III.1 basées sur le rapport de l'aire du pic de vibration des groupements CH_2 sur celui correspondant aux liaisons Si-H du spectre IR du gel avant et après fonctionnalisation avec n=3 (nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle greffée) (Figure III.72)[30].

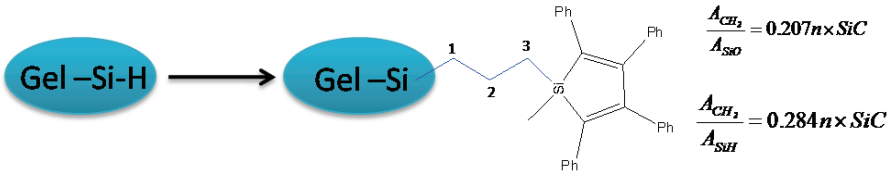


Figure III.72 : Equations (III.1) utilisées pour déterminer le taux du greffage du silole.

La valeur trouvée à partir de l'aire des pics des groupements CH_2 montre un greffage de 9%. Cependant, si on s'intéresse exclusivement à l'aire du pic de vibration liée aux liaisons Si-H, une diminution de 85% est notée. Cette différence peut s'expliquer par l'hydrolyse d'une partie des fonctions silanes en silanols. Cette hypothèse est renforcée par l'observation d'une bande de vibration à 3500 cm^{-1} dans le spectre IR après greffage correspondant aux liaisons Si-OH.

III.14 Effet de la présence d'un composé nitroaromatique sur le silole (23) en solution

Après avoir contrôlé toutes les étapes de fabrication du capteur, différents tests ont été menés pour s'assurer du fonctionnement du dispositif. Un test préliminaire a tout d'abord été réalisé en mesurant l'effet de la présence d'un composé nitroaromatique (soit le 1,3-dinitrobenzène (DNB) soit l'acide picrique (AP)) sur le silole (**23**) en solution. Ainsi, sur une solution à 10^{-5} M du silole (**23**) dans le chloroforme, des quantités bien déterminées de composé nitroaromatique ont été ajoutées. Les spectres d'émission (Figure III.73) ont été enregistrés après chaque ajout.

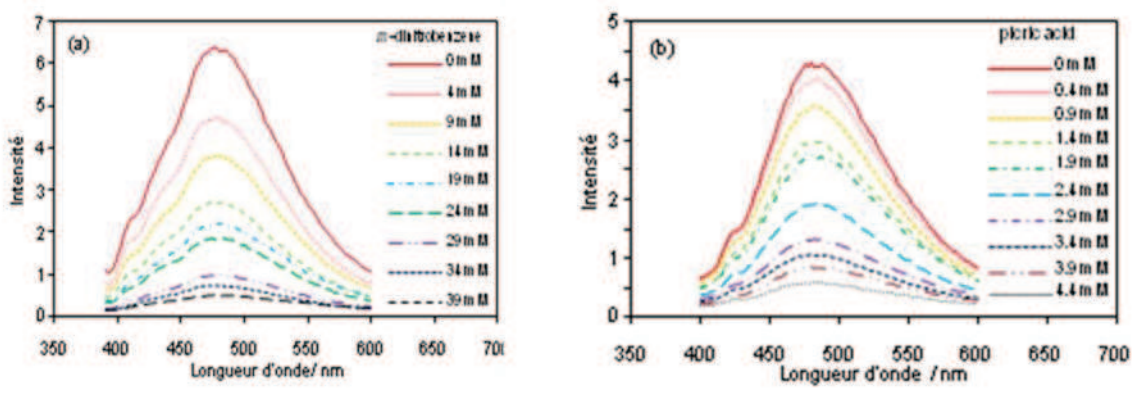


Figure III.73 : Spectres d'émission d'une solution 10^{-5}M du silole (**23**) dans le chloroforme en présence de : (a) 1,4-dinitrobenzéne et (b) d'acide picrique à 298 K.

Comme attendu, une diminution de la fluorescence en présence de DNB et d'AP est notée. Cette diminution correspond à un phénomène dit de « quenching » attribué à un

transfert d'un état excité du silole vers l'analyte.[33] Cette chute de l'intensité de la fluorescence est directement liée à la quantité d'analyte ajoutée. Une sensibilité accrue peut être toutefois notée dans le cas de l'acide picrique (Figure III.73).

III.15 Effet de la présence d'un composé nitroaromatique sur le capteur

III.15.1 Test du capteur vis à vis du DNB

Après avoir examiné la détection de composés nitroaromatiques par le silole (**23**) en solution, la deuxième étape de notre travail a consisté à examiner le comportement du silole greffé sur le PMHS en présence d'un composé nitroaromatique. La plaque de verre contenant le PMHS fonctionnalisé est plongée dans une cuve remplie de chloroforme.

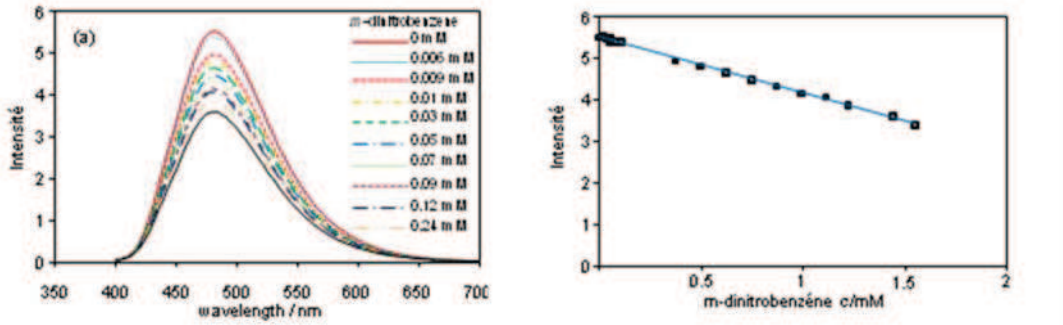


Figure III.74 : Spectre d'émission du capteur PMHS/silole dans le $CHCl_3$ en présence de DNB dans le $CHCl_3$ à 298 K (gauche) et évolution de l'intensité de la fluorescence en fonction de la concentration de DNB ajouté.

Le spectre d'émission du système est enregistré, puis des ajouts successifs de nitroaromatiques sont réalisés. Les spectres d'émission sont tracés après chaque ajout pour examiner la réaction du capteur.En analysant le spectre de la figure III.74, une limite de détection d'une concentration de l'ordre de 0,006 mM est relevée. Le silole greffé sur le polymère PMHS a un comportement similaire à celui observé en solution. Ainsi, le transfert de l'état excité du silole vers le DNB est possible dans le squelette du PMHS. Ce mécanisme de transfert entre la molécule sensible et l'analyte est assez stable vu la relation linéaire observée dans la Figure III.74 entre la diminution de la fluorescence du capteur et la concentration du DNB ajoutée.

III.15.2 Test du capteur vis à vis de l'AP

La même expérience a été réalisée en utilisant cette fois-ci l'acide picrique comme analyte. Dans ce cas, la chute de l'intensité de la fluorescence est nettement plus marquée (Figure III.75). Deux phénomènes peuvent expliquer ce résultat : le premier est celui du

transfert de charge entre le silole et l'acide picrique avec un effet direct sur la fluorescence. Un second phénomène vient s'ajouter à ce transfert de charge pour amplifier cette chute de la fluorescence. Ainsi, si on fait varier la durée de contact entre la molécule sensible et l'analyte, une forte baisse de l'intensité de la fluorescence est observée. Ce phénomène peut être attribué à la présence d'une réaction chimique entre le silole et l'acide picrique qui provoque la destruction du silole et par conséquent, une diminution de la fluorescence du capteur (Figure III.75).

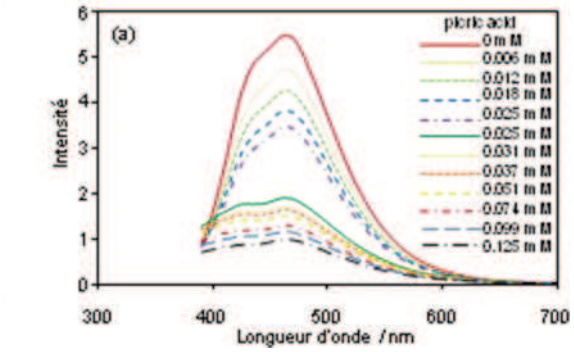


Figure III.75 : Spectres d'émissions du capteur PMHS/silole en fonction de la concentration d'AP ajouté dans le $CHCl_3$ à 298 K.

Les tests que nous avons réalisés montrent bien l'efficacité de ce nouveau capteur dans la détection de composés niroaromatiques comme le DNB et l'AP. Toutefois, des questions peuvent se poser quant à la participation du noyau aromatique de l'analyte dans le phénomène de « quenching ». Pour répondre à cette question, des tests supplémentaires on été menés en utilisant des composés aromatiques tels que le naphtalène, l'anthracène ou le toluène comme analyte. Aucune baisse de l'intensité de la fluorescence n'a été détectée, même avec des concentrations importantes en analyte. Ces résultats confirment sans ambigüité que la détection est basée sur des interactions de type donneur-accepteur entre le groupement nitro de l'analyte et l'atome de silicium oxophile du silole comme décrit par Trogler *et al*[12]. Ils excluent également tout effet de transfert d'électrons entre les noyaux aromatiques.

III.16 Calcul de la constante de Stern-Volmer

L'équation de Stern-Volmer étudie la cinétique des mécanismes de désactivation photochimique intermoléculaire. Elle représente l'action d'une espèce chimique sur l'accélération de la disparition d'une autre espèce chimique dans l'état excité. On peut représenter ce mécanisme par l'équation (III.2) :

(III.2)

$$A^* + Q \longrightarrow A + Q^*$$

La cinétique de ce mécanisme obéit à la loi de Stern-Volmer :

$$(I^\circ/I) - 1 = K_{sv}[A] \qquad \text{(III.3)}$$

où :

- I° désigne l'intensité de la fluorescence, en l'absence de désactiveur (analyte).
- I désigne l'intensité de la fluorescence en présence de désactiveur.
- K_{sv} désigne la constante du mécanisme de désactivation (constante de Stern-Volmer).
- [A] désigne la concentration du désactiveur (analyte).

III.16.1 Cas du dinitrobenzène

D'après l'équation (III.3) et à partir des résultats que nous avons obtenus, nous avons calculé les différentes valeurs des constantes du mécanisme de désactivation K_{sv}. La Figure III.76 montre le tracé de la relation présentée dans l'équation III.3. La relation linéaire entre la baisse de l'intensité de la fluorescence et la concentration du DNB dans le milieu montre un phénomène de désactivation statique[19], soit une seule valeur de la constante K_{SV}. La valeur trouvée (320) est largement inférieure à celle obtenue avec les polysiloles (4300) ce qui peut s'expliquer par l'absence du phénomène d'amplification du quenching due à la conjugaison intrinsèque du polymère.

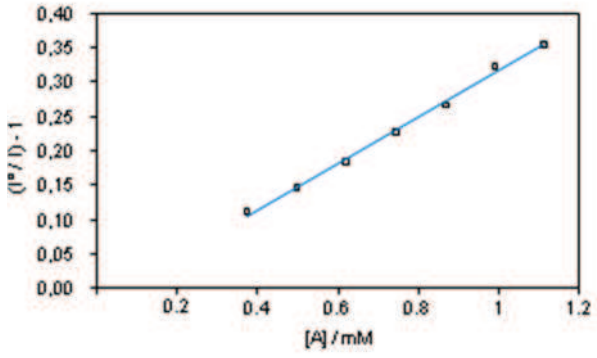


Figure III.76 : Tracé de l'équation de Stern-Volmer dans le cas du DNB.

III.16.2 Cas de l'acide picrique

Dans le cas de l'acide picrique, l'évolution de la K_{sv} est différente. Les valeurs sont beaucoup plus importantes (2400) signalant une activité importante du mécanisme de désactivation. Outre le transfert de charge entre le silole et le composé nitroaromatique, une

réaction chimique secondaire entre l'acide picrique et le silole se produit comme nous l'avons déjà décrit précédemment. Ce phénomène est bien illustré dans les figures III.76 et surtout III.77. Dans cette dernière figure, deux valeurs de K_{sv} sont observées : une première correspondant au mécanisme de désactivation photo-induit et la seconde, matérialisée par l'augmentation du rapport (I°/I) (temps d'attente de 50 minutes entre deux ajouts) correspondant à la réaction secondaire.

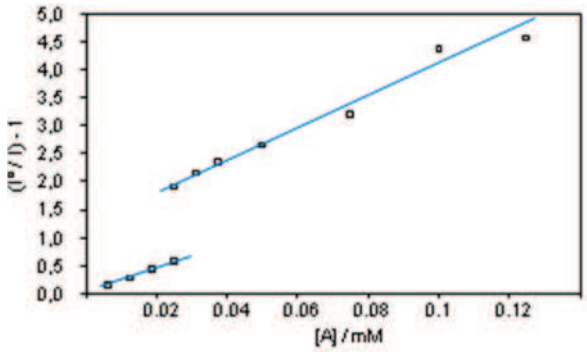


Figure III.77 : tracé des constantes Stern-Volmer dans le cas de l'AP.

III.17 Recyclage du capteur

Un des paramètres importants pour juger de la performance d'un capteur est sa recyclabilité, c'est-à-dire, sa capacité à être réutilisé. Pour pouvoir recycler un capteur, il faut arriver à désorber toutes les molécules d'analytes après usage. Dans ce cas, le capteur doit résister aux lavages par des solvants organiques sans qu'il y ait de dégradation ou de solubilisation de la couche sensible. Nous avons déjà montré la résistance du PMHS fonctionnalisé vis-vis des solvants organiques. Cet avantage nous a permis de régénérer la fluorescence initiale du capteur après utilisation. Une fois la détection de l'analyte terminée, un simple lavage du capteur avec du chloroforme redonne au capteur sa fluorescence initiale (Figure III.78).

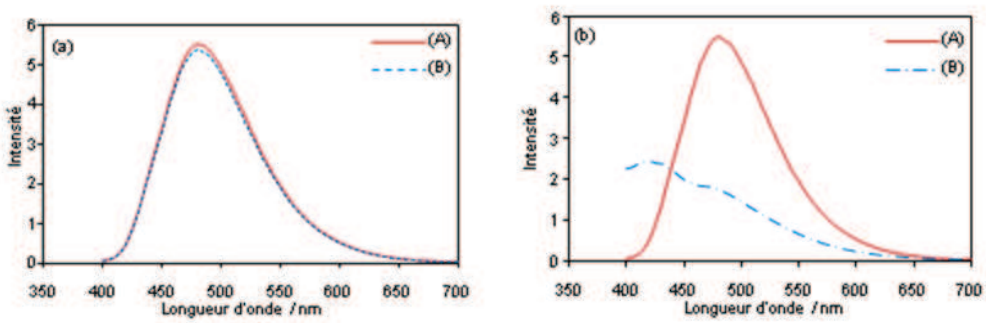


Figure III.78 : Spectres d'émission du capteur (A) avant et (B) après lavage pour le DNB (à gauche) et l'AP (à droite).

Néanmoins, dans le cas où l'analyte détecté est l'acide picrique, aucune régénération n'est possible. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, la réaction se produisant entre l'AP et le silole, provoque la destruction du silole et conduit à l'apparition de nouvelles espèces. Ces nouvelles espèces modifient l'allure du spectre d'émission (Figure III.78).

III.18 Etude de la sensibilité des capteurs aux vapeurs de composés nitroaromatiques

Après avoir montré l'efficacité du capteur en solution, quelques essais préliminaires de détection de vapeurs de composés nitroaromatiques ont été réalisés. Ainsi, le dispositif est placé dans une cuve et son spectre d'émission est enregistré (Figure III.79A). Les cristaux de DNB sont ensuite ajoutés. La cuve est fermée et un second spectre d'émission est collecté après une minute (Figure III.79B). L'examen de l'intensité relative des deux spectres d'émission permet de noter une diminution de la fluorescence du capteur avec les vapeurs de DNB. Toutefois, par manque de temps, aucune étude cinétique n'a été menée afin d'examiner l'efficacité de notre dispositif.

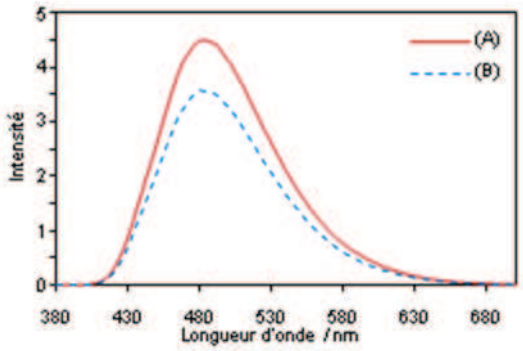


Figure III.79 : Spectre d'émission (a) en l'absence et (b) en présence de vapeur de DNB.

III.19 Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons abordé les différentes méthodes utilisées (matériaux, efficacité…) pour la détection d'explosifs tels que les composés nitroaromatiques. Les travaux décrits dans la littérature ont notamment montré que les capteurs élaborés, plus particulièrement ceux relatifs à notre étude (les capteurs à extinction de fluorescence), n'étaient pas toujours adaptés aux contraintes du milieu d'analyse : relargage de la molécule sensible dans le milieu, sensibilité limitée…Pour s'affranchir de ces limites, nous avons élaboré un capteur à extinction de fluorescence basé sur un polymère fonctionnalisé par un silole. Le polymère retenu (PMHS) à été synthétisé par voie sol-gel puis déposé sur un

substrat de verre. Ensuite la molécule sensible, le *1-allyl-1-méthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilole* à été greffée par une réaction d'hydrosilylation sur le PMHS. L'efficacité du dispositif a ensuite été testée vis-à vis de deux composés nitroaromatiques : le 1,3-dinitrobenzène et l'acide picrique, d'abord présents en solution, puis, présents sous forme de vapeur. Les expériences en solution ont permis de mettre en évidence un comportement similaire à celui du silole en solution et des limites de détection plus faibles que celles rencontrées dans la littérature pour ce type de dispositif. Cependant, les constantes du mécanisme de désactivation K_{SV} (320 pour le DNB et 24000 pour l'AP) sont comparables à celles obtenues avec des polymères (polysiloles, PPV, PPE…). De plus, en présence d'acide picrique, outre le phénomène de transfert de charges habituel entre le silole et le composé nitroaromatique, une réaction chimique secondaire conduit à la destruction du silole excluant tout recyclage du capteur. Les premières études en présence de vapeurs de nitroaromatiques (DNB) ont montré également l'efficacité de notre système dans ces conditions. D'autres études devront être menées (tests d'autres nitroaromatiques, cinétique en milieu gazeux….) pour mieux caractériser et connaître les limites de ce nouveau type de capteur.

Références bibliographiques

[1] R. S. B. S.W.Kercel, D.R. Patek, C.M. Smith, A.D.Hibbs, T.J. Rayner, *Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets II*,**1997**, *3079*, PP467.

[2] G. Watson, W. Horton, E. Staples, *Ultrason. Symp. Proc.* **1992**, 305.

[3] T. E. Mlsna, S. Cemalovic, M. Warburton, S. T. Hobson, D. A. Mlsna, S. V. Patel, *Sens. Actuators* **2006**, *116*, 192.

[4] A. Matzger, T. P. Vaid, N. S. Lewis, *Conference on detection and remediation Technologies for Mines and Minelike Targets,* **1999**, *3710*, 315.

[5] E. R. Goldman, I. L. Medintz, J. L. Whitley, A. Hayhurst, A. R. Clapp, H. T. Uyeda, J. R. Deschamps, M. E. Lassman, H. Mattoussi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6744.

[6] W. Thomas Samuel, 3rd, D. Joly Guy, M. Swager Timothy, *Chem Rev* **2007**, *107*, 1339.

[7] M. Swager, *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, *117*, 7017.

[8] J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864.

[9] J.-S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321.

[10] S. Yamaguchi, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12087.

[11] H. Sohn, M. J. Sailor, D. Magde, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3821.

[12] W. C. Trogler, H. Sohn, S. Liu, S. Toal, *Abstracts of Papers, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, United States, March 23-27, 2003* **2003**, INOR.

[13] J. C. Sanchez, A. G. Di Pasquale, A. A. Mrse, W. C. Trogler, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395*, 387.

[14] L. Chen, D. McBranch, R. Wang, D. Whitten, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 27.

[15] J. Kang, L. Ding, F. Lu, S. Zhang, Y. Fang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, *39*, 5097.

[16] G. He, G. Zhang, F. Lu, Y. Fang, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1494.

[17] Y. Liu, R. C. Mills, J. M. Boncella, K. S. Schanze, *Langmuir* **2001**, *17*, 7452.

[18] A. Gulino, P. Mineo, I. Fragala, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3877.

[19] L. Ding, J. Kang, F. Lue, L. Gao, X. Yin, Y. Fang, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 3112.

[20] S. Zhang, F. Lue, L. Gao, L. Ding, Y. Fang, *Langmuir* **2007**, *23*, 1584.

[21] K. A. DeFriend, D. A. Loy, K. V. Wilson, K. V. Salazar, *Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, United States, March 28-April 1, 2004* **2004**, INOR.

[22] V. Gualandris, F. Babonneau, M. T. Janicke, B. F. Chmelka, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 75.

[23] T. Thami, B. Bresson, C. Fretigny, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 1504.

[24] T. Suhara, H. Fukui, M. Yamaguchi, *Colloids Surf., A* **1995**, *101*, 29.

[25] H. Sohn, M. J. Sailor, W. C. Trogler, *Abstracts of Papers, 221st ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, April 1-5, 2001* **2001**, INOR.

[26] M. D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6011.

[27] S. Yamaguchi, R.-Z. Jin, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 73.

[28] X. Zhan, S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2009**, 1948.

[29] Z. Zhao, Z. Wang, P. Lu, C. Y. K. Chan, D. Liu, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Y. Ma, B. Z. Tang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7608.

[30] G. Nasr, H. Bestal, M. Barboiu, B. Bresson, T. Thami, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 2785.

[31] T. Thami, G. Nasr, H. Bestal, A. van der Lee, B. Bresson, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3546.

[32] L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5998.

[33] J. C. Sanchez, W. C. Trogler, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 3143.

CHAPITRE 4

Partie expérimentale

- **Condition générales**

Les réactions décrites ont été réalisées sous atmosphère inerte avec de l'argon ultra pur d'air liquide en utilisant la technique de rampes à vide.

- **Purification des solvants**

Les solvants et certains réactifs (chlorosilanes) ont été préalablement séchés et distillés sous atmosphères inerte en utilisant les agents desséchant décrits dans le tableau ci-dessous. Le séchage des solvants en fin de réaction est effectué avec du $MgSO_4$ anhydre.

Solvant ou réactifs	Agents desséchants
THF	CaH_2 puis Na/Benzophénone
Ether	Na/benzophénone
Me_2SiCl_2	CaH_2
$MeSiCl_3$, $SiCl_4$	CaH_2

- **Purifications des produits**

Silice 60A, 35-70 μm, de Carlos Erba. De la silice (SiO_2) Fluka pour la chromatographie.

- **Appareillages**
  - **Point de fusion**

Ils ont été mesurés avec un appareil BÜCHI Melting Point B-540.

- **Résonance magnétique nucléaire**

Ces spectres ont été enregistrés sur un appareil BRUKER Advance DPX 200 pour les RMN ^{1}H et ^{13}C et sur un BRUKER AC 200 pour le ^{29}Si. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). La multiplicité des signaux est donnée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet)…

- **Spectroscopie U.V- visible**

Ces spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Séconam Anthélie Advance 2. Les cuves de quartz utilisées sont de 1 cm et les solutions utilisées sont à 10^{-5} M.

- **Spectrométrie de fluorescence**

Les spectres de photoluminescence ont été réalisés sur un spectromètre SLM AMINCO 8100 dans du dichlorométhane ou du chloroforme. Les rendements quantiques ont été mesurés avec une longueur d'onde d'excitation de 410 nm pour les siloles en utilisant le pérylène comme référence et à 325 nm pour les butadiènes en utilisant le 9,10-diphénylanthracéne comme référence.

- **Spectronétrie de Masse**

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL JMS DX 300 en mode FAB^{+} en utilisant l'alcool méta-nitrobenzylique (NBA) comme matrice.

- **Spectrométrie de Masse Haute Résolution ou Impact Electronique EI**

Ces spectres ont été réalisés sur un appareil JEOL SX 102. Les spectres de haute résolution sont réalisés en mode FAB^{+} dans une matrice NBA.

- **Analyse Elémentaire**

Les analyses élémentaires ont été réalisées au service commun d'analyse de l'Université de Montpellier II.

- **Electrochimie**

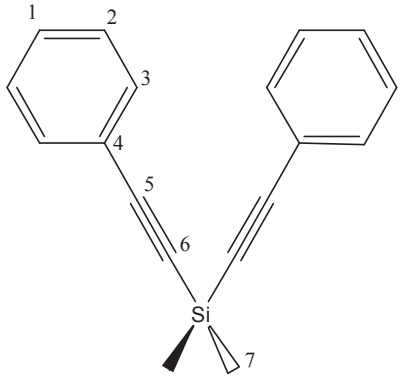
Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes contenant une électrode de référence (Electrode au Calomel Saturé (ECS)), une électrode de travail de verre avec un disque de carbone (diamètre 3 mm) et une contre électrode de platine. L'appareil électrochimique utilisé est un potentiostat – galvanostat Autolab PGSTAT 20 (Ecochemie, The Netherlands). Le solvant utilisé est l'acétonitrile anhydre avec

l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAF) comme électrolyte support. La concentration du substrat est de 10^{-3} M.

Modes opératoires

Bis-(phényléthynyl)-diméthylsilane (**1**)

Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte et à -78 °C, 31,5 mL de *n*-BuLi 2 M dans l'hexane (0,063 mol) sont ajoutés à une solution de phénylacétylène (6,43 mL, 0,063 mol) dans 100 mL d'éther anhydre. On laisse ensuite revenir le mélange réactionnel à température ambiante tout en le maintenant sous agitation pendant 1h. A l'issue de ce temps, le mélange est refroidi à 0°C, puis une solution de dichlorodiméthylsilane (3,87 g, 0,030 mol) fraichement distillé dans 200 mL d'éther anhydre est additionnée goutte à goutte. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le mélange est hydrolysé. Les phases sont séparées et la phase organique est extraite avec 3 fois 20 mL d'éther. L'ensemble des phases éthérées est rassemblé, séché et évaporé. Le solide obtenu est ensuite recristallisé dans du pentane pour conduire à 6,4 g de cristaux blancs (82%).



Pf : 80 °C

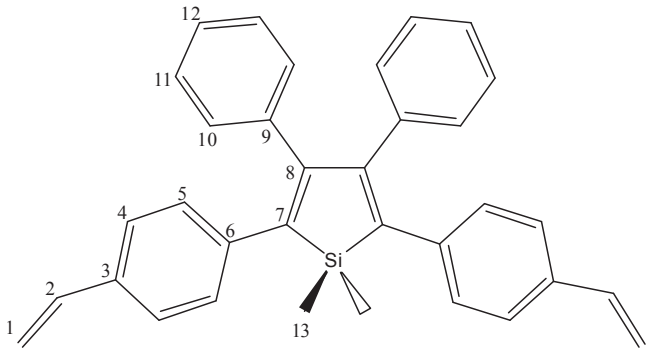
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,63-7,50 (m, 10 H, H1-H2-H3) ; 0,56 (s, 6 H, H7).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, δ en ppm) : 132,3 ; 129,1 ; 128,6 ; 123,1 (C1-C4) ; 107,1 (C6) ; 90,0 (C5) ; -3,1 (C7).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : -39,0

Masse Haute Résolution (FAB$^+$, m-NBA) : m /z calculée pour $C_{18}H_{16}Si$: 260,4099 observée 260,4112.

2,5-[Bis(styryl)]-1,1-diméthyl-3,4-diphényl-silole (**2**)



Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, du naphtalène (1,02 g, 0,008 mol) est dissout dans 15 mL de THF anhydre, puis du lithium coupé en petits morceaux (0,056 g, 0,008 mol) est ajouté. Au bout de 10 minutes, la réaction prend un aspect vert foncé, caractéristique de la formation du naphtalènelithium. Le mélange réactionnel est laissé pendant 4 h sous agitation à température ambiante. Une solution de bis(phényléthynyl)-diméthylsilane (**1**) (0,49 g, 0,002 mol) dans 10 mL de THF est ensuite canulée sur la solution de naphtalènelithium. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 5 min puis refroidi à 0°C et enfin dilué avec 15 mL de THF. Du $ZnCl_2$/TMEDA (2,08 g, 0,008 mol) est alors rapidement introduit dans le milieu et le milieu réactionnel est laissé 10 min à 0°C puis 1h à température ambiante. Le catalyseur $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0,134 g, 0,0002 mol) est ensuite ajouté ainsi que (0,728 g, 0,004 mol) du 4-bromostyrène. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 18h. La réaction est ensuite refroidie puis versée dans 100 mL d'eau. La phase organique est extraite avec 2 fois 100 mL d'éther. Les phases éthérées sont rassemblées, séchées et évaporées sous vide. Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange CH_2Cl_2/pentane (15/85) pour conduire à 0,42 g d'un solide jaune (45%).

Pf : 210°C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,21 (d, 4 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8, $H_{aromatic}$) ; 7,07-7,02 (m, 6 H, $H_{aromatic}$) ; 6,91 (d, 4 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8, $H_{aromatic}$) ; 6,87-6,82 (m, 4 H, $H_{aromatic}$) ; 6,65 (*dd*, 2 H, $^3J_{H\text{-}H}$

$_{trans}$ = 18, $^{3}J_{H\text{-}H\ cis}$ = 10, H2) ; 5,68 (d, 2 H, $^{3}J_{H\text{-}H\ trans}$ = 18, H1) ; 5,19 (d, 2 H, $^{3}J_{H\text{-}H\ cis}$ = 10, H1') ; 0,51 (s, 6 H, H13).

RMN $^{13}C\{^{1}H\}$ ($CDCl_3$, δ en ppm) : 154,5 ; 141,8 ; 139,9 ; 139,3 ; 137,1 ; 135,2 ; 130,4 ; 129,5 ; 127,9 ; 126,7 ; 126,3; 113,4 (C1) ; 1,5 (C13).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 7,9

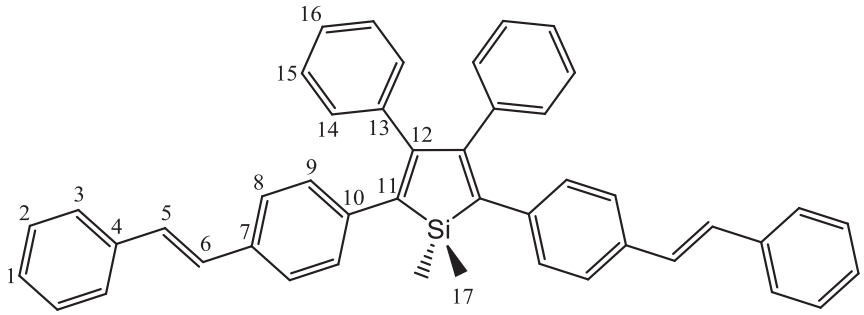
Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES^+) : m /z calculée pour $C_{34}H_{30}Si$: 446,21, observée pour $C_{34}H_{30}Si^+$ 446,3.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 268 (4,78), 381 (4,46).

Micro analyse pour $C_{34}H_{30}Si$ **:** valeurs calculées C, 86,50 ; H, 6,48, valeurs trouvées C, 86,28 ; H, 6,43.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 470 (0,002)

1,1-diméthyl-3,4-diphényl-2,5-bis(4-styrylphényl)silole (**3**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **2**, en utilisant le 4-bromostilbène (0,569 g, 0,0022 mol) à la place du 4-bromostyrène. Le produit est chromatographié sur gel de silice en utilisant comme éluant un mélange chloroforme/éther de pétrole (10/90) pour conduire à 0,43 g du composé **3** sous forme d'un solide jaune orangé (70%).

Pf : 291°C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,50 (d, 4H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6, $H_{aromatic}$) ; 7,37-7,29 (m, 12H, $H_{aromatic}$) ; 7,08-7,05 (m, 10H, $H_{aromatic}$) ; 6,98 (d, 4H, $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8, $H_{aromatic}$) ; 6,87 (m, 4H, $H_{aromatic}$) ; 0,55 (s, 6H, H17).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ en ppm) : 155,1; 141,9; 141,2; 138,9; 133,8; 130,3; 129,8; 127,8; 127,1 ; 112,1 ; 34,3 ; 22,8 ; 14,2 ; -3,1 (C17).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 7,9

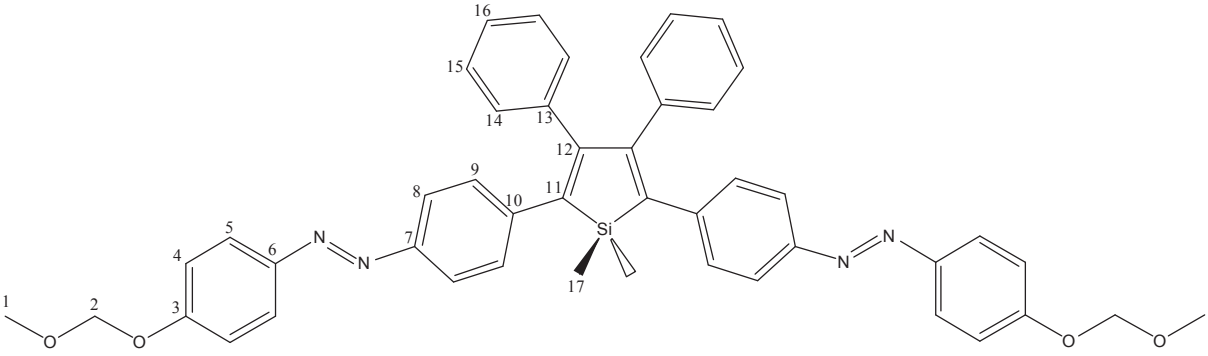
Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES^+) : m /z calculée pour $C_{46}H_{38}Si$: 618,27, observée pour $C_{46}H_{38}Si^+$ 619,3.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 295 (4,87), 398 (4,63).

Micro analyse pour $C_{46}H_{38}Si$ **:** valeurs calculées C, 89,27 ; H, 6,19, valeurs trouvées C, 89,20 ; H, 6,14.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 508 (0,031)

1,1-diméthyl-3,4-diphényl-2,5-bis(4-(méthoxyméthoxydiazophényl)silole (**4**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **2**, en utilisant du (E)-(4-bromophényl)-(4-méthoxyméthoxyphényl)diazéne (1,28 g, 0,004 mol) à la place du 4-bromostyrène. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice, en utilisant le mélange CH_2Cl_2/pentane (30/70) comme éluant pour conduire à 0,27 g du composé **4** sous la forme d'un solide orange (20%).

Pf : degradation à 263°C

RMN ^1H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,88 (d, 4 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8, $H_{aromatic}$) ; 7,7 (d, 4 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8, $H_{aromatic}$) ; 7,07-7,18 (m, 14 H, $H_{aromatic}$) ; 6,85-6,90 (m, 8 H, $H_{aromatic}$) ; 5,27 (s, 4 H, H2) ; 3,54 (s, 6 H, H1) ; 0,57 (s, 6 H, H17).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ en ppm) : 160,0 ; 156,1 ; 151,8 ; 148,1 ; 143,6 ; 142,7 ; 138,8 ; 130,5 ; 130,0 ; 127,1 ; 126,0 ; 125,1 ; 118,8 (C3-C16) ; 94,9 (C2) ; 55,6 (C1) ; -3,7 (C17).

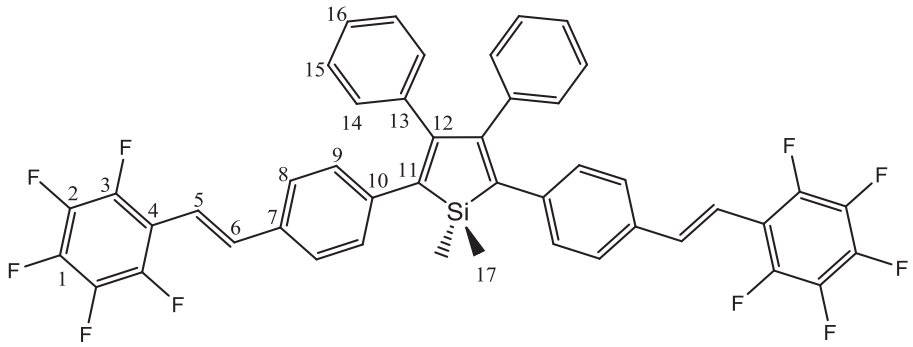
RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 7,9

Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES^+) : m /z calculée pour $C_{46}H_{42}N_4O_4Si$: 742,30, observée pour $C_{46}H_{42}N_4O_4Si^+$ 742,4.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 335 (5,03), 404 (5,16).

Micro analyse pour $C_{46}H_{42}N_4O_4Si$ **:** valeurs calculées C, 74,37 ; H, 5,70 ; N, 7,54, valeurs trouvées C, 74,45 ; H, 5,42 ; N, 7,38.

1,1-diméthyl-2,5-bis(4-(perfluorostyryl)phényl)-3,4-diphénylsilole (**5**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **2**, en utilisant le 4-bromophényl(perfluorostyrène) (0,767 g, 0,0022 mol) à la place du 4-bromostyrène. Le produit est chromatographié sur gel de silice avec comme éluant chloroforme/éther de pétrole (10/90) pour conduire à 0,45 g du composé **5** sous la forme d'un solide jaune clair (56%).

Pf : 215°C

RMN ^1H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,41-7,32 (m, 6 H, $H_{aromatic}$) ; 7,10-7,06 (m, 6 H, $H_{aromatic}$) ; 6,98 (d, 4 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 10, $H_{aromatic}$) ; 6,88-6,86 (m, 6 H, $H_{aromatic}$) ; 0,55 (s, 6 H, H17).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ en ppm) : 155,1 ; 141,9 ; 141,2 ; 139,0 ; 138,9 ; 130,2 ; 129,8 ; 128,0 ; 127,1 ; 112,3 ; 34,4 ; 27,7 ; 14,5 ; 1,4 ; -3,2 (C17).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$, δ en ppm) : -142,9 (2F-E, F_{ortho}) ; -156,7 (1F-E, F_{para}) ; -163,0 (2F-E, F_{meta}).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 8,2.

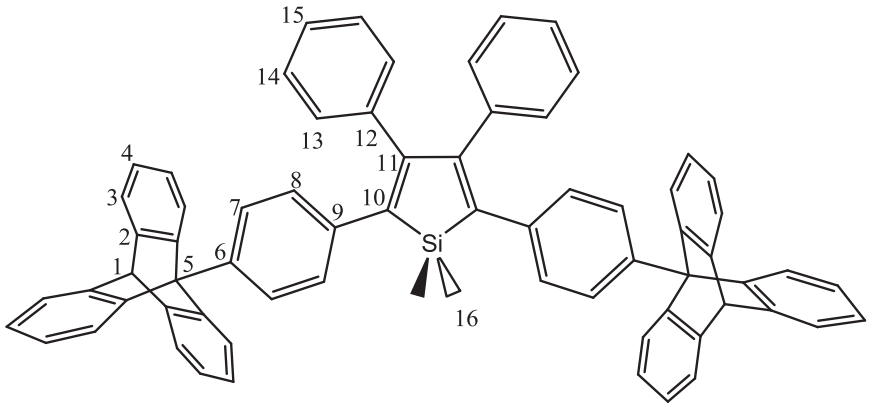
Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES^+) : m /z calculée pour $C_{46}H_{28}F_{10}Si$: 798,18, observée pour $C_{34}H_{30}Si^+$ 799,3.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 302 (4,88), 396 (4,73).

Micro analyse pour $C_{46}H_{28}F_{10}Si$ **:** valeurs calculées C, 69,17 ; H, 3,53, valeurs trouvées C, 69,06 ; H, 3,42.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 520 (0,028)

2,5-[Bis-(4-triptycèn-9-yl-phényl)]-1,1-diméthyl-3,4-diphénylsilole (**6**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **2**, en utilisant du 9-(*p*-Bromophényl)triptycène (1.83 g, 0,002 mol) à la place du 4-bromostyrène. Le produit est chromatographié sur gel de silice, en utilisant le mélange CH_2Cl_2/pentane (30/70) comme éluant pour conduire à 0,5 g du composé **6** sous la forme d'un solide jaune clair (54%).

Pf : degradation à 375°C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : δ = 7,95(d, 4 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8, $H_{aromatic}$) ; 7,46 (d, 4 H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 8, $H_{aromatic}$) ; 7,32-7,25 (m, 10 H, $H_{aromatic}$) ; 7,16-6,95 (m, 24 H, $H_{aromatic}$) ; 5,46 (s, 2 H, H1) ; 0,81 (s, 6 H, H16).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, δ en ppm) : 154,8 ; 146,8 ; 141,7 ; 139,0 ; 133,5 ; 131,2 ; 130,1 ; 128,9 ; 127,5 ; 126,4 ; 125,0 ; 124,5 ; 123,5 (C2-C4, C6-C15) ; 60,0 (C1) ; 55,1 (C5) ; -3,6 (C16).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 8.0.

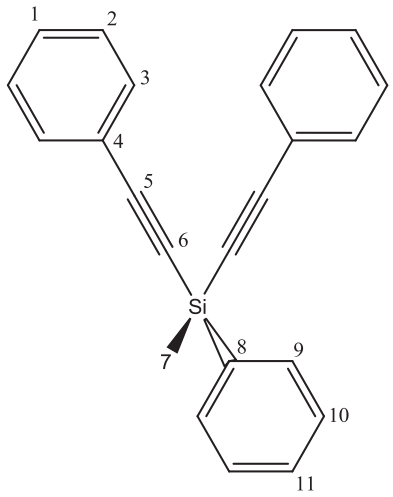
Spectre de Masse (FAB+, m-NBA) : m /z calculée pour $C_{70}H_{50}Si$: 918, observée 918.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 261 (4,89), 363 (4,27).

Micro analyse pour $C_{70}H_{50}Si$: valeurs calculées C, 87.50 ; H, 6.48, valeurs trouvées C, 87,48 ; H, 6,33.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 492 (0,014)

Bis(phényléthynyl)méthyl(phényl)silane (**7**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **1**, en utilisant du dichlorométhylphénylsilane (5,73 g, 0,03 mol) à la place du dichlorodiméthylphénylsilane. Le résidu après évaporation est recristallisé dans l'hexane pour conduire à 7,4 g de cristaux blancs (77 %).

Pf : 71 °C

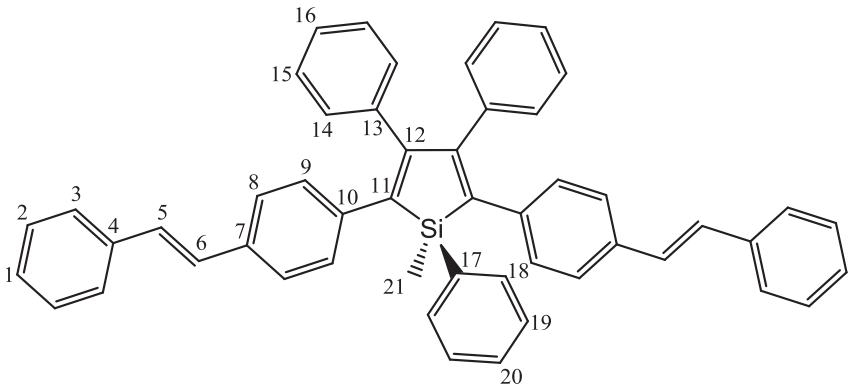
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,79-7,76 (m, 2 H, $H_{aromatic}$) ; 7,49 (m, 4 H, $H_{aromatic}$) ; 7,37-7,33 (m, 3 H, $H_{aromatic}$) ; 7,30-718 (m, 6 H, $H_{aromatic}$) ; 0,62 (s, 3 H, H7).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, δ en ppm) : 134,0 ; 132,1 ; 129,9 ; 128,9 ; 128,1 ; 122,4 (C2-C4, C8-C11) ; 107,2 (C5) ; 88,9 (C6) ; 0,0 (C7).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) :-43,7

Masse Haute Résolution (FAB$^+$, m-NBA) : m /z calculée pour $C_{18}H_{16}Si$: 322,12 observée 322,1.

1-méthyl-1-phényl-3,4-diphényl-2,5-bis(4-styrylphényl)silole (**8**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **2**, en utilisant le bis(phényléthynyl)méthyl(phényl)silane (**7**) (0,322 g, 0,001 mol) à la place de **1** et le 4-bromostilbène (0,569 g, 0,0022 mol) à la place du 4-bromostyrène. Le produit est chromatographié sur gel de silice en utilisant le mélange chloroforme/cyclohexane (10/90) comme éluant pour conduire à 0,45 g du composé **8** sous la forme d'un solide jaune (66%).

Pf : 215°C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,55-7,68 (m, 3H, $H_{aromatic}$) ; 7,30-7,40 (m, 7H, $H_{aromatic}$) ; 7,10-7,22 (m, 8H, $H_{aromatic}$) ; 6,94-7,07 (m, 8H, $H_{aromatic}$) ; 6,65-6,88 (m, 11H, $H_{aromatic}$) ; 0,80 (s, 3H, H21).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ en ppm) : 156,7 ; 140,7 ; 139,1 ; 135,0 ; 134,2 ; 130,5 ; 130,3 ; 129,9 ; 128,8 ; 128,1 ; 127,1 ; 127,0 (C1-C20) ; -5,93 (C21).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 1,3

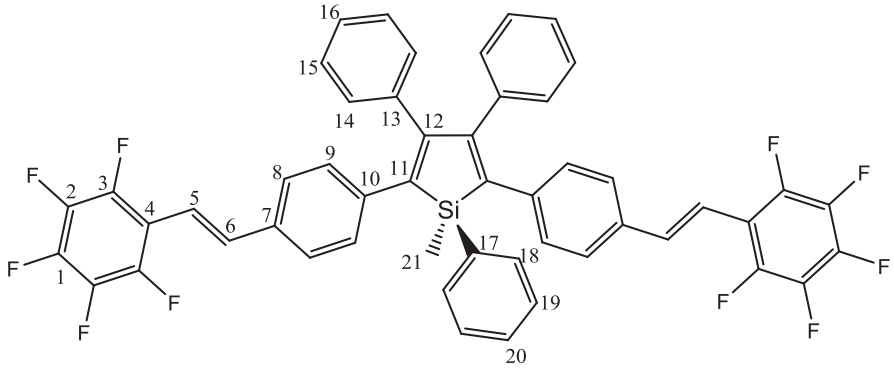
Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES$^+$) : m /z calculée pour $C_{51}H_{40}Si$: 680,29, observée pour $C_{51}H_{40}Si^+$ 681,3.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 297 (5,05), 399 (4,83).

Micro analyse pour $C_{34}H_{30}Si$ **:** valeurs calculées C, 87,50 ; H, 6,48, valeurs trouvées C, 89,88 ; H, 5,86.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 536 (0,038)

1-méthyl-1-phényl-3,4-diphényl-2,5-bis(4-(perfluorostyryl)phényl)silole (**9**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **2**, en utilisant le bis(phényléthynyl)méthyl(phényl)silane (**7**) (0,322 g, 0,001 mol) à la place de **1** et le 4-bromophényl(perfluorostyrène) (0,767 g, 0,0022 mol) à la place du 4-bromostyrène. Le produit est chromatographié sur gel de silice en utilisant le mélange chloroforme/cyclohexane (10/90) comme éluant pour conduire à 0,48 g du composé **9** sous la forme d'un solide jaune (55%).

Pf : 175 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,73-7,69 (m, 2H, $H_{aromatic}$) ; 7,45-7,41 (m, 2H, $H_{aromatic}$) ; 7,24 (d, 4H, , $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8, $H_{aromatic}$) ; 7,13-7,09 (m, 6H, $H_{aromatic}$) ; 6,95-6,89 (m, 8H, $H_{aromatic}$).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ en ppm) : -5.7 (C21), 126.5, 126.8, 126.9, 127.8, 128.1, 128.4, 128.7, 128.9, 129.0, 129.8, 130.3, 135.0, 137.9, 139.2, 139.4, 156.1 (C1-C20).

RMN ^{19}F ($CDCl_3$, δ en ppm) : -143,1 (2F-E, F_{ortho}), -156,9 (1F-E, F_{para}), -163,1 (2F-E, F_{meta}).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 1,4

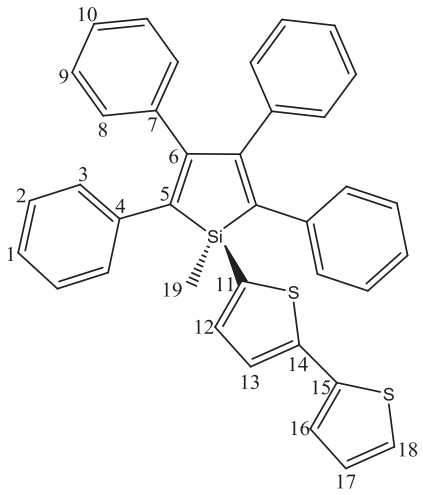
Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES^+) : m /z calculée pour $C_{51}H_{30}F_{10}Si$: 860,23, observée pour $C_{51}H_{30}F_{10}Si^+$ 860,21.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 229 (5,02), 398 (4,47).

Micro analyse pour $C_{51}H_{34}F_{10}Si$ **:** valeurs calculées C, 71,16 ; H, 3,51, valeurs trouvées C, 71,09 ; H, 3,44.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 529 (0,023)

1-(2,2'-bithiophén-5-yl)-1-méthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilole (**10**)



Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte et à -78°C, 0,92 mL d'une solution de *n*-butyllithium 2,5 *M* dans l'hexane (0,0023 mol) sont ajoutés à une solution de 5-bromo-2,2'-bithiophène (0,562 g, 0,0023mol) dans 10 mL du THF anhydre. La réaction est laissée pendant 30 min sous agitation à -78°C puis 30 min à température ambiante. Le mélange réactionnel est ensuite canulé sur une solution de 1-chloro-1-méthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilole (1g, 0,0023 mol) dans 25 mL de THF. Le mélange est porté à reflux pendant 12 h. La réaction est ensuite refroidie puis versée dans 100 mL d'eau et extraite avec 2 x 30 mL d'éther. Les phases éthérées sont rassemblées, séchées et évaporées sous vide. Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant le mélange pentane/CH_2Cl_2 (15/85) comme éluant. Le résidu obtenu est enfin recristallisé dans un mélange hexane/CH_2Cl_2 pour conduire à 0,31 g de **10** sous la forme de cristaux jaunes (23%).

Pf : 77 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,33 (d, 1H, $^3J_{H\text{-}H}$ = 3,5, $H_{aromatic}$) ; 7,28-7,26 (m, 2H, $H_{aromatic}$) ; 7,25-7,23 (m, 2H, $H_{aromatic}$) ; 7,11-7,02 (m, 12H, $H_{aromatic}$) ; 6,98-6,87 (m, 8H, $H_{aromatic}$) ; 0,87 (s, 3H, H19).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ en ppm) : 146,7 ; 139,4 ; 137,1 ; 136,9 ; 133,4 ; 128,6 ; 128,2 ; 127,9 ; 127,7 ; 126,4 ; 125,0 ; 124,5 ; 123,5 ; 123,1 ; 118,0 (C1-C18); -3,57 (C19).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 4,64

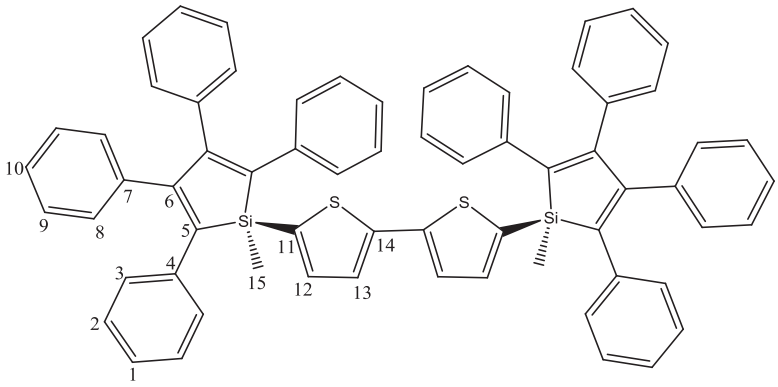
Masse Haute Résolution (FAB^+, m-NBA) : m /z calculée pour $C_{37}H_{28}S_2Si$: 564,14 observée 564,1.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 326 (4,42), 375 (3,98).

Micro analyse pour $C_{34}H_{30}Si$ **:** valeurs calculées C, 78,68 ; H, 5,00 ; S, 11,35 valeurs trouvées C, 78,28 ; H, 5,03 ; S, 11,20

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 493 (0,0024)

5,5'-bis(1-méthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilol-1-yl)-2,2'-bithiophène (**11**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que celui de **10**, en utilisant du 5,5'-dibromo-2,2'-bithiophène (0,411 g, 0,0011 mol) à la place du 5-bromo-2,2'-bithiophène. Le produit est chromatographié sur gel de silice avec comme éluant pentane/CH_2Cl_2 (10/90). Il est enfin recristallisé dans un mélange hexane/CH_2Cl_2 pour conduire à 0,82 g de **11** sous la forme d'une poudre jaune verte (74%).

Pf : 301 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,30-7,25 (m, 2H, $H_{aromatic}$) ; 7,10-7,02 (m, 24H, $H_{aromatic}$) ; 6,99-6,84 (m, 16H, $H_{aromatic}$) ; 0,83 (s, 6H, H15).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ en ppm) : 155,9 ; 144,2 ; 139,9 ; 139,3 ; 138,9 ; 138,0 ; 132,5 ; 130,0; 129,5 ; 128,3 ; 128,1 ; 128,0 ; 126,9 ; 126,2 (C1-C14) ; -3,57 (C15).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 4,6

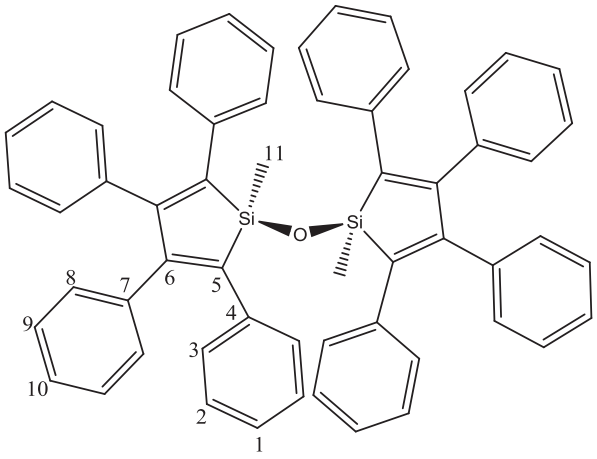
Masse Haute Résolution (FAB$^+$, m-NBA) : m /z calculée pour $C_{66}H_{50}S_2Si$: 962,29 observée 962.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 256 (4,85), 344 (4,63).

Micro analyse pour $C_{34}H_{30}Si$ **:** valeurs calculées C, 82,28 ; H, 5,23 ; S, 6,66 valeurs trouvées C, 81,98 ; H, 5,03 ; S, 6,70.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 492 (0,003).

1,1'-oxybis(1-méthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilole) (**12**)



Dans un tube de Schlenk, sous atmosphère inerte, du diphénylacétylène (5 g, 0,0028 mol) est dissout dans 25 mL de THF anhydre puis du lithium coupé en petits morceaux (0,177 g, 0,0025 mol) est ajouté. Au bout de 15 min, la réaction prend un aspect vert foncé, caractéristique de la formation du dilithien. Le mélange réactionnel est laissé pendant 12h sous agitation à température ambiante. A l'issue de ce temps, ce mélange est ensuite additionné goutte à goutte pendant 20 min sur une solution de trichlorométhylsilane ($MeSiCl_3$) (1,26 mL, 0,001 mol) dans 120 mL de THF. Le mélange prend alors un aspect jaune foncé caractéristique de la formation de l'intermédiaire 1-chloro-1-méthyle-2,3,4,5-tétraphénylsilole. La réaction est ensuite portée à reflux pendant 5h puis hydrolysée avec 100 mL d'eau et extraite avec 2 fois 100 mL d'éther. Les phases éthérées sont rassemblées, séchées et évaporées sous vide. Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant le mélange CH_2Cl_2/pentane (15/85) comme

éluant. Il est enfin recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2/hexane pour conduire à 0,92 g de **12** sous forme de cristaux jaune vert (40%).

Pf : 268 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,14-6,99 (m, 32H, $H_{aromatic}$) ; 6,77-6,72 (m, 8H, $H_{aromatic}$) ; 0,44 (s, 6H, H11).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ en ppm) : 155,6 ; 144,2 ; 139,9 ; 139,3 ; 132,9 ; 132,1 ; 128,5 ; 128,0 ; 127,4 ; 126,9 (C1-C10) ; -0,57 (C11).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 0,1

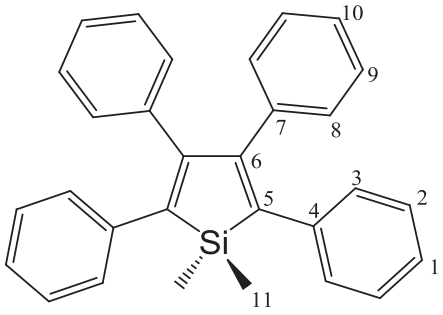
Masse Haute Résolution (FAB$^+$, m-NBA) : m /z calculée pour $C_{58}H_{46}OSi$: 814,31 observée 814.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 258 (4,82), 375 (4,28).

Micro analyse pour $C_{58}H_{46}OSi$ **:** valeurs calculées C, 85,46 ; H, 5,69 ; valeurs trouvées C, 85,45 ; H, 5,43.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 500 (0,0029).

1,1-diméthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilole (**13**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **2**, en utilisant du bromophényl (1,83 g, 0,002 mol) à la place du 4-bromostyrène. Le produit est chromatographié sur gel de silice, en utilisant le mélange CH_2Cl_2/pentane (20/80) comme éluant pour conduire à 0,5 g du composé **13** sous la forme d'un solide jaune clair (54%).

Pf : 172 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,32-7,25 (m, 12H, $H_{aromatic}$) ; 7,16-6,95 (m, 8H, $H_{aromatic}$) ; 0,81 (s, 6H, H16).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, δ en ppm) : 154,8 ; 146,8 ; 141,7 ; 139,0 ; 133,5 ; 131,2 ; 130,1 ; 128,9 ; 127,5 ; 126,4 ; 125,0 ; 124,5 ; -3,6 (C11).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 8.

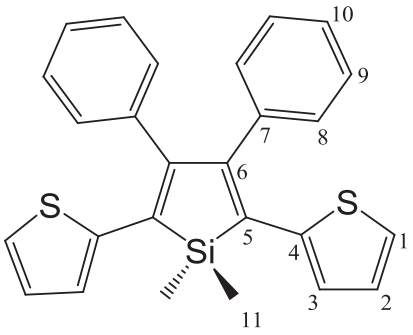
Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES^+) : m /z calculée pour $C_{30}H_{26}Si$: 414,18, observée pour $C_{30}H_{26}Si^+$ 415,31.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 359 (3,97).

Micro analyse pour $C_{30}H_{26}Si$: valeurs calculées C, 86.91 ; H, 6.32, valeurs trouvées C, 86,78 ; H, 6,13.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 467 (0,0014)

1,1-diméthyl-3,4-diphényl-2,5-di(2-thienyl)silole (**14**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **2**, en utilisant du 2-bromothiophéne (0,65 g, 0,004 mol) à la place du 4-bromostyrène. Le produit est chromatographié sur gel de silice, en utilisant le mélange CH_2Cl_2/pentane (20/80) comme éluant pour conduire à 0,56 g du composé **14** sous la forme d'un solide orange (65%).

Pf : 173°C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,26-7,16 (m, 6H, $H_{aromatic}$) ; 7,07-7,01 (m, 6H, $H_{aromatic}$) ; 6,93-6,89 (m, 4H, $H_{aromatic}$) ; 0,73(s, 6H, H11).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ en ppm) : 152,6 ; 142,8 ; 139,0 ; 135,2 ; 129,6 ; 128,4 ; 127,1 ; 126,9 ; 126,1 ; 125,6 ; -1,9 (C11).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 9,3.

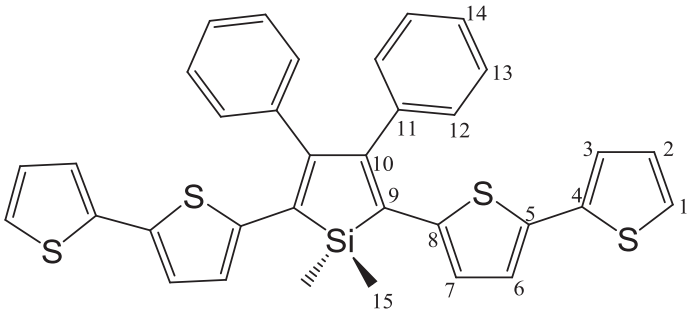
Masse Haute Résolution (FAB+, m-NBA) : m /z calculée pour $C_{26}H_{22}SiS_2$: 426,09 observée 426,19.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 266 (4,14) ; 418 (4,28).

Micro analyse pour $C_{26}H_{22}SiS_2$: valeurs calculées C, 73.19 ; H, 5.20, valeurs trouvées C, 73,14 ; H, 5,08.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 515 (0,0014)

1,1-diméthyl-3,4-diphényl-2,5-Bis[5-(2-thienyl)-2-thienyl]silole (**15**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **2**, en utilisant du 5-bromo-2,2'-bithiophéne (0,98 g, 0,004 mol) à la place du 4-bromostyrène. Le produit est chromatographié sur gel de silice, en utilisant le mélange CH_2Cl_2/pentane (20/80) comme éluant pour conduire à 0,7 g du composé **15** sous la forme d'un solide rouge (59 %).

Pf : 207-208 °C

RMN ^1H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,19-7,13 (m, 6H, $H_{aromatic}$) ; 7,05-7,01 (m, 6H, $H_{aromatic}$) ; 6,88 (d, 2H, , $^3J_{H\text{-}H}$ = 3, $H_{aromatic}$) ; 6,85-6,84 (m, 4H, $H_{aromatic}$) ; 6,78 (d, 2H, , $^3J_{H\text{-}H}$ = 3, $H_{aromatic}$) . 0,71 (s, 6H, H15).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ en ppm) : 152,8 ; 142,2 ; 138,7 ; 137,6 ; 127,0 ; 136,5 ; 131,7 ; 129,4 ; 128,55 ; 127,9 ; 127,4 ; 124,1 ; 123,36 ; 123,1 -1,7 (C15).

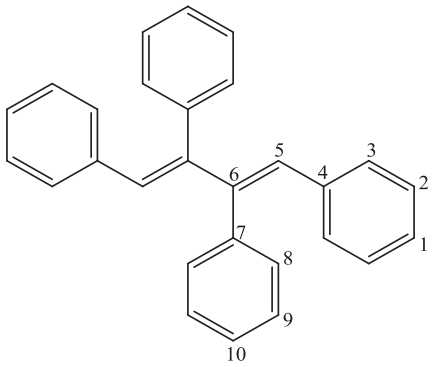
RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 9,3.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 476 (4,38).

Micro analyse pour $C_{34}H_{26}SiS_4$: valeurs calculées C, 69.11 ; H, 4.43, valeurs trouvées C, 69,51 ; H, 4,45.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 556 (0,0039).

1,2,3,4-tétraphényl-1,3-butadiène (**16**)



Dans un ballon de 50 mL, le silole **13** (0,22 g, 0,00055 mol) est mis en solution dans du THF anhydre (20 mL). 5,5 mL d'une solution de fluorure de tétrabutylamonium 1 M dans du THF (0,0055mol) sont ensuite ajoutés et le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4 h. le mélange est ensuite ramené à température ambiante, 100 mL d'eau sont ajoutés et la phase organique est extraite avec 2 x 100 mL de CH_2Cl_2. Les phases organiques sont rassemblées, séchées et évaporées sous vide. Le solide obtenu est ensuite recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2/hexane pour conduire à 0,175 g du composé **16** sous la forme de cristaux transparents (89%).

Pf : 188 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,49-7,33 (m, 10H, $H_{aromatic}$) ; 7,08-7,04 (m, 6H, $H_{aromatic}$) ; 6,80-6,75 (m, 4H, $H_{aromatic}$) ; 6,34 (s, 2H, H5).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, δ en ppm) : 146,0 ; 140,1 ; 137,6 ; 132,0 ; 130,8 ; 129,9 ; 129,2 ; 128,2 ; 127,7 ; 127,9.

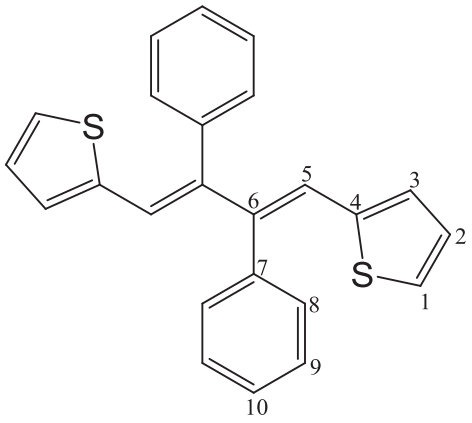
UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 281 (4,50), 333 (4,57).

Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES^+) : m /z calculée pour $C_{28}H_{22}$: 358,17 observée 359,2.

Micro analyse pour $C_{28}H_{22}$: valeurs calculées C, 93.81 ; H, 6,19, valeurs trouvées C, 93,51 ; H, 6,45.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 389 (0,012).

2,2'-((1E,3E)-2,3-diphénylbuta-1,3-diéne-1,4-diyl)dithiophéne (**17**)



Ce composé a été préparé suivant le même mode opératoire que **16**, avec l'utilisation de **14** (0,23 g, 0,00055 mol) à la place de **13**. Le produit brut obtenu est recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2/hexane pour conduire à 0,180 g du composé **17** sous la forme de cristaux jaune clair (91%).

Pf : 215 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,63-7,56 (m, 6H, $H_{aromatic}$) ; 7,39-7,31 (m, 4H, $H_{aromatic}$) ; 7,02 (d, 2H, , $^3J_{H\text{-}H}$ = 4, $H_{aromatic}$) ; 6,73 (t, 2H, H2) ; 6,65 (d, 2H, , $^3J_{H\text{-}H}$ = 4, $H_{aromatic}$) ; 6,39 (s, 2H, H5).

RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, δ en ppm) : 142,6 ; 141,5 ; 138,4 ; 130,6 ; 129,1 ; 128,2 ; 126,9 ; 126,1 ; 124,9.

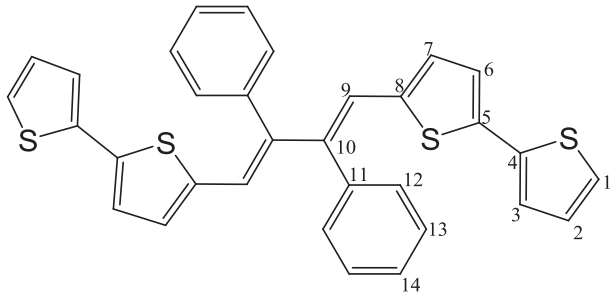
UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 275 (4,59), 365 (4,57).

Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES^+) : m /z calculée pour $C_{24}H_{18}S_2$: 370,08, observée pour $C_{34}H_{30}S_2^+$ 371,1.

Micro analyse pour $C_{24}H_{18}S_2$: valeurs calculées C, 77.27 ; H, 4.79 ; S, 17,94 ; valeurs trouvées C, 77,28 ; H, 4,85 ; S, 17,56.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 417 (0,0076).

5,5'-((1E,3E)-2,3-diphénylbuta-1,3-diéne-1,4-diyl)di-2,2'-bithiophéne (**18**)



Ce composé à été préparé suivant le même mode opératoire que **16**, avec l'utilisation de **15** (0,32 g, 0,00055 mol) à la place de **13**. Le produit brut obtenu est recristallisé dans un mélange CH_2Cl_2/hexane pour conduire à 0,21 g du composé **16** sous la forme de cristaux rouges (71%).

Pf : 220 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,60-7,55 (m, 6H, $H_{aromatic}$) ; 7,39-7,35 (m, 4H, $H_{aromatic}$) ; 7,24-7,19 (m, 2H, , $H_{aromatic}$) ; 6,93-6,91 (m, 4H, $H_{aromatic}$) ; 6,86 (d, 2H, , $^3J_{H\text{-}H}$ = 4, $H_{aromatic}$) ; 6,55 (d, 2H, , $^3J_{H\text{-}H}$ = 4, $H_{aromatic}$) ; 6,30 (s, 2H, H9).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, δ en ppm) : 141,5 ; 138,4 ; 138,1 ; 130,5 ; 130,0 ; 129,6 ; 128,4 ; 127,7 ; 124,9 ; 124,6 ; 124,4 ; 124,2 ; 123,7 ; 123,3 ; 122,9.

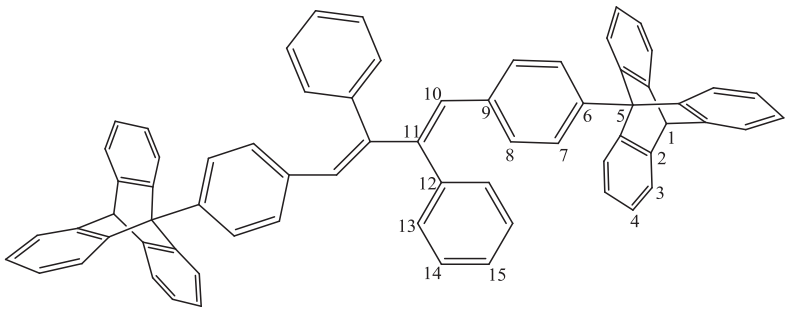
UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 266 (4,46), 434 (4,65).

Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES$^+$) : m /z calculée pour $C_{32}H_{22}S_4$: 534,06, observée pour $C_{32}H_{22}S_4^+$ 535,1.

Micro analyse pour $C_{32}H_{22}S_4$: valeurs calculées C, 71,87 ; H, 4,15 ; S, 23,98 ; valeurs trouvées C, 71,66 ; H, 4,17 ; S, 24,06.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 550.

9,9'-((1E,3E)-2,3-diphénylbuta-1,3-diéne-1,4-diyl)di-phényletriptycéne (**19**)



Ce composé a été préparé suivant le même mode opératoire que **16**, avec l'utilisation de **6** (0,5 g, 0,00055 mol) à la place de **13**. Le produit brut obtenu est recristallisé dans diméthylformanide (DMF) à chaud pour conduire à 0,32 g du composé **19** sous la forme de cristaux transparents (68%).

Pf : degradation à 300 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,83 (d, 4H, , $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8, $H_{aromatic}$) ; 7,60-7,50 (m, 10H, $H_{aromatic}$) ; 7,42 (d, 6H, , $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 6, $H_{aromatic}$) ; 7,19 (d, 6H, , $^{3}J_{H\text{-}H}$ = 8, $H_{aromatic}$) ; 7,10-6,94 (m, 18H, $H_{aromatic}$) ; 6,56 (s, 2H, H10).

RMN ^{13}C{^{1}H} ($CDCl_3$, δ en ppm) : 146,6 ; 146,4 ; 134,8 ; 131,4 ; 131,0 ; 130,4 ; 129,5 ; 129,0 ; 127,6 ; 125,0 ; 124,5 ; 124,4 ; 123,5.

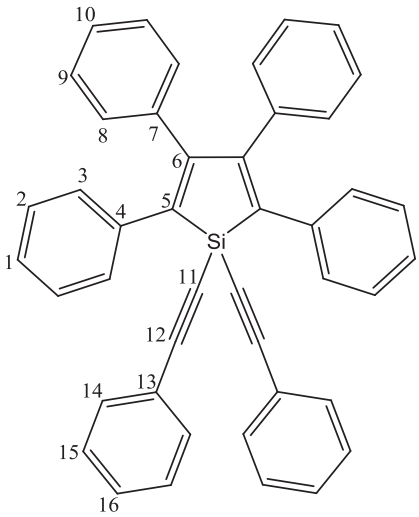
UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 276 (4,76), 346 (4,77).

Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES^+) : m /z calculée pour $C_{68}H_{46}$: 862,36, observée pour $C_{68}H_{46}^{+}$ 863,4.

Micro analyse pour $C_{68}H_{46}$: valeurs calculées C, 94,63 ; H, 5,37 ; valeurs trouvées C, 94,26 ; H, 5,67.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 433 (0,017).

1,1-Bis(phényléthynyle)-2,3,4,5-tétraphénylsilole (**20**)



Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, du diphénylacétyléne (6 g, 0,0033 mol) est dissout dans 25 mL de THF anhydre, puis du lithium coupé en petits morceaux (0,180 g, 0,0025 mol) est ajouté. Au bout de 15 min la réaction prend un aspect rouge foncé, caractéristique de la formation du dilithien, elle est laissée pendant 12h sous agitation à température ambiante. A l'issue de ce temps, le mélange est additionné goutte à goutte pendant 20 min sur une solution de tétrachlorosilane $SiCl_4$ (1,86 mL, 0,0011 mol) dans 120 mL du THF. Le mélange prend alors un aspect jaune foncé caractéristique de la formation de l'intermédiaire 1,1-dichloro-2,3,4,5-tétraphénylsilole. La réaction est ensuite portée sous reflux pendant 5h. A part, dans un deuxième tube de Schlenk, sous atmosphère inerte et à 0°C, 4,65 mL d'une solution de *n*-butyllithium 2,5 *M* dans l'hexane (0,0011 mol) sont ajoutés à une solution de phénylacéthyléne (1,27 g, 1,1 mmol) dans 10 mL de THF anhydre. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min puis additionné goutte à goutte sur la solution de dichlorosilole précédemment préparé. Le mélange réactionnel est agité pendant 2h à température ambiante puis hydrolysé avec 100 mL d'eau et la phase organique est extraite avec 2 fois 100 mL d'éther. Les phases éthérées sont rassemblées, séchées et évaporées sous vide. Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant le mélange CH_2Cl_2/pentane (20/80) comme éluant. Il est enfin cristallisé dans un mélange CH_2Cl_2/pentane pour conduire à 2,9 g de **20** sous forme de cristaux verts (48%).

Pf : 214-216 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz): 7,58-7,53 (m, 4H, $H_{aromatic}$) ; 7,36-7,07 (m, 22H, $H_{aromatic}$) ; 6,93-6,87 (m, 4H, $H_{aromatic}$).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ en ppm) : 156,3 ; 138,2 ; 137,7 ; 134,8 ; 132,2 ; 129,5 ; 129,4 ; 129,1 ; 128,0 ; 127,7 ; 127,4 ; 126,5 ; 126,1 ; 122,1 (C1-C10) ; 108,5 (C12) ; 85,7 (C11).

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 4,6.

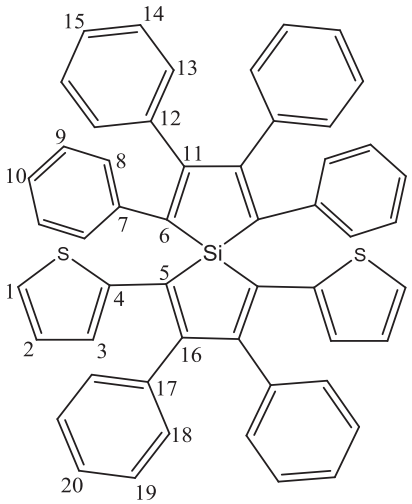
Masse Haute Résolution (FAB^+, m-NBA) : m /z calculée pour $C_{44}H_{30}Si$: 586,28 observée 586.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 255 (4,77), 378 (3,94).

Micro analyse pour $C_{44}H_{30}Si$ **:** valeurs calculées C, 90,06 ; H, 5,15 ; valeurs trouvées C, 89,45 ; H, 5,23.

Fluorescence (λ_{max} en nm, rendement quantique en solution) : 500 (0,001).

2,3,3',4,4',5-héxaphényl-2,5-di(2-thiényl)spirobisilole (**21**)



Dans un Schlenk sous atmosphère inerte, du naphtalène (0,844 g, 0,0066 mol) est dissout dans 5 mL de THF anhydre, puis du lithium coupé en petits morceaux (0,039 g, 0,0066 mol) est ajouté. Au bout de 10 min, la réaction prend un aspect vert foncé, caractéristique de la formation du naphtalènelithium. Le MR est laissé pendant 4h sous agitation à température ambiante. Une solution de 1,1-Bis(phényléthynyl)-2,3,4,5-tétraphénylsilole (**20**) (0,996 g, 0,0017 mol) dans 10 mL de THF est ensuite canulée sur la solution de naphtalènelithium. Le mélange est laissé sous agitation pendant 5 min puis refroidi à 0°C et enfin dilué avec 15 mL de THF. Du $ZnCl_2$/TMEDA (1,66 g, 0,0066 mol) est alors rapidement introduit dans le milieu. Le milieu réactionnel est laissé 10 min à 0°C puis 1h à température ambiante. Le

catalyseur $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (0,035 g, $5x10^{-5}$ mol) est ensuite ajouté ainsi qu'une solution du 2-bromothiophéne (0,136 g, $8,5x10^{-4}$ mol) dans 10 mL de THF. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 18h. La réaction est ensuite refroidie puis versée dans 100 mL d'eau et extraite avec 2 fois 100 mL d'éther. Les phases éthérées sont rassemblées, séchées et évaporées sous vide. Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant le mélange CH_2Cl_2/pentane (30/70) comme éluant pour conduire à 60 mg de **21** sous la forme d'un solide orange (5%).

Pf : degradation à 280 °C.

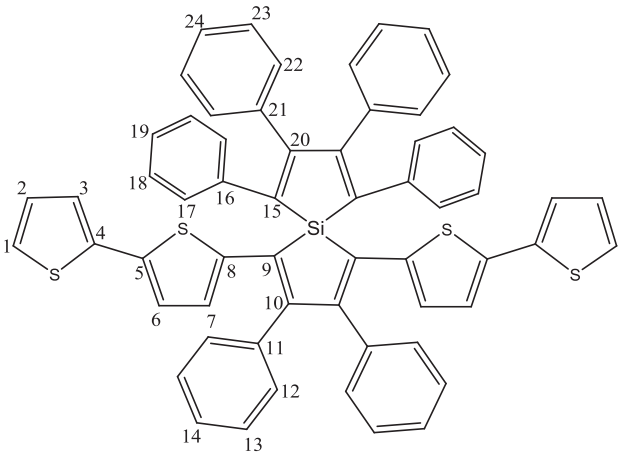
RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,26-6,99 (m, 32H,$H_{aromatic}$) ; 6,90-6,85 (m, 4H, $H_{aromatic}$).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 164,7 ; 158,0 ; 140,4 ; 139,0 ; 138,7 ; 129,7 ; 129,2 ; 127,9 ; 127,8 ; 127,7 ; 127,5 ; 127,3 ; 126,6 ; 125,9 ; 125,7.

RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : -40,3

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 400 (4,22).

2,3,3',4,4',5-héxaphényl-2,5-bis(5-(2-thiényl)-2-thiényl)spirobisilole (**22**)



Ce produit a été préparé selon le même mode opératoire que **21**, en utilisant du 5-bromo-2,2'-bithiophène (0,206 g, $8,5x10^{-4}$ mol) à la place du 2-bromothiophène. Le produit est chromatographié sur gel de silice en utilisant le mélange pentane/CH_2Cl_2 (30/70) comme éluant pour conduire à 0,45 g de **22** sous la forme d'un solide rouge foncé (30%).

Pf : dégradation à 380 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, J en Hz) : 7,17-6,82 (m, 40H, $_{Haromatic}$).

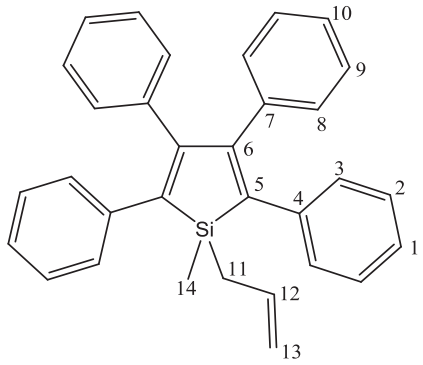
RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ en ppm) :157,6 ; 156,4 ; 141,2 ; 139,5 ; 139,0 ; 137,7 ; 137,1 ; 136,3 ; 129,9 ; 129,1 ; 128,8 ; 127,9 ; 127,7 ; 127,0 ; 126,1 ; 125,0 ; 124,8 ; 124,6 ; 124,5, 124,0 ; 123,7 ; 123,2

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) : 384 (4,28), 494 (4,27).

Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES$^+$) : m /z calculée pour $C_{60}H_{40}S_4Si$: 916,18, observée pour $C_{34}H_{30}Si^+$ 917,31.

Micro analyse pour $C_{60}H_{40}S_4Si$ **:** valeurs calculées C, 81,11 ; H, 5,13 ; S, 10,65 valeurs trouvées C, 81,20 ; H, 5,39 ; S, 10,92.

1-allyl-1-méthyl-2,3,4,5-tétraphénylsilole **(23)**.



Dans un Schlenk sous atmosphère inerte et à température ambiante, du diphénylacétylène (5g, 0,028 mol) est dissout dans 25mL de THF anhydre, puis du lithium coupé en petits morceaux (0,0177 g, 0,025 mol) est ajouté. Au bout de quelques minutes, le milieu réactionnel prend un aspect vert foncé, caractéristique de la formation du dilithien, elle est laissée pendant 12 heures sous agitation. A l'issue de ce temps, la solution de 1,4-dilithio-1,2,3,4-tétraphénylbutadiene obtenu est additionnée goute à goute sur une solution contenant 1,55 mL d'allylméthyldichlorosilane (0,010 mol) dans 120 mL de THF. Le mélange est agité pendant 2h à température ambiante puis 5h à reflux. La réaction est ensuite hydrolysée puis extraite avec 2 x 20 mL d'éther. Les phases éthérées sont rassemblées, séchées et évaporées sous vide. Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice

avec comme éluant CH_2Cl_2/pentane (80/20) pour conduire à 2,6 g du produit souhaité sous la forme d'une poudre jaune clair (55 %).

Pf : 120-121 °C

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, *J* en Hz) : 7,16-7,10 (m, 6H) ; 7,05-6,93 (m, 10H) ; 6,84-6,79 (m, 4H) ; 5,72 (m,1H, -CH=); 4,85 (m, 2H, *J* = 8, *J* = 13, $=CH_2$); 1,99 (d, 2H, *J* = 8, Si-CH_2) ; 0,55 (s, 3H, $SiCH_3$).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ en ppm) : 155,5 ; 140,7 ; 140,2 ; 139,2 ; 133,5 ; 130,5 ; 129,4 ; 128,4 ; 127,9 ; 126,7 ; 126,0 ; 114,5 ; 21,3 (C11) ; -5,42 (Si-CH_3).

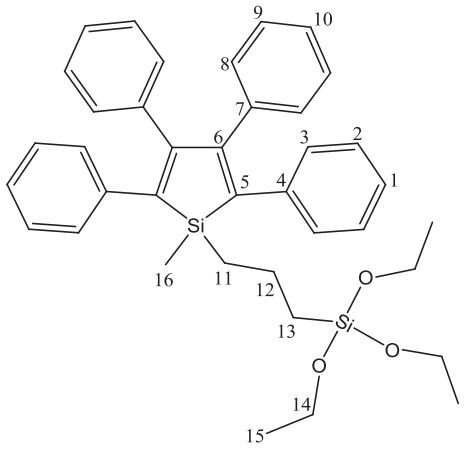
RMN ^{29}Si ($CDCl_3$, δ en ppm) : 7,0.

Masse Haute Résolution (Q-TOF, ES$^+$) : m /z calculée pour $C_{32}H_{28}Si$: 440,20, observée pour $C_{32}H_{28}Si^+$ 441,3.

UV-Visible (λ_{max} en nm, *log* ε) :260, (3,73)

Micro analyse pour $C_{32}H_{28}Si$: valeurs calculées C 87,22 H 6,51, valeurs trouvées: C 87,33 H, 6,51.

1-méthyl-1-(3-(triéthoxysilyl)propyl)-2,3,4,5-tétraphénylsilole (**24**)



Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte et à température ambiante. 0,14 g (0,0003 mol) de composé (**23**) sont dissout dans 10 mL de toluène anhydre. Une goutte de catalyseur de Karstedt est ajoutée puis 0,05 mL (0,0003 mol) de triéthoxysilane sont additionnés. Le mélange réactionnel est chauffé à 60°C pendant 2h. À l'issue de ce temps, il

est refroidi puis filtré et évaporé sous vide pour conduire au produit souhaité sous forme d'une huile marron (réaction quantitative).

RMN ^{1}H ($CDCl_3$, δ en ppm, *J* en Hz) : 7,46-7,4 (m, 6H) ; 7,39-6,29 (m, 10H) ; 7,19-7,10 (m, 4H) ; 3,95-3,81 (m, 6H, O-CH_2); 0,85-1,45 (m, 18H) ; 0,43 (s, 3H, Si-CH_3).

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse étaient orientés vers l'élaboration de matériaux organiques conjugués pour leur utilisation en électronique organique. Notre choix s'est porté sur les petites molécules organiques conjuguées en raison de leurs multiples avantages vis-à-vis des polymères notamment, pour leur faible coût, la possibilité de les déposer en phase vapeur et leur purification plus aisée. L'incorporation de ces matériaux actifs dans un dispositif (OLED, cellule photovoltaïque…) constitue un paramètre clé de la chaîne de fabrication. Toutefois, malgré les avancées technologiques en matière d'élaboration, les performances associées à ces matériaux et la compréhension des phénomènes régissant l'efficacité de la couche active restent un problème complexe. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la structuration de la couche active et à son effet sur les propriétés du dispositif. Ainsi, l'un des objectifs de ce travail de thèse visait à préparer des systèmes conjugués siloles, molécule bien connue au laboratoire, contenant des groupements structurants (spiro, triptycène…) capable de modifier l'empilement moléculaire et donc, d'améliorer les performances (efficacité, durée de vie…) des dispositifs fabriqués.

Ainsi, dans le premier chapitre, un rappel bibliographique portant sur les OLEDs et les cellules photovoltaïques a été effectué. Dans un premier temps, quelques généralités sur les matériaux organiques conducteurs et leurs propriétés électroniques ont été introduites. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'utilisation de ces matériaux en électroluminescence, plus particulièrement dans le cas des OLEDs. Pour cela, nous avons répertorié les différentes

générations de composés pouvant être utilisés pour de telles applications. Nous avons également discuté de l'évolution de l'architecture des OLEDs au cours de ces dernières années en comparant leurs performances respectives. Enfin, nous avons clos ce chapitre par un rappel sur le mécanisme de la conversion photovoltaïque dans les matériaux organiques et sur les différents types de cellules photovoltaïques développés à ce jour.

Dans le deuxième chapitre, nous avons tout d'abord présenté en détails les caractéristiques et propriétés du motif silole dont l'ajout de fonctions diverses a constitué le cœur de notre travail. Les voies de synthèse, les propriétés électroniques (absorption, photoluminescence) de nouveaux siloles contenant des groupements structurants (styrène, stilbène, diazo et triptycène) ont été ensuite décrites. Les propriétés d'électroluminescence du silole fonctionnalisé par deux groupements triptycènes en position 2,5 (composé **6**) ont été plus particulièrement étudiées. Il est ainsi démontré que l'introduction de ces groupements triptycènes conduit à un empilement idéal à l'état solide permettant d'obtenir une efficacité vingt trois fois supérieure pour les OLEDs préparées à partir de **6** vis-à-vis de celles à base de tétraphénylsilole. Ce résultat permet de souligner l'effet important de la structuration et donc, du choix du design de la molécule de la couche active. D'autres OLEDs sont actuellement en préparation à partir des siloles contenant les groupements structurants cités précédemment. Il a été également montré pour l'OLED élaborée à partir de **6** que l'introduction du MoO_3 en tant que conducteur de trous couplé avec le NPB permettait une augmentation significative des performances.

Dans la suite de ce chapitre, nous avons étudié la contribution de l'atome de silicium sur le phénomène de la luminescence. A ce titre, des butadiènes obtenus par réaction de désilylation ont été synthétisés. L'ouverture du cycle silole conduisant à la formation de trans-butadiènes a permis encore une fois de mettre en évidence que la conjugaison σ^*-π^*, présente dans les silacyclopentadiènes, est nécessaire pour l'obtention de très bonnes propriétés en électroluminescence (diminution du gap HOMO-LUMO). Malgré tout, ces butadiènes constituent une classe de composés qui peut se révéler particulièrement intéressante en électroluminescence. Des études sont actuellement en cours pour vérifier cette proposition.

Dans la dernière partie de ce chapitre, les propriétés des siloles pour la conversion photovoltaïque, plus particulièrement des spirosiloles, ont été testées. Le choix de ces composés a été justifié par leur structure fortement tridimensionnelle, leur spectre d'absorption élargi et leurs propriétés électroniques (noyaux siloles indépendants). Une

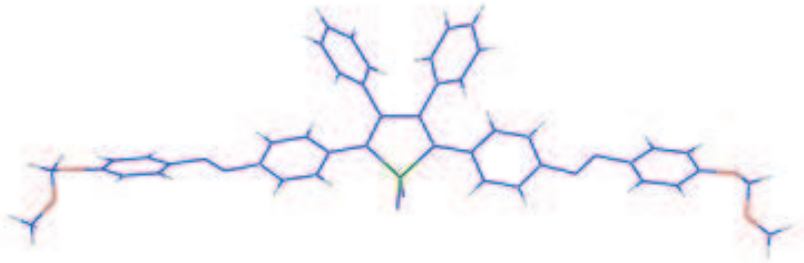
cellule photovoltaïque bicouche élaborée à partir d'un spirosilole contenant deux groupements bithiophènes (structure donneur-accepteur) a permis de mettre en évidence cet effet photovoltaïque. Toutefois, bien que les résultats obtenus se soient révélés relativement modestes, le potentiel de tel édifice paraît prometteur. Des optimisations sur la structure des molécules utilisées et sur l'architecture des cellules élaborées permettront d'améliorer ces valeurs.

Enfin, dans le troisième chapitre, un nouveau type de capteur optique basé sur un polymère (PMHS) fonctionnalisé par des groupements siloles pour la détection de composés nitroaromatiques rencontrés dans bon nombre d'explosifs a été décrit. Un phénomène de transfert d'énergie entre e le silole servant de capteur chimique et les composés nitoaromatiques a été observé permettant de valider l'architecture utilisée. Les tests de détection en solution ont fait apparaître une sensibilité importante (ppm) et des constantes du mécanisme de désactivation K_{SV} (320 pour le DNB et 24000 pour l'AP) honorables pour ce type d'édifice. Les premiers essais préliminaires réalisés en phase gazeuse se sont révélés prometteurs. Un comportement similaire à celui observé en solution a été noté. D'autres expériences sont actuellement en cours pour compléter cette étude et améliorer les performances d'un tel système (augmentation du taux de fonctionnalisation…).

ANNEXE

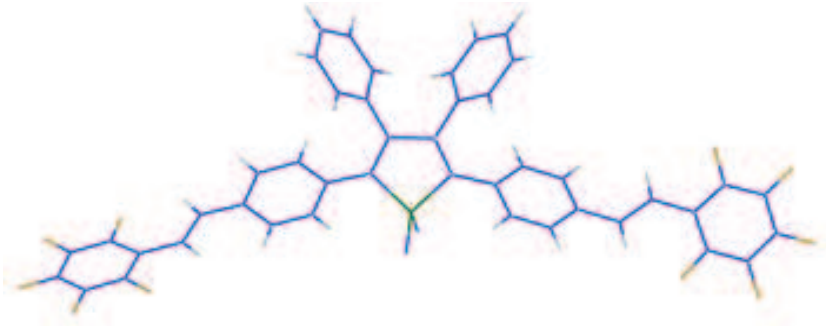
A Données cristallographiques

1,1-diméthyl-3,4-diphényl-2,5-bis(4-(méthoxyméthoxydiazophényl)silole (**4**)



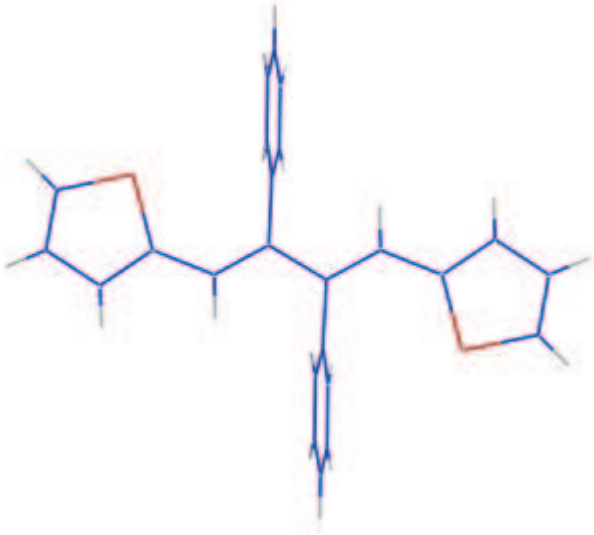
Composé	**4**
Formule chimique	$C_{46}H_{42}N_4O_4Si$
Masse molaire (g. mol^{-1})	742,30
Température (K)	293
Solvant de recristallisation	Hexane / dichlorométhane
Longueur d'onde (A°)	0.71073
Système cristallin	monoclinique
Groupe spatial	C 2/c
a ; b ; c (A°)	16.4007(8) ; 18.4834(8) ; 13.4411(6)
α, β, γ (°)	90 ; 107.437(5) ; 90
Volume ($A°^3$)	3887.3(3)
Z ; densité calculée ($mg.m^{-3}$)	1.269
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.110
F(000)	1568
Réflexions totales	4858
Réflexions indépendantes	
θ limites (°)	2.603 - 29.127
hkl ranges	-22<h<22 ; -25<k<24 ; -18<l<18
Méthode d'affinement	
Données\retirées\paramètres	2644\0\ 249
Qualité de fits sur F^2	1.1151
R1 ; wR2 [I > 2σ(I)]	0.0445 ; 0.0316
R1 ; wR2 (total)	0.1022 ; 0.0509
Δρmin ; Δρmax ($e.A°^{-3}$)	-0.25 ; 0.60

1,1-diméthyle-2,5-bis(4-(perfluorostyryl)phényl)-3,4-diphénylsilole (**5**)



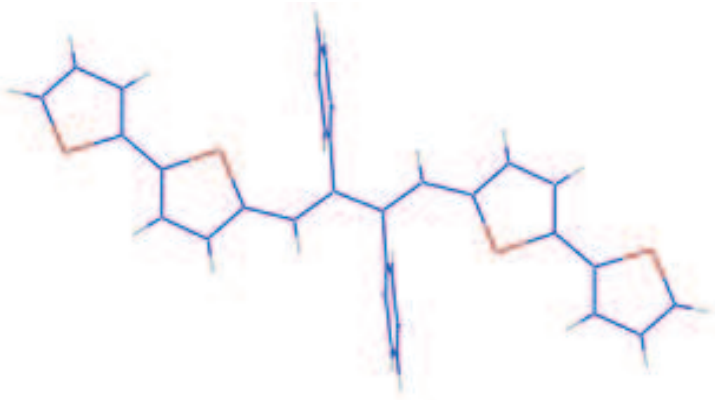
Composé	**5**
Formule chimique	$C_{46}H_{28}F_{10}Si$
Masse molaire (g. mol^{-1})	798,18
Température (K)	173
Solvant de recristallisation	
Longueur d'onde (A°)	0.71073
Système cristallin	triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; b ; c (A°)	8.7679(3) ; 10.3575(3) ; 21.5006(7)
α, β, γ (°)	86.782(2) ; 84.006(3) ; 75.201(3)
Volume (A°^{3})	1876.57(10)
Z ; densité calculée (mg.m^{-3})	1.410
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.169
F(000)	808
Réflexions totales	4962
Réflexions indépendantes	
θ limites (°)	2.9842 - 24.6509
hkl ranges	-9<h<10 ; -11<k<11 ; -25<l<23
Méthode d'affinement	
Données\retirées\paramètres	4962\535\514
Qualité de fits sur F^2	1.0078
R1 ; wR2 [I > 2σ(I)]	0.0481; 0.1391
R1 ; wR2 (total)	0.0637 ; 0.1619
Δρmin ; Δρmax (e.A°$^{-3}$)	-0.96 ; 0.60

2,2'-((1E,3E)-2,3-diphénylbuta-1,3-diéne-1,4-diyl)dithiophéne (**17**)



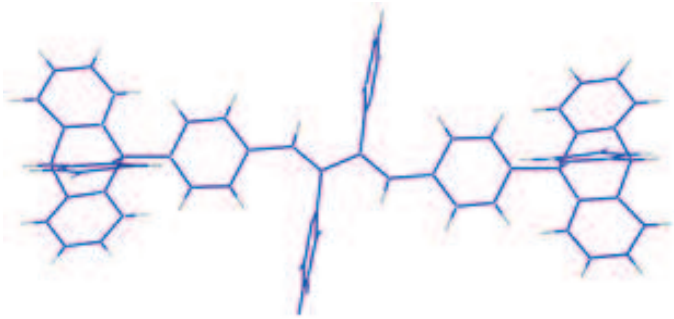
Composé	**17**
Formule chimique	$C_{24}H_{18}S_2$
Masse molaire (g. mol^{-1})	370,08
Température (K)	293
Solvant de recristallisation	
Longueur d'onde (A°)	0.71073
Système cristallin	Triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; b ; c (A°)	8.9813(3) ; 9.8832(4) ; 11.3904(4)
α, β, γ (°)	100.057(3) ; 98.366(3) ; 104.422(3)
Volume (A°^{3})	945.02(7)
Z ; densité calculée (mg.m^{-3})	1.302
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.286
F(000)	388
Réflexions totales	4344
Réflexions indépendantes	
θ limites (°)	3.158 - 28.864
hkl ranges	-11<h<11 ; -13<k<13 ; -14<l<14
Méthode d'affinement	
Données\retirées\paramètres	3184\0\235
Qualité de fits sur F^2	1.1088
R1 ; wR2 [I > 2σ(I)]	0.0321 ; 0.0311
R1 ; wR2 (total)	
Δρmin ; Δρmax (e.A°$^{-3}$)	-0.32 ; 0.32

5,5'-((1E,3E)-2,3-diphénylbuta-1,3-diéne-1,4-diyl)di-2,2'-bithiophéne (**18**)



Composé	**18**
Formule chimique	$C_{32}H_{22}S_4$
Masse molaire (g. mol^{-1})	534,06
Température (K)	293
Solvant de recristallisation	
Longueur d'onde (A°)	0.71073
Système cristallin	Monoclinique
Groupe spatial	P21/c
a ; b ; c (A°)	8.3472(3) ; 5.5808(2) ; 27.6786(11)
α, β, γ (°)	90 ; 98.999(3) ; 90
Volume ($A°^3$)	1273.51(9)
Z ; densité calculée ($mg.m^{-3}$)	1.395
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.394
F(000)	556
Réflexions totales	2569
Réflexions indépendantes	
θ limites (°)	2.980 - 27.701
hkl ranges	-10<h<10 ; -6<k<6 ; -35<l<35
Méthode d'affinement	
Données\retirées\paramètres	1842\0\163
Qualité de fits sur F^2	1.1416
R1 ; wR2 [I > 2σ(I)]	0.0321 ; 0.0311
R1 ; wR2 (total)	0.0481 ; 0.0265
Δρmin ; Δρmax ($e.A°^{-3}$)	-0.30; 0.25

9,9'-((1E,3E)-2,3-diphénylbuta-1,3-diéne-1,4-diyl)di-phényletriptycéne (**19**)



Composé	**19**
Formule chimique	$C_{68}H_{46}$
Masse molaire (g. mol^{-1})	862,36
Température (K)	293
Solvant de recristallisation	Diméthylsulfoxide
Longueur d'onde (A°)	0.71073
Système cristallin	triclinique
Groupe spatial	P-1
a ; b ; c (A°)	8.0773(8) ; 11.026(2) ; 16.236(3)
α, β, γ (°)	76.405(17) ; 88.555(14) ; 89.953(12)
Volume ($A°^3$)	1405.0(4)
Z ; densité calculée ($mg.m^{-3}$)	1.257
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	0.076
F(000)	562
Réflexions totales	4550
Réflexions indépendantes	
θ limites (°)	3.151- 26.539
hkl ranges	-9<h<10 ; -13<k<13 ; -15<l<18
Méthode d'affinement	
Données\retirées\paramètres	2564\0\370
Qualité de fits sur F^2	9.1612
R1 ; wR2 [I > 2σ(I)]	0.2468 ; 0.2983
R1 ; wR2 (total)	0.3097 ; 0.3506
Δρmin ; Δρmax ($e.A°^{-3}$)	-0.99 ; 1.22

ANNEXE

B Méthode d'élaboration des OLEDs

Fabrication des OLEDs

- **Préparation des substrats**

Des lames de verres de 15 x 15 mm^2, préalablement recouvertes d'ITO sont achetées chez Merck Display. L'ITO (oxyde d'indium et d'étain conducteur) sera utilisé comme anode dans tous les dispositifs étudiés par la suite.

Un tiers de la lame est gravée pour enlever l'ITO sous la zone de prise de contact de la cathode. Ainsi, la lame est trempée dans de l'eau régale (mélange d'acide nitrique HNO_3 et d'acide chlorhydrique HCl) pendant 1 minute à 50 °C. Ces substrats sont ensuite successivement nettoyés sous ultrasons dans un bain de trichloroéthylène, d'éthanol et d'eau ultra pure. Ils sont ensuite séchés et soumis à un plasma UV-ozone pendant 15 minutes pour rendre la surface hydrophile et favoriser le mouillage lors de l'étape suivante.

- **Dépôt par spin coating**

Le dépôt de l'injecteur de trous et du mélange PEDOT : PSS (Baytron chez H.C. Starck Bayer) est réalisé par tournette (spin coating) à 5000 rpm pendant 60 secondes. Les substrats sont ensuite placés à l'étuve pendant 1 heure à 80 °C sous vide primaire afin d'éliminer toutes traces d'eau. Dans ces conditions, l'épaisseur obtenue est d'environ 40 nm.

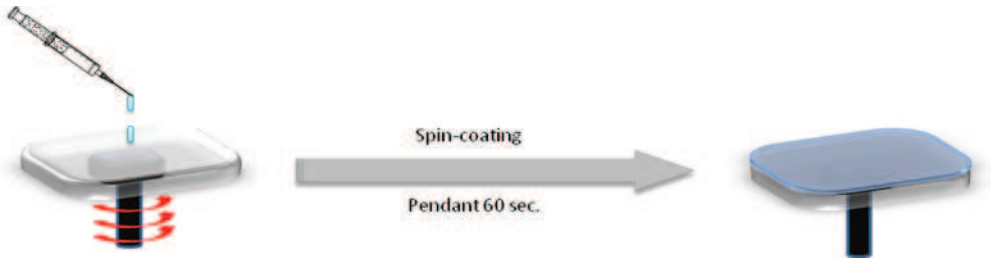


Figure 69 : Schéma de la technique de dépôt par spin coating (tournette).

- **Dépôt par évaporation sous vide**

Les molécules organiques utilisés pour la couche active sont ensuite déposées par évaporation sous vide (Auto 306 de Boc Edwards) par effet joule. Lors du dépôt, la pression dans la chambre d'évaporation peut varier de 10^{-7}à 10^{-5} mbar maximum. L'épaisseur ainsi que la vitesse du dépôt sont contrôlées par l'intermédiaire d'une balance à quartz piézoélectrique située près des échantillons dans le Bâti.

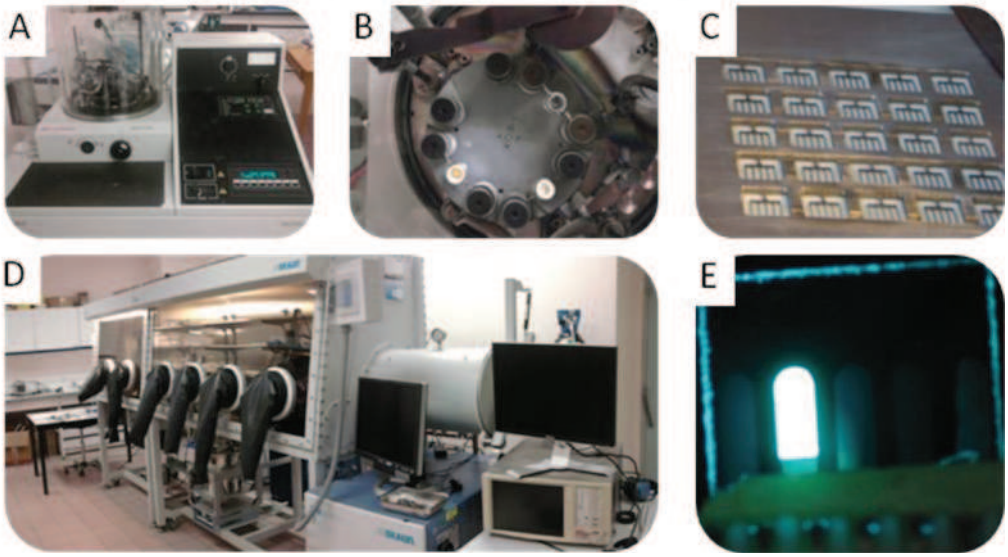


Figure 70 : A) Bâti de l'évaporateur sous vide. B) photo des creusets utilisés pour évaporer les métaux et les molécules organiques. C) photo d'un masque utilisé durant notre travail. D) photo des boîtes à gants utilisés pour la caractérisation des dispositifs. E) photo de l'émission d'une diode sous tension.

Les métaux utilisés en tant que cathode sont également déposés par évaporation sous vide dans des creusets adaptés au métal et à travers un masque déterminant la forme de l'OLED. Dans notre cas, la surface active est d'environ 10 mm^2.

ANNEXE C

La spectroscopie de photoélectrons (XPS)

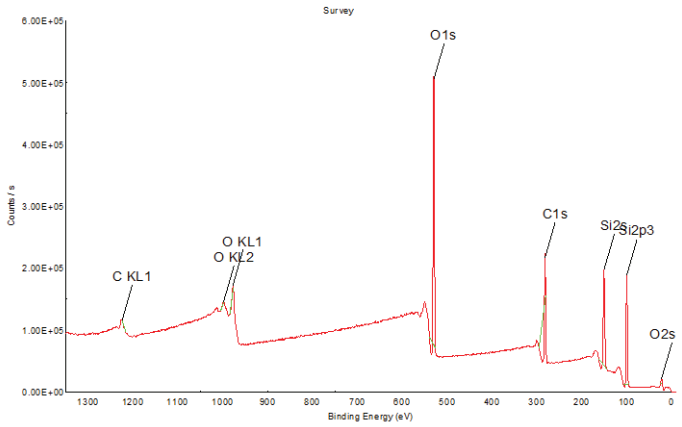
La spectroscopie de photoélectrons XPS

Son principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau de photons X d'énergie hν. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à hν peut être éjecté. Cette énergie est alors accessible par la simple relation de conversion de l'énergie :

$$E_{liaison} = h\nu - E_{cinétique}$$

- **Analyse élémentaire**

Le spectre en énergie de liaison des niveaux de cœur est caractéristique d'un atome dans un composé donné ce qui permet son identification. Tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La technique s'applique aussi bien aux solides conducteurs qu'aux isolants avec une limite de détection de l'ordre de 0,2 % atomique pour un échantillon homogène. La profondeur d'analyse est limitée par le libre parcours moyen des électrons dans la matière. Le signal enregistré est donc représentatif de la composition des premières couches atomiques (2-10 nm). Un exemple de spectre XPS est présenté dans la figure ci-dessous



Spectre XPS d'un film de PMHS.

- **Energies de liaison**

Les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement électronique de l'atome. Ce phénomène, appelé déplacement chimique, se traduit par des variations d'énergie de liaison. Les informations accessibles à partir de ce déplacement chimique concernent les états électroniques, la nature de liaisons chimiques, la variation des degrés d'oxydation. Le déplacement chimique étant une fonction de l'élément et de état

chimique, sa valeur peut aller de quelques 1/10ème eV à quelques eV. La mise en évidence de ces différents états chimiques n'est dans la plupart des cas pas immédiate et nécessite une décomposition du spectre.