HAL
open science

Architectures (Macro)Moléculaires Pi-Conjuguées à Base d'Aniline: De la Mauvéine aux Matériaux (Semi-)Conducteurs pour l'(Opto)Electronique Organique

Patrice Rannou

To cite this version:

Patrice Rannou. Architectures (Macro)Moléculaires Pi-Conjuguées à Base d'Aniline: De la Mauvéine aux Matériaux (Semi-)Conducteurs pour l'(Opto)Electronique Organique. Polymères. Université de Grenoble, 2013. tel-00916481

HAL Id: tel-00916481

https://theses.hal.science/tel-00916481v1

Submitted on 10 Dec 2013

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

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

UNIVERSITE DE GRENOBLE

MEMOIRE

pour l'obtention de

L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES
de l'école doctorale CSV (N°218)

Chimie et Science du Vivant

Université de Grenoble

Architectures (Macro)Moléculaires π-Conjuguées à Base d'Aniline: De la Mauvéine aux Matériaux (Semi-)Conducteurs pour l'(Opto)Electronique Organique

Présentée et soutenue publiquement par

Patrice RANNOU

le **29 Octobre 2013**

devant le jury composé de :

M. Jean-Claude MOUTET (Président & Examinateur)
Professeur à l'Université J. FOURIER, Département de Chimie Moléculaire (DCM), Saint-Martin d'Hères (France).
M. Pierre AUDEBERT (Rapporteur)
Professeur à l'E.N.S. Cachan, Laboratoire Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (PPSM), Cachan (France).
M. Redouane BORSALI (Rapporteur)
Directeur de Recherche CNRS, Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales (CERMAV), Saint-Martin d'Hères (France).
M. Daniel GUILLON (Rapporteur)
Directeur de Recherche CNRS, Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM), Strasbourg (France).
M. V. Trevor FORSYTH (Examinateur)
Professeur à l'Université de Keele, Keele University, Keele (Royaume-Uni).
M. Jean-Jacques ROBIN (Examinateur)
Professeur à l'Université Montpellier II, Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), Montpellier (France).

Université Joseph Fourier / Université Pierre Mendès France / Université Stendhal / Université de Savoie / Grenoble INP

à Mark

à Sonia

à mes parents

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS……p 1
PREAMBULE……..p 4
I. CURRICULUM VITAE…….p 10
I.1) *Situation Administrative*
I.2) *Titres & Diplômes*
I.3) *Expériences Professionnelles*
I.4) *Activités depuis la Soutenance de Thèse [08/06/1998⇨01/07/2013]*
I.5) *Responsabilités Administratives, Fonctions dans des Instances et Activités d'Expertises*
II. FONCTIONS D'ENCADREMENT ET DE FORMATION PAR LA RECHERCHE…….p 14
II.1) *Bilan au 1er Juillet 2013*
II.2) *Action Couplée Formation/Recherche*
II.3) *Participations à des Jurys de Thèse*
III. PARTICIPATIONS A DES CONTRATS/PROGRAMMES DE RECHERCHE …….p 21
III.1) *Bilan au 1er juillet 2013*
III.2) *6 Projets Collaboratifs Locaux*
III.3) *5 Projets Collaboratifs Nationaux*
III.4) *9 Projets Collaboratifs Internationaux*
IV. PRODUCTION SCIENTIFIQUE: INDICATEUR ET BILANS…….p 26
IV.1) *Indicateur bibliométrique au 1er juillet 2013*
IV.2) *Travail de Thèse*
IV.3) *Expérience Postdoctorale*
IV.4) *CR-CNRS*
V. RESUME DU TRAVAIL DE THESE [05/1995⇨06/1998] …….p 28
V.1) *Introduction et contextualisation scientifique*
V.2) *Problématique 1*
V.3) *Problématique 2*
V.4) *Problématique 3*
V.5) *Bilan des travaux de thèse*
V.6) *Bibliographie*
VI. EXPERIENCE POSTDOCTORALE [07/1998⇨06/1999] …….p 40
VI.1) *Introduction et contextualisation scientifique*
VI.2) *Projet 1*
VI.3) *Projet 2*
VI.4) *Projet 3*
VI.5) *Bibliographie*
VII. ACTIVITES SCIENTIFIQUES CR-CNRS [depuis 10/1999]…….p 46
VII.1) *Introduction*
VII.2) *Problématique 1*
VII.3) *Problématique 2*
VII.4) *Problématique 3*
VII.5) *Bibliographie*
VII.6) *Collaborations scientifiques internes et externes à l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF)*
VIII. PROJET DE RECHERCHE …….p 73
VIII.1) *Problématique 1*
VIII.2) *Problématique 2*
VIII.3) *Problématique 3*
VIII.4) *Bibliographie*
IX. LISTE EXHAUSTIVE DE PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES…….p 86

REMERCIEMENTS

Avant de me permettre de soutenir l'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR), ce manuscrit est l'occasion de faire le point sur ce qui a constitué une partie de mon parcours scientifique jusqu'à ce jour et de présenter un projet de recherche qui structurera mes activités à court et moyen terme.

J'ai donc des pensées particulières et spécifiques pour toutes les personnes que j'ai eu la chance de croiser jusqu'à ce jour. En faire une liste nominative exhaustive est un exercice difficile et périlleux que j'évite à dessein tant l'oubli même d'une seule personne se révélerait dommageable à me yeux. Je pense donc en premier lieu aux enseignants-chercheurs (universitaires) et chercheurs (CNRS et CEA) de l'ITECH-Lyon et de l'Université Claude-Bernard-Lyon I (UCBL-Lyon I), de l'ENS Chimie de Montpellier (ENSCM) et l'Université Montpellier II (UMII) et à mes responsables de stages et mentors dans les différents laboratoires du CEA-Grenoble que j'ai fréquentés dans la décennie 1990. Qu'elles/ils soient toutes et tous assuré(e)s de ma profonde reconnaissance pour les savoirs qu'ils m'ont transmis et pour le virus de la recherche qu'ils m'ont inculqués. Je suis conscient de leur devoir les succès qui m'ont permis de gravir les premières marches ayant ouvert la voie vers mon parcours scientifique et professionnel.

Que ce manuscrit HDR soit à nouveau l'occasion d'exprimer ma sincère et profonde gratitude, doublée de toute mon estime, au Dr. Maxime NECHTSCHEIN, mon directeur de thèse, qui m'a accueilli dans son laboratoire (LPMS: Laboratoire de Physique des Métaux Synthétiques) durant la période 1994-1998. J'ai énormément appris à son contact, tant du point de vue de ses connaissances scientifiques que de sa passion pour la recherche. Je lui suis également reconnaissant à titre personnel pour tout ce qu'il m'a apporté en dehors du laboratoire et pour son amitié sincère et constante. Professionnellement, il m'a également permis de rencontrer ses collègues chimistes et physiciens des matériaux (semi-)conducteurs électroniques organiques qui m'ont fait bénéficier à leurs tours de leurs connaissances et expertises sur ces fascinants matériaux (macro)moléculaires fonctionnels. Ces quatre années ont été décisives et fondamentales dans mon choix de poursuivre mon parcours dans le domaine de l'(opto)électronique (supra)moléculaire et organique/plastique.

Je tiens à adresser un remerciement particulier à mes collègues du R&D Center-New Materials Laboratory d'Hitachi Chemical Co., Ltd (HCC) à Hitachi au Japon. Au-delà de l'expérience humaine "extraordinaire" qu'a constituée cette plongée dans une culture et une société aux antipodes de celles que j'avais connues jusqu'alors, cette immersion m'a ainsi permis de découvrir le monde de la R&D tel que développé dans un groupe ou recherche fondamentale et appliquée fusionnent naturellement dans l'innovation, élément moteur et crucial dans son développement depuis plus d'un siècle. J'ai également énormément appris à leur contact et y ait développé un gout particulier et prononcé pour les collaborations internationales. C'est donc notamment grâce à eux que j'ai pu acquérir une double connaissance des mondes académiques et industriels dont j'ai bénéficié, et bénéficie encore aujourd'hui, pour le développement de mon parcours de chercheur. Bien que ne pouvant objectivement que quitter HCC pour rejoindre le CNRS, je savais déjà dès 1999 ce que je devais et devrais à cette expérience inoubliable et formatrice sur bien des points.

J'exprime toute ma reconnaissance au professeur Jean-François LEGRAND, directeur de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) durant la période 1997-2004, dont j'ai intégré le laboratoire **S**tructures et **Pr**opriétés d'**A**rchitectures **M**oléculaires (**SPrAM**) en tant que doctorant à la création de cette unité mixte de recherche, puis en tant que Chargé de Recherche CNRS (Section 15/ Département de Chimie, devenue récemment Section 11/Institut de Chimie) à partir d'octobre 1999. Sa connaissance des matériaux macromoléculaires fonctionnels, ses précieux conseils et son soutien constant ont été un puissant moteur de développement de mes activités de recherches. Je le remercie également de son

amitié et pour la poursuite de nos relations au-delà de son départ de la direction du SPrAM pour rejoindre l'UPR22-Institut Charles SADRON qu'il a dirigé de 2004 à 2012. Je souhaite ne pas oublier dans ses remerciements relatifs à mon recrutement au CNRS et au début de parcours scientifique en tant que CR-CNRS les chercheurs du LPMS qui ont soutenu et contribué à ma candidature et y associer tout naturellement les membres de la section 15 du Comité National du CNRS qui m'ont donné le précieux sésame pour intégrer cette institution et le privilège, journellement remercié, d'y développer des projets centrés autour des matériaux (macro)moléculaires fonctionnels.

Au-delà de ma contribution personnelle et intrinsèque, mes activités de recherche ont fait, font et feront appels à de nombreuses collaborations avec les chercheurs (et indispensables personnels techniques) de mon environnement scientifique proche [laboratoire SPrAM, Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC, ex-Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée du CEA-Grenoble et la communauté scientifique grenobloise) et exerçant leurs activités dans des laboratoires français (au-delà du périmètre grenoblois) et étrangers. Qu'elles/ils soient toutes/tous assuré(e)s de ma profonde reconnaissance et de ma gratitude pour tout ce que nous avons conjointement développé au cours de ses aventures scientifiques passées et présentes et de mon enthousiasme pour les futures qui ne manqueront pas de se présenter. Au-delà de l'activité scientifique que nous avons coproduite, j'ai particulièrement apprécié la qualité de nos échanges et me suis enrichi scientifiquement à leurs contacts. A l'instar d'une toile impressionniste, il représente la myriade de touches, qui de façon unique et cumulative, contribuent à l'impression d'ensemble.

Je ne saurais oublier à cet instant précis de mes remerciements tous les étudiants (L2⇨M2R et doctorants) et chercheurs post-doctorants (français et étrangers) que j'ai (co-)encadrés depuis ma prise de fonction comme CR-CNRS au sein de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) en octobre 1999. Au-delà d'avoir contribué au développement de mes projets scientifiques, j'espère leur avoir transmis ma passion pour la recherche et tout ou partie des savoirs et savoir-faire que j'ai hérités de mes mentors et collègues poursuivant ainsi, par ma modeste contribution, la mission fondamentale de formation par la recherche des jeunes générations. Je suis heureux d'avoir conservé des contacts réguliers et suivis avec une grande partie d'entre eux bien après leur départ du laboratoire et de les voir s'épanouir dans les carrières (académiques et R&D) qu'ils ont choisies. Cette tâche ardue et difficile, mais au combien satisfaisante, de transmission du savoir et de formation par la recherche est une des motivations qui m'a poussé à présenter ce mémoire d'habilitation à diriger les recherches devant mes pairs afin qu'ils m'autorisent à poursuivre cette démarche enrichissante à plus d'un titre. J'espère ainsi que la présentation de mes activités passées et futures, dont la quintessence est synthétisée dans mon projet de recherche, me permettront de continuer dans cette voie qui contribue à mon épanouissement scientifique.

L'Habilitation à Diriger les Recherches (HDR) étant également aussi un exercice de style universitaire, il faut donc un jury de pairs pour juger du contenu du manuscrit et des capacités du candidat. Je voudrai donc en premier lieu remercier chaleureusement les six membres de mon jury d'avoir accepté cette requête que je leur ai adressée en avril 2013. La spontanéité et la célérité de leurs acceptations m'ont profondément touché et honoré. Qu'ils soient donc ici collectivement et individuellement remerciés de l'honneur qu'ils me font de siéger dans le jury de mon HDR. Je remercie tout particulièrement Jean-Claude MOUTET, Professeur à L'université J. FOURIER-Grenoble I (UJF) et président de la commission DHDR chimie de l'UJF, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury HDR. Je voudrai également témoigner ma reconnaissance toute particulière aux trois rapporteurs de mon HDR, Pierre Audebert, Professeur à l'ENS Cachan, Redouane BORSALI, Directeur de Recherche CNRS et directeur de l'UPR5301-CERMAV (CNRS/UJF) et Daniel GUILLON, Directeur de Recherche CNRS et directeur de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymère et Matériaux de Strasbourg d'avoir accepté de jouer ce rôle. Je ne sous-estime pas le dévouement qu'implique cette tâche et le temps qu'ils ont

consacré à cette évaluation. Qu'ils soient assurés de ma complète disposition à répondre à leurs demandes et de ma disponibilités pour les échanges scientifiques que je me réjouies d'avance d'avoir avec eux sur le contenu de ce manuscrit et durant la soutenance. Je tiens également à étendre ma reconnaissance aux trois examinateurs de mon HDR, V. Trevor FORSYTH, professeur à l'Université de Keele au Royaume-Uni et détaché à l'Institut Laue-Langevin dans le cadre du Partnership for Structural Biology (PSB), Jean-Claude MOUTET, Professeur à L'université J. FOURIER-Grenoble I (UJF) et président de la commission DHDR chimie de l'UJF, et Jean-Jacques ROBIN, Professeur à l'université Montpellier II (UMII) d'avoir également accepté de juger ce manuscrit en y apportant leurs jugements critiques et pertinents sur mon activité de recherche et pour la qualité des échanges scientifiques que nous avons eus, en diverses occasions, au cours des vingt dernières années. Pour des raisons professionnelles et personnelles, Il s'agit là aussi d'un honneur dont je me mesure et apprécie tout particulièrement les résonnances et implications.

Ses nécessaires remerciements ne seraient être complets à mes yeux sans une mention particulière à mes parents et proches qui m'ont toujours soutenu dans mes études et mes choix ainsi que dans mon parcours professionnel. Enfin, il faudrait plus qu'un mot pour ma femme, Sonia, toujours à mes côtés et qui, avec indulgence et bienveillance, alors que les nombreuses heures consacrées à la recherche m'éloignent parfois, me permet d'exprimer pleinement ma passion pour la recherche.

PREAMBULE

Sur la composition de ce manuscrit

Ce mémoire pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger les Recherche de l'Ecole Doctorale Chimie et Sciences du Vivant (N°218) de l'Université de Grenoble est organisé en 9 chapitres. Il se subdivise entre 2 grande parties "administrative/administration de la recherche" et "activités et projet de recherche". Ce découpage volontairement fin a pour objectif principal de permettre une localisation rapide des différents types d'informations que les lecteurs de ce manuscrit y rechercheront. Deux sections "remerciements" et "préambule" suivent immédiatement la table générale des matières qui guidera les lecteurs dans la découverte de ce mémoire. Dans une volonté de clarté, chaque chapitre débute par une table des matières spécifique qui décrit plus précisément son contenu.

Dans la partie "administrative/administration de la recherche" (Chapitres I-IV et IX) de ce mémoire, j'ai condensé, selon un découpage classique (CV, fonctions d'encadrement et de formation par la recherche, participations à des contrats/programmes de recherche et une synthèse de mes productions scientifique) un ensemble d'informations mises à disposition des lecteurs et du jury pour que ses membres y trouvent, rapidement je l'espère, les éléments d'intérêts qui leurs seront utiles pour évaluer ces aspects de mon activité scientifique. Pour parfaire les données brutes contenues dans le chapitre IV, je présente dans le chapitre IX une liste exhaustive (à la date du 1er juillet 2013) de mes productions scientifiques. Celle-ci est structurée selon une série de codes (*e.g.* **Px** pour **P**ublication N°**x**) qui apparaissent tout au long des chapitres V-VIII et qui permettront ainsi aux membres du jury et aux lecteurs de localiser rapidement les productions associées aux travaux décrits. Le caractère exhaustif s'envisage ainsi comme l'empreinte scientifique de mes travaux au 1er juillet 2013.

Dans la partie activités de recherches (Chapitres V-VII) et projet de recherche (Chapitre VIII) de ce manuscrit, je me suis attaché à décrire en premier lieu, aussi brièvement que possible mais systématiquement, les contextes historiques, scientifiques et personnels dans lesquels j'ai développé mes activités de recherches (Chapitres V-VII). Ainsi, j'espère d'une part rendre, par quelques rappels que certains jugeront sans doute élémentaires, l'accès plus facile aux non-spécialistes et d'autre part faciliter la lecture et le jugement du jury. Toujours animé d'une volonté de cohérence et de clarté, j'ai fait le choix délibéré d'une progression chronologique (thèse, expérience postdoctorale, activités en tant que CR-CNRS et projet de recherche) pour rendre compte de la réalité du développement de mes travaux. Ainsi loin de présenter un survol des différents projets que j'ai (co-)développés, j'ai préféré insister sur le traitement personnel réservé aux trois thématiques et problématiques qui sont au cœur de mon activité scientifique en les illustrant par des exemples choisis à dessin pour effectuer une mise en abyme du projet de recherche présenté dans le chapitre VIII qui constitue l'aboutissement de la démarche rédactionnelle de ce mémoire. Les chapitres V-VIII se terminent par des sections bibliographiques spécifiques où sont indexées et détaillées les références citées au fil du texte.

Un peu d'histoire en guise d'introduction et de contextualisation de mon mémoire d'HDR

L'aniline est intimement liée à l'histoire avec un grand H de la chimie organique moderne. Cette substance, liquide incolore à température ambiante, fut découverte et isolée pour la première fois par O. UNVERDORBEN en 1826 par distillation de l'indigo. Il la baptisa "*krystallin*"[1]. En 1834, F. F. RUNGE isola à son tour une substance à partir du goudron de houille qui, une fois traitée par du chlorure de chaux, pris une couleur bleue qu'il nommera "*kyanol*" ou "*cyanol*"[2]. En traitant de l'indigo avec de la potasse, C. J. FRITZSCHE obtint quant à lui en 1840 une substance huileuse qu'il baptisa "*anilin*"[3] d'après la plante *nĩlã* dont est extrait l'indigo. Le mot "*anil*" dérive lui-même du terme sanskrit *nĩla* qui signifie bleu-profond en référence directe avec la plante (*ãnil: indigofera suffrosticosa*) dont est extrait l'indigo.

Quasi-simultanément N. N. ZININ découvrit que la réduction du nitrobenzène conduisait à une base qu'il baptisa "*benzidam*"[4]. En 1843, c'est A. W von HOFMANN, qui par son analyse croisée de ces travaux, clarifie définitivement cette situation complexe en démontrant que toutes ces substances sont constituées en fait d'une seule et même molécule qu'il dénomma définitivement aniline ou phénylamine[5].

Après les temps héroïques de sa découverte et de son identification dans les premières décennies de la première moitié du XIXème siècle[1-5], l'aniline va définitivement rentrer dans l'histoire en 1856 à travers la synthèse par W. H. PERKIN du premier de colorant organique synthétique: la mauvéine[6]. Il est intéressant de signaler que cette découverte, qui mènera à la naissance de l'industrie des colorants dans le grand mouvement de la révolution industrielle du XIXème siècle, résulte à la fois d'une erreur de stratégie et d'un remarquable sens de l'observation. En effet, peu de temps après son entrée en 1853 au *Royal College of Chemistry of London*, son mentor A. W. von HOFMANN lui soumet en 1856 le challenge de réaliser la synthèse de la quinine. W. H. PERKIN décide alors de tenter de relever ce véritable défi synthétique en réalisant l'oxydation de l'aniline, dont l'obtention comme substrat a été rendue plus accessible dès 1854 (production à l'échelle de la tonne !) par l'application de méthode dite de la réduction de P. J. A. BECHAMP[7] qui rationnalisa et améliora un protocole initialement mis au point par A. W. von HOFMANN, avec du dichromate de potassium. La réaction de cet oxydant sur ce substrat particulier d'aniline pollué par des impuretés qui se révèleront être constituées de *p*-toluidine et *o*-toluidine[6] produisit un à priori décevant solide noir, bien loin de la cible initiale qu'était la quinine. Alors que l'on peut considérer cet essai comme un cuisant échec, curiosité scientifique et/ou sens de l'observation et/ou intuition du chimiste, W. H. PERKIN remarque néanmoins que son lavage avec de l'alcool permet l'obtention d'une solution d'une remarquablement intense couleur violète: La mauvéine venait ainsi d'être isolée et découverte[6] et allait marquer la naissance de l'industrie des colorants. Sa structure chimique, initialement postulée comme constituée de 3-amino-2,±9-dimethyl-5-phenyl-7-(p-tolylamino) phenazinium acetate, se révèle en fait être bien plus complexe qu'initialement envisagée. Au-delà des structures Mauvéine A et Mauvéine B identifiées dans les échantillons originaux de W. H. PERKIN en 1994[8], deux nouvelles formes, la Mauvéine B2 et la Mauvéine C, furent isolées et caractérisées en 2007[9]. La famille des mauvéines s'agrandit encore l'année suivante pour constituer à ce jour une libraire de 12 structures chimiques différentes[10]. Plus de 150 ans après sa découverte par Sir W. H. PERKIN[6], la mauvéine n'en finit donc pas d'intéresser les chimistes et de les étonner.

Au-delà de son intérêt scientifique pour l'histoire de la chimie organique[6], le talentueux et visionnaire W. H. PERKIN envisagea immédiatement l'impact industriel que pouvait présenter le premier colorant synthétique. Il décida immédiatement de breveter sa découverte de la mauvéine, colorant qui s'avéra exceptionnellement efficace dans la teinture de la soie et d'autres textiles. Dès 1857, Il démarra ainsi sa production dans une usine localisée à Greenford sur les rives du *Grand Union Canal* de Londres. Initialement appelée *Aniline purple* ou *Tyrian purple*, elle ne prendra que plus tardivement son nom de *Mauveine* sous l'influence du terme français mauve qui n'arriva seulement qu'en 1859 en Angleterre. C'est la reine Victoria, qui par son apparition en 1862 lors d'une exhibition royale dans une spectaculaire robe en soie mauve, popularisera définitivement cette couleur. C'est ce véritable coup publicitaire et marketing avant l'heure qui va faire exploser la demande pour les colorants synthétiques et créer un effet de mode qui ne s'est jamais démenti depuis. Avec la découverte de la mauvéine[6], la synthèse de colorants synthétiques à bases d'aniline va dès lors s'accélérer de manière notable et constante (*e.g.* fuchsine, safranine, induline, azo-colorant *etc.*) dans les 4 dernières décennies du XIXème siècle et durant les deux premières du XXème siècle. Là encore de façon remarquable dans le cas des dérivés de l'aniline, on peut noter le rapide transfert de ces découvertes issues de laboratoires universitaires vers l'industrie avec la montée en puissance de l'industrie chimique allemande dont les noms de quelque uns de ses fleurons, tels que BASF (*Badische Anilin- und Soda-Fabrik)* créée en 1865 et AGFA (*AktienGellschaft für*

Anilin Fabrikation) créée en 1867, témoignent encore de l'importance de l'aniline pour ce secteur industriel[6].

Initialement envisagée comme substrat pour la synthèse de la quinine, le célère anti-malaria, les dérivés de l'aniline[1-6] et de ses colorants synthétiques, feront un retour remarqué dans la sphère médicinale à la fin du XIXème siècle et durant la première décennie du XXème siècle. Ses propriétés analgésiques sont en effet rapportées, étudiés et utilisés cliniquement et la réaction de l'aniline sur l'acide arsénique, réalisée pour la première fois par P. J. A. BECHAMP en 1859, permet l'obtention de l'*Atoxyl* (arsalinate de sodium) qui sera utilisé dans les traitements des maladies de peau et de la maladie du sommeil[11]. En 1909, une nouvelle résurgence de l'utilisation de l'aniline dans la sphère médicale va aboutir, à travers les modifications conduites par S. HATA et P. EHRLICH (l'inventeur du terme de chimiothérapie) sur l'atoxyl, à la découverte du *Salvarsan*[11], le premier principe actif réputé réellement efficace dans le traitement de la syphilis et de la maladie du sommeil. Une nouvelle fois l'aniline s'impose dans l'histoire en marquant de son empreinte le domaine de la chimie thérapeutique.

Après la chimie organique et la chimie thérapeutique, le troisième domaine qu'impacte fortement l'aniline est celui des matériaux (macro)moléculaires fonctionnels, notamment les Cristaux Liquides Thermotropes (CLTs) et les Semi-Conducteurs et Conducteurs Organiques (SCOs et COs). Parmi une longue liste de CLTs dérivés de l'aniline, les bases de Schiff[12], telles que la MBBA[13] (*i.e.* *n*-(4-methoxybenzyliden)-4-*n*-butylaniline) par n'en citer qu'un des représentants emblématiques dont le mélange avec l'EBBA (*i.e.* *n*-(4-ethoxybenzyliden)-4-*n*-butylaniline) et la BBBA (*i.e.* *n*-(4-butoxybenzyliden)-4-*n*-butylaniline) produisit une formulation présentant une mésophase nématique à température ambiante et adaptée pour la réalisation d'un afficheur LCD réellement opérationnel (après addition d'un sel de tétrabutyl ammonium, impureté ionique permettant l'amélioration du comportement électro-optique), constituent une famille historiquement importante dans le développement des connaissances sur les matériaux mésomorphes et pour le développement de l'industrie LCD[14]. Pour ce qui concerne les SCO, les travaux effectués par R. WILLSTÄTTER *et coll.*[15] ainsi que A. G. GREEN & A. G. WOODHEAD[16] dans la période 1907-1912 sont remarquables dans les bases qu'ils jettent sur l'identification (structures postulées et déduites à partir d'observations et raisonnements particulièrement pertinents basés sur les quelques techniques de caractérisations disponibles à cette époque!) des structures chimiques des noirs d'aniline[15-16]. Ils constituent encore aujourd'hui des travaux historiquement importants pour la compréhension du comportement redox et des propriétés électroniques des oligo(aniline)s et poly(aniline)s[17]. Néanmoins, bien que quelques travaux isolés[18] puissent être identifiés dans les 65 années suivantes, et notamment ceux d'une équipe française[19] qui met en évidence la conductivité électronique de la poly(aniline) dès 1968 sans que cette percée scientifique ne reçoive l'attention qu'elle généra moins d'une décennie plus tard, les matériaux (macro)moléculaire semi-conducteurs et conducteurs organiques à base d'aniline ne feront leurs réels come-back sur le devant de la scène qu'à partir de la découverte des polymères conducteurs électroniques en 1977 par A. J. HEEGER, A. G. MACDIARMID, H. SHIRAKAWA et leurs collaborateurs[20-22]. Là également, si l'on peut retrouver la trace de la première la synthèse électrochimique d'un polymère conducteur dans les travaux de 1862 de H. LETHEBY à travers l'électropolymérisation du sulfate d'aniline[23], ce sont les travaux effectués à IBM en 1979-80[24] (A .F. DIAZ et collaborateurs: Synthèse électrochimique) puis simultanément à l'Université de Pennsylvanie (A. G. MacDIARMID et collaborateurs: Synthèse chimique par voie oxydante) et au Département de Recherche Fondamental (DRF) du Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble (E. M. GENIES et collaborateurs: Synthèse électrochimique. M. NECHSTCHEIN et collaborateurs: Propriétés électroniques.) dans les années 1983-1984[25] qui vont relancer l'intérêt pour ces matériaux (macro)moléculaires semi-conducteurs et conducteurs organiques[17,22,25]. Loin de se démentir depuis, les oligo(aniline)s et poly(aniline)s constituent l'une des familles de semi-conducteurs organiques et conducteurs organiques les plus étudiées à ce jour[17,21-22].

Au terme de ce rapide survol historique de l'impact scientifique et industriel considérable qu'ont générés l'aniline[1-5] et ses dérivés[6-17], il convient de mesurer, avec toute la modestie nécessaire, la relative importance de mes travaux qui ne font que s'insérer dans cette trajectoire singulière[17], en m'inscrivant notamment dans les pas des chercheurs grenoblois (du CENG-DRF et de l'UJF) qui ont marqués l'histoire de poly(aniline) depuis trois décennies[25b,25e,26ae]. Cet éclairage historique qui balaye plus 187 ans (1826-2013) de développement de l'aniline et de ses dérivés dans l'histoire des sciences montre néanmoins toutes les ressources de ce substrat pour la synthèse de matériaux fonctionnels originaux, notamment pour le domaine de l'(opto)électronique moléculaire[27], supramoléculaire[28] et organique/plastique[29]. Poursuivre la recherche d'une meilleure compréhension des fascinantes propriétés (opto)électroniques des matériaux (macro)moléculaires dérivés de l'aniline en synthétisant des architectures π-conjuguées complexes et contrôlées s'impose ainsi comme l'objectif principal du projet de recherche présenté dans le chapitre VIII de ce mémoire pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger les Recherche de l'Ecole Doctorale Chimie et Sciences du Vivant (N°218) de l'Université de Grenoble.

Bibliographie

[1] O. Unverdorben, *Pogg. Ann.* **8**, 397 (1826).

[2] a) F. F. Runge, *Pogg. Ann.* **31**, 65 (1834). **b)** F. F. Runge, *Pogg. Ann.* **31**, 513 (1834). **c)** F. F. Runge, *Pogg. Ann.* **32**, 308 (1834).

[3] a) J. Fritzsche, *Liebing Ann.* **36**, 84 (1840). **b)** J. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.* **20**, 453 (1840). **c)** J. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.* **28**, 4198 (1843).

[4] N. N. Zinin, *J. Prakt. Chem.* **27**, 140 (1842).

[5] A. W. von Hofmann, *Liebigs Ann.* **47**, 37 (1843).

[6] a) W. H. Perkin, *Proc. R. Soc. Lond.* **12**, 713 (1862). **b)** W. H. Perkin, *J. Chem. Soc. Trans.* **35**, 717 (1879). **c)** R. Brightman, *Nature* **177**, 815 (1956). **d)** K. Hubner, *Chem. unserer Zeit* **40**, 274 (2006). **e)** http://www.rsc.org/Chemsoc/Activities/Perkin/2006/Index_non_flash.html

[7] P . J. A. Béchamp, *Ann. Chem. Phys. 3rd series* **42**, 186 (1854).

[8] O. Meth-Cohn & M. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, 5 (1994).

[9] J. Seixas de Melo *et al., Chem. Commun.*, 2624 (2007).

[10] M. M. Sousa *et al., Chem. Eur. J.* **14**, 8507 (2008).

[11] S. Riethmiller, *Chemotherapy* **51**, 234 (2005).

[12] T. T. Tidwell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 1016 (2008).

[13] a) G. H. Heilmeier, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 46 (1968). **b)** H. Kelker & B. Scheurle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 884 (1969). **c)** J. E. Goldmacher & J. A. Castellano, USPat3540796 (1970).

[14] a) H. Kawamoto, *Proc. IEEE* **90**, 460 (2002). **b)** M. Schadt, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 03B001 (2009).

[15] a) R. Willstätter & C. W Moore, *Ber.* **40**, 2665 (1907). **b)** R. Willstätter & S. Dorogi, *Ber.* **42**, 2147 (1909). **c)** R. Willstätter & S. Dorogi, *Ber.* **42**, 4118 (1909). **d)** R. Willstätter & C. Cramer, *Ber.* **43**, 2976 (1910). **e)** R. Willstätter & C. Cramer, *Ber.* **44**, 2162 (1911).

[16] a) A. G. Green & A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* **97**, 2388 (1910). **b)** A. G. Green & A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* **101**, 1117 (1912). **c)** A. G. Green & A. E. Woodhead, *Ber.* **45**, 1955 (1912).

[17] J. C. Michaelson, *Endeavour* **17**, 121 (1993).

[18] a) S. C. Rasmussen, 100+ Years of Plastics: Leo Baekeland and Beyond, ACS Symposium Ser. N°1080, Eds E.T. Strom & S.C. Rasmussen, American Chemical Society, USA, Chap. 10, 147-163 (2011). **b)** A. Moliton & R. C. Hiorns, *Polym. Int.* **61**, 337 (2012).

[19] R. De Surville *et al.*, *Electrochim. Acta* **13**, 1451 (1968).

[20] a) H. Shirakawa *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 578 (1977). **b)** C. K. Chiang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977). **c)** C. K. Chiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1013 (1978).

[21] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2575 (2001). **b)** A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2581 (2001). **c)** A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2591 (2001).

[22] a) Handbook of Conducting Polymers, Ed. T. A. Skotheim, Marcel Dekker, New York, 1st Edition, (1986). **b)** Handbook of Conducting Polymers, Eds. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 2nd Edition, (1998). **c)** N. Hall, *Chem. Commun.* 1 (2003). **d)** Handbook of Conducting Polymers, Eds. T. A. Skotheim & J. R. Reynolds, CRC Press-Taylor & Francis Group, Boca Raton (FL), 3rd Edition, (2007). **d)** Nanostructured Conductive Polymers, Ed. A. Eftekhari, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (UK), (2010).

[23] H. Letheby, *J. Chem. Soc.* **15**, 161 (1862).

[24] A. F. Diaz *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **111**, 111 (1980).

[25] a) A. G. MacDiarmid *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 173 (1985). **b)** E. M. Geniès *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 181 (1985). **c)** A. G. MacDiarmid *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 187 (1985). **d)** W. R. Salaneck *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 191 (1985). **e)** J. P. Travers *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 195 (1985)

[26] a) E. M. Geniès & M. J. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* **236**, 189 (1987). **b)** E. M. Geniès & M. J. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* **236**, 199 (1987). **c)** E. M. Geniès *et al.*, *Synth. Met.* **36**, 139 (1990). **d)** P. M. Beadle *et al.*, *Synth. Met.* **95**, 29 (1998). **e)** A. Pron & P. Rannou, *Prog. Polym. Sci*. **27**, 135 (2002). **f)** D. Li *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **42**, 135 (2009). **g)** S. Bhadra *et al.*, *Prog. Polym. Sci.* **34**, 783 (2009).

[27] a) C. Joachim *et al.*, *Nature* **408**, 541 (2000). **b)** A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001). **c)** R. Lloyd Caroll & C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4378 (2002). **d)** G. Maruccio *et al.*, *J. Mater. Chem.* **14**, 542 (2004). **e)** High Level Group, Vision 2020: Nanoelectronics at the Center of Change, European Commission, Luxembourg, (June 2004). **e)** M. Ouchi *et al.*, *Nat. Chem.* **3**, 917 (2011). **f)** M. Ratner, *Nat. Nanotech.* **8**, 378 (2013). **g)** E. Lörtscher, *Nat. Nanotech.* **8**, 381 (2013). **h)** S. J. van der Mollen *et al.* , *Nat. Nanotech.* **8**, 385 (2013). **i)** S. V. Aradhya & L. Venkataraman, *Nat. Nanotech.* **8**, 399 (2013).

[28] a) E. W. J. Meijer & A. P. H. J. Schenning, *Nature* **419**, 353, (2002). **b)** M. Van der Auweraer & F. C. De Schryver, *Nat. Mater.* **3**, 507 (2004). **c)** T. Aida *et al.*, *Science* **335**, 813 (2012). **d)** E. Moulin *et al.* , *Adv. Mater.* **25**, 477 (2013).

[29] a) S. R. Forrest, *Nature* **428**, 911 (2004). **b)** T. B. Singh & N. S. Sariciftci, *Annu. Rev. Mater. Res.* **36**, 199 (2006). **c)** Z. B. Henson *et al.*, *Nat. Chem.* **4**, 699 (2012). **d)** S. Cataldo & B. Pignataro, *Materials* **6**, 1159 (2013).

TABLE DES MATIERES

Chapitre I

CURRICULUM VITAE

I-1) Situation Administrative …….p 10

I-2) Titres & Diplômes ……p 10

I-3) Expériences Professionnelles……p 11

I-4) Activités depuis la Soutenance de Thèse [08/06/1998⇨01/07/2013] ……p 12

I-5) Responsabilités Administratives, Fonctions dans des Instances et Activités d'expertise ……..p 12

I-6) Organisation de Workshops, Conférences Nationales et Internationales…….p 12

I. CURRICULUM VITAE

Patrice RANNOU
Née le 25 avril 1971.
Nationalité Française.
Situation de famille: Marié, un enfant.
Domicile: 18, Avenue de Poisat 38320 EYBENS.

I-1) Situation Administrative

Agent CNRS N°22830.
Chargé de Recherche (CR) CNRS.
CR1-CNRS Ech. 07.
Prise de Fonction: 01/10/1999. Titularisation: 01/04/2001. Passage grade CR1: 01/10/2002.
Institut de Chimie (INC)
Section 11: "Systèmes et matériaux supra et macromoléculaires : Elaboration, propriétés, fonctions".

<u>Laboratoire d'accueil</u>
UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Univ. J. FOURIER-Grenoble I)
Structures et Propriétés d'Architectures Moléculaires

Directeur [depuis 02/2013]: Pr. André-Jean ATTIAS (PR-UJF)
Tel: +33-(0)4-3878-4389 Fax: +33-(0)4-3878-5691
Courriel: andre-jean.attias@cea.fr

<u>Contacts</u>
UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Univ. J. FOURIER-GRENOBLE I)
CEA-Grenoble
Institut Nanosciences & Cryogénie (INAC)
INAC/SPrAM/LEMOH
Bâtiment C5-Pièce 287
17, Rue des Martyrs
F-38 054 GRENOBLE Cedex 9 France

Tel: +33-(0)4-3878-2749 Fax: +33-(0)4-3878-5113
Courriel: patrice.rannou@cea.fr
Page personnelle: http://inac.cea.fr/Pisp/patrice.rannou/

I-2) Titres & Diplômes

1995-1998: **Doctorat de l'Université J. FOURIER-Grenoble I, Spécialité : Physique.**
Mention très honorable avec les félicitations du jury.

1993-1994: **MASTERE "Matériaux Polymères": Mention Très Bien.**
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), Montpellier (34).
DEA "Polymères, Interfaces et Etats Amorphes": Mention Assez Bien.
Université Montpellier II-E.N.S. de Chimie de Montpellier (ENSCM), Montpellier (34).

1990-1994: **Diplôme d'Ingénieur ITECH, spécialité "Matériaux Plastiques".**
Institut Textile et Chimique de Lyon (ITECH), Lyon (69).

1988-1990: **Classes préparatoires technologiques: Sup+Spé T**, Lycée Vaucanson, Grenoble (38).

1988: **Baccalauréat série E**, LET Louis Lachenal, Argonay (74).

I-3) Expériences Professionnelles

Depuis 04/02: Chargé de Recherche 1ère classe (CR1) CNRS, SC puis INC, Section 15 puis Section 11,
UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Univ. J. FOURIER-Grenoble I)
Structures et Propriétés d'Architectures Moléculaires
Directeur (1997⇨2004): Pr. Jean-François LEGRAND (PR-UJF).
Directeur (2004⇨2012): Dr. Jean-Pierre TRAVERS (DR-CNRS).
Directeur (02/2013⇨): Pr. André-Jean ATTIAS (PR-UJF).
Equipe Laboratoire de Physique des Métaux Synthétiques (LPMS), puis à partir de 2006, équipe Laboratoire d'Electronique Moléculaire, Organique et Hybride (LEMOH).

10/99-10/02: Chargé de Recherche 2ème classe (CR2) CNRS, SC, Section 15,
UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Univ. J. FOURIER-Grenoble I)
Directeur (1997⇨2004): Pr. Jean-François LEGRAND (PR-UJF)
Equipe LPMS

07/98-06/99: Visiting Researcher [Chercheur sous contrat (5 ans)] au R&D Center-New Materials Laboratory (NML) d'Hitachi Chemical, Co Ltd. à Hitachi (Japon)
Groupes des Dr. Fumihiko OTA et Hideaki UEHARA
Directeur: Dr. Takayuki SAITO

05/95-06/98: Doctorant UJF en physique au sein de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Univ. J. FOURIER-Grenoble I) Structures et Propriétés d'Architectures Moléculaires,
Directeur (1997⇨2004): Pr. Jean-François LEGRAND (PR-UJF)
Equipe LPMS (Dir. Dr. Maxime NECHTSCHEIN)
"*Poly(aniline): Synthèse, mise en œuvre et vieillissement*" soutenue publiquement le 8 juin 1998.
Directeur de Thèse: Dr. Maxime NECHTSCHEIN (DR-CNRS).

1994 (6 mois):Stagiaire MASTERE (Bac+6) au sein du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) du Centre d'Etudes Nucléaire de Grenoble (CENG) 17, rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9.
Laboratoire de Physique des Métaux Synthétiques (Dir.: Dr. Maxime NECHTSCHEIN)
"*Etude de la synthèse chimique oxydative de la poly(aniline) et mise en œuvre par co-dissolution de composites conducteurs PS-PANI-DBSA et PA66-PANI-CSA à très faible seuil de percolation*".
Responsables de Stage: Dr. Maxime NECHTSCHEIN (DR-CNRS).
Dr. Yann-Florent NICOLAU (Chercheur CEA).

1994 (5 mois): Stagiaire DEA au sein de l'UMR5076 (CNRS-ENSCM) de l' E.N.S. de Chimie de Montpellier (ENSCM), 8 Rue de l'Ecole Normale, 34 296 Montpellier Cedex.
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire (Dir.: Pr. Yves PIETRASENTA)
"*Recyclage et dépolymérisation du Poly(Ethylènetéréphtalate) par glycolyse en phase homogène*".
Responsable de Stage: Pr. André SIDERIS (PR-ENSCM).

1993 (4 mois): Stagiaire de fin d'études Ingénieur ITECH au Centre de Recherche et d'Etudes sur les Matériaux (CEREM) du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (CENG) 17, rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9.
Laboratoire des Matériaux Organiques (Dir.: Dr. Jean-Claude THIEBLEMONT)
"Optimisation des conditions de synthèse électrochimique en milieux aqueux de films autosupportés de poly(pyrrole)".
Responsable de Stage: Dr. Jean-Claude THIEBLEMONT (Chercheur CEA).

I-4) Activités depuis la Soutenance de Thèse [08/06/1998⇨01/07/2013]

En 1998/1999, j'ai effectué un stage postdoctoral (statut de Visiting Researcher-Chercheur sous contrat pour une durée de 5 ans) au R&D Center-New Materials Laboratory d'Hitachi Chemical, Co Ltd. à Hitachi (Japon) dans les groupes des Dr. H. UEHARA & F. OTA, sous la direction du Dr. T. SAITO (Directeur du R&D Center-New Materials Laboratory).

Depuis le 1er octobre 1999 [**Entrée en Fonction**: 01/10/1999 **Titularisation CR2**: 01/04/2001 **Passage au grade CR1**: 01/10/2002], je suis Chargé de Recherche (CR) CNRS (INC/Section 11) dans l'équipe LPMS [Laboratoire de Physique des Métaux Synthétiques] renommée (depuis 2006) LEMOH [laboratoire d'Electronique Moléculaire, Organique et Hybride] de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) Structures et Propriétés d'Architectures Moléculaires dirigée (depuis 02/2013) par le professeur André-Jean ATTIAS.

I-5) Responsabilités Administratives, Fonctions dans des Instances et Activités d'expertise

-depuis 1999: Responsable d'une partie des équipements de la plateforme caractérisation de l'équipe LPMS puis LEMOH de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF)
cf. http://inac.cea.fr/Pisp/patrice.rannou/

-2002/03-2013: Membre du Conseil de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).
Membre élu de l'équipe (LPMS puis) LEMOH.

-depuis 2004: Correspondant Communication CNRS-INC (depuis 2004) et CNRS-INP (depuis 2012) de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

-depuis 2004: Expert Senior (thématique Electronique Organique) de l'UMS2920-OMNT(CEA/CNRS) Observatoire des Micro et NanoTechnologies.

-depuis 2005: Co-animateur scientifique (avec le professeur A.J. ATTIAS) du groupe de 20-25 experts seniors de la thématique Electronique Organique de l'UMS2920-OMNT (CEA/CNRS) Observatoire des Micro et NanoTechnologies.

I-6) Organisation de Workshops, Conférences Nationales et Internationales

Evénements scientifiques nationaux

- Membre du comité d'organisation d'un workshop de l'UMS2920-OMNT (Electronique Organique-Etat de l'Art et Perspectives, 20/06/2006, Paris).

- Membre du comité d'organisation (CO) d'un workshop thématique de l'UMS2920-OMNT (Transparent Electrodes, 21/11/2011, Paris).

- Membre du comité d'organisation (CO) de la 41ème édition du colloque national du GFP (GFP2012, 19-22/11/2012, Grenoble).

Evénements scientifiques internationaux

- Membre du comité d'organisation (CO) des 3ème/4ème/5ème/6ème/7ème éditions de la conférence ElecMol (ElecMol06/08/10/12/14. http://www.elecmol.com).

- Membre du comité d'organisation (CO) de la 9ème édition de la série de conférence ICOE (18-20/06/13. ICOE2013: http://www.icoe2013.org). Program co-chairs [avec le professeur Raphaël CLERC (IOGS)].

- Membre du comité d'organisation (CO) du 2nd workshop Franco-Américain (1-2/07/13. Maison MINATEC, Grenoble. http://www.giant-grenoble.org/fr/vivre-a-grenoble-sitemap/scolarite/80-evenements/480-1er-et-2-juillet-2013-french-american-worshop).

TABLE DES MATIERES

Chapitre II

FONCTIONS D'ENCADREMENT ET DE FORMATION PAR LA RECHERCHE

II-1) Bilan au 1er mars 2013……p 14

II-1A) 2 Encadrements de Stagiaires de 3ème/Stage de découverte entreprise……p 14

II-1B) 9 (Co-)Encadrements de Stagiaires L2 & L3……p 14

II-1C) 5 (Co-)Encadrements de Stagiaires M1R & M2R ……p 15

II-1D) 5 Co-Encadrements de Doctorants……p 16

II-1E) 8 (Co-)Encadrements de Chercheurs Post-doctorants……p 17

II-2) Action Couplée Formation/Recherche……p 19

II-3) Participations à des Jurys de Thèse……p 19

II. FONCTIONS D'ENCADREMENT ET DE FORMATION PAR LA RECHERCHE

II-1) Bilan au 1er juillet 2013

2 Encadrements de stagiaire de 3ème (Stage de découverte entreprise).
9 (Co-)Encadrements de stagiaires L2 & L3.
6 (Co-)Encadrements de stagiaires M1R & M2R.
5 Co-Encadrements de Doctorants.
8 (Co-)Encadrements de Chercheurs Post-doctorants.

II-1A) 2 Encadrements de Stagiaires de 3ème/Stage de découverte entreprise

-Semaine 48 de 2008
M. Adrien GUILLAUD-ROLLIN (Statut: Elève de 3ème).

-Semaine 47 de 2011
M. Thomas VERRI (Statut: Elève de 3ème).

II-1B) 9 (Co-)Encadrements de Stagiaires L2 & L3

-04/2006⇨07/2006
Mlle Nelly VALLET (Statut: Etudiante L2 de l'IUT1-Chimie de l'Université J. FOURIER-Grenoble I).
Titre du Stage: *"Synthèse et caractérisation de cristaux-liquides semi-conducteurs pour la réalisation de nano-transistors organiques à effet de champ"*.
Cadre: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

-04/2007⇨07/2007
Mlle Sonia DUMAZ (Statut: Etudiante niveau L2 de l'IUT1-Chimie de l'Université J. Fourier-GRENOBLE I).
Titre du Stage: *"Dendrons cristaux liquides thermotropes semi-conducteurs: Synthèses et caractérisations de jonctions p/n pour l'(opto)électronique (supra)moléculaire".*
Cadre: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

-04/2007⇨07/2007
Mlle Emilie POULET (Statut: Etudiante L2 de l'IUT1-Chimie de l'Université J. FOURIER-Grenoble I)
Titre du Stage: *"Synthèse et caractérisations de dendrimères cristal-liquides thermotropes semi-conducteurs pour l'électronique supramoléculaire/organique-plastique"*.
Cadre: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

-05/2009⇨08/2009
Mlle Natalie L. GRUENKE (Statut: Etudiante (niveau L3) du département de Chimie de l'Université de Furman, Caroline du Sud, Etats-Unis).
Titre du Stage: *"Optoelectronic properties of electron accepting (n-type) Organic SemiConductors (OSCs) for solar cells"*.
Co-encadrement (50%/50%): Patrice RANNOU + Said SADKI (UMR5819-SPrAM).
Cadre: Programme d'échange d'étudiants entre l'Université de Floride et l'Université J. FOURIER-Grenoble I: Summer REU (Research Experience for Undergraduate) financé par la NSF (National Science Foundation).

-02/2010⇨05/2010
M. Paul VANDAME (Statut: Etudiant L2 de l'IUT de Rouen Département Chimie).
Titre du Stage: *"Synthèse et caractérisations de semi-conducteurs organiques mésomorphes de la famille des arylenetetracarboxylic diimides (ATCDIs)".*
Co-encadrement (50%/50%:): Patrice RANNOU + Yann KERVELLA (UMR5819-SPrAM).
Cadre: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

-04/2011⇨06/2011
Mlle Margot JACQUET (Statut: Etudiante L2 de l'IUT1-Chimie de l'Université J. FOURIER-Grenoble I)
Titre du Stage: *"Synthèse et caractérisation de cristaux liquides semi-conducteurs à base de cœurs 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole pour le photovoltaïque organique".*
Co-encadrement (50%/50%:): Patrice RANNOU + Yann KERVELLA (UMR5819-SPrAM).
Cadre: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

-04/2011⇨06/2011
Mlle Julie ROSIER (Statut: Etudiante L2 de l'IUT1-Chimie de l'Université J. FOURIER-Grenoble I).
Titre du Stage: *"Architectures moléculaires bioinspirées à base d'ADN pour l'optoélectronique".*
Co-encadrement (50%/50%): Patrice RANNOU + Didier GASPARUTO (UMRE3_LCIB (CEA/UJF))
Cadre: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) et UMRE3-LCIB.

-06/2011⇨08/2011
Mlle Dominique A. INGATO (Statut: Etudiante (niveau L2) de University of Pennsylvania (UPenn)).
Titre du Stage: *"Photo-Induced charge carriers in bio-inspired and self-organized Donor-Acceptor (D/A) heterojunctions".*
Co-encadrement (45%/45%/10%): Patrice RANNOU + Didier GASPARUTO (UMRE3_LCIB (CEA/UJF)) + Brigitte PEPIN-DONAT (UMR5819-SPrAM)
Cadre: Equipe transverse SPrAM/SCIB "BIME" (BioInspired (Supra)Molecular (Opto)Electronics: P. RANNOU, D. GASPARUTTO et B. PEPIN-DONAT)) de l'INAC. MINATEC Summer Program 2011 avec financement NSF (National Science Foundation) Grant DMR-08328802 (NBIC-UPENN).

-06/2012⇨08/2012
M. Jeremy J. KRUMHOLT (Statut: Etudiant (niveau L2) de Louisiana State University (LSU))
Titre du Stage: *"Synthesis, characterization, and crystallization of $d(CG)_3$ & $d(MeCG)_3$ oligo(nucleotide)s: Model scaffolds for DNA-organic semiconductor hybrids".*
Co-encadrement (30%/30%/10%/20%/10%): Patrice RANNOU + Didier GASPARUTO (UMRE3_LCIB (CEA/UJF)) + Brigitte PEPIN-DONAT (UMR5819-SPrAM) + Trevor FORSYTH (ILL/PSB & EMBL) + Michaël HAERTLIN (ILL/PSB & EMBL).
Cadre: Collaboration entre l'équipe transverse SPrAM/SCIB "BIME" (BioInspired (Supra)Molecular (Opto)Electronics: P. RANNOU, D. GASPARUTTO et B. PEPIN-DONAT) de l'INAC avec le **P**artnership for **S**tructural **B**iology (**PSB**: **http://www.psb-grenoble.eu/**) réunissants des équipes de l'ILL, de l'EMBL, de l'ESRF de l'IBS et de l'UVHCI.
MINATEC Summer Program 2012 avec financement HHMI (Howard Hugues Medical Institute) Grant 52006929 (LSU).

II-1C) 6 (Co-)Encadrements de Stagiaires M1R & M2R

-04/2000⇨08/2000
M. Pierre CORBIN (Statut: Etudiant en 2ème année de l'ISTG (niveau M1R) de L'Université J. FOURIER-Grenoble I).
Titre du Stage: *"Déposition de films minces conducteurs sur substrat isolant par évaporation de solutions de poly(aniline): Influence de la nature du substrat".*
Co-encadrements (50%/50%): Patrice RANNOU + Adam PRON (UMR5819-SPrAM).
Cadre: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

-11/2002⇨03/2003
Mlle L. J. HENAO et **Mlle Carinne PERROT** (Statut: Etudiante M2R de l'Université J. FOURIER-Grenoble Master MPTA).
Titre du Stage "Mini-projet MPTA": *"Electronique Moléculaire: Etat de L'art et Prospectives"*.
Cadre: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

-02/2010⇨07/2010
Mlle Manuela PRANDI (Statut: Etudiante M2R de l'Université J. FOURIER-Grenoble I-Master MPTA).
Titre du Stage: *"Propriétés opto-électroniques de semi-conducteurs moléculaires et macromoléculaires".*
Co-encadrement (50%/50%:): Patrice RANNOU + Saïd SADKI (UMR5819-SPrAM).
Cadre: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

-04/2012⇨08/2012
M. Bruno VIVERGE (Statut: Etudiant M1 de l'Université J. FOURIER-Grenoble I -Master N2).
Titre du Stage: *"Synthesis and structure determination of self-assembled peptide nanostructures by Solid-State NMR and Dynamic Nuclear Polarization (DNP)".*
Co-encadrement (50%/50%): Patrice RANNOU + Gaël de PAËPE (UMRE3_LCIB (CEA/UJF)).
Cadre: UMR5819-SPrAM et UMRE3_LCIB.

-04/2013⇨08/2013
Mlle Margot JACQUET (Statut: Etudiant M1 de l'Université J. FOURIER-Grenoble I -Master N2).
Titre du Stage: *"Synthèse et caractérisations de cristaux liquides thermotropes photochromes".*
Co-encadrement (75%/25%): Patrice RANNOU + Guy ROYAL (UMR5250-DCM (CNRS/UJF)).
Cadre: UMR5819-SPrAM

II-1D) 5 Co-Encadrements de Doctorants

-10/1999⇨10/2002: Université J. FOURIER-Grenoble I. Discipline: Chimie.
M. Bruno DUFOUR (Statut: Bourse CFR du CEA-INSTN).
Titre de la Thèse: "*Nouvelles Formes de Poly(aniline) Conductrice et de ses Oligomères*" soutenue publiquement le 15/10/2002.
Co-encadrement (50%/50%): Adam PRON (Directeur de Thèse) + Patrice RANNOU (Responsable CEA)
Productions/Valorisations scientifiques: ***cf.*** **Chap. IX: P6-7,9-11,13,15,18. B6. AV1. CPAP2. COIAP5,8,10, 14,17,20. COCI3-4,7-10,12,33. SIIE10,12. CAAP19-20,22-23. CAff3,5-10,12-13,19-20,34**.
Devenir à l'issue de la thèse: Chercheur Post-doctorant (11/2002-11/2005) dans le groupe du Prof. Krzysztof MATYJASZEWSKI, Carnegie Mellon University, Department of Chemistry, Pittsburgh, PA 15213, USA. Depuis 2006, Chercheur à Hutchinson, 2 Rue Balzac, 75008 Paris, France.

-**12/2000⇨03/2004**: **Université J. FOURIER Grenoble I. Discipline: Chimie**.
M. Jean-Pierre BONNET (Statut: Bourse CTCI (50% CEA-INSTN et 50% Hitachi Chemical Co. Ltd))
Titre de la thèse: *"Synthèse et Mise en OEuvre de Poly(aniline) Conductrice à Stabilité Améliorée"* soutenue publiquement le 10/03/2004.
Co-encadrement (50%/50%): Adam PRON (Directeur de Thèse) + Patrice RANNOU (Responsable CEA)
Productions/Valorisations scientifiques: ***cf.*** **Chap. IX: P38. COCI13,17. CAAP27. CAff11,31,33.**
Devenir à l'issue de la thèse: Chercheur-ATER dans le groupe du Prof. C. CHEVROT, Université de Cergy Pontoise, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI)-EA2528, 95031 Cergy Pontoise Cedex, France et stage postdoctoral au sein de l'équipe du professeur P. AUDEBERT à l'UMR8531-PPSM (CNRS/ENS Cachan), Cachan, France durant la période 10/2004-10/2006. Depuis 2007, Maître de conférence (MdC) à L'Université de Picardie-Jules Vernes dans l'UMR7314-LRCS (CNRS/UPJV) Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides.

-10/2003⇨10/2006: Université J. FOURIER Grenoble I. Discipline: Chimie.
Mlle Sandrine MARTINS (Statut: Bourse CFR du CEA/INSTN)
Titre de la Thèse: *"Tétra- et poly(aniline) dopées par des acides n-alcanesulfoniques: Structures et propriétés électroniques"* Soutenue publiquement le 21/02/2007.

Co-encadrement (50%/50%): Adam PRON (Directeur de Thèse) + Patrice RANNOU (Responsable CEA)
Productions/Valorisations scientifiques: ***cf.* Chap. IX) P32. COCI30,40,43,45,50,55. CAff29,35,41,44,51**
Devenir à l'issue de la thèse: Chercheur Post-doctorant (à partir du 01/04/2007: Contrat post-doctoral européen de type Marie-Curie. Projet Européen MRTN-CT-2006-036040 THREADMILL) au sein de la société SCRIBA Nanotecnologie S.r.l. et en étroite collaboration avec le groupe du Dr. Fabio BISCARINI, ISMN-CNR, via P. Gobetti 101, I 40129 Bologna, Italy.

-05/2010⇨06/2010: University of Texas @ Austin (UTA)
M. Hao TANG (Statut: 3rd year PhD Student University of Texas @ Austin): Thèse soutenue publiquement le 03/12/2012 à Austin, TX, Etats-Unis.
Séjour de 7 semaines à l'UMR5819-SPrAM dans le cadre des projets de recherches développés entre Patrice RANNOU (UMR5819-SPrAM) et le professeur C. Grant WILLSON (UTA) de la collaboration (2008-2011) entre l'Université J. FOURIER-Grenoble I et University of Texas @ Austin (UTA) soutenue par le PUF (Partner University Fund) de l'Ambassade de France à Washingthon et la fondation PACE. Responsable Français: Professeur Jean-Claude MOUTET (UJF). Responsable Américain: Professeur Paul F. BARBARA (UTA).
Co-encadrement (50%/50%): Patrice RANNOU (UMR5819-SPrAM: Responsable UJF) + C. Grant WILLSON (PhD Supervisor. University of Texas @ Austin).

-05/2013⇨10/2013: University of Pennsylvania (UPENN)
M. Robert C. FERRIER Jr. (Statut: 4th year PhD Student University of Pennsylvania (UPENN))
Séjour de 5 mois à l'UMR5819-SPrAM dans le cadre d'un projet de recherche du MINATEC Summer Program @ GIANT 2013 développé entre Patrice RANNOU (UMR5819-SPrAM) et le professeur Russel J. COMPOSTO (UPENN). Projet soutenu par une bourse M2R du labex-ARCANE (2012⇨2020: ANR-11-LABX-003) attribuée à l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) pour l'année universitaire 2012-2013.
Co-encadrement (50%/50%): Patrice RANNOU (UMR5819-SPrAM: Responsible UJF) + Russel J. COMPOSTO (PhD Supervisor. University of Pennsylvania (UPENN)).

II-1E) 8 (Co-)Encadrements de Chercheurs Post-doctorants

-08/2005⇨01/2007
Dr. Amrit PUZARI
Statut: Post-doctorant CEFIPRA (Gestion par Egide. Bourse Postdoctorale du CEFIPRA) dans le cadre du Projet CEFIPRA-N°3108-2 (08/2004-08/2007) entre l'UMR5819-SPrAM (partenaire Français) et IICT-Hyderabad (partenaire Indien).
Encadrement: Patrice RANNOU.
Titre du stage Post-doctoral: *"Multi-functional amphiphilic molecules for the ionic self-assembly and hierarchization of electronically conducting supra(macro)molecules".*
Poste actuellement occupé: Assistant Professor & HoD, Science & Humanities Department, NIT Nagaland, DIMAPUR, India.

-09/2005⇨11/2007
Dr. Fabrice MATHEVET
Statut: Post-doctorant (CDD de 14 mois) CEA-Grenoble/DRT/LETI dans le cadre du Programme national "Recherche Technologique de Base" (RTB) "Post-CMOS Moléculaire 200 mm" (Responsable au CEA-Grenoble: Dr. Robert BAPTIST).
Encadrement: Patrice RANNOU.
Titre du Stage Post-doctoral: *"Self-organized & hierarchized π-conjugated supramolecular ciquid crystals for organic nanoFETs and molecular memories".*
Poste actuellement occupé: Chargé de Recherche 1ère classe CNRS, UMR7610-LCP (CNRS/UPMC) Laboratoire de Chimie des Polymères, Université Pierre et Marie Curie, Site Le Raphaël, 3 rue Galilée, 94200 Ivry-sur-Seine, France.

-10/2006⇨10/2007

Dr. Agnieszka IWAN

Statut: Post-doctorant (bourse postdoctorale CNRS) dans le cadre du Postdoc CNRS 2006 Ref SC47 du département Sciences chimiques du CNRS attribué à l'UMR5819-SPrAM(CEA/CNRS/UJF).

Titre du Stage Post-doctoral: *"Auto-assemblage par interactions ioniques et hiérarchisation de cristaux liquides thermotropes (semi-)conducteurs organiques pour l'(opto-) electronique supramoléculaire"*.

Encadrement: Patrice RANNOU.

Poste actuellement occupé: Chercheur à IEL-Wroclaw, Electrotechnical Institute , Division of Electrotechnology and Materials Science, M. Sklodowskiej-Curie 55/61 Street, 50-369 WROCLAW, Poland.

-01/2007⇨07/2008

Dr. Frédéric OSWALD

Statut: Post-doctorant (CDD de 18 mois) CEA-Grenoble/DRT/LETI dans le cadre du Programme CARNOT-LETI CC3M "Composant & Connectique 3D Moléculaire"-Projet NOSCA "Nanofils Organiques Semi-Conducteurs Auto-assemblés: Jonctions & Connectiques pour l'électronique (supra)moléculaire".

Titre du Stage Post-doctoral: *"Dendronic liquid crystalline organic semi-conductors: Self-organized & hierarchized p-n junctions for supramolecular (opto)electronics"*.

Enacdrement: Patrice RANNOU

Poste actuellement occupé: Chercheur à Solaronix SA, 129 Rue de l'Ouriette, CH-1170 Aubonne VD, Switzerland

-09/2012⇨04/2014

Dr. Olivier JAUDOIN

Statut: Post-doctorant (CDD de 18 mois) CEA-Grenoble/DRT/LITEN dans le cadre du projet 6.3.14 CAFFLEX du programme Chimtronique 2015.

Titre du Stage Post-doctoral: *"Matériaux hybrides pour capteur de flux thermique flexibles imprimés"*.

Co-encadrement (50%/50%): Patrice RANNOU + Alexandre CARELLA (CEA/DRT/LITEN/DTNM/LCRE).

-04/2013⇨04/2015

Dr. Carlos FERNANDEZ DE ALBA ENCINAS

Statut: Post-doctorant (bourse postdoctorale UJF) du projet **DYNASAF** sélectionné lors du 1er appel à projet (2012) du labex-ARCANE (2012⇨2020: ANR-11-LABX-003)

Titre du Stage Post-doctoral: *"**DYNA**mic nuclear polarization enhanced solid state NMR: Improved structure/property correlation in **S**elf-**A**ssembled **F**unctional biomolecules"*.

Co-encadrement (50%/50%): Gaël de PAEPE (CEA/DSM/INAC/LCIB/LRM) + Patrice RANNOU

-05/2013⇨05/2015

Dr. Soraia ZAIONCZ

Statut: Post-doctorante (bourse postdoctorale UJF) du projet **GLYCOSOLAR** sélectionné lors du 2nd appel à projet (2012) du labex-ARCANE (2012⇨2020: ANR-11-LABX-003)

Titre du Stage Post-doctoral: *"Biosourced functional block copolymers: From **S**elf-assembled panchr**O**matic **L**ight-**A**bso**R**bing **GLYCO**polymers to optoelectronic organic devices"*.

Co-encadrement (50%/50%): Redouane BORSALI (UPR5301-CERMAV (CNRS/UJF)) + Patrice RANNOU

-05/2013⇨05/2015

Dr. Esther Carmen CASTILLO GONZALEZ

Statut: Post-doctorante (bourse postdoctorale UJF) du projet **H_2PHOTOCAT** sélectionné lors du 2nd appel à projet (2012) du labex-ARCANE (2012⇨2020: ANR-11-LABX-003)

Titre du Stage Post-doctoral: *"**PHOTOCAT**alytic Molecular Systems For the production of **H_2** in Water: From molecules to evices devices"*.

Co-encadrement (50%/50%): Jérôme FORTAGE (UMR5250-DCM (CNRS/UJF)) + Patrice RANNOU

II-2) Action Couplée Formation/Recherche

-depuis 2012: Membre du comité de pilotage du programme de couplage formation/recherche MINATEC Summer Program @ Giant [MSP @ Giant] dans le cadre de collaborations bilatérales Franco-Américaines (Financements Giant & Fondation Nanosciences (France) NSF et HHMI (Etats-Unis)).
Echange d'undergraduate students ASU, FU, LSU, MIT UPENN, UF⇨Grenoble et d'étudiants L2 (IUT1-UJF) et L3 (Grenoble-INP)⇨UPENN et LSU. ASU: Alabama State University. LSU: Louisiana State University FU: Furman University. MIT: Massachusetts Institute of Technology. UPENN: University of Pennsylvania.

II-3) Participations à des Jurys de Thèse

-Rapporteur: + Examinateur Unique évaluateur **(Opponent)** de la thèse de **Mlle Sirkku HANSKI** (Aalto University-School of Science and Technology: TKK doctoral dissertation N°256) soutenue publiquement (Aalto Univ./Department of Applied Physics) le 13/12/2010 à Helsinki (Finlande).
"Control of Self-Assemblies and Secondary Structures in Polypeptide-Surfactant Complexes".
PhD Supervisor: Pr. Olli Tapio IKKALA (Aalto University/Academy of Sciences of Finland).

-Examinateur: Membre du jury de la thèse de **M. Mathieu OYHARÇABAL** (Université Bordeaux I) soutenue publiquement (ENSCPB) le 26/11/2012 à Bordeaux (France).
"Synthèse, formulation et mise en œuvre de nanomatériaux conducteurs base polyaniline/Nanotube de carbone pour des applications micro-onde".
Directrice de Thèse**:** Pr. Valérie VIGNERAS (Institut Polytechnique de Bordeaux).

TABLE DES MATIERES

Chapitre III

PARTICIPATIONS A DES CONTRATS/PROGRAMMES DE RECHERCHE

III.1) Bilan au 1er juillet 2013……..……..p 21

III.2) 6 Projets Collaboratifs Locaux (PCL) ……..……p 21

III.3) 5 Projets Collaboratifs Nationaux (PCN) ……..……..……p 22

III.4) 9 Projets Collaboratifs Internationaux (PCI) ……..……..……p 23

III. PARTICIPATIONS A DES CONTRATS/PROGRAMMES DE RECHERCHE

III.1) Bilan au 1er juillet 2013

6 Participations à des **Projets Collaboratifs Locaux (PCL)**.
5 Participations à des **Projets Collaboratifs Nationaux (PCN).**
9 Participations à des **Projets Collaboratifs Internationaux (PCI).**

III.2) 6 Projets Collaboratifs Locaux (PCL)

-01/2003⇨01/2004: Budget Qualité Recherche (BQR-UJF) 2003 de l'Université J. FOURIER-Grenoble I.
Titre: *"Transport électronique et effet de champ dans les conducteurs moléculaires π-conjugués".*
Partenaire1: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/ Université J. FOURIER-GRENOBLE I).
Partenaire 2: CEA-Grenoble/ Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) / Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité (SPSMS).
Rôle: Participant (Partenaire 1).

-02/2012⇨02/2013: FI (UJF/Pôle CSVSB)-2012-Projet PLASPECO
Projet interdisciplinaire sélectionné (subvention sur Fond d'Intervention (FI) 2012) dans le cadre appel à projet 2012 des pôles CSVSB et SMINGUE de l'Université J. FOURIER-Grenoble I.
Acronyme: **PLASPECO**
Titre: "**Pla**teforme de **Spe**ctroélectrochimie **Co**uplée pour l'étude de semi-conducteurs organiques, inorganiques et hybrides inorganique/organique".
Plateforme de caractérisation physico-chimique intégrée au plateau technique du Labex ARCANE (2012⇨2020: ANR-11-LABX-003) de l'Université J. FOURIER-Grenoble I.
Rôle: Participant et Co-Responsable Scientifique (50%: Patrice RANNOU. 50% : Said SADKI).

-09/2012⇨04/2014: Projet 6.3.14 Chimtronique 2015 "CAFFLEX"
Collaboration inter-directions opérationnelles (DRT: Direction de la Recherche Technologique DSM: Direction des Sciences de la Matière) du CEA: programme Chimtronique 2015.
Partenaire 1-Coordinateur: DRT-Liten-DTNM-LCRE (Dr. Alexandre CARELLA).
Partenaire 2: DSM-INAC-UMR5819-SPrAM-LEMOH (Dr. Patrice RANNOU).
Acronyme: **CAFFLEX**
Titre: *"Matériaux hybrides pour **CA**pteur de **F**lux thermique **FLEX**ibles imprimés".*
Rôle: Participant et Co-Responsable Scientifique (50%: Patrice RANNOU 50%: Alexandre CARELLA).

-04/2013⇨04/2015: Labex ARCANE-Projet DYNASAF
Projet sélectionné dans le cadre du 1er appel à projet (2012) du labex-ARCANE (2012⇨2020: ANR-11-LABX-003)
Partenaire 1-Coordinateur: CEA/DSM/INAC/SCIB/LRM (Dr. Gaël De PAËPE).
Partenaire 2: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) (Dr. Patrice RANNOU).
Acronyme: **DYNASAF**
Titre: *"**DYNA**mic nuclear polarization enhanced solid state NMR: Improved structure/property correlation in **S**elf-**A**ssembled **F**unctional biomolecules".*
Rôle: Participant et Responsable Scientifique SPrAM

-05/2013⇨05/2015: Labex ARCANE-Projet GLYCOSOLAR
Projet sélectionné dans le cadre du 2ème appel à projet (2012) du labex-ARCANE
(2012⇨2020: ANR-11-LABX-003)
Partenaire 1-Coordinateur: UPR5301-CERMAV (CNRS/UJF) (Dr. Redouane BORSALI).
Partenaire 2: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) (Dr. Patrice RANNOU).
Acronyme: **GLYCOSOLAR**
Titre: *"Biosourced functional block copolymers: From **S**elf-assembled panchr**O**matic **L**ight-**A**bso**R**bing **GLYCO**polymers to optoelectronic organic devices"*.
Rôle: Participant et Responsable Scientifique SPrAM

-05/2013⇨05/2015: Labex ARCANE-Projet H_2PHOTOCAT
Projet sélectionné dans le cadre du 2ème appel à projet (2012) du labex-ARCANE
(2012⇨2020: ANR-11-LABX-003)
Partenaire 1-Coordinateur: UMR5250-DCM (CNRS/UJF) (Dr. Jerome FORTAGE, Dr. Marie-Noëlle COLLOMB, Dr. Alain DERONZIER).
Partenaire 2: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) (Dr. Patrice RANNOU & Prof. Said SADKI).
Acronyme: **H_2PHOTOCAT**
Titre: *"**PHOTOCAT**alytic Molecular Systems For the production of **H_2** in Water: From molecules to devices"*
Rôle: Participant et Co-Responsable Scientifique SPrAM (50%: Patrice RANNOU 50%: Saïd SADKI).

III.3) 5 Projets Collaboratifs Nationaux (PCN)

-09/2004⇨09/2007: Programme National "Action Concertée Nanosciences 2004" (ACNano2004). Thématique: Nanostructures et nanocomposants. Projet TrENTO.
Acronyme: **TrENTO**
Titre: *"**T**ransport **E**lectronique dans les **N**ano-**T**ransistors à effet de champ **O**rganiques"*
Partenatenaire 1/Coordinateur: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/ Université J. FOURIER-GRENOBLE I).
Coordinateur: Dr. Benjamin GREVIN (CR1-CNRS. Section: 6. Département: MPPU).
Partenaire 2: CEA-Grenoble/Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC)/Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité (SPSMS).
Partenaire 3: UMR8520 (CNRS)-Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN).
Rôle: Participant (Partenaire 1).

-09/2005⇨11/2006: RTB-PostCMOS Moléculaire 200 mm
Programme National "Recherche Technologique de Base" (RTB) du Ministère de la Recherche
RTB "Post-CMOS Moléculaire 200 mm" (Responsable au CEA-Grenoble: Dr. Robert BAPTIST).
Titre: *"Self-organized & hierarchized π-conjugated supramolecular liquid crystals for organic nanoFETs and molecular memories"*.
Rôle: Participant et Coordinateur/Responsable Scientifique d'un des 6 projets du programme RTB-Post-CMOS Moléculaire 200 mm.

-07/2006⇨07/2008: Programme National CARNOT du Ministère de la Recherche Action CARNOT-LETI CC3M "Composante et Connectique 3D Moléculaire": Projet NOSCA
Acronyme: **NOSCA**
Titre: *"**N**anofils **O**rganiques **S**emi-**C**onducteurs **A**uto-assemblés: Jonctions & Connectiques pour l'électronique (supra)moléculaire"*.
Partenatenaire1/Coordinateur: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/ Université J. FOURIER-GRENOBLE I).
Coordinateur: Dr. Patrice RANNOU (CR1-CNRS. Section 15. Département: SC).

Partenaire 2: UMR7610-LCP (CNRS/UPMC).
Rôle: Participant et Coordinateur/Responsable Scientifique d'un des projets l'action CARNOT-LETI CC3M "Composante et Connectique 3D Moléculaire"(Responsable au CEA-Grenoble: Dr. Robert BAPTIST).

-depuis 09/2010: AICI (CNRS-MRCT)-UPSECO
Action d'**I**ntérêt **C**ollectif **I**nterdisciplinaire (**AICI**) CNRS-MRCT développée par l'UMR5819-SPrAM et soutenue par le réseau technologique national "cellules photovoltaïques organiques" (**NANORGASOL**: http://nanorgasol.univ-pau.fr).
Acronyme: **UPSECO**
Titre: "**U**ltra**P**urification de **SE**mi-**C**onducteur **O**rganique par chromatographie d'exclusion stérique préparative".
Site internet: http://nanorgasol.univ-pau.fr/UPSECO.html
Contact: upseco@grenoble.cnrs.fr
Plateforme de caractérisation physico-chimique intégrée au plateau technique du
LABEX ARCANE (2012-2020) de l'Université J. FOURIER-Grenoble I.
Rôle: Participant et Coordinateur/Responsable Scientifique de l'équipe UPSECO au SPrAM.

-09/2011⇨09/2014: Programme ANR Blanc 2011-SIMI10. Projet NANOKAN
Acronyme: **NANOKAN**
Titre: *"Nanoscale spectroscopy of elementary charges and sub-10 Debye dipoles on solid-state or molecular model systems".*
Partenaire 1-Coordinateur: UMR8520-IEMN (Dr. Thierry MELIN *et coll.*).
Partenaire 2: UMR5819-SPrAM (Dr. Benjamin GREVIN (responsable partenaire 2) *et coll.*).
Partenaire 3: IM2NP (Dr. Christian. LOPPACHER *et coll.*).
Partenaire 4: FEMTO-ST (Pr. Frank PALMINO *et coll.*).
Rôle: Participant (Partenaire 2).

III.4) 9 Projets Collaboratifs Internationaux (PCI)

-04/2000⇨04/2003: **Contrat de Recherche/Collaboration Industrielle Franco-Japonaise**
France: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Université J. FOURIER-Grenoble I).
Japon: Hitachi Chemical Co., Ltd et Hitachi AIC Co., Ltd.
Titre: *"Elaboration de conducteur organique électronique processable, métallique et thermostable pour Leur utilisation en tant que "cathodes organiques" dans des condensateurs électrolytiques à hautes performances".*
Rôle: Participant et Coordinateur/Responsable Scientifique Français.

- 01/2001⇨01/2003: Collaboration Bilatérale Franco-Polonaise
PAI-POLONIUM N°03247NL (Discipline: Sciences Chimiques)
France: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Université J. FOURIER-GRENOBLE I).
Pologne: Centre of Polymer and Carbon Materials (CMPiW/PAN-Zabrze).
Titre: *"Synthèse et caractérisation de poly(azométhine)s et de poly(kétanil)s pour l'électronique et l'optoélectronique moléculaire".*
Rôle: Participant et Co-Coordinateur/Co-Responsable Scientifique Français.
50%: Patrice RANNOU. 50% : Adam PRON.

-01/2003⇨01/2005: Collaboration Bilatérale Franco-Polonaise
Projet CNRS-DREI/PAN N°14494
France: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Université J. FOURIER-Grenoble I).
Pologne: Centre of Polymer and Carbon Materials (CMPiW/PAN-Zabrze).
Titre: *"Une approche d'ingénierie moléculaire pour l'obtention de semi-conducteurs et de conducteurs organiques pour l'électronique plastique".*
Rôle: Participant et Coordinateur/Responsable Scientifique Français.

- 04/2006⇨04/2008: Collaboration Bilatérale Franco-Japonaise
Projet CNRS-DREI/JSPS N°18044.
France: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Université J. FOURIER-Grenoble I).
Japon: Adanced ICT-Research Institute-National Institute of Information and Communications Technology (KARC-NiCT, Kobe).
Rôle: Participant.

- 08/2004⇨08/2007: Collaboration Bilatérale Franco-Indienne
Projet CEFIPRA (2004-2007) N°3108-2
France: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Université J. FOURIER-Grenoble I).
Inde: Indian Institute of Chemical Technology (IICT-Hyderabad).
Titre: *"New Processible and Stable Poly(aniline) for ESD Materials"*.
Rôle: Participant et Co-Coordinateur/Co-Responsable Scientifique Français.
50%: Patrice RANNOU. 50%: Adam PRON.

- 01/2005⇨12/2006: Collaboration Bilatérale Franco-Polonaise
Projet CNRS-DREI/PAN (2005-2006) N°14494
France: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Université J. FOURIER-Grenoble I).
Pologne: Centre of Polymer and Carbon Materials (CMPiW/PAN-Zabrze).
Titre: *"Supramolécules cristal-liquides semi-conductrices et conductrices auto-organisées par voie ionique pour l'électronique plastique"*.
Rôle: Participant et Coordinateur/Responsable Scientifique Français.

-11/2008⇨11/2011: Collaboration Bilatérale Franco-Américaine entre l'Université J. FOURIER-Grenoble I (UJF) et University of Texas @ Austin (UTA)
France: Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche/des Affaires Etrangères (MESR/MAE): Partner University Fund (PUF)-Ambassade de France à Washington.
Responsable Français: Pr. Jean-Claude MOUTET (UJF).
Etats-Unis: Fondation FACE.
Responsable Américain: Pr. Paul F. BARBARA (UTA)
Titre: *"Research and Educational partnership on Nanosciences and Nanotechnology: Towards a dual doctoral program"*.
Rôle: Participant.

-01/2009⇨12/2010: Collaboration Bilatérale Franco-Polonaise
Projet CNRS-DAE/PAN (2009-2010) N°22529.
France: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Université J. FOURIER-Grenoble I).
Pologne: Centre of Polymer and Carbon Materials (CMPiW/PAN-Zabrze).
Titre: *"Semi-conducteurs organiques multi-blocs mésomorphes auto-organisés pour l'(opto)électronique (supra)moléculaire".*
Rôle: Participant et Coordinateur/Responsable Scientifique Français.

-01/2010⇨12/2011: Collaboration Bilatérale Franco-Polonaise
Projet PHC POLONIUM (2010-2011) N°22545VH
France: UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/Université J. FOURIER-Grenoble I).
Pologne: Electrotechnical Institute (IEL-Wroclaw).
Acronyme: **CLiOPhotoCelSo**
Titre: *"**C**ristaux **Li**quides **O**rganiques sanidiques et polycaténaires **Photo**conducteurs de type n: Vers des **Cel**lules **So**laires organiques efficaces à base d'hétérojonctions Donneur-Accepteur en volume auto-organisées".*
Rôle: Participant et Coordinateur/Responsable Scientifique Français.

TABLE DES MATIERES

Chapitre IV

PRODUCTION SCIENTIFIQUE:
INDICATEUR
ET
BILAN

IV-1) Indicateur Bibliométrique au 1er juillet 2013……..……p 26

IV-2) Travail de thèse [05/1995⇨06/1998]: Bilan……..……..p 26

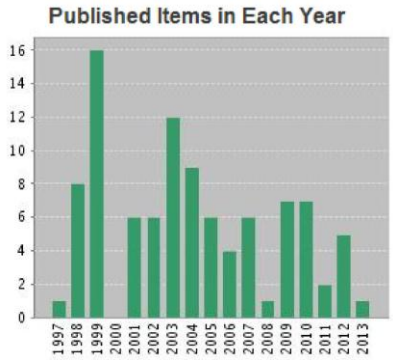
IV-3) Expérience postdoctorale [07/1998⇨06/1999]: Bilan……..p 26

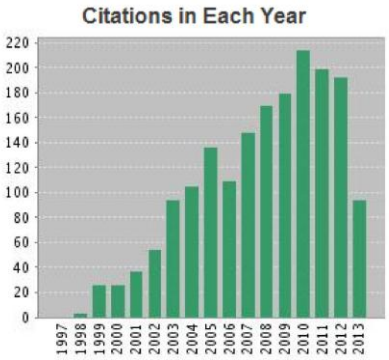
IV-4) CR-CNRS [Depuis 10/1999]: Bilan au 1er juillet 2013……..……p 26

IV. PRODUCTION SCIENTIFIQUE: INDICATEUR ET BILANS

IV-1) Indicateur Bibliométrique au 1er juillet 2013

Indicateur bibliométrique au 01/07/2013 [Source: Thomson-Reuters Web of Knowledge].
Critères: AU=(Rannou P) AND ZP=(38054) AND CI=(Grenoble).





Results found:	97
Sum of the Times Cited [?] :	1797
Sum of Times Cited without self-citations [?] :	1626
Citing Articles [?] :	1340
Citing Articles without self-citations [?] :	1273
Average Citations per Item [?] :	18.53
h-index [?] :	22

Co-auteur/Auteur de

-58 **publications** dans des revues à comités de lecture dont **2 articles de revues**.
-2 **chapitres d'ouvrage et handbook**.
-8 **Brevets** (FR/EP/JP/US/PCT/WO) .
-95 **Conférences plénières/orales/invitées dans des événements scientifiques** avec (24)/sans (71) actes de congrès ou articles publiés dans des revues (inter)nationales à comités de lecture.
-127 **Communications par affiches dans des événements scientifiques** avec (28)/sans (99) actes de congrès ou articles publiés dans des revues (inter)nationales à comités de lecture.
-28 **Séminaires invités** internes (2) et externes (26) à l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

IV-2) Travail de thèse [05/1995⇨06/1998]: Bilan

-5 **publications** dans des revues à comités de lecture dont **1 article de revue**.
-5 **Conférences orales dans des événements scientifiques** avec (4)/sans (1) actes de congrès ou articles publiés dans des revues (inter)nationales à comités de lecture.
-20 **Communications par affiches dans des événements scientifiques** avec (18)/sans (2) actes de congrès ou articles publiés dans des revues (inter)nationales à comités de lecture.

IV-3) Expérience postdoctorale [07/1998⇨06/1999]: Bilan

-5 **Brevets** (JP).

IV-4) CR-CNRS [Depuis 10/1999]: Bilan au 1er juillet 2013

-53 **publications** dans des revues à comité de lectures dont **1 article de revue**.
-2 **chapitres d'ouvrage et handbook**.
-3 **Brevets** (FR/EP/JP/US/PCT/WO) .
-90 **Conférences plénières/orales/invitées dans des événements scientifiques** avec (20)/sans (70) actes de congrès ou articles publiés dans des revues (inter)nationales à comités de lecture.
-107 **Communications par affiches dans des événements scientifiques** avec (10)/sans (97) actes de congrès ou articles publiés dans des revues (inter)nationales à comités de lecture.
-28 **Séminaires invités** internes (2) et externes (26) à l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

TABLE DES MATIERES

Chapitre V

RESUME
DU
TRAVAIL DE THESE
[05/1995⇨06/1998]

V.1) Introduction et contextualisation scientifique……p 28

V.2) Problématique 1: *Synthèse*……p 31

V.3) Problématique 2: *Dopage/Mise en œuvre*……p 32

V.4) Problématique 3: *Durabilité & Vieillissement*……p 33

V.5) Bilan des travaux de thèse……p 34

V.6) Bibliographie……p 36

V. RESUME DU TRAVAIL DE THESE [05/1995⇨06/1998]

V.1) Introduction et contextualisation scientifique

Suite aux obtentions de mon **DEA** "**Polymères, Interfaces et Etats Amorphes**" de l'Université Montpellier II (UMII) en juin 1994 et de mon **MASTERE** "**Matériaux Polymères**" de l'E.N.S. Chimie de Montpellier (ENSCM) en septembre 1994, j'ai rejoint le Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (CENG) en mai 1995 pour y débuter une thèse de l'Université Joseph FOURIER-Grenoble I (Spécialité: Physique) dans l'équipe LPMS (Laboratoire de Physique des Métaux Synthétiques) dirigée par le Dr. Maxime NECHTSCHEIN (DR-CNRS); le cofinancement CEA/Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) de ma bourse doctorale et l'intégration de mon sujet de recherche à un réseau (Polymères Conducteurs Electroniques) de la région Rhône-Alpes piloté par l'ARAMM (l'Agence Rhône-Alpes pour la Maitrise des Matériaux crée en 1994 et qui a été intégré dans l'Agence Régionale pour le Développement et l'Innovation en Rhône-Alpes (ARDI) depuis le 25 janvier 2008) centré sur les polymères et composites conducteurs ayant retardé de quelques mois ma prise de fonction. J'ai pu ainsi développer mes travaux *sur la synthèse, la mise en œuvre et le vieillissement de poly(aniline)* dans le cadre de ce réseau régional impliquant une dizaine de laboratoires Rhône-alpins (Grenoble, Chambéry et Lyon) et 7 doctorants. C'est à la création de l'UMR5819-SPrAM au 1er janvier 1997 sous l'impulsion et la direction du professeur Jean-François LEGRAND (PR-UJF) que j'ai officiellement intégré, comme l'ensemble des personnels de l'équipe LPMS, l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF). Ses deux thématiques principales étaient alors:

- Matériaux polymères conducteurs (électroniques et ioniques).
- Physico-chimie des surfaces et bio-assemblages.

Avant d'évoquer les résultats obtenus au cours de ma thèse, quelques éléments de sa contextualisation scientifique sont donnés ci-dessous. La découverte en 1977 par A.J. HEEGER, A.G. MacDIARMID et H. SHIRAKAWA des exceptionnelles propriétés de conduction électronique du poly(acétylène) après son oxydation par des accepteurs d'électrons (AsF_5, I_2, etc…)[1-3] a marqué l'avènement d'une nouvelle classe d'architectures macromoléculaires fonctionnelles: *les polymères semi-conducteurs et conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI)*.[2-4] La modulation des propriétés (opto)électroniques des squelettes π-conjugués de cette nouvelle classe de polymères fonctionnels (*cf.* **Fig. 1**) s'effectue selon deux modes principaux[4]:

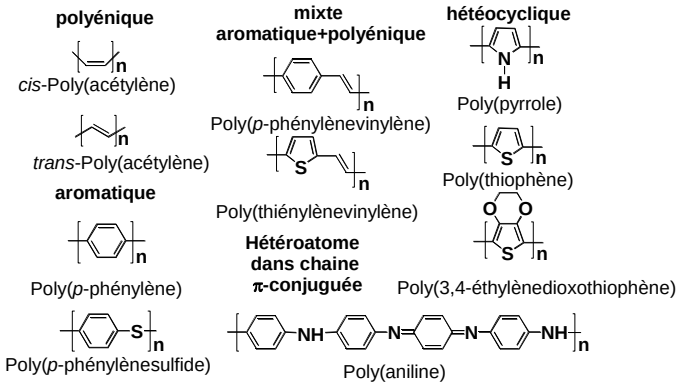


Fig. 1: *Principaux systèmes π-conjugués représentatifs des polymères semi-conducteurs et conducteurs électroniques intrinsèques*[4].

-*par ingénierie moléculaire* (monomère) *et macromoléculaire* (microstructure de chaîne) pour assurer une délocalisation électronique maximale du système étendu d'électrons π qui confère à ces polymères un caractère semi-conducteur dont les caractéristiques [largeur de bande interdite, niveaux HOMO et LUMO] sont aisément ajustables,

- *par dopage "chimique"* [*i.e.* réaction d'oxydoréduction avec des accepteurs d'électron (oxydant : analogie avec un dopage de type *p* des semi-conducteurs inorganiques) et donneurs d'électrons (réducteur: analogie avec le dopage de type *n* des semi-conducteurs inorganiques)] *ou "physique"* (*e.g.* par injection électrique ou photo-injection de porteurs de charge), qui transforme ses matériaux macromoléculaires initialement semi-conducteurs en conducteurs électroniques organiques. Il en résulte une variation de plusieurs ordres de grandeur de leur conductivité électronique σ_{dc} [$S.cm^{-1}$] qui peut atteindre, dans le meilleurs des cas[1,5], des valeurs proches [σ_{dc}~10^4-6.10^5 $S.cm^{-1}$] de celles des métaux conventionnels.

Une décennie aura été nécessaire pour développer l'étude du prototype des conducteurs organiques quasi-1D que constitue poly(acétylène) et aboutir à de valeurs maximales de conductivité électronique remarquablement élevées: de 10^2-10^3 $S.cm^{-1}$[1] jusqu'à 10^5 $S.cm^{-1}$[5]. Bien qu'irremplaçable en tant que système modèle pour les compréhension des processus de transport électronique dans les PCEI[4], l'identification des porteurs de charge responsables de cette remarquables conductivité électronique et pour la clarification du processus de dopage[6], son instabilité (vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau) en conditions ambiantes[7], rédhibitoire pour toutes perspectives d'applications, a rapidement poussé la communauté scientifique des chimistes et physiciens des matériaux π-conjugués à explorer d'autres PCEI à base d'unités pyrrole, thiophène, aniline (*cf.* **Fig.1**) etc... dès la fin des années 1970[4]. C'est ainsi que la poly(aniline) est redécouverte en 1983/1984[8] (*cf.* **Fig.2**) simultanément à l'université de Pennsylvanie par le professeur A. G. MacDIARMID et par les équipes du DRF au CENG. Les prémices d'une différentiation semi-conducteurs/ conducteurs au sein des matériaux π-conjugués apparaissent déjà à cette époque avec les premières utilisations de matériaux macromoléculaires π-conjugués dans des couches actives de transistors à effet de champ en 1983 et 1986-1987 (polyacétylène[9a] *vs.* polythiophène [9bc]) puis comme couche émettrice dans des diodes électroluminescentes en 1990[10].

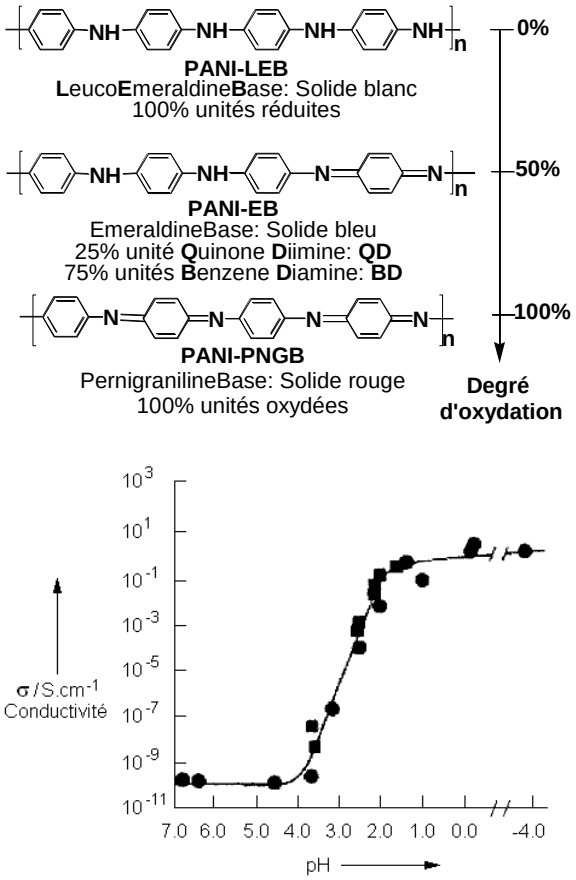


Fig.2: *Structures chimiques de PANI-LEB, PANI-EB, PANI-PNGB et évolution de la conductivité électronique de la PANI en fonction du pH lors du dopage protonique par HCl en milieu aqueux*[8].

Parallèlement aux efforts d'incorporation des semi-conducteurs organiques moléculaires et macromoléculaires (SCOMs) dans des dispositifs d'optoélectroniques, d'intenses recherches se poursuivent toujours sur les PCEIs dans la période 1985-1990[4]. Ils concernent notamment:

- le développement de précurseurs macromoléculaires solubles (Poly(acétylene)[11], PPP[12], PPV[13], PFV[14] et PTF[15]) dont la conversion chimique ou thermique conduit aux SCOMs,
- la synthèse de monomères fonctionnalisés par des groupements solubilisant dont l'électropolymérisation ou la polymérisation chimique oxydante permet l'obtention des premiers SCOMs solubles (PA[16], PANI[17], PPP[18], PPY[19] et PT[20]) dans des solvants usuels,
- la recherche de solvant spécifique à chaque famille de PCEI, et notamment de la poly(aniline)[21]

Les contributions de ses chimistes pionniers dans la synthèse des matériaux π-conjugués aux architectures mieux contrôlées autorisent ainsi de rapides progrès dans les caractérisations physico-chimiques balbutiantes des SCOMs et PCEI et suscitent l'intérêt des industriels pour de premières tentatives d'applications (*e.g.* batteries) dont les succès ne resteront cependant que partiels[4,22]. Malgré d'indéniables progrès dans l'accès synthétique aux PCEI sur une dizaine d'années depuis leur découverte[23], au tournant des années 1990, force est de constater[4]:

- qu'aucun PCEI soluble dans des solvants usuels n'est disponible,
- que le contrôle de la microstructure des architectures moléculaires et macromoléculaires π-conjuguées reste limité,
- que le dopage des SCOM en PCEI conduit à des matériaux infusibles et insolubles,
- que la durabilité de la conductivité des PCEI reste très limitée et la connaissance des mécanismes de vieillissement parcellaire[24].

Deux avancées scientifiques majeures[25-26] publiées dans la période 1992-1994 vont singulièrement accélérer le développement des ces matériaux fonctionnels et définitivement scinder cette classe de matériaux[2,4] en deux sous-classes spécifiques les SCOMs (semi-conducteur) et les PCEI (conducteur)

- pour les SCOMs: l'obtention d'architectures π-conjuguées macromoléculaires où les défauts d'incorporation de monomères non-centrosymétriques sur un squelette macromoléculaire quasi-1D sont très fortement réduits, voire éradiquer: c'est le cas des synthèses régiospécifiques de poly(3-*n*-alkylthiophene-2,5-diyl) par les méthodes de couplages catalysés dites de McCULLOUGH et RIEKE (*cf.* **Fig.3**)[25],

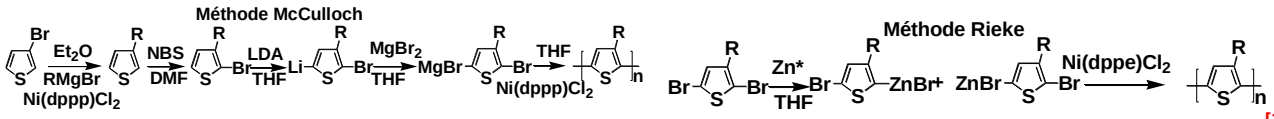


Fig.3:*Synthèses régiospécifiques de poly(3-alkylthiophene-2,5-diyl)s par les méthodes de McCULLOUGH & RIEKE*[25]

- pour les PCEI: la découverte d'un PCEI soluble dans son état conducteur et présentant les signatures d'un comportement métallique de sa conductivité électronique: C'est le cas de la poly(aniline) dopée par l'acide DL-camphre-10-sulfonique (CSA) et mise en œuvre dans le *m*-crésol (MC) dont les films minces autosupportés obtenus par coulée ont montré des conductivités électroniques (σ_{dc} [S.cm^{-1}]) pouvant atteindre jusqu'à 100-400 S.cm^{-1} (*cf.* **Fig.4**)[26].

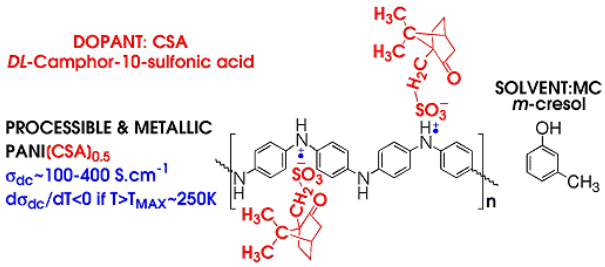


Fig.4 PANI[CSA]$_{0.5}$: *Matériau prototype des conducteurs organiques "processables" et "métalliques"*[26].

Ces avancées scientifiques et les conséquences bénéfiques qu'elles vont engendrer sur la production de SCOMs et PCEI de nouvelles générations aux caractéristiques améliorées vont réactiver les velléités d'applications industrielles[22] qui n'avaient pu aboutir dans la décennie précédente en raison d'une mauvaise maîtrise des performances intrinsèques de ces matériaux[23] et de la faible durabilité de leurs caractéristiques[24] [*e.g.* SCOMs: émission de lumière et mobilité de porteur de charge en configuration dispositif] et propriétés [PCEI: conductivité électronique] emblématiques[4].

Au début de ma thèse (mai 1995) intitulé "*Poly(aniline): Synthèse, Mise en œuvre et Vieillissement*"[27] la poly(aniline) s'impose donc comme le seul PCEI "soluble" à l'état conducteur permettant l'obtention, dans certaines conditions particulières, de films minces autosupportés hautement conducteurs présentant la signature du comportement métallique de sa conductivité électronique[4]. En arrière plan de ce tableau au premier abord idyllique se cachent néanmoins trois problématiques mal maitrisées qui vont faire l'objet de mes travaux sur la période mai 1995-juin 1998[27]:

- **Problématique 1 (*Synthèse*)**: Malgré sa simplicité de mise en œuvre expérimentale à partir de substrats et réactifs à très faibles coûts qui ont font tout son attrait pour des applications à large échelle, le mécanisme de la synthèse chimique oxydante (re-formalisée à partir de 1984 par A.G. MacDIARMID *et coll.*[28]) de la PANI reste obscur et le centre d'intenses débats.
- **Problématique 2 (*Dopage/Mise en œuvre*)** : l'obtention de hautes conductivités électroniques et d'un caractère métallique sont uniquement obtenus lors de l'utilisation du CSA et du MC comme agent de dopage protonique et solvant de mise en œuvre de la PANI conductrice[26]. Aucune rationalisation de ce résultat singulièrement exceptionnel n'est disponible[4].
- **Problématique 3 (*Durabilité & Vieillissement*)**: Alors que de premières études détaillées apparaissent dans la littérature sur d'autres PCEI[23,29], la durabilité de la conductivité électronique des films des PANI[CSA]$_{0.5}$ obtenus par coulée de solutions dans le MC et les mécanismes à l'origine d'une dégradation des propriétés électroniques lors de tests de vieillissements accélérés sont peu ou pas abordés dans la littérature.

V.2) Problématique 1: *Synthèse*

Le protocole de synthèse chimique oxydante "standard" de la PANI revisité par A.G. MacDIARMID *et coll.*[28] à partir de 1984 permet l'obtention d'une poudre conductrice de couleur noir-verte ($PANI[HCl]_{0.5}$) à partir de l'oxydation d'aniline par du persulfate d'ammonium en milieu HCl 1M entre 0°C et 5°C. Son dédopage vers son état semi-conducteur stable aux conditions ambiantes (forme semi-oxydée dite Eméraldine Base: PANI-EB) se fait par simple mise en contact avec une solution basique aqueuse d'ammoniaque [NH_4OH 0.1M]. Après une identification des paramètres clés de la synthèse chimique oxydante [rapport oxydant/aniline, type d'oxydant, mode d'ajout de l'oxydant, pH du milieu de synthèse, température de synthèse et temps de synthèse][27] et une analyse de la littérature disponible sur des protocoles de synthèses dite "basses températures" développés[30], nous avons engagé une étude détaillée de la polymérisation chimique oxydante de la PANI qui s'est étalée sur une période de 18 mois[31]. Cette étude (***cf.* Chap. IX : P3-Article de revue**) a permis[27]

- d'identifier les 6 étapes clés du mécanisme réactionnel (*cf.* **Fig.5**),

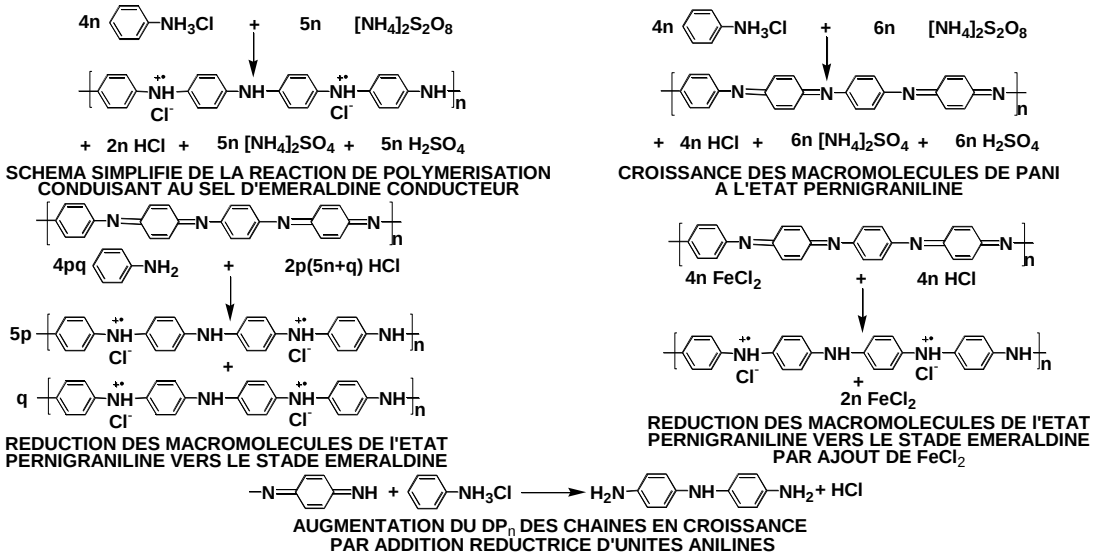


Fig. 5: *Etapes clés du mécanisme réactionnel de la polymérisation chimique oxydante de la PANI*

- de mettre en évidence et limiter les réactions parasites (*cf.* **Fig.6**), par abaissement de la température et réduction du temps de synthèse par la mise en place originale d'un protocole spécifique de réduction (*cf.* **Fig.5**),

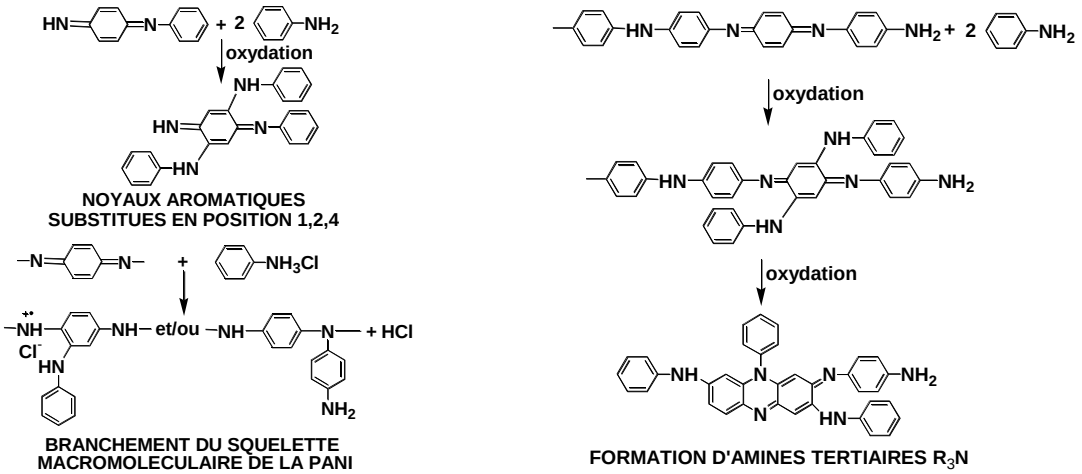


Fig. 6: *Réactions parasiste du mécanisme du la polymérisation chimique oxydante de la PANI*

- de contrôler les paramètres macromoléculaires de la PANI,
- de corréler l'obtention de hautes conductivités électroniques dans des films de $PANI[CSA]_{0.5}$ issus de solutions dans le MC (*cf.* **Fig.4**)[26] et leur durabilité lors de test de vieillissement accéléré à l'utilisation de PANI-EB présentant un taux de défauts chimiques significativement réduits lors des synthèses "basses températures".

Ce travail fondamental effectué en forte concurrence avec deux autres équipes[30] à la même époque [University of Pennsylvania, Etats-Unis: A.G. MacDiarmid *et coll*. University of Durham, Royaume-Uni: A.P. Monkman *et coll.*] a constitué et constitue toujours à ce jour le fondement de nos activités sur les conducteurs organiques électroniques basées sur les PANI[27,31].

V.3) Problématique 2: *Dopage/Mise en œuvre*

Suivant la découverte des exceptionnelles propriétés électroniques des films de PANI[CSA]$_{0.5}$ issus de la coulée de solutions dans le MC en 1992-1993[26ab], A.G. MacDIARMID *et coll.*, associés à l'équipe de chimistes de la start-up UNIAX (Y. CAO et P. SMITH) créée par A.J. HEEGER et P. SMITH sur le campus de l'Université de Californie à Santa Barbara (UCSB) vont rapporter pendant la période 1993-1995[32] la découverte de nouveaux dopants et solvants de la poly(aniline) dopée, sans que ceux-ci ne puissent permettre de surpasser les performances obtenues pour le système de référence [films de PANI[CSA]$_{0.5}$ issus de solutions dans le MC] soit en remplaçant le MC par d'autres solvants, soit en conservant le même solvant mais remplaçant le CSA par d'autres agents de dopage protonique: typiquement des dérivés d'amphiphiles et surfactants de la famille des acides sulfoniques fonctionnalisés. Cette relative stagnation poussera ces auteurs à qualifier d'unique l'association PANI/CSA/MC et à développer le concept phénoménologique de "dopage secondaire" pour tenter d'expliquer cette unicité[26c-27,32]. Ce sont cependant une séries de travaux du professeur O.T. IKKALA (chercheur de la société NESTEY Oy Ltd (Finlande) qui a collaboré avec UNIAX au début des années 1990 avant de rejoindre Helsinki University of Technology en 1994) publiés entre 1995-1997[33] et effectués concomitamment à nos recherches[27] qui vont permettre, en recourant aux concepts de reconnaissance moléculaire de la chimie supramoléculaire (*cf.* **Fig.6**), d'expliquer les raisons d'un tel succès. La clé de la compréhension réside dans la prise en compte d'un jeu d'interactions spécifiques[33-34] entre chaînes de PANI-EB, groupements fonctionnels (SO_3H et C=O) du CSA et du MC (noyaux benzénique et OH) dans les associations ternaires PANI/agent de dopage protonique/solvant:

- interactions acide-base entre le groupement SO_3H du CSA et les sites imines (-N=) de PANI-EB,
- liaisons H entre le groupement OH du MC avec le groupement C=O du CSA,
- interactions de van der Waals entre le MC et les noyaux aromatiques du squelette macromoléculaire de la PANI-EB.

et d'une adéquation stérique (Fit Stérique 3D[33-34]) permettant l'obtention d'un complexe supramoléculaire particulièrement favorable pour la délocalisation des porteurs de charge le long du squelette macromoléculaire de PANI[CSA]$_{0.5}$. O.T. IKKALA *et coll.* poursuivent ainsi leurs travaux[35] en suggérant l'existence d'autres associations PANI/Dopant/solvant qui pourraient s'avérer favorable sans pour autant en faire la preuve par l'exemple.

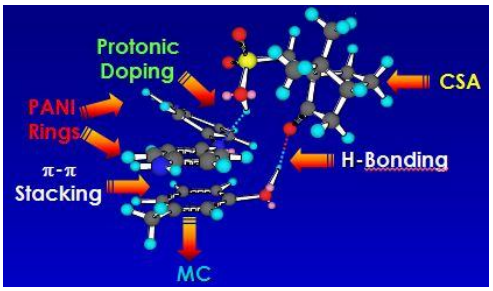


Fig. 6: *Complexe supramoléculaire PANI/CSA/MC: Jeu d'interactions spécifiques et fit stérique 3D*[33]

C'est durant cette période [1995-1996][27] que nous avons contribué de manière significativement originale à cet intense débat en démontrant

- que d'autres solvants que ceux testés jusqu'à cette époque, notamment ceux de la famille des alcools perfluorés[36] (**Chap. IX:** ***cf.*** **P1**), permettent d'obtenir des films de PANI[CSA]$_{0.5}$ présentant des hautes conductivités et un caractère métallique de sa conductivité sans recourir au MC[37], démontrant par l'exemple la non-unicité de l'association ternaire PANI/CSA/MC,
- que d'autres couples solvant/agent de dopage protonique étaient accessibles (**Chap. IX:** ***cf.*** **P2**), en considérant des jeux d'interactions spécifiques et des adéquations stériques différentes[33-34, 36-37] de ceux existant dans le cas de l'association PANI/CSA/MC[26,32].

Ce sont ces travaux[27,36-37] qui ont constitué et constitue la base des nos activités sur les conducteurs organiques électroniques basées sur la conception, la synthèse et l'utilisation raisonnée d'associations PANI/Agent de dopage protonique à structure moléculaire ciselée/solvant de mise œuvre[33-34,37] permettant de mieux contrôler la structuration et les propriétés électroniques des films conducteurs de PANI.

V.4) Problématique 3: *Durabilité & Vieillissement*

Jusqu'au début de mon travail de thèse, les études et données relatives aux vieillissements des PCEI étaient soit peu développées dans le monde académique, soit d'accès difficiles ou restreints pour des raisons de confidentialité résultant de contrat de recherche liant industriels et universités[4,22,24]. Pour celles accessibles, elles restaient généralement cantonnées à des études parcellaires sur la dégradation chimique menant à la disparition plus ou mois rapide de la conductivité électronique lors de tests de vieillissement accélérés effectués sur des poudres compactées sous forme de pastilles, des films supportés ou des tissus textiles revêtus de PCEIs (poly(pyrrole) et poly(aniline))[4,29].

Pour progresser dans la compréhension des processus de vieillissement des PCEI et palier à ce véritable verrou pour toute application industrielle, nous avons ainsi mis en place des méthodologies d'analyses spécifiques des deux formes de la poly(aniline) disponibles à cette époque :

- des poudres compactées de PANI[HCl]$_{0.5}$ sous forme de pastilles,
- des films minces autosupportés de PANI[CSA]$_{0.5}$ issus de la coulée de solutions dans le MC.

En premier lieu, en soumettant des séries d'échantillons discrets, préalablement vieillis dans différentes conditions, à une batterie de techniques de caractérisations chimiques (IRTF, ATG, XPS, Analyse élémentaires), structurales (diffraction des rayons X) et physiques (conductivité électronique, Techniques dite de "dynamique de spins" par résonance paramagnétique électronique et résonance magnétique nucléaire) nous avons pu:

- identifier qualitativement les divers mécanismes de dégradations chimiques subies par PANI[HCl]$_{0.5}$[38] (*cf.* **Fig.7**. **Chap. IX:** ***cf.*** **P4, COIAP1-3 et CAAP1,10,15**) et PANI[CSA]$_{0.5}$[39]. (*cf.* **Fig.8. Chap. IX:** ***cf.*** **CAAP2-4,6, 8-9,11,13-14,18**),

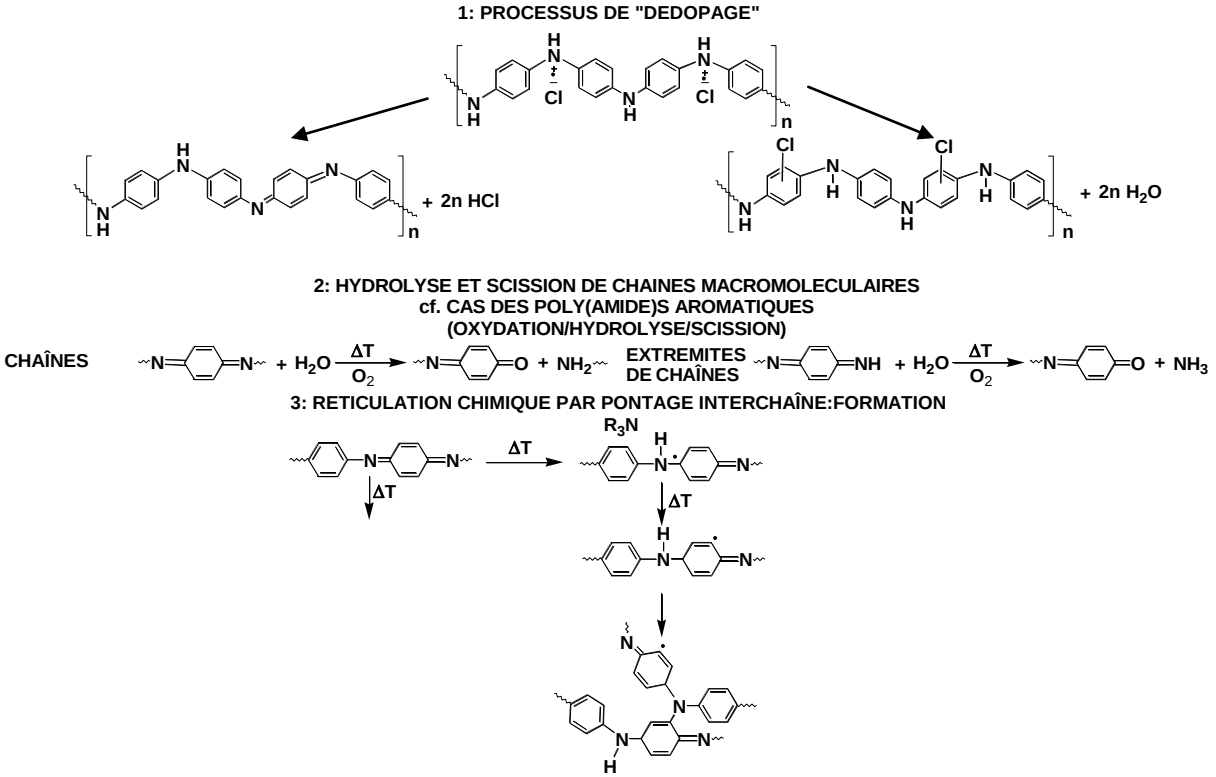


Fig.7: *Trois processus élémentaires de modifications chimiques impliqués dans le processus global de vieillissement sous air ambiant de pastilles de PANI[HCl]$_{0.5}$*[38]

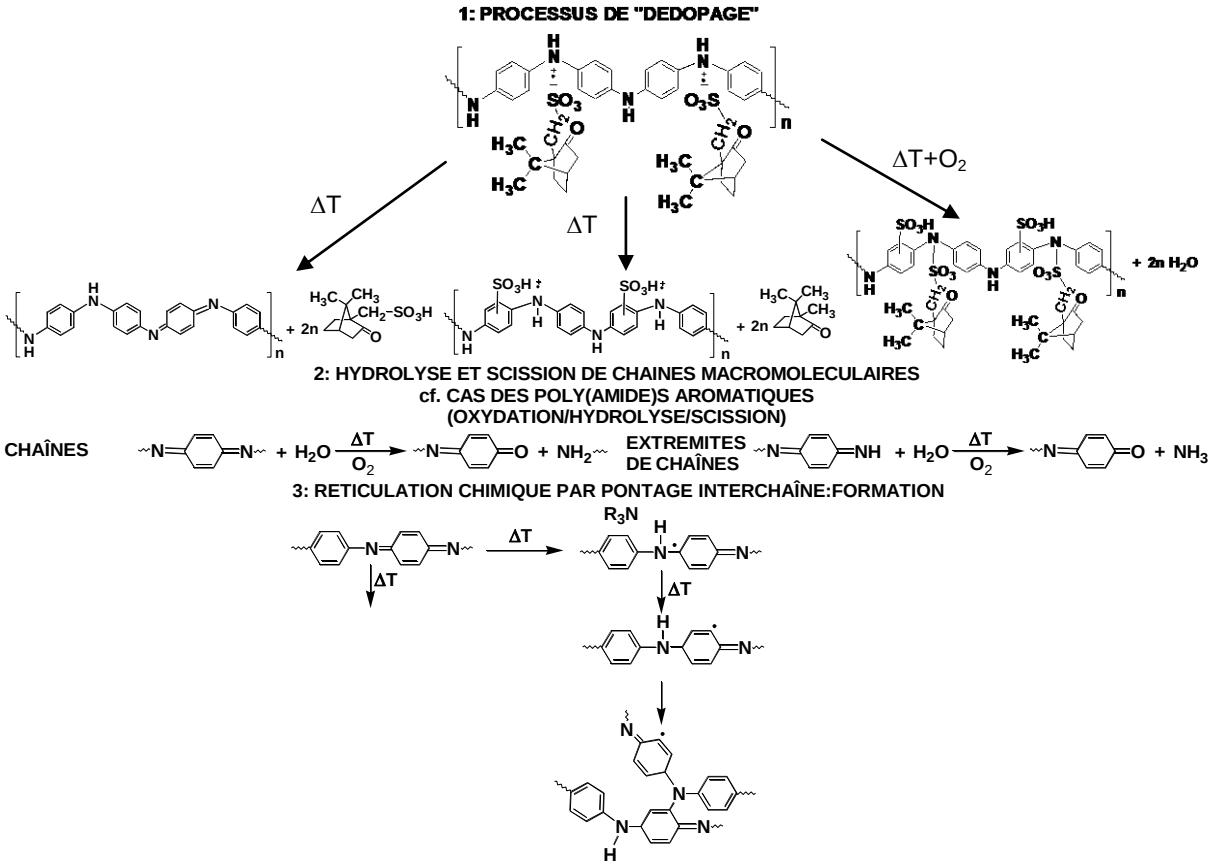


Fig.8: *Trois processus élémentaires de modifications chimiques impliqués dans le processus global de vieillissement sous air ambiant de films de PANI[CSA]$_{0.5}$*[39].

- en collaboration avec les physiciens du LPMS, corréler la dégradation de la conductivité électronique mesurée après vieillissement aux évolutions structurales subies par les PANI[HCl]$_{0.5}$ et PANI[CSA]$_{0.5}$.

Enfin, grâce à la construction (9 mois de travail avec les techniciens du LPMS: Gilbert AUZET et Christian LOMBARD) d'un banc de caractérisation électrique permettant le suivi *in situ* de l'évolution de la conductivité électronique σ_{dc}[S.cm^{-1}] de films autosupportés soumis à des vieillissements accélérés, nous avons pu pour la première fois étudier les cinétiques de dégradation des performances de films de PANI[CSA]$_{0.5}$ et extraire, voire extrapoler dans certaines conditions, des temps de demi-vie de la conductivité électronique de ce PCEI[39a,h].

V.5) Bilan des travaux de thèse

Ces trois ans de travaux de thèse[27] effectués au sein de l'équipe LPMS de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) ont ainsi permis:

- de préciser le mécanisme de polymérisation par voie chimique oxydante de la poly(aniline) [28],
-d'optimiser sa synthèse "basse température" en produisant des chaînes de PANI à taux de défauts chimiques réduits[30-31],
- de valider le recours à des concepts de reconnaissances moléculaires de la chimie supramoléculaire[33-34] pour l'obtention de nouvelles associations PANI/Agent de dopage protonique/solvant de mise en œuvre résultant en des films minces de hautes conductivités et présentant les signatures d'un comportement métallique[36-37],
- d'identifier qualitativement les mécanismes de dégradations chimiques responsables de la perte de conductivité électronique subie par des pastilles de PANI[HCl]$_{0.5}$[38] et de films autosupportés de PANI[CSA]$_{0.5}$[39] soumis à des tests de vieillissements accélérés,

- d'extraire et d'extrapoler des temps de demi-vie de la conductivité électronique de PANI-conductrice[38-39] à partir de cinétiques de dégradation de la conductivité électronique obtenues sur un banc de mesure de conductivité électronique permettant le suivi *in situ* lors de tests de vieillissements accélérés sous différentes conditions[39a,h].

L'adéquation entre les attentes de responsables d'Hitachi Chemical Co., Ltd (HCC) sur les potentialité de ce PCEI[4,22] pour des applications en microélectronique et les compétences acquises au cours de mon travail de thèse sur la PANI[27] m'ont permis de recevoir (dès décembre 1997) la proposition rejoindre HCC en tant que visiting researcher.

V.6) Bibliographie

[1] a) H. Shirakawa *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977). **b)** C. K. Chiang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977). **c)** C. K. Chiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1013 (1978).

[2] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2575 (2001). **b)** A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2581 (2001). **c)** A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2591 (2001).

[3] a) N. Hall, *Chem. Commun.,* 1 (2003). **b)** S. C. Rasmussen, 100+ Years of Plastics: Leo Baekeland and Beyond, ACS Symposium Ser. N°1080, Eds E.T. Strom & S.C. Rasmussen, American Chemical Society, USA, Chap. 10, 147-163 (2011). **c)** A. Moliton & R. C. Hiorns, *Polym. Int.* **61**, 337 (2012).

[4] a) Handbook of Conducting Polymers, Ed. T. A. Skotheim, Marcel Dekker, New York, 1st Edition, (1986). **b)** Handbook of Conducting Polymers, Eds. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 2nd Edition, (1998). **c)** Handbook of Conducting Polymers, Eds. T. A. Skotheim & J. R. Reynolds, CRC Press-Taylor & Francis Group, Boca Raton (FL), 3rd Edition, (2007). **d)** Nanostructured Conductive Polymers, Ed. A. Eftekhari, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (UK), (2010).

[5] a) H. Narmann, *Synth. Met.* **17**, 223 (1987). **b)** H. Narmann & N. Theophilou, *Synth. Met.* **22**, 1 (1987). **c)** T. Schimmel *et al.*, *Solid State Commun.* **65**, 1311 (1988). **d)** T. Schimmel *et al.*, *Synth. Met.* **28**, 1989 (1989). **e)** J. Tsukamoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 125 (1990). **f)** J. Tsukamoto, *Adv. in Phys.* **41**, 509 (1992). **g)** H. Shirakawa *et al.*, *Synth. Met.* **65**, 93 (1994).

[6] J. L. Brédas & G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 1309 (1985).

[7] a) J. C. W. Chien, Polyacetylene: Chemistry, Physics, and Materials Science, Academic Press, New York (1984). **b)** N. C. Billingham *et al.*, *Polym. Deg. Stab.* **19**, 323 (1987). **c)** T. Schimmel *et al.*, Conjugated Polymers, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 49 (1991).

[8] a) A. G. MacDiarmid *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 173 (1985). **b)** E. M. Geniès *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 181 (1985). **c)** A. G. MacDiarmid *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 187 (1985). **d)** W. R. Salaneck et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 191 (1985). **e)** J. P. Travers *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 195 (1985).

[9] a) F. Ebisawa *et al.*, *J. Appl. Phys.* **54**, 3255 (1983). **c)** A. Tsumara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1210 (1986). **c)** H. Koezuka *et al.*, *Synth. Met.* **18**, 699 (1987).

[10] J. H. Burroughes *et al.*, *Nature* **347**, 539 (1990).

[11] a) J. H. Edwards & W. J. Feast, *Polymer* **21**, 595 (1980). **b)** J. H. Edwards & W. J. Feast, *Polymer* **25**, 395 (1984). **c)** W. J. Feast & J. N. J. Winter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* 202 (1985). **d)** D. C. Bott *et al.*, *Synth. Met.* **14**, 245 (1986). **e)** P. J. S. Foot *et al.*, *Polymer* **27**, 448 (1986). **f)** T. M. Swager *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2973 (1988).

[12] a) V. V. Korshak *et al.*, *Vysokomol. Soedin Ser. A* **24**, 277 (1982). **b)** V. Chaturvedi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1658 (1992).

[13] a) I. Murase *et al.*, *Polym. Commun.* **25**, 387 (1984). **b)** R. A. Wessling, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **72**, 55 (1985). **c)** S. Antoun *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **24**, 503 (1986). **d)** D. R. Gagnon *et al.*, *Polymer* **28**, 567 (1987). **e)** P. M. Lahti *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7258 (1988).

[14] K. Y. Jen *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* 1113 (1993).

[15] a) K. Y. Jen *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* 309 (1987). **b)** I. Murase *et al.*, *Polym. Commun.* **28**, 229 (1987). **c)** S. Yamada *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* 1448 (1987).

[16] a) T. Masuada & T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.* **17**, 51 (1984). **b)** T. Masuada & T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.* **81**, 121 (1986). **c)** M. Leclerc & R. E. Prud'homme, *Macromolecules* **20**, 2153 (1987). **d)** C. B. Gorman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1397 (1993).

[17] a) D. MacInnes & B. L. Funt, *Synth. Met.* **25**, 235 (1987). **b)** A.G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88**, 317 (1987). **c)** M. Leclerc *et al.*, *Macromolecules* **22**, 649 (1989). **d)** A. K. M. Rahman *et al.*, *Synth. Met.* **28**, C237 (1989). **e)** J. Yue & A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 2800 (1990).

[18] W. J. Feast *et al.*, *Synth. Met.* **10**, 181 (1985).

[19] a) M. Salmon *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **20**, 187 (1982). **b)** M. Sato *et al.*, *Makromol. Chem.* **188**, 1763 (1987). **c)** E. E. Havinga *et al.*, *Polym. Bull.* **18**, 277 (1987). **d)** H. S. O. Chan *et al.*, *Synth. Met.* **22**, 365 (1988). **e)** J. Rühe *et al.*, *Synth. Met.* **28**, C177 (1989). **f)** G. Zotti *et al.*, *Synth. Met.* **28**, C183 (1989). **g)** H. Masuda *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* 725 (1989).

[20] a) M. Sato *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 873 (1986). **b)** K. Y. Jen *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* 1346 (1986). **c)** S. Hotta *et al.*, *Macromolecules* **20**, 212 (1987). **d)** G. Gustafsson *et al.*, Conjugated Polymers, Kluwer Academic Press, Dordrecht, 315 (1991). **e)** J. Roncali, *Chem. Rev.* **92**, 711 (1992).

[21] M. Angelopoulos *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **160**, 151 (1988).

[22] a) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **5**, 587 (1993). **b)** J. S. Miller, *Adv. Mater.* **5**, 671 (1993). **c)** P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **5**, 879 (1993).

[23] W. J. Feast *et al.*, *Polymer* **37**, 5017 (1993).

[24] a) L. A. Samuelson & M. A. Druy, *Macromolecules* **19**, 824 (1986). **b)** R. L. Elsenbaumer *et al.*, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **56**, 54 (1987). **c)** H. Münstedt, *Polymer* **29**, 296 (1988). **d)** V. G. Kulkarni *et al.*, *Synth. Met.* **41-43**, 1009 (1991). **e)** Y. Wang & M. F. Rubner, *Synth. Met.* **47**, 225 (1992).

[25] a) R. D. McCullough & R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 70 (1992). **b)** T. A. Chen & R. D. Rieke*, J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10087 (1992). **c)** R. D. McCullough *et al., J. Org. Chem.* **58**, 904 (1993). **d)** R. D. McCullough *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4910 (1993) **e)** T. A. Chen & R. D. Rieke, *Synth. Met.* **60**, 175 (1993). **c)** R. D. McCullough *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11608 (1993). **f)** T. A. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 233 (1995). **g)** G. Schopf & G. Koβmehl, *Adv. Polym. Sci.* **129**, 1 (1996). **h)** J. Roncali, *Chem. Rev.* **97**, 173 (1997).

[26] a) Y. Cao *et al.*, *Synth. Met.* **48**, 91 (1992). **b)** M. Reghu *et al.*, *Phys. Rev. B* **47**, 1758 (1993). **c)** Y. Cao *et al.*, *Synth. Met.* **69**, 187 (1995).

[27] P. Rannou, "Poly(aniline): Synthèse, Mise en œuvre et Vieillissement", Thèse de 3ème cycle, Université Joseph FOURIER-Grenoble I (1998).

[28] a) A. G. MacDiarmid *et al.*, *Polym. Prepr.* **24**, 248 (1984). **b)** A. G. MacDiarmid *et al.*, Conducting Polymers: Special applications, Ed. L. Alcacer, Reidel, Dordrecht, 105 (1987). **c)** A. G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88**, 317 (1989)

[29] a) M. F. Planche, "Etude des mécanismes de vieillissement du polymère conducteur polypyrrole et améliorations possible", Thèse de 3ème cycle, Université Joseph FOURIER-Grenoble I (1992). **b)** B. Sixou *et al.*, *Europhys. Lett.* **30**, 2157 (1995). **c)** B. Sixou *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 4509 (1996). **d)** B. Sixou, "Propriétés de transport dans les polymères conducteurs électroniques" Thèse de 3ème cycle, Université Joseph FOURIER-Grenoble I (1992). **e)** B. Sixou *et al.*, *Synth. Met.* **84**, 835 (1997).

[30] a) Y. Cao *et al.*, *Polymer* **30**, 2305 (1989). **b)** M. Abe *et al.*, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.,* 1736 (1989). **c)** J. C. Michaelson *et al.*, *Chimia* **47**, (1989). **c)** A. G. MacDiarmid & S. K. Manohar, USPat 5,276,112 (1994). **d)** L. H. C. Mattoso *et al.*, *Synth. Met.* **68**, 1 (1994). **e)** L. H. C. Mattoso *et al.*, *J. Polym. Sci.-Part A-Polym. Chem.* **32**, 2147 (1994). **f)** P. N. Adams *et al.*, *Synth. Met.* **76**, 157 (1996). **g)** P. N. Adams *et al.*, *Polymer* **37**, 3411 (1996). **h)** P. N. Adams *et al.*, *Synth. Met* **84**, 61 (1997). **i)** P. N. Adams & A. P. Monkman, *Synth. Met* **87**, 165 (1997). **j)** K. Teshima *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **426**, 97 (1997).

[31] P. M. Beadle *et al.*, *Synth. Met.* **95**, 29 (1998).

[32] a) A. G. MacDiarmid *et al.*, *Bull. Am. Phys. Soc.* **38**, 311 (1993). **b)** A. G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Synth. Met.* **65**, 103 (1994). **c)** A. G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **328**, 133 (1994). **d)** Y. Min *et al.*, *Polym. Prepr.* **35**, 231 (1994). **e)** Y. Xia *et al.*, *Macromolecules* **27**, 85 (1994). **f)** A. G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Synth. Met.* **69**, 85 (1995). **g)** Y. Min *et al.*, *Synth. Met.* **69**, 159 (1995). **h)** Y. Xia *et al.*, *Chem. Mater* **7**, 443 (1995). **i)** W. Zheng *et al.*, *Synth. Met.* **84**, 63 (1995).

[33] a) O. T. Ikkala *et al.*, *J. Chem. Phys.* **103**, 9855 (1995). **b)** T. Vikki *et al.*, *Macromolecules* **29**, 2945 (1996). **c)** O. T. Ikkala *et al.*, *Synth. Met.* **84**, 55 (1997).

[34] a) J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspective, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1995). **b)** P. Masson & D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **362**, 313 (2001). **c)** O. Ikkala & G. ten Brinke, *Science* **295**, 2407 (2002). **d)** T. Kato, *Science* **295**, 2414 (2002). **e)** A. Thünemann, *Prog. Polym. Sci.* **27**, 1473 (2002). **f)** C. F. J. Faul & M. Antonietti, *Adv. Mater.* **15**, 673 (2003).

[35] a) T. Kärnä, J. Laakso, T. Niemi, H. Ruhonen, E. Savolainen, H. Lindström, E. Virtanen, O. Ikkala, A. Andreatta USPat5340499 (1994). **b)** O. T. Ikkala, L. O. Pietilä, P. Passiniemi, Y. Cao, A. Andreatta, EP0643397 (1995). **c)** O. T. Ikkala & P. Passiniemi, USPat5520852 (1996)

[36] I. Kulszewicz-Bajer *et al.*, *Macromolecules* **30**, 7091 (1997).

[37] P. Rannou *et al.*, *Macromolecules* **31**, 3007 (1998).

[38] a) P. Rannou & M. Nechtschein, *Synth. Met.* **84**, 755 (1997). **b)** A. Wolter *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 7637 (1998). **c)** P. Rannou *et al.*, *J. Chim. Phys*. **95**, 1396 (1998). **d)** J. P. Travers *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 359 (1999). **e)** P. Rannou *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 734 (1999). **f)** D. Djurado *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 803 (1999).

[39] a) P. Rannou & M. Nechtschein, *J. Chim. Phys*. **95**, 1410-1413 (1998). **b)** D. Berner *et al.*, *J. Chim. Phys.* **95**, 1414 (1998). **c)** J. Davenas *et al.*, *J. Chim. Phys.* **95**, 1998, 1418 (1998). **d)** D. Berner *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 727 (1999). **e)** B. Beau *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 778 (1999). **f)** F. Genoud *et al., Synth. Met*. **101**, 798 (1999). **g)** P. Rannou *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 823 (1999). **h)** P. Rannou & M. Nechtschein, *Synth. Met*. **101**, 829 (1999). **i)** D. Berner *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 836 (1999). **j)** J. Davenas & P. Rannou, *Synth. Met*., **102**, 1282 (1999).

TABLE DES MATIERES

Chapitre VI

EXPERIENCE POSTDOCTORALE [07/1998⇨06/1999]

VI.1) Introduction et contextualisation scientifique……..……p 40

VI-1A) Projet 1: *Améliorer les performances et de la durabilité de condensateurs à électrolyte solide utilisant de la poly(aniline) conductrice comme cathode organique*……..……..……..…**p 40**

VI-1B) Projet 2: *Développer des solutions concentrées de poly(aniline) à comportement rhéologique modulable et stable dans le temps pour le développement de cathode organique composite de batterie Li-Ion à électrolyte polymère*……..……**p 41**

VI-1C) Projet 3: *Concevoir, produire et mettre en œuvre des résines fonctionnelles pour la lithographie et des architectures π-conjuguées pour l'(opto)électronique organique intégrables dans les process de la microélectronique de la dernière décennie du 20ème siècle*……**p 42**

VI.2) Bibliographie……..……..……..……..p 44

VI. EXPERIENCE POSTDOCTORALE [07/1998⇨06/1999]

VI-1) Introduction et contextualisation scientifique

Suite à l'obtention de mon doctorat de physique de l'Université J. FOURIER en juin 1998[1], j'ai rejoint le R&D Center-New Materials Laboratory d'**H**itachi **C**hemical Co., Ltd (**HCC**) à Hitachi au Japon en juillet 1998. J'ai intégré les groupes des Dr. Hideaki UEHARA & Fumihiko OTA, sous la direction du Dr. Takayuki SAITOH (directeur du R&D Center-NML) avec un statut de "Visiting researcher" [chercheur sous contrat-durée initiale de 5 ans]. J'y ai développé trois projets, reliés à des problématique de stockage de l'énergie, de microélectronique et d'(opto)électronique organique, visant à

-**Projet 1**: *Améliorer les performances et de la durabilité de condensateurs à électrolyte solide utilisant de la poly(aniline) conductrice comme cathode organique*.

-**Projet 2**: *Développer des solutions concentrées de poly(aniline) à comportement rhéologique modulable et stable dans le temps pour le développement de cathode organique composite de batterie Li-Ion à électrolyte polymère*.

-**Projet 3**: *Concevoir, produire et mettre en œuvre des résines fonctionnelles pour la lithographie et des architectures π-conjuguées pour l'(opto)électronique organique intégrables dans les process de la microélectronique de la dernière décennie du 20ème siècle*.

VI-1A) Projet 1: Les condensateurs sont des composants de base de la micro/nano-électronique. La miniaturisation croissante des circuits impose une constante amélioration de leur stabilité thermique ainsi que l'augmentation de leurs performances (par exemple forte capacité pour un faible encombrement). Parmi les condensateurs de capacité moyenne (1nF-1µF), les condensateurs à base de tantale (Ta) présentent de nombreux intérêts (petite taille, bonnes caractéristiques sur un large domaine de fréquence et durabilité) pour des applications grand publique (appareils photos et caméscopes numériques, ordinateurs portables …). Ils utilisent généralement un conducteur électronique inorganique, le dioxyde de manganèse (MnO_2) comme cathode. Cependant, l'utilisation du MnO_2 induit plusieurs limitations/problèmes (conductivité limitée à 0.1-1.0 S.cm^{-1}, attaque du diélectrique Ta_2O_5 lors de la formation de la couche de MnO_2, dégagement d'oxygène durant différents processus de recuit et rareté du Manganèse qui induit des fluctuations importantes de son cours). Les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI)[2] sont donc naturellement apparus au début des années 1990 comme des matériaux alternatifs, performants et économiquement viables, au MnO_2.

Contrairement à ses concurrents Matsushita Electric Industrial Co., Ltd, Panasonic Corporation et SANYO Electric Co., Ltd qui ont fait le choix de s'orienter vers l'utilisation du poly(pyrrole) et/ou du poly(3,4-diethyleneoxythiophene)[3], HCC a choisi de développer des condensateurs à base de poly(aniline) (PANI). (*cf.* **Fig. 9**). Nous avons donc mis au point et perfectionné un processus multi-étapes (20), continu et économiquement viable, permettant l'obtention de condensateurs présentant les meilleures performances du marché (faibles résistance équivalente série (ESR: equivalent serial resistance [Ω]), Tan δ (angle de perte) et courant de fuite [A], capacité constante sur 4-5 décades de fréquence et durabilité accrue pour T> 100°C) pour ce type de composants. Notons qu'avec une production de plusieurs milliards d'unités/an, les condensateurs à base de PCEI constituent l'une des rares applications industrielles à grande échelle de ces matériaux[4]. Nos travaux ont ainsi permis de réduire d'un voire deux ordres de grandeur l'ESR et les courants de fuite tout en augmentant le domaine fréquentielle d'utilisation de ces condensateurs en contrôlant la fonctionnalisation de Ta_2O_5 par des couches auto-assemblées denses d'acides phosphoniques et en rationalisant les processus d'imprégnation du condensateur (très haute surface spécifique) par des PANI de haute conductivité conductivité électronique (σ_{dc}= 10-100 S.cm^{-1}) et thermostables obtenues par polymérisation chimique oxydante *in situ*. A titre d'exemple les condensateurs à base de PANI développés durant mon stage postdoctoral et industrialisés par Hitachi AIC Inc. ont été intégrés dans de nombreux produits grands publics suite à leur homologation en 1999 par de grands industriels de l'électronique [Hitachi Co., Ltd.,

IBM, Philips etc...]. Trois brevets (**Chap. IX:** ***cf.*** **B1-3**) ont été déposés au Japanese Patent Office pour protéger nos avancées et permettre leurs industrialisations[5-7].

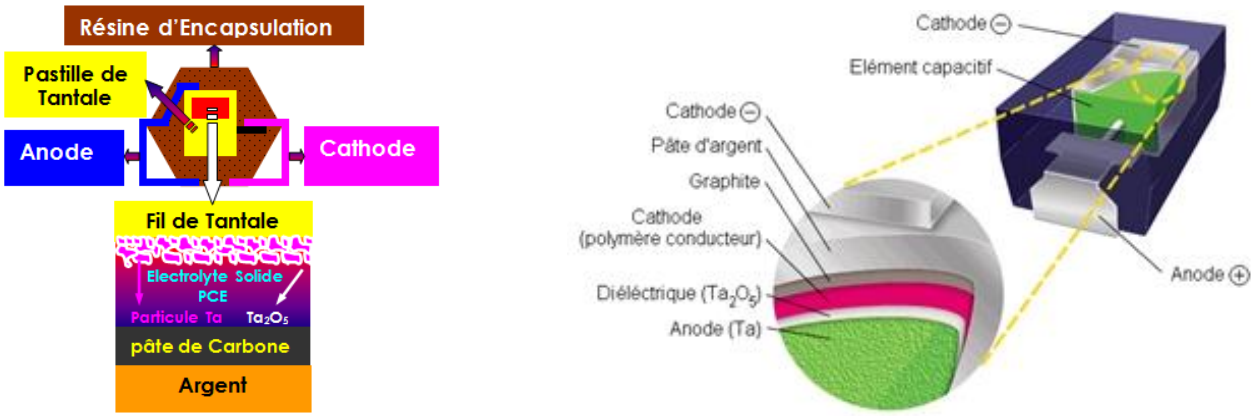


Fig. 9: *Représentation schématique, en coupe et éclatée d'un condensateur à électrolyte solide à base de PCEI.*

VI-1B) Projet 2: Le second projet relatif à la thématique stockage d'énergie que j'ai développé durant mon stage postdoctoral à HCC a permis de produire des solutions concentrées de poly(aniline) à comportement rhéologique stable dans le temps pour l'obtention de cathodes organiques composites pour des batteries Li-ion à électrolyte solide polymère. Les PCE sont en raison de leur comportement redox (dopage/dédopage par insertion/désinsertion réversible et facilement contrôlable par voie électrochimique d'anions (dopage *p*)/cations (dopage *n*)) de bons candidats pour la réalisation de batterie à électrolyte solide "tout polymère". Les recherches académiques et industriels effectuées depuis la redécouverte de la PANI au milieu des années 1980 ont démontré que le couple redox PANI/2,5-dimercapto-1,3,4-dithiazole (DMcT: *cf.* **Fig.10**) était l'un des plus prometteurs[8] pour cette application à la fin du 20ème siècle. Le passage de la réalisation de prototype de laboratoire à une production industrielle de batteries à base de PANI nécessitait cependant de lever un verrou technologique: *Maitriser la stabilité rhéologique de solutions concentrées (5 wt%< taux massique en PANI< 20-25 wt%)*. Or, les solutions de PANI-EB (éméraldine base: état semi-oxydée) ont tendance à "geler" en quelques jours à température ambiante pour des taux massiques voisins de 1-2 wt%, rendant difficile et économiquement non-viable leur utilisation dans un process industriel. Après une analyse de cette problématique industrielle, nous sommes arrivés à la conclusion que deux processus étaient à l'origine de cette agrégation supramoléculaire dans les systèmes ternaires PANI-EB/DMcT/solvant

-processus 1: des interactions H entre les sites amines (donneur H) et imines (accepteur H) présents sur le squelette macromoléculaire de la PANI-EB,

-processus 2: des interactions de type van der Waals entre les noyaux aromatiques de la PANI-EB.

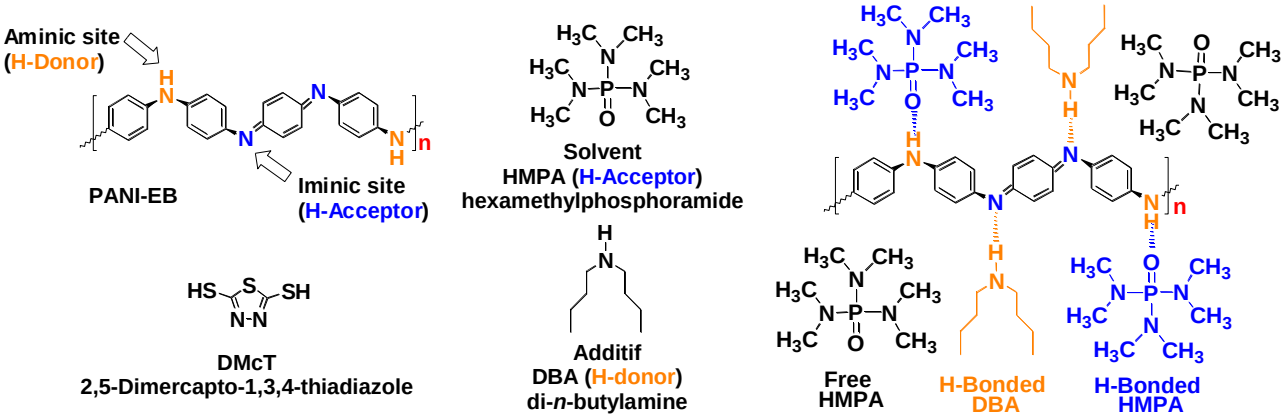


Fig.10: *Stratégie de régulation de la rhéologie de solutions concentrées de PANI-EB/DMcT par utilisation de couples solvant (accepteur H)/additif (donneur H) permettant d'inhiber de l'agrégation supramoléculaire des mélanges ternaires PANI/solvant/additif.*

Afin d'inhiber le processus 1 notre stratégie à consister à rechercher des couples solvant/additif *ad hoc* (type1: solvant de type accepteur H/additif de type donneur H ou type 2: solvant de type donneur H /additif de type accepteur H) et à utiliser des additifs et des solvants à fort encombrement stérique permettant de limiter les processus d'agrégation supramoléculaire (par interactions de van der Waals: processus 2) interchaînes. Après le criblage de mini-bibliothèques de donneurs et d'accepteurs de protons de forces adaptées, l'utilisation d'un couple solvant/additif de type 1 HMPA/DBA (*cf.* **Fig.10**) nous a permis permet d'obtenir des solutions de PANI-EB/DMcT concentrées (10-20 wt%) présentant une stabilité rhéologique modulable par l'ajustement du rapport molaire PANI/additif. L'obtention de solutions concentrées de PANI-EB/DMcT stables pendant plusieurs mois à température ambiante à permis le transfert de notre formulation à rhéologie adaptable vers un pilote de production industrielle de batteries Li-ion à électrolyte polymère d'HCC incorporant une cathode composite PANI-DMcT.

VI-1C) Projet 3: L'augmentation prédite/programmée ("loi" de Moore[9]: *cf.* **Fig.11**) de l'intégration de transistors et fonctions/circuits électroniques[10-11] sur une surface donnée d'une galette de silicium à de larges répercutions sur les procédés technologiques ainsi que sur les matériaux employés. Au-delà des contraintes de performances sur les composants et le développement de technologies de fabrication adaptées par les physiciens et technologues, il existe un besoin récurrent de générer pour les chimistes de nouvelles résines fonctionnelles à haute thermostabilité présentant de faibles constantes diélectriques. Ce type matériaux pour la photolithographie étant l'un des cœurs de métiers d'HCC, nous avons mis au point dans le cadre du 3ème projet développé au cours de mon stage postdoctoral la synthèse et les systèmes de mise en œuvre d'une nouvelle génération de résines: *des architectures macromoléculaires (cf.* **Fig.12***) réticulables et photoluminescentes*

-de type copolymères alternés présentant une alternance de segment π-conjugué de type oligo(quinoline)s et de segment non-conjugué réticulable de type spirobisindane,

-de type polymères en étoiles et dendrimères à base d'oligo(quinoline)s et de fullerènes polyhydroxylés.

Les matériaux macromoléculaires de type copolymères alternés ont permis l'obtention de films nanostructurés à

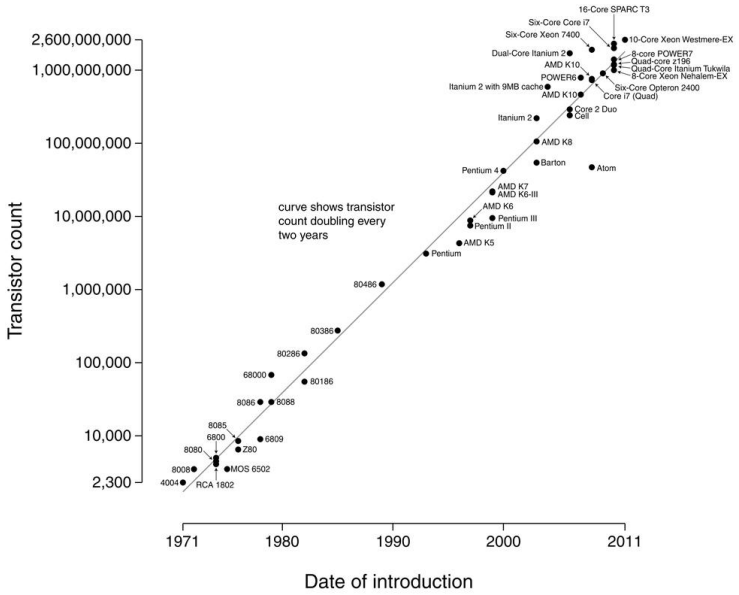


Fig.11: *Période 1971-2011/Evolution du nombre de transistor parunité de surface en fonction de la date d'introduction des processeurs sur le marché.*

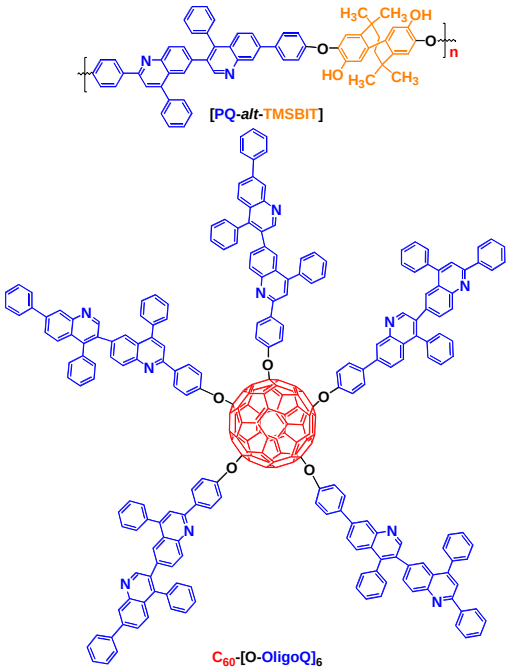


Fig.12: *Exemples des résines fonctionnelles de lithographie à très faible constante diélectrique et de polymères en étoiles photoluminescents.*

haute stabilité thermique (T> 280°C) et présentant, dans le meilleurs cas, des constantes diélectriques ε aussi faibles que 2.2 (caractérisation par spectroscopie diélectrique dynamique (DEA)), soit une unité de moins que pour les meilleures résines disponible en 1998. Le contrôle de la nanostructuration (film nanoperforés) a été rendu possible à la fois par le contrôle de la nature et la longueur des blocs π-conjugués/non π-conjugués et le recours à des mélanges de solvants solubilisant préférentiellement (notion de bon solvant/mauvais solvant) chacun des segments de ces architectures macromoléculaires. Leurs fluorescences dans le bleu à l'état non-réticulé a permis également des simplifications importantes des process de photolithographie utilisés par Hitachi Co, Ltd pour la production industrielle de circuit électronique.

Enfin, des matériaux de type polymères en étoiles et dendrimères développés au cours de ce troisième projet ont présenté des rendements de fluorescence à l'état solide supérieure à 50% qui ont permis leurs utilisations comme couche active dans des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) et des lasers solides émettant dans le bleu qui restaient les plus difficiles à obtenir dans la deuxième partie de la décennie 1990 constituant par là même un verrou pour l'obtention dispositif OLEDs haute définition (écran et TV) qui n'apparaîtront qu'une décennie plus tard. Deux brevets relatifs à ces avancées ont été déposés au Japanese Patent Office (**Chap. IX:** ***cf.*** **B4-5**) pour protéger nos avancées et permettre leurs intégrations dans les process industriels d'Hitachi Co., Ltd concernant la microélectronique[12-13].

Au cours de ce stage postdoctoral au sein du R&D Center-New Materials Laboratory d'**H**itachi **C**hemical Co., Ltd j'ai pu à la fois mettre à profit mes connaissances sur la poly(aniline) et les architectures π-conjuguées acquises durant mon parcours universitaires pour résoudre des problématiques industrielles relatives au stockage de l'énergie et levers des verrous technologiques qui ont permis la production et la dissémination de composants et matériaux avancées à bases d'architectures π-conjuguées pour la microélectronique. Au-delà des aspects scientifiques et technologiques, cette expérience a constituté une immersion extrêmement enrichissante et formatrice dans un système de recherche (recherche japonaise et la R&D dans un grand groupe industriel) et une société (le Japon) aux antipodes de ceux que j'avais connus et expérimentés jusqu'à ce jour. Ce sont ses interactions et collaborations journalières avec des chercheurs venus d'horizons différents et les discussions avec des chercheurs expérimentés (HCC's group leaders & Hitachi Fellows) qui m'ont permis d'intégrer les éléments nécessaires à la réussite de collaborations scientifiques internationales que j'ai réussies à développer depuis. Même si la réussite au concours CR2 (Section 15/Département Sciences Chimiques) en 1999 m'a amené à écourter mon contrat initial de 5 ans chez HCC, mes relations scientifiques se sont poursuivies au travers d'un contrat de collaboration de 3 ans (CEA/HCC) et le cofinancement (CEA/HCC) d'une bourse de thèse (J.P. BONNET) durant la période 2000-2003. Les liens personnels avec mes mentors japonais, qui ont poursuivis leurs carrières et ascensions dans la hiérarchie du groupe d'Hitachi Co., Ltd, sont toujours existants à ce jour.

VI-2) Bibliographie

[1] P. Rannou, "Poly(aniline: Synthèse, Mise en œuvre et Vieillissement", Thèse de 3ème cycle, Université Joseph FOURIER-Grenoble I (1998).

[2] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2575 (2001). **b)** A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2581 (2001). **c)** A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2591 (2001). **d)** N. Hall, *Chem. Commun.*, 1 (2003). **e)** J. C. Scott, Nanostructured Conductive Polymers, Ed A. Eftekhari, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, Chap. 1, 1-17 (2010). **f)** A. Moliton & R. C. Hiorns, *Polym. Int.* **61**, 337 (2012). **g)** S. C. Rasmussen, 100+ Years of Plastics: Leo Baekeland and Beyond, ACS Symposium Ser. N°1080, Eds E.T. Strom & S.C. Rasmussen, American Chemical Society, USA, Chap. 10, 147-163 (2011).

[3]a) P. Rannou & M. Nechstchein, *Synth.Met.* **101**, 474 (1999). **b)** L. B. Groenendaal *et al.*, *Adv. Mater.* **12**, 481 (2000). **c)** L.B. Groenendaal *et al.*, *Adv. Mater.* **15**, 855 (2003). **d)** J. Roncali *et al.*, *J. Mater. Chem.* **15**, 1589 (2005). **e)** S. Kirchmeyer & K. Reuter, *J. Mater. Chem.* **15**, 2077 (2005). **f)** PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, Eds. A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker & K. Reuter, CRC Press-Taylor & Francis Group, Bocca Raton (FL), USA, (2010).

[4] a) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **5**, 587 (1993). **b)** J. S. Miller, *Adv. Mater.* **5**, 671 (1993). **c)** P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **5**, 879 (1993).

[5] S. Nishiyama, H. Uehara, S. Sasaki, P. Rannou, T. Yoshikawa, JP2001023437 (2001).

[6] S. Sasaki, H. Uehara, S. Nishiyama, T. Yoshikawa, P. Rannou, JP2001052963 (2001).

[6] H. Uehara, P. Rannou, S. Nishiyama, T. Yoshikawa, JP2001052964 (2001).

[7] N. Oyam *et al.*, *Nature* **373**, 598 (1995).

[8] G.E. Moore, *Electronics Magazine* **38** (1965).

[9] J. Kilby, USPat 3138743, (1964).

[10] R. Noyce, USPat 2981877 (1961).

[11] F. Ota, P. Rannou, JP2001044190 (2001).

[12] F. Ota, P. Rannou, T. Reiko, K. Abe, JP2001049112 (2001)

TABLE DES MATIERES

Chapitre VII

ACTIVITES SCIENTIFIQUES
CR-CNRS
[depuis 10/1999]

VII.1) Introduction ……..……..……..**p 46**

VII.2) Problématique 1: *Corrélations architectures-structures chimiques/ organisation structurale/propriétés électroniques dans les conducteurs organiques électroniques à base d'aniline.*……..……..……..**p 47**

VII.2A) Volet 1:**Poly(aniline) "processable", métallique, étirable et thermostable.....p 48**
VII-2A1) Volet 1A: Conducteurs Organiques "Processables", "Métalliques" et Plastifiés/Etirables à Température Ambiante……..**p 50**
VII-2A2) Volet 1B: Conducteurs Organiques "Processables", "Métalliques" et Thermostables……..**p 52**

VII.2B) Volet 2: **Oligo(aniline)s à propriétés (opto)électroniques modulables et ajustables**……..**p 56**

VII-3) Problématique 2: *Corrélations architectures-structures chimiques/ organisation structurale/propriétés électroniques dans les cristaux liquides thermotropes π-conjugués semi-conducteurs organiques*……..……..……..**p 57**

VII-4) Problématique 3: *Ultrapurification de semi-conducteurs organiques macromoléculaires et stratégies d'auto-assemblage et de hiérarchisation de matériaux organiques fonctionnels*……..……..……..**p 61**

VII-4A) Volet 1: **Aspect Matériaux**……..……..……..**p 61**

VII-4B) Volet 2: **Aspect Mise en Oeuvre**……..……..……..**p 64**

VII-5) Bibliographie……..**p 67**

VII-6) Collaborations scientifiques ……..**p 71**

VII. ACTIVITES SCIENTIFIQUES CR-CNRS [depuis 10/1999]

VII-1) Introduction

Depuis ma prise de fonction en tant que CR2-CNRS (Département Sciences Chimiques, Section 15) au sein de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) en octobre 1999, je développe une activité scientifique qui se subdivise en trois thématiques principales de recherche

Thématique 1:

(Supra)Molécules & (Supra)Macromolécules de conducteurs organiques électroniques fonctionnels ("processable", métallique, étirable, thermostable, mésomorphe …)

Liste de mots-clés associés: *Ingénieries moléculaire/supramoléculaire/macromoléculaire, synthèse, auto-assemblage et hiérarchisation par Interactions non-covalentes (interactions de type ionique, Van der Waals, liaisons H …) et propriétés de transport électronique.*

Thématique 2:

Architectures π-conjuguées/semi-conducteurs organiques fonctionnels (thermostable, photoluminescent, mésomorphe …)

Liste de mots-clés associés: *Ingénieries moléculaire/supramoléculaire/macromoléculaire, synthèse, auto-assemblage et hiérarchisation par Interactions non-covalentes (interactions de type ionique, interactions de type Van der Waals, liaisons H multiples …) et propriétés de transport électronique.*

Thématique 3:

Electronique (Supra)Moléculaire et Organique

Liste de mots-clés associés: *Ingénieries moléculaire/supramoléculaire/macromoléculaire, synthèse et propriétés (opto)électronique de (macro)molécules uniques (dyades-triades/hétérojonctions Donneur/Accepteur (D/A), architectures moléculaires multi-blocs, Architectures macromoléculaires [copolymères alternés/à blocs]) et auto-organisés sous formes de monocristaux/films orientés de semi-conducteurs organiques moléculaires/macromoléculaires en configuration dispositif opérationnel [transistor à effet de champ et cellule photovoltaïque]*

Le développement de ces thématiques durant les 14 dernières années s'est effectué aux travers du (co-)encadrement 15 étudiants (L2⇨M2R) et 5 doctorants de l'université J. FOURIER et d'autres universités françaises ou étrangères, l'encadrement de 8 chercheurs post-doctorants, des collaborations internes avec les physiciens (D. DJURADO, F. GENOUD, B. GREVIN, J. PLANES, J.P. TRAVERS) et chimistes (A. PRON, R. DEMADRILLE, S. SADKI) de l'équipe LPMS puis LEMOH et de nombreuses collaborations externes à l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) que j'ai nouées depuis octobre 1999. Ces recherches ont été développées dans le cadre de 20 projets collaboratifs [***cf.* Chap. III**] locaux, nationaux et internationaux que j'ai initié et dirigé ou contribué à développer en tant que simple participant à l'équipe SPrAM qui y a pris part. Il s'est également et nécessairement appuyé sur la conception et la réalisation de plateformes expérimentales spécifiques que j'ai développées avec le support technique de G. AUZET, M. FAKHIR et C. LOMBARD. On peut synthétiser l'essence de mes activités scientifiques comme *la recherche, l'identification et la rationalisation des corrélations existants entre structure chimique-architecture, organisation structurale et propriétés (opto)électroniques (i.e. transfert électronique et d'énergie) à différentes échelles dans des matériaux organiques fonctionnels*. L'objet du **Chap. VII** n'est donc pas d'en donner une vue exhaustive [***cf.* Chap. IX**] mais d'expliciter les démarches mises en place et d'exposer certains résultats obtenus au travers de quelques projets représentatifs.

A ces fins, nous allons détailler dans la suite du **Chap. VII** quelques points forts ayant attraits à 3 problématiques qui sont directement associées à mes 3 thématiques de recherche (*vide supra*):

-Problématique 1: *Corrélations architectures-structures chimiques/organisation structurale/propriétés électroniques dans les conducteurs organiques électroniques à base d'aniline*.

-Problématique 2: *Corrélations architectures-structures chimiques/organisation structurale/propriétés électroniques dans les cristaux liquides thermotropes π-conjugués semi-conducteurs organiques*.

-Problématique 3: *Ultrapurification de semi-conducteurs organiques macromoléculaires et stratégies d'auto-assemblage et de hiérarchisation de matériaux organiques fonctionnels*.

VII-2) Problématique 1: *Corrélations architectures-structures chimiques/organisation structurale/propriétés électroniques dans les conducteurs organiques électroniques à base d'aniline.*

Les systèmes π-conjugués (oligo/poly(mère)s) (semi-)conducteurs[1-4]: Prix Nobel de Chimie 2000[3]) sont des matériaux constituants des "alternatives organiques" aux semi-conducteurs inorganiques et métaux conventionnels. Ils peuvent compenser leur "déficit de performances ultimes" par de remarquables singularités/versatilités/modularités qui permettent, aux travers d'architectures complexes, d'ajuster finement/aisément leurs propriétés optiques/optoélectroniques (gap) et physiques (transport électronique)[2]en recourant à des concepts d'ingénieries (supra/macro)moléculaires[5]. Parmi cette classe de matériaux fonctionnels (architectures (macro)moléculaires π-conjuguées), les dérivés à base d'aniline (Oligo/Poly-(aniline): OligoANI & PANI) occupent une place historiquement (1er colorant de synthèse: Mauvéine[6ac]), industriellement (teinture textile: noirs d'anilines[6dg])) et scientifiquement/technologiquement (métal synthétique processable[2,7-8]) importante. Ces matériaux π-conjugués se singularisent de plus par l'existence de 3 états redox[2,6dg] (100% réduit: *Leucoémeraldine* (LEB: instable en condition ambiante), 50% réduit/50% oxydé: *Eméraldine* (EB: stable en condition ambiante) et 100% oxydé: *Pernigraniline* (PNGB: instable en condition ambiante)) qui se reflètent dans une composition chimique variable en unités de type benzène diamine (BD: unité dite ''réduite'') et quinone diimine (QD: unité dite ''oxydée'') de leurs architectures (macro)moléculaires en fonction de l'état redox considéré (***cf.* Chap. V**: **Fig.2**):

-LEB *vs.* PNGB : homo-oligo/poly(mère)s d'unités BD *vs.* QD.

-EB: architecture présentant une alternance de 3 unités BD/1 unité QD définissant ainsi une unité de répétition prenant la forme d'une tétraaniline (TANI) pour la PANI-EB.

Les semi-conducteurs organiques à base d'aniline possèdent également la faculté de transiter, de manière réversible et contrôlable (notion de dopage)[2], vers un état conducteur (changement de niveau de conductivité de plus de 11-12 ordres de grandeur: de $10^{-9}/10^{-8}$ S.cm^{-1} jusqu'à 10^{3} S.cm^{-1})[8] selon deux modes:

-mode 1: dopage redox par oxydation (création de trous) ou réduction (additions d'électrons) (électro)chimique, soit un changement du nombre d'électrons π de l'architecture (macro)moléculaire sans changement du nombre de protons du squelette,

-mode 2: dopage protonique (***cf.* Chap. V**: **Fig.2**) par réaction de la forme EB avec des acides/bases (au sens Bronsted ou Lewis), soit un changement du nombre de protons de l'architecture (macro)moléculaire sans changement du nombre d'électrons π du squelette. Ces transferts électroniques et/ou protoniques s'accompagnent dans les deux modes de l'insertion d'un contre-ion (anion ou cation: 1 pour 2 unités aniline) pour conserver l'électroneutralité du sel conducteur ainsi obtenu, transformant la (macro)molécule initiale (semi-conducteur organique) en une supra(macro)molécule auto-assemblée (architecture en peigne) par interactions ionique de groupements pendants avec le squelette (macro)moléculaire quasi-1D (conducteur organique) où les porteurs de charge se délocalisent plus ou moins facilement[5].

Le couplage de ses 2 singularités (3 états redox+dopage protonique)[2] à un accès synthétique exceptionnellement simple[9-11] (***cf.* Chap. III-Problématique 1**) pour des matériaux π-conjugués expliquent l'intérêt considérable qui leurs aient portés depuis leur redécouverte en 1983-1984[12] et ouvrent de larges possibilités de moduler ses propriétés. A l'aune des compétences acquises durant ma thèse et dans le cadre du projet de recherche présenté et validé par la section 15 du département sciences chimiques du CNRS en 1999, nous avons poursuivi et développé des programmes de recherches *sur les conducteurs organiques électroniques à base d'aniline* en les articulant principalement selon 2 volets:

Volet 1: **Poly(aniline) "processable", métallique, étirable et thermostable**.

Volet 2: **Oligo(aniline)s à propriétés (opto)électroniques modulables et ajustables**.

VII-2A) Volet 1: l'obtention de la forme conductrice de la polyaniline (PANI) s'effectue facilement par le "dopage protonique" (protonation des sites imines (=N-) de la **PANI-EB**) de sa forme semi-conductrice *éméraldine base* (**PANI-EB**) pour aboutir à un sel d'éméraldine où le dopant joue un rôle fondamental pour son organisation supramoléculaire et ses propriétés de transport électronique[2,6dg-12]. En effet, un simple calcul (dopage à 50% molaire: 1 dopant pour 2 unités aniline) permet de déterminer que *tout dopant (acides «forts» au sens de Bronsted: e.g. monoesters et diesters d'acide phosphorique ou dérivés d'acides sulfoniques ou phosphoniques) dont la masse moléculaire est supérieure à 191 g.mol^{-1} va représenter plus de 50% en poids du sel d'éméraldine*. Sa structure macromoléculaire est donc une architecture à groupements pendants où les dopants sont en interactions ioniques (acide-base), via des sites spécifiques (sites imines de la PANI-EB), avec le squelette π-conjugué de la PANI[5] (*cf.* **Fig.13**).

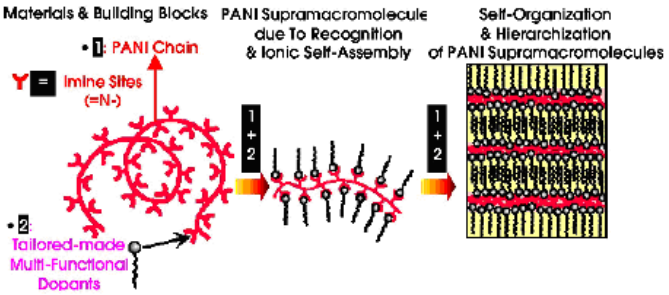


Fig.13: *Auto-assemblage par interactions (non-covalentes) multiples et hiérarchisation de supramacromolécules de PANI/Dopants multifonctionnels*[5].

Bien que cette architecture soit structurellement proche des brosses de "polymères conventionnels" (*i.e.* isolants), classe spécifique de copolymères à blocs où les groupements pendants sont liés de manière covalente au squelette macromoléculaire, elle s'en différentie notablement par la versatilité des modifications qu'elle autorise. En effet, on peut ainsi considérer en première approche que le squelette quasi 1D de la PANI assure la fonction transport électronique qui va pourvoir être régulée par la structuration à différentes échelles imposée, voire ultimement encodée, par des variations fines de l'architecture du dopant (agent de dopant protonique: niveau moléculaire) qui rejailliront sur les supramacromolécules PANI[dopant]$_{0.5}$ (niveau supramacromoléculaire) et leur super-structuration éventuelle aux échelles méso/microscopiques[5]. En raison de ce particularisme lié au dopage protonique de la PANI, on peut donc considérer que les supramacromolécules de PANI[Dopant]$_{0.5}$ comme un système supramacromoléculaire dibloc auto-assemblé résultant de deux composants:
- le squelette π-conjugué de la PANI,
- des acides fonctionnalisés.

C'est la prise en compte de cette singularité[5] dans la famille des PCEI[2,6dg-12] que nous avons mis à profit dans une série de travaux conceptuellement novateurs [Thèse de M. **Bruno DUFOUR**[13] (1999-2002): Productions/Valorisations scientifiques: ***cf.* Chap. IX: P6-7,9-11,13,15,18. B6. AV1. CPAP2. COIAP5,8,10-14, 17,20. COCI3-4,7-10,12,33. SIIE10,12. CAAP19-20,22-23. CAff3,5-10,12-13,19-20,34**. Thèse de M. **Jean-Pierre BONNET**[14] (2000-2003): Productions/Valorisations scientifiques: ***cf.* Chap. IX: P38. COCI13,17. CAAP27. CAff11,31,33.** Thèse de Mlle **Sandrine MARTINS**[15] (2003-2006): Productions/Valorisations scientifiques: ***cf.* Chap. IX: P32. COCI30,40,43,45,50,55. CAff29,35,41,44,51**] visant à améliorer deux faiblesses patentes des PANI conductrices. En effet, malgré son caractère de matériau modèle/prototype des conducteurs organiques électroniques[7-8], les films de PANI[CSA]$_{0.5}$ possèdent toujours un certain nombre de désavantages, dont singulièrement une fragilité mécanique ($\Delta l/l_0$~quelques % à 300K) et une thermostabilité/durabilité modérée de sa conductivité électronique[16], résultant de la présence de différentes sources de désordre chimique, topologique, structural co-existants à différentes échelles (*cf.* **Fig.14**) qui aboutissent à l'obtention d'un matériau semi-cristallin où l'ajustement/amélioration des propriétés restent difficile à contrôler. De ces constations et des avancées effectuées durant mes travaux de de thèse (***cf.* Chap. V: Problématiques 2 & 3**)[17], nous avons développé le **concept de "dopant multifonctionnel"**[13-15] où l'agent de dopage protonique encode à l'intérieur de sa structure (niveau moléculaire) et dans un design raisonné:

- une fonction (*e.g.* SO_3H ou $PO(OH)_2$) permettant d'assurer le dopage protonique des sites imines (-N=) de la PANI-EB,
- une ou des fonctions supplémentaires telles que la plastification ou le caractère thermostable ou mésomorphes.

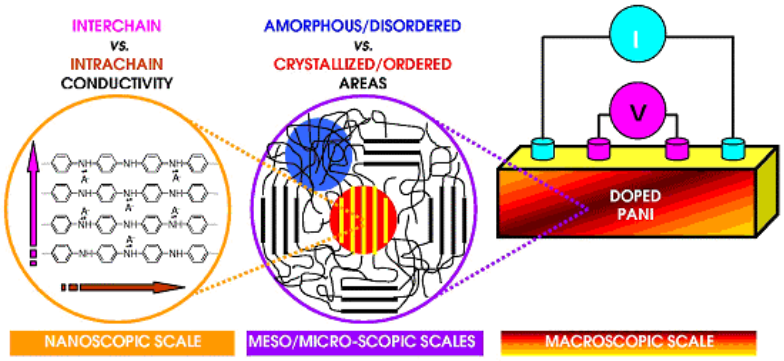


Fig.14: *Image simplificatrice de la complexité de l'organisation structurale à différentes échelles des conducteurs organiques de type PANI.*

Cette approche, en véritable rupture avec les différentes stratégies envisagées à cette époque hors de notre équipe[7-8,18-19], nous a donc amené à développer à partir de 1999[13-15] un savoir-faire spécifique de synthèse organique pour la génération de bibliothèques de molécules amphiphiles à architecture contrôlées qui s'est matérialisé notamment dans les:

-les 2 mini-bibliothèques de **plastdopants** de la **Fig.15**: diesters de l'acide 4-sulfophtalique (1ère génération) et de l'acide sulfosuccinique (2ème génération) qui associent fonction de dopage protonique (SO_3H) et groupements plastifiants[20-21],

Fig.15: Structures chimiques et acronymes des plastdopants de 1ère et 2nde générations (Lib$_{P1-2}$).

-les 4 mini-bibliothèques de **thermodopants** de la **Fig.16**: dérivés sulfoniques/phosphoniques de monoimides et bisimides qui combinent fonction de dopage protonique ($SO_3H/PO(OH)_2$) et groupements thermostables.

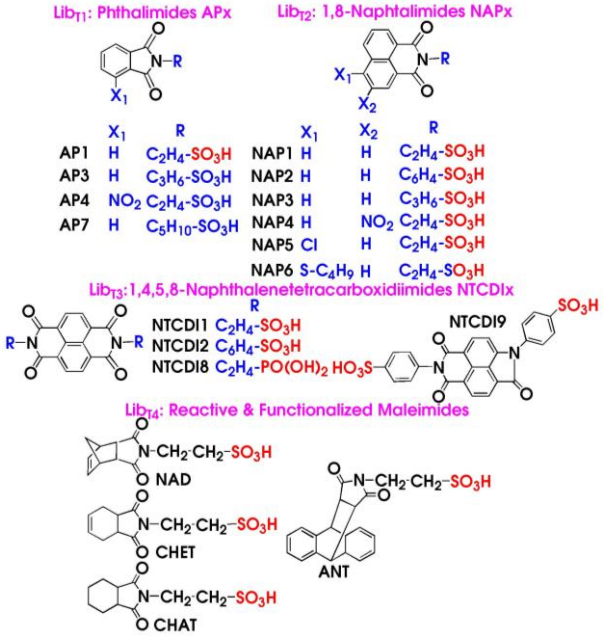


Fig.16: *Structures chimiques et acronymes des Thermodopants (TDOP) de 1ère, 2nde, 3ème et 4ème générations (Lib$_{T1-4}$).*

VII-2A1) Volet 1A: **Conducteurs Organiques "Processables", "Métalliques" et Plastifiés/Etirables à Température Ambiante**

Des études par spectroscopie UV-Vis-ProcheIR (*sonde optique de la délocalisation électronique des porteurs de charges*[18h,20g,22]), effectuées sur des solutions et films de PANI plastdopées (plastdopants de 2nde génération: solvant: acide 2,2'-dichloroacétique (DCA)) ont montré que ces films minces[20,21b] présentent des comportements métalliques ($d\sigma_{dc}/dT < 0$ pour $T > T=T_{MAX}$~ 210K/260K PANI-DEHESSA-DCA/PANI-CSA-MC) et mécaniques ($\Delta l/l_0$= 195%/4.0% PANI-DB3ESSA-DCA/PANI-CSA-MC) fortement améliorés. Une triple corrélation entre propriétés de transport électronique, organisation structurale et assemblage supramoléculaire a été mis en évidence[20g]. Dans les PANI plastdopées étudiées[13], le même classement qualitatif peut être effectué quant à l'amélioration du comportement métallique, à la perfection de l'organisation structurale, et à l'augmentation de la délocalisation électronique. Le modèle d'organisation structurale de type lamellaire proposé pour les PANI plastdopées de 1ère génération (*cf.* **Fig.17**) permet également de rendre compte de l'organisation supramacromoléculaire des PANI plastdopées de 2nde génération (PANI[DEHESSA]$_{0.5}$: *cf.* **Fig.18**) [20-21]. Les caractéristiques (intensité-position en échelle 2θ) du pic de Bragg caractéristique de la distance chaîne/contre-ion/chaîne impliquent la présence d'un phénomène d'interdigitation des queues alkyles des plastdopants.

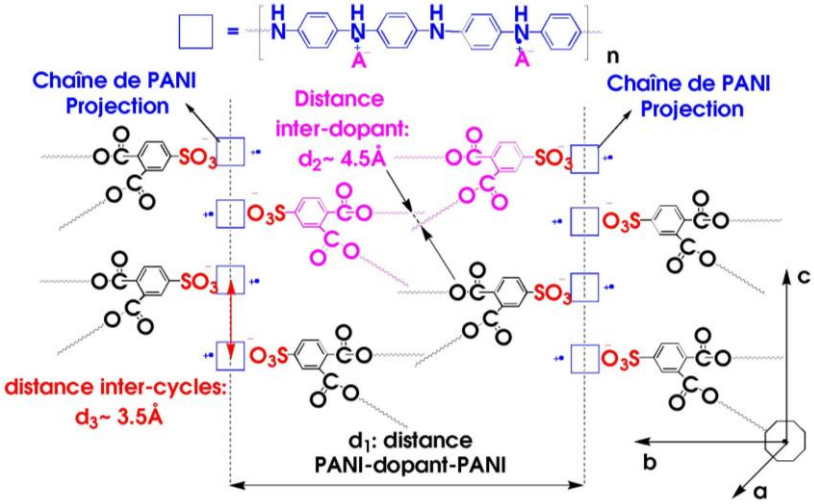


Fig.17: *Modèle d'organisation structurale des PANI plastdopées de 1ère et 2nde générations*[20-21]

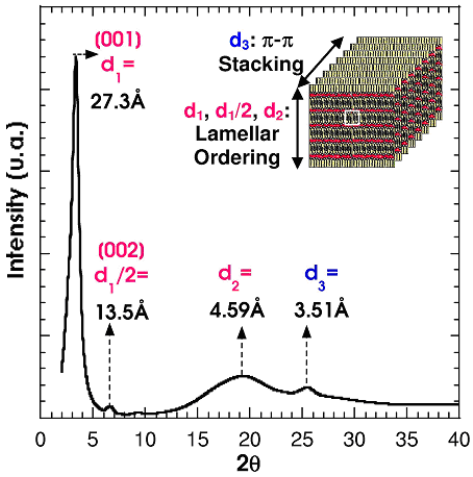


Fig.18: *Diffractogramme (WAXD) d'un film de PANI[DEHESSA]$_{0.5}$. Insert : Représentation schématique de l'organisation structurale*

Soulignons aussi une avancée fondamentale dans le domaine de la compréhension des propriétés de transport électronique des PANI dopées obtenue[13,20-21] par des études de dépendance thermique de la conductivité σ_{dc} [S.cm^{-1}] (*cf.* **Fig.19**) et des études de diffusion incohérente quasiélastique des neutrons[20qr] (IQENS: *cf.* **Fig.20**). La dépendance thermique de la conductivité des PANI plastdopée présente un maximum de σ_{dc} [S.cm^{-1}] pour une température donnée T_{MAX}, dont la signification restait inexpliquée jusqu'au développement de nos études. La coïncidence de ce T_{MAX} avec un changement de régime dans la dynamique du dopant (sondée par IQENS) a apporté de nouveaux éléments pour une meilleure compréhension des phénomènes de transport électronique dans ces matériaux conducteurs organiques électroniques. Ils ont été confirmés par des résultats issus de caractérisations par spectroscopie UV-Vis-procheIR en fonction de la température[20g] qui révèlent une transition thermique T_c, à une température comprise entre Tg_0 et Tg_1, qui conduit à un accroissement notable de la localisation des porteurs de charge (PANI[DEHESSA]$_{0.5}$: *cf.* **Fig.21**) au-dessous de cette dite température, voisine à la fois de T_{MAX} (dépendance thermique de la conductivité de films de PANI plastdopées: *cf.* **Fig.19**) et de la température à laquelle on observe un changement de régime de la dynamique des plastdopants (cf. **Fig.20**). Nous sommes donc en présence d'un faisceau de faits expérimentaux (techniques: spectroscopie UV-Vis-procheIR, IQENS, $\sigma_{dc}[T]$) qui expliquerait l'origine de la transition métal-isolant dans les PANI plastdopées[13,20-21] par un comportement thermique particulier des plastdopants (contre-ion) relié à un processus de "thermochromisme".

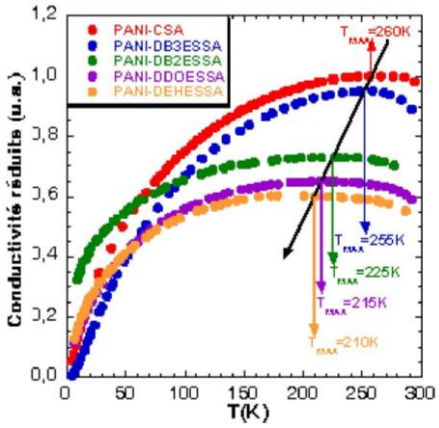


Fig.19: *Dépendance thermique [4-300K] de la conductivité σ_{dc} [S.cm^{-1}] de films de PANI-plastdopants (Lib$_{P2}$) et de PANI[CSA]$_{0.5}$.*

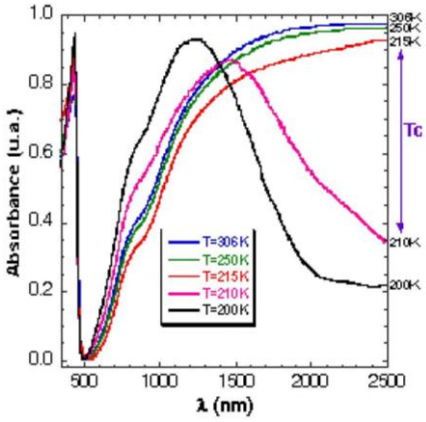


Fig.20: *Dépendance thermique de l' absorption UV-Vis-ProcheIR d'un film de PANI[DEHESSA]$_{0.5}$ issu de la coulée d'une solution dans le DCA.*

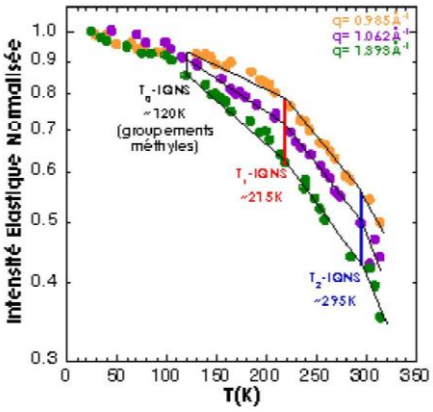


Fig.21: *Dépendance thermique [10-325K] de l'intensité élastique (IQENS) d'un film de PANI[DEHESSA]$_{0.5}$ pour trois vecteurs d'ondes q.*

La caractérisation des plastdopants purs de 2nde génération[21b] et de films de PANI plastdopées[13,20-21] par calorimétrie différentielle à balayage (DSC: *cf.* **Table 1**) fait apparaître respectivement l'existence d'une Tg$_0$ et deux transitions thermiques de "type Tg" (Tg$_1$ et Tg$_2$)

Plastdopant-Lib$_{P2}$		**Tg$_0$ [K]**	
DEHESSA		205$^{+/-10}$	
DDoESSA		203$^{+/-10}$	
DB2ESSA		233$^{+/-10}$	
DB3ESSA		203$^{+/-10}$	
	Tg$_1$ [K]	**Tg$_2$ [K]**	**σ_{dc} [S.cm^{-1}]**
PANI[DEHESSA]$_{0.5}$	228$^{+/-10}$	294$^{+/-10}$	110
PANI[DDoESSA]$_{0.5}$	249$^{+/-10}$	-	97
PANI[DB2ESSA]$_{0.5}$	-	293$^{+/-10}$	125
PANI[DB3ESSA]$_{0.5}$	221$^{+/-10}$	302$^{+/-10}$	172
PANI[CSA]$_{0.5}$	402-423		250
	$\Delta l/l_0$ [%]		**E [MPa]**
PANI[DEHESSA]$_{0.5}$	90		117
PANI[DDoESSA]$_{0.5}$	180		94
PANI[DB2ESSA]$_{0.5}$	130		52
PANI[DB3ESSA]$_{0.5}$	195		46
PANI[CSA]$_{0.5}$	4		~1950

Table 1: *Caractérisations thermique, physique et mécanique de PANI[CSA]$_{0.5}$[7,8-18-19] vs. PANI plastdopées (Lib$_{P2}$)[13-20].*

- 203$^{+/-10K}$< Tg$_0$< 233$^{+/-10K}$ soit à des températures supérieures de 20 à 30K à celles observées pour des plastifiants ne comportant pas de groupement sulfonique. Cette transition est typique des groupements plastifiants.
- 228$^{+/-10K}$< Tg$_1$< 249$^{+/-10K}$. Cette transition est attribuée aux mouvements des groupements plastifiants des plastdopants de 2nde génération "insérés" dans la matrice polymère (PANI plastdopées).
- 294$^{+/-10K}$< Tg$_2$< 302$^{+/-10K}$. Cette transition est attribuée à une température de transition vitreuse des chaînes de PANI plastdopées (Lib$_{P2}$). Cette attribution est corroborée par l'obtention d'élongations à la rupture ($\Delta l/l_0$[%]) à 300K de films de PANI plastdopée variant entre 90% et 195% associée à une réduction significative de leur module de Young vis à vis de celui déterminé pour PANI[CSA]$_{0.5}$[7-8,18-19]. La possibilité d'étirer des films de PANI plastdopée (Lib$_{P2}$)[13,20,21b] à température ambiante jusqu'à des taux d'étirement approchant 200% nous a ouvert le domaine

d'étude des matériaux à conduction électronique anisotrope. Les dépendances thermiques de la conductivité de films de PANI[DEHESSA]$_{0.5}$ ($\Delta l/l_0$=90%) et PANI[DB3ESSA]$_{0.5}$ ($\Delta l/l_0$=195%), étirés respectivement à 77% et 150%, sont représentés sur la **Fig.22**.

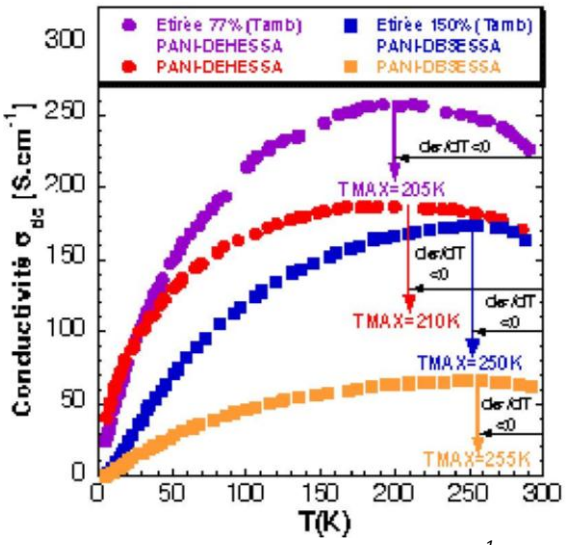


Fig.22: *Dépendances thermiques [4-300K] de la conductivité σ_{dc} [S.cm^{-1}] de films de PANI[DEHESSA]$_{0.5}$ et de PANI[DB3ESSA]$_{0.5}$ (Lib$_{P2}$) non étirés et étirés (à 300K).*

Deux conclusions peuvent être tirées[13,20-21]: Augmentation de 170 et 270% de la conductivité à 300K pour les films de PANI[DEHESSA]$_{0.5}$ et PANI[DB3ESSA]$_{0.5}$ étirés vis-à-vis des films non étirés. L'étirement semble avoir peu d'influence sur la position du maximum de conductivité: ΔT_{MAX}~ -5K (étiré *vs.* non-étiré). Ces résultats PANI plastdopées étirées dans des conditions douces (à 300K) démontrent ainsi une possibilité supplémentaire de moduler les propriétés de transport électronique de ces conducteurs électroniques.

En conclusion, les études menées sur les PANI plastdopées au cours de la thèse de M. **Bruno DUFOUR**[13,20-21] ont démontré des nouvelles possibilités de contrôle de l'organisation supramoléculaire et des propriétés de transport électronique de ces nouvelles formes de PANI processables à comportement métallique[20] qui résultent de leur architecture particulière (supramacromolécules auto-assemblées par interactions (non-covalentes) multiples[5]) et du rôle fondamental joué par la structure chimique du dopant (concept de dopant multifonctionnel[13-15]).

VII-2A2) Volet 1B: **Conducteurs Organiques "Processables", "Métalliques" et Thermostables**

Malgré leurs remarquables performances, les conducteurs électroniques organiques (notamment la PANI[2,14,16-17,23]) souffrent d'un déficit de durabilité/longévité quant à la stabilité de leur conductivité électronique qui pourrait limiter leurs applications dans le domaine émergent de l'électronique organique/plastique[2,24]. Ce problème, non-trivial à résoudre du point de vue fondamental, a fait l'objet dans notre laboratoire d'un programme de recherche CEA/Hitachi Chemical Co., Ltd dans la période 2000-2003 basé sur de nouveaux dopants bi-fonctionnels de la PANI: les **Thermodopants**[14]. L'étude de la durabilité[16-17] de la conductivité du prototype des PANI processables à comportement métallique (film de PANI[CSA]$_{0.5}$ issu de la coulée d'une solution dans le MC), nous a permis lors de mes travaux de thèse d'identifier les principaux processus de dégradation chimique qui aboutissent à la diminution de sa conductivité lors de tests accélérés de vieillissement sous air ambiant en condition isotherme (***cf.* Chap. III: Fig.8**). Les caractérisations structurales (WAXD) et physiques (dépendance thermique [4-300K] de la conductivité σ_{dc}[S.cm^{-1}]) additionnelles effectuées sur différents échantillons vieillis à 135°C nous ont permis d'établir la nature hétérogène du processus global de dégradation chimique en adéquation avec la nature semi-cristalline des films de PANI[CSA]$_{0.5}$:

-**phase1**: Attaque préférentielle des régions amorphes et préservation de la majorité des cristallites dont la taille ne varie pas (baisses d'intensités des pics de Bragg sans changement de leur largeur à mi-hauteur),

-**phase 2**: Diminution progressive du nombre de cristallites.

Ils résultent de ces études[16-17] que la durabilité modérée des films de PANI[CSA]$_{0.5}$[7-8,18-19] est reliée:

-1) *aux niveaux moléculaire/supramoléculaire*: à la faible stabilisation de l'interaction acide-base entre le groupement SO_3H du CSA et les sites imines de la PANI ainsi qu'à la faible thermostabilité intrinsèque du CSA.

-2) *aux échelles méso-micro/macro-scopiques*: à la présence d'un désordre multi-échelles (zones amorphes: points faibles en terme de conductivité et de thermostabilité) qui se traduit par une nature semi-cristalline (χ_{cMAX}~45%).

L'utilisation des thermodopants[14] comme agents de dopage protonique de la PANI a donc visé à améliorer le point 1 (ingénierie moléculaire (taille, encombrement stérique, nature et structure chimique des TDOP) et supramoléculaire (jeu d'interactions spécifiques dans les associations PANI/TDOP/solvant: *cf.* **Table 2**)[5,22] pour générer des PANI conductrices présentant moins de désordre (cf. 1): TDOP de 1ère, 2ème et 3ème générations) et/ou des PANI dopées où la dégradation chimique des TDOP peut conduire à l'obtention de nouvelles structures dopantes plus stables que les TDOP (cas des maléimides réactifs fonctionnalisés (Lib$_{T4}$: *cf.* **Fig.16**). Des études par spectroscopie UV-Vis-procheIR (sonde optique de la délocalisation électronique des porteurs de charges[18h,20g]) ont été effectuées sur les solutions (MC/DCA) et les films de PANI "thermodopées". Les résultats permettent de dresser un classement qualitatif (en terme de délocalisation électronique: *cf.* **Table 2**) des associations PANI/TDOP/MC et PANI/TDOP /DCA vis-à-vis des systèmes de références: PANI/CSA/MC[7-8,18-19] et PANI/CSA/DCA.

Associations ternaires PANI/TDOP(Lib$_{T1-4}$)/MC		**Associations ternaires PANI/(Lib$_{T1-4}$)/DCA**	
Interaction Ionique	RSO_3H (TDOP)⇔-N= (PANI)	**Interaction Ionique**	RSO_3H (TDOP)⇔-N= (PANI)
Liaison H	C=0 (TDOP)⇔OH (MC)	**Liaison H**	C=O (TDOP)⇔COOH (DCA)
Interaction D-A§	Phényle (PANI)⇔imide (TDOP*) Phényle (MC)⇔imide (TDOP*)	**Interaction D-A**§	Phényle (PANI)⇔imide (TDOP*)
Van der Waals	Imide (TDOP)⇔imide (TDOP*) Phényle (PANI)⇔imide (MC)	**Van der Waals**	Imide (TDOP)⇔imide (TDOP*)

§: "Donneur-Accepteur" *: certains TDOP.

Table 2: *Jeux d'interactions spécifiques potentielles dans les associations PANI/Thermodopant/Solvant*[5,22].

Les propriétés de transport électronique (*cf.* **Table 3**) ont été ensuite évaluées au vu du classement déterminé par spectroscopie UV-Vis-ProcheIR. Les films de PANI thermodopées présentent des conductivités électroniques à 300 K relativement élevées, qui s'échelonnent, sur environ 1 ordre de grandeur, entre 35 et 365 S.cm^{-1}. Pour établir un palmarès plus rigoureux des performances, il convient plutôt de comparer les valeurs de $\sigma_{1\text{-dc}}$ [S.cm^{-1}] et de $\sigma_{2\text{-dc}}$ (*cf.* notes & et + de la *Table 3*). Celles-ci montrent que 3 et 5 associations PANI/TDOP/MC et PANI/TDOP/DCA permettent d'obtenir des conductivités supérieures ou égales à celles obtenues pour les systèmes de références (PANI/CSA/MC[7-8,18-19] et PANI/CSA/DCA). Les données issues des mesures de dépendance thermique de la conductivité entre 4 et 300K peuvent être modélisées par un *modèle phénoménologique de transport électronique, dit de "désordre hétérogène"*, qui "modélise" la résistivité $\rho=1/\sigma$ [Ω.cm] comme la somme d'une contribution de type "hopping" (dominant dans le domaine T< T_{MAX}) et d'une contribution de type "métallique quasi-1D" (dominant dans le domaine T> T_{MAX}) selon l'expression suivante[25]:

$$\rho = \rho_1 * \exp[(T_0/T)^{\gamma}] + \rho_2 * \exp[-\hbar\omega_0/kT]$$

avec pour nos études: $\gamma = 0.5$ et $\hbar\omega_0 = 1000K$

Films issus des associations PANI/TDOP(Lib_{T1-4})/MC				Films issus des associations PANI/TDOP(Lib_{T1-4})/DCA			
	σ_{dc} [S.cm^{-1}]*	σ_{1-dc} & / σ_2 +	T_{MAX}[K]/MIT		σ_{dc} [S.cm^{-1}]	σ_{1-dc} & / σ_2 +	T_{MAX}[K]/MIT
PANI[CSA]$_{0.5}$	~330	~754/1.000	260.9/I	PANI[CSA]$_{0.5}$	~220	~502/1.000	265.5/ I
TDOP-Lib_{T1}				TDOP-Lib_{T1}			
PANI[AP1]$_{0.5}$	~210	~507/0.672	248.1/I	PANI[AP1]$_{0.5}$	~305	~735/1.464	213.1/I
PANI[AP3]$_{0.5}$	~245	~610/0.809	252.9/I	PANI[AP3]$_{0.5}$	~245	~610/1.215	232.6/I
PANI[AP4]$_{0.5}$	~120	~319/0.423	295.5/I	PANI[AP4]$_{0.5}$	~140	~372/0.741	214.6/I
PANI[AP7]$_{0.5}$	~75	~199/0.264	292.5/I	PANI[AP7]$_{0.5}$	~55	~145/0.289	295.4/I
TDOP-Lib_{T2}				TDOP-Lib_{T2}			
PANI[NAP1]$_{0.5}$	~110	~296/0.393	295.1/I	PANI[NAP1]$_{0.5}$	~140	~376/0.749	212.1/I
PANI[NAP2]$_{0.5}$	~35	~104/0.137	285.4/I	PANI[NAP2]$_{0.5}$	~38	~112/0.223	295.3/I
PANI[NAP3]$_{0.5}$	~230	~636/0.843	285.3/I	PANI[NAP3]$_{0.5}$	~220	~608/1.211	267.7/I
PANI[NAP4]$_{0.5}$	~40	~118/0.156	275.7/I	PANI[NAP4]$_{0.5}$	~125	~367/0.731	275.7/I
PANI[NAP5]$_{0.5}$	~40	~115/0.153	-	PANI[NAP5]$_{0.5}$	~180	~518/1.032	-
TDOP-Lib_{T4}				TDOP-Lib_{T4}			
PANI[CHAT]$_{0.5}$	~365	~892/1.183	224.7/M	PANI[CHAT]$_{0.5}$	~185	~452/0.900	266.4/C
PANI[CHET]$_{0.5}$	~350	~851/1.129	211.7/M	PANI[CHET]$_{0.5}$	~340	~827/1.647	210.6/C
PANI[NAD]$_{0.5}$	~360	~963/1.277	196.7/M	PANI[NAD]$_{0.5}$	~140	~375/0.747	253.0/I
PANI[ANT]$_{0.5}$	~110	~344/0.456	286.5/I	PANI[ANT]$_{0.5}$	~135	~3423/0.843	254.1/C

*: conductivité électronique mesurée à 300K dans une géométrie de type van der Pauw. &: σ_{1-dc} [S.cm^{-1}] représente une valeur de "conductivité normalisée" par rapport à la fraction massique de PANI (prise en compte des différences de masse moléculaire des TDOP dans les sels de PANI). +: σ_2 représente un nombre sans dimension: normalisation des valeurs de σ_{1-dc} par rapport aux valeurs de σ_{1-dc} obtenues pour les 2 films issus des associations PANI/CSA/MC (σ_2= 1) et PANI/CSA/DCA (σ_2= 1). #: T_{MAX} correspond à la température minimale jusqu'à laquelle $d\sigma_{dc}/dT < 0$. §: Transition Métal-Isolant (MIT): Régimes **Isolant** (**I**), **Critique** (**C**) et **Métallique** (**M**). -: non mesuré/déterminé en raison du caractère fragile des films de PANI[NAP5]$_{0.5}$ sur le domaine 4-300K.

Table 3: *Propriétés de transport électronique des films de PANI thermodopées (TDOP: Lib_{T1}, Lib_{T2} et Lib_{T4})*[14].

Une mesure du comportement "métallique" ($d\sigma_{dc}/dT < 0$ pour T> T= T_{MAX}) des PANI dopées se traduit donc dans la valeur du T_{MAX} (*cf.* note# de la **Table 2**): 5 et 9 associations PANI/TDOP/MC et PANI/TDOP/DCA permettent d'obtenir un caractère métallique équivalent, voire plus prononcé, que ceux observés pour les systèmes de références (PANI/CSA/MC[7-8,18-19] et PANI/CSA/DCA).

Plus rigoureusement, le caractère "métallique" peut se définir comme la satisfaction aux deux conditions suivantes: $\sigma_{dc}/dT<0$ pour T>T= T_{MAX} et σ_{dc}= valeur finie de σ_{dc} quant T tend vers 0K. Le calcul de l'énergie d'activation réduite W(T)= T*(d[Ln[σ_{dc}(T)]/dT) et le tracé de LnW en fonction de T(K) permet alors de déterminer trois comportements particuliers (cf. note § de la **Table 3** et **Fig.23**) vis-à-vis de l'existence d'une transition Métal-Isolant (MIT) induite par le taux résiduel de désordre présent dans les films de PANI dopée[25]. La majorité des films issus des 26 associations PANI/TDOP/MC et PANI/TDOP/DCA se trouvent du côté "isolant" de la MIT à l'instar du comportement observé pour les deux films de PANI[CSA]$_{0.5}$ [7-8,18-19] issus de solutions dans Le MC et le DCA. Remarquablement, 6 associations PANI/TDOP LIB_{T4}/solvant se trouvent dans le régime "critique" (3 Films issus de solutions dans le DCA) et du côté "métallique" (3 Films issus de solutions dans le MC) de la MIT. Enfin, dans le but d'apprécier les potentialités d'utilisation de ces PANI thermodopées[25] dans des composants électroniques et des dispositifs d'électronique plastique[2,24], nous avons conduit des tests de vieillissement accéléré en condition isotherme à 135°C sous air ambiant (durée: ~45 jours) en suivant, de manière *in situ*,

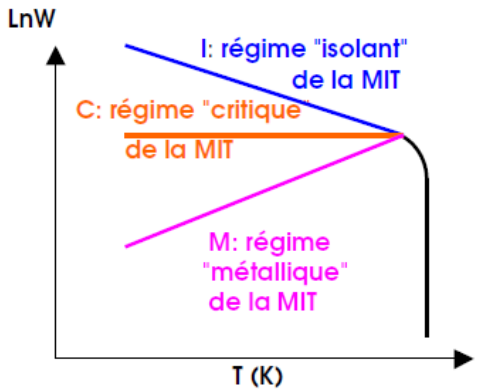


Fig.23: *Représentation schématique des régimes Isolant (I), Critique (C) et Métallique (M) au voisinage de la MIT.*

l'évolution de leur conductivité électronique[16]. L'ensemble des résultats est rassemblé dans la **Table 4** et comparé à ceux obtenus pour les deux systèmes modèles suivants:

-PANI[CSA]$_{0.5}$: le prototype des PANI conductrices, processables et métalliques[7-8,18-19] pour l'électronique plastique [2,24].

-PEDOT-Fe^{III}[Tos]$_3$: le prototype des polymères conducteurs électroniques[26] (PCE) pour l'électronique plastique[2] commercialisé par Bayer/H.C. Starck sous la marque BAYTRON®.

Les temps de demi-vie (temps nécessaire à l'obtention de σ/σ_0= 0.5) obtenus pour ces deux matériaux modèles sont les suivants: $t_{0.5}$-PANI/CSA/MC et /DCA= 17/13 heures et $t_{0.5}$-PEDOT-Fe^{III}[Tos]$_3$= 82 heures[26a]. Sur les 24 systèmes PANI-thermodopants[14] (TDOP: Lib$_{T1}$, Lib$_{T2}$ et Lib$_{T4}$. Solvants de mise en œuvre: MC et DCA) testés, 23 et 9, présentent des temps de demi-vie supérieurs ou égaux à ceux déterminés pour PANI[CSA]$_{0.5}$[7-8,18-19] et PEDOT-Fe^{III}[Tos]$_3$[26], respectivement. Le développement de cette mini-bibliothèque de 18 TDOP permet notamment l'obtention de 5 systèmes PANI/TDOP/MC et /DCA dont les films présentent des temps de demi-vie environ 1.5, 2, 4 et 5 fois supérieurs à celui du PEDOT-Fe^{III}[Tos]$_3$ (*le PCE réputé le plus thermostable*[26] *à ce jour!*).

Films issus des associations PANI/TDOP(Lib$_{T1-4}$)/MC			Films issus des associations PANI/TDOP(Lib$_{T1-4}$)/DCA		
	$t_{0.5}$ [h] @135°C	$t_{0.1}$ [h] @135°C		$t_{0.5}$ [h] @135°C	$t_{0.1}$ [h] @135°C
REFERENCES			**REFERENCES**		
PANI[CSA]$_{0.5}$	17.0	75.0	**PANI[CSA]$_{0.5}$**	13.0	62.5
$^{+}$PEDOT-Fe^{III}[Tos]$_3$	82.0		**$^{+}$PEDOT-Fe^{III}[Tos]$_3$**	82.0	
TDOP-Lib$_{T1}$			**TDOP-Lib$_{T1}$**		
PANI[AP1]$_{0.5}$	53.0	258.0	**PANI[AP1]$_{0.5}$**	73.5	394.0
PANI[AP3]$_{0.5}$	103.0	598.0	**PANI[AP3]$_{0.5}$**	32.5	218.0
PANI[AP4]$_{0.5}$	175.0	$^{\&}t_{0.25}$= 467.0	**PANI[AP4]$_{0.5}$**	131.0	$^{\&}t_{0.25}$= 429.0
PANI[AP7]$_{0.5}$	20.4	106.0	**PANI[AP7]$_{0.5}$**	13.8	90.0
TDOP-Lib$_{T2}$			**TDOP-Lib$_{T2}$**		
PANI[NAP1]$_{0.5}$	87.0	430.0	**PANI[NAP1]$_{0.5}$**	62.0	404.0
PANI[NAP3]$_{0.5}$	83.0	425.0	**PANI[NAP3]$_{0.5}$**	24.5	189.0
PANI[NAP4]$_{0.5}$	-	-	**PANI[NAP4]$_{0.5}$**	75.0	484.0
PANI[NAP5]$_{0.5}$	137.0	929.0	**PANI[NAP5]$_{0.5}$**	20.5	185.0
TDOP-Lib$_{T4}$			**TDOP-Lib$_{T4}$**		
PANI[CHAT]$_{0.5}$	53.0	234.0	**PANI[CHAT]$_{0.5}$**	44.0	222.0
PANI[CHET]$_{0.5}$	26.5	521.0	**PANI[CHET]$_{0.5}$**	8.0	103.0
PANI[NAD]$_{0.5}$	333.0	$^{\&}t_{0.25}$= 903.0	**PANI[NAD]$_{0.5}$**	70.5	$^{\&}t_{0.25}$= 253.0
PANI[ANT]$_{0.5}$	405.0	$^{\&}t_{0.25}$= 869.0	**PANI[ANT]$_{0.5}$**	92.5	514

*: $t_{0.5}$= temps nécessaire pour observer une diminution de 50% de la conductivité initiale (σ/σ_0 = 0.5)

&: $t_{0.25}$= temps nécessaire pour observer une diminution de 75% de la conductivité initiale (σ/σ_0 = 0.25)

#: $t_{0.1}$= temps nécessaire pour observer une diminution d'un ordre de grandeur de la conductivité initiale (σ/σ_0 = 0.1)

+ **Ref.[26a]**

Table 4: *Paramètres $t_{0.5}$, $t_{0.25}$ et $t_{0.1}$ extraits des cinétiques d'évolution de la conductivité électronique de films de PANI thermodopées (TDOP: Lib$_{T1}$,Lib$_{T2}$ et Lib$_{T}$4) soumis à un test de vieillissement accéléré en condition isotherme à 135°C sous air ambiant.*

Ces résultats "remarquables" (et inégalés à ce jour !) obtenus durant la thèse de M. **Jean-Pierre BONNET**[14], qui résultent de l'architecture particulière des PANI thermodopées (*i.e.* des supramacromolécules auto-assemblées par interactions (non-covalentes) multiples[5]) et du rôle fondamental joué par la structure chimique des thermodopants (ingénierie moléculaire: concept de dopant multifonctionnel[13-15]), ouvrent des perspectives intéressantes pour l'utilisation de ces PANI processables, métalliques et thermostables dans des composants électroniques et dans le domaine émergent de l'électronique organique/plastique[2,24].

VII-2B) Volet 2: Dans le cadre d'une collaboration (initiée en 2007-2008) avec le professeur C.F.J. FAUL (Univ. of Bristol, Royaume-Uni) nous avons réalisé des progrès significatifs (au prix d'efforts qui se sont étalés sur plus 4 ans: ***cf.* Chap. IX: P51**) dans cette voie en développant un nouveau protocole de synthèse[27-28] (*cf.* **Fig.24**) de tétraanilines (TANI: unité de répétition (DP_n=1) de la PANI-EB et oligomère[29-35] de taille minimal pour mimer les propriétés de son analogue polymère) permettant un accès synthétique facile (deux étapes (synthèse des dérivés à l'état LEB suivi de leur oxydation vers l'état EB) et ne nécessitant pas groupements protecteurs), efficace (rendement élevé) et robuste (tolérant vis-à-vis des substrats utilisés) à une *nouvelle famille semi-conducteurs (état EB) et de conducteurs organiques processables (après dopage protonique en films supportés) dont les conductivités électroniques σ_{dc} atteignent un niveau de 10^{-2} S.cm^{-1} remarquablement élevé (rarement atteint) pour un matériau modèle (DP_n=1: TANI) de cette classe de matériaux organiques fonctionnels (métal synthétique*[7-8,18-20]*).*

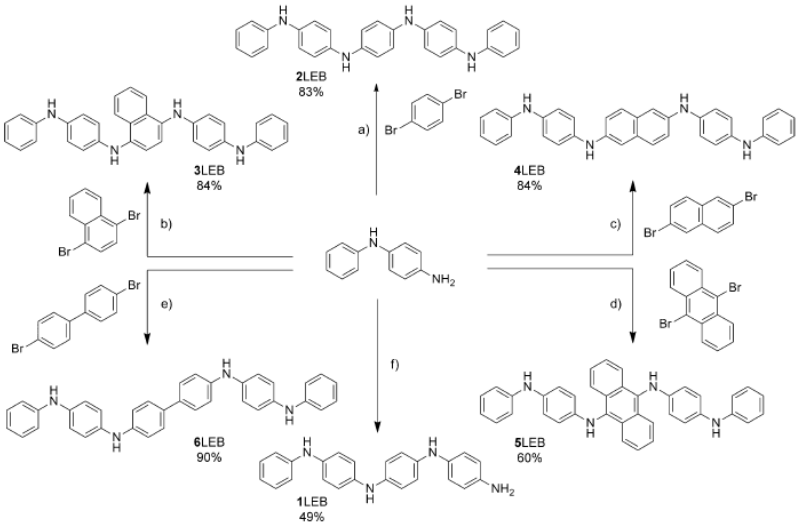


Fig.24*: Nouvelles voies d'accès aux TANI (2-6) par couplage C-N catalysé au palladium*[27] *et accès synthétique par voie chimique oxydante*[13,15,29-31] *à la TANI de référence (1) dans leurs états LEB. Conditions de synthèse: [Pd(dba)$_2$] (dba=dibenzylidèneacétone; 6 mol%), rac-2,2–bis(diphenylphosphino)–1,1–binaphthyl (BINAP; 9 mol%) (a–c, e), 2-dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphényle (X-Phos; 9 mol%) (d), sodium tert-butoxide, toluène, 110 °C, 24 h; f) iron(III) chloride, HCl.*

L'accès à ces nouvelles TANI (2-6)[27] nous a permis d'étudier en détail la modulation des propriétés optiques (par spectroscopie d'absorption UV-Vis: *cf.* **Fig.25**) et électronique (par électrochimie: *cf.* **Fig.26**) introduite par le remplacement d'un noyau benzénique (en position centrale dans la TANI 1) par des unités naphtalènes (TANI 3-4), anthracène (TANI 5) et biphényle (TANI 6) ou par le contrôle des groupements terminaux (TANI 1 *vs.* 2: NH_2/phényle *vs*. phényle/phényle).

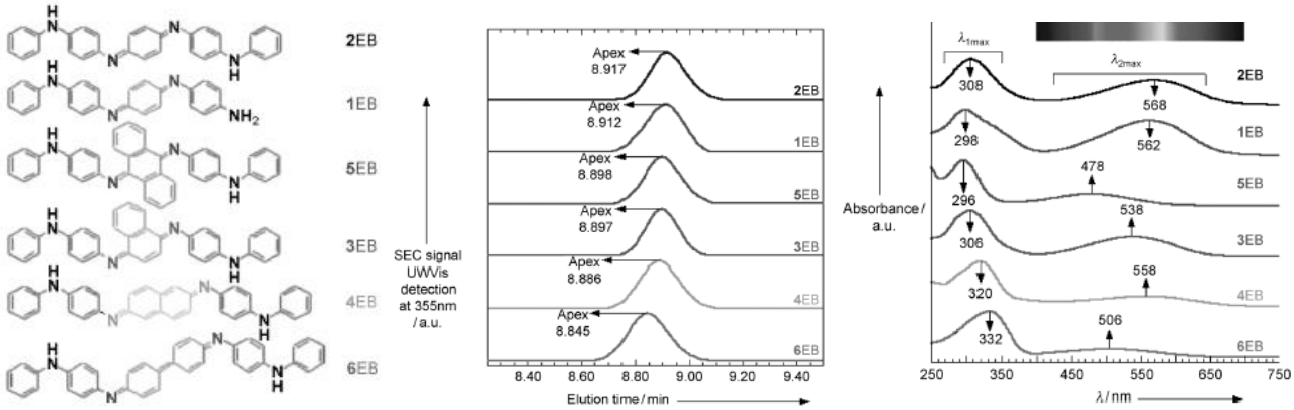


Fig.25 *(de gauche à droite): Structures chimiques, élugrammes issus de leur caractérisations par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) avec détection UV-Vis à 355 nm et spectres d'absorption UV-Vis en solution dans le THF des TANI (1-6) dans leurs états EB*[27].

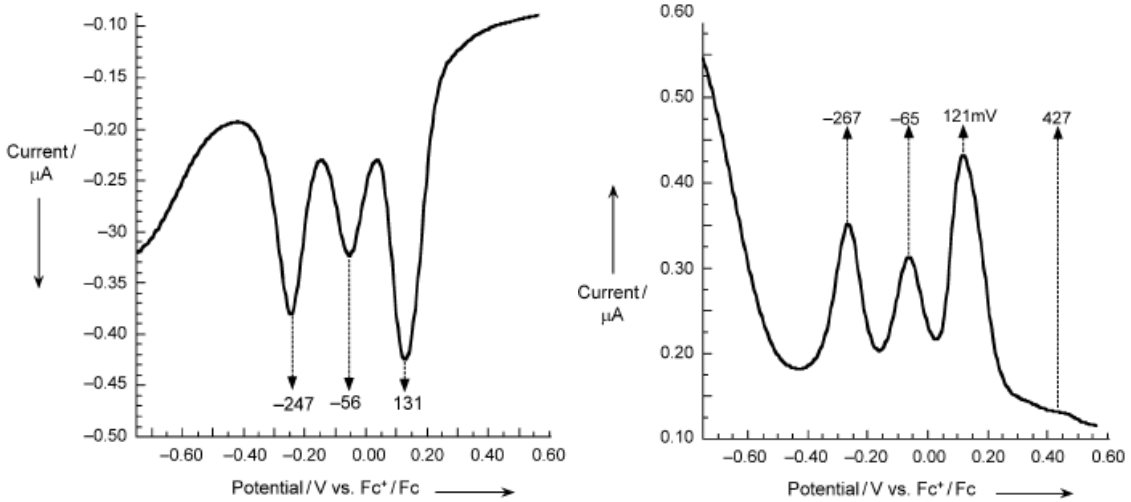


Fig.26 *(panneaux gauche vs. droite): voltamogrammes différentiels pulsés obtenus lors de balayages d'oxydation et de réduction de la TANI 2*[27]**.**

Ce degré de contrôle inégalé (à ce jour) de l'architecture moléculaire de TANI, matériau modèle de la PANI, nous a ainsi permis de revisiter le processus de dopage de cette classe de matériaux π-conjugués. *Le mécanisme de dopage complexe des dérivés de l'aniline basé sur des séquences de mécanismes de transferts électron-électron et électron-proton*[36] *(termes consacrés: EE (Electron-Electron) et EC: Electron-Chemical) postulé de longue date*[30] *(mais jamais révélé expérimentalement) a été mise à jour pour la première fois par électrochimie* (*cf.* **Figs.26-27**) *en recourant à la technique de voltampérométrie différentielle pulsée* (DPV: Differential Pulse Voltammetry).

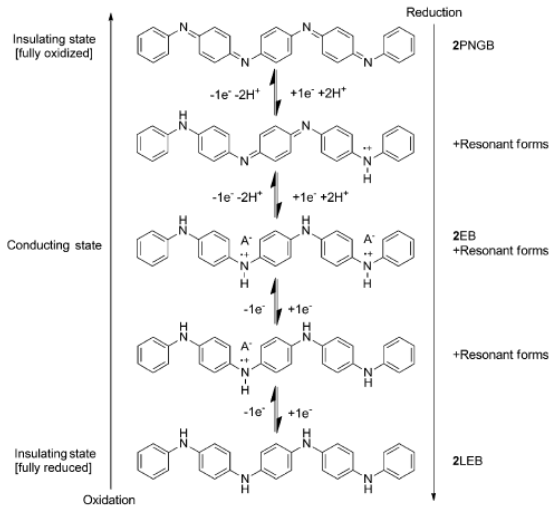


Fig.27: *Structures chimiques de la TANI 2 dans ses états redox LEB, EB et PNGB et séquence des mécanismes EE et EC du processus de dopage mis en évidence par DPV (voir **Fig.26**)*[27]

Le travail de longue haleine mené sur cette problématique (matérialisé en partie dans **P51: Chap IX**) ouvre des perspectives importantes pour:

- le développement de TANI[6dg,13,15,29-35] à groupements terminaux spécifiques,
- l'incorporation de ces oligoANIs dans des architectures multi-blocs[37] (*e.g.* ségrégation de phase à l'échelle nanométrique et hiérarchisation aux échelles supérieures),
- l'accès synthétique à des oligomères de DP_n plus élevés[29,35] (*e.g.* TANI⇨octa(aniline) (OANI) etc…).

VII-3) Problématique 2: *Corrélations architectures-structures chimiques/organisation structurale/propriétés électroniques dans les cristaux liquides thermotropes π-conjugués semi-conducteurs organiques*.

La problématique centrale des matériaux (macro)moléculaires semi-conducteurs[2,4] basés sur des architectures π-conjugués consiste à maitriser les corrélations structures-architectures/organisation structurale/propriétés (opto)électroniques (*cf.* **Fig.28**) pour obtenir la quintessence des fonctionnalités de ses architectures fonctionnelles en vue:

-de progresser dans la compréhension des processus fondamentaux complexes de transfert électronique (porteurs de charges: tous/électrons) et d'énergie (excitons) dont ils sont le siège et améliorer les performances obtenues à ce jour en tendant vers leurs niveaux intrinsèques ultimes,

-d'utiliser des objets uniques[38] ou auto-assemblés/organisés (à différentes échelles) comme élément fonctionnel/couche active de nano/micro/macro-dispositifs d'(opto)électronique

organique (*e.g.* transistor à effet de champ ou cellule solaire) pour des applications dans le domaine des technologies de l'information ou de l'énergie, ces dispositifs constituant en retour des plateformes expérimentales pour sonder leurs propriétés (opto)électroniques.

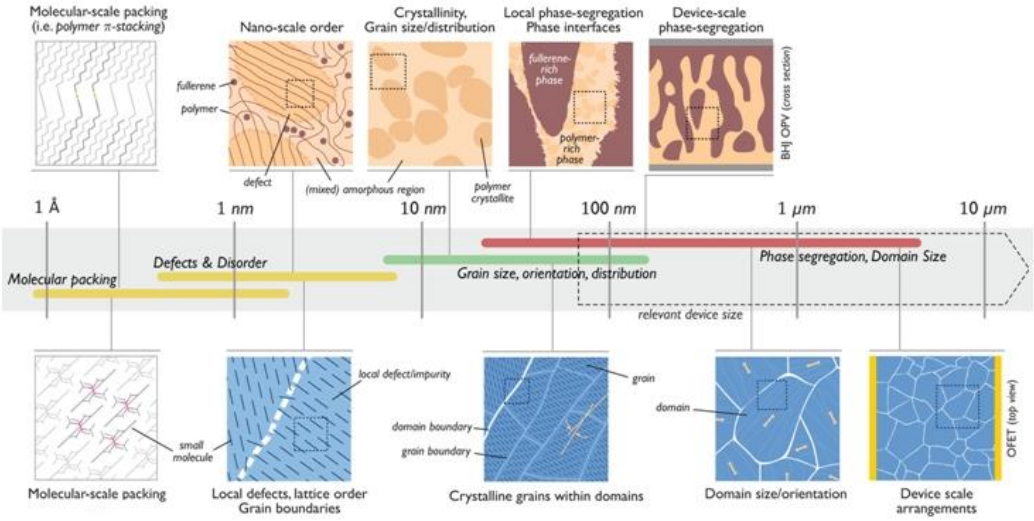


Fig.28: *Relations structures-architectures/structuration à différentes échelles dans les dispositifs d'optoélectronique organique*[39].

En premier lieu, Il apparait crucial de mettre en place les stratégies d'ingénieries (supra/macro)moléculaires *ad hoc* (aspect "matériaux") et de maitriser l'auto-assemblage (aspect "mise en œuvre maitrisée") pour une bonne gestion de l'ordre/désordre dans ces matériaux (macro)moléculaires semi-conducteurs aux différentes échelles à considérer. Contrôler les multiples interfaces[40] qui existent dans ces dispositifs multicouches entre semi-conducteurs organiques (couche de blocage de trous/électrons, matériaux Donneur (D) et Accepteur (A) d'électrons dans les hétérojonctions D/A), électrodes (Injection de trous/électrons, Source/Drain/Grille), diélectrique de grille etc…) permet alors, dans un deuxième niveau de sophistication, d'améliorer les performances obtenues et de tendre *in fine* vers les niveaux intrinsèques ultimes de performances que pourraient autoriser ces matériaux (macro)moléculaires fonctionnels.

Alors que la plupart des groupes de recherches en pointe dans le domaine de l'(opto)électronique organique élaborent des stratégies de designs raisonnés d'architectures π-conjuguées de complexités croissantes qui conduisent à un encodage plus ou moins efficace de la structuration de ces matériaux (macro)moléculaires semi-conducteurs; *force est de constater qu'il est encore difficile d'éradiquer à ce jour toutes les sources de désordre pendant ou après l'étape cruciale de mise en œuvre, voire d'obtenir une structuration exempte de défauts aux échelles pertinentes à considérer pour le transport électronique ou d'énergie dans les couches actives des dispositifs*. Une voie alternative et prometteuse que nous poursuivons depuis quelques années, basée sur un changement radical de paradigme, consiste donc à développer des matériaux (macro)moléculaires π-conjugués mésomorphes (*i.e.* des cristaux liquides semi-conducteurs organiques[41-45]) thermotropes ou lyotropes où la notion "d'ordre/de désordre structural statique" classiquement rencontrée est remplacée par la notion "d'ordre/de désordre structural dynamique" qui devient facilement modulable en fonction du type d'organisations supramoléculaires générées (mésophases auto-assemblées avec des paramètres d'ordres différents) par la variation d'un simple paramètre (température ou concentration). L'intérêt des cristaux liquides semi-conducteurs organiques se matérialise également par les facultés additionnelles:

-de pouvoir éradiquer les défauts structuraux, véritables barrières à un transport électronique ou d'énergie efficace, par des processus d'auto-guérisons issus de l'auto-assemblage dynamique des mésophases et de s'orienter sous champ électrique/magnétique pour mener ultimement jusqu'à l'obtention de mono-domaines, véritable version dynamique d'un monocristal,

-de permettre de cartographier les performances de transfert électronique ou d'énergie d'architectures macro(moléculaires) mésomorphes possédant un cœur optoélectronique actif identique (base pour une comparaison directement pertinente) mais engagées dans des organisations supramoléculaires présentant différents degrés d'imperfection/de perfection structurale en recourant à des matériaux à multi-blocs symétriques et asymétriques ou qui présentent intrinsèquement (par design) des séquences de mésophases dynamiquement auto-assemblées par simple variation d'un paramètre expérimental facile d'accès (température ou concentration),

-de proposer une mise en œuvre facilitée (*e.g.* sans solvants pour les cristaux liquides thermotropes (***cf.* Chap. IX: B8**) ou sous la forme d'encres/dispersions stimulables (sous l'effet d'une contrainte: *e.g.* cisaillement entrainant un changement de viscosité) pour les cristaux liquides lyotropes),

-d'autoriser un contrôle de l'interface matériaux (macro)moléculaires semi-conducteurs mésomorphes/électrodes ou diélectrique de grille en bénéficiant des savoir-faire développés pour contrôler l'encrage des cristaux liquides (alignement homogène *vs.* homéotrope) sur des surfaces.

A titre illustratif, en recourant à des concepts d'ingénieries moléculaires des cristaux liquides thermotropes et des semi-conducteurs organiques, nous avons synthétisé et étudié dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du professeur C. G. WILLSON à University of Texas @ Austin deux semi-conducteurs organiques mésomorphes[41] (**HT162** et **HT75**) possédant un même cœur **anthracène** optoélectroniquement actif dont les structures chimiques, les transitions de phases et les textures des phases nématique (Nem) et nématique+smectique C (SmC) sont données en **Fig. 29**. Alors que l'architecture multi-bloc symétrique HT75 possède une séquence de 2 mésophases Nem et SmC entre 301°C et 185°C, puis entre 185°C et 145°C, la désymétrisation de l'architecture multi-bloc HT162 conduit à l'obtention d'une seule phase Nem entre 178°C et 121°C. Grâce à ce design raisonné, nous avons donc pu comparer les propriétés de transport électronique de 2 semi-conducteurs organiques mésomorphes[41] à cœur anthracène organisés dans des mésophases Nem *vs.* SmC, en tirant partie d'un recouvrement *ad hoc* des plages de mésomorphisme. Les mobilités de porteurs de charges (μ [$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$]: *cf.* **Fig. 29**) ont été déterminées par la technique à deux contacts dite de courant limité par la charge d'espace (SCLC: Space Charge Limited Current) en soumettant des cellules cristal liquide (gap de 4 µm entre les deux électrodes d'ITO et surface active de 1 cm^2) infiltrées avec les semi-conducteurs organiques mésomorphes[41] HT162 et HT75 à des rampes de tension (enregistrement du courant) tout en contrôlant la température.

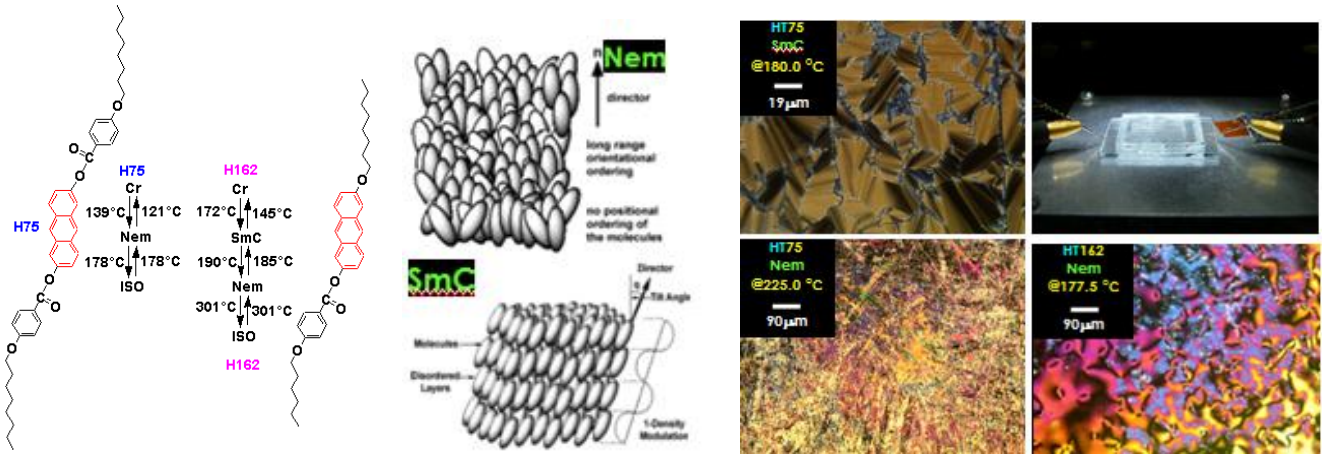


Fig.29 *(de gauche à droite): Structures chimiques et transitions de phases des semi-conducteurs organiques mésomorphes HT75 et HT162, représentation schématique de l'organisation des blocs π-conjugués anthracènes dans les mésophases Nem & SmC, textures des mésophases Nem et SmC et conditions expérimentales de mesure de la mobilité de porteur de charge μ_{SCLC} [$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$] d'une cellule cristal liquide infiltrée par un semi-conducteur organique mésomorphe à cœur optoélectroniquement actif de type anthracène.*

La **Fig.30** montre qu'une augmentation de mobilité d'environ 1 ordre de grandeur est obtenue si le cœur anthracène optoélectroniquement actif est organisé dans une mésophase SmC vs. Nem ($\mu_{SCLC\text{-}HT162}$ ~ $3x10^{-6}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ *vs.* $\mu_{SCLC\text{-}HT75}$~ $4x10^{-7}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$). *Cette augmentation du niveau de la mobilité des porteurs de charges est en parfait accord avec l'évolution attendue pour un transport électronique de porteur de charge (injecté électriquement par l'ITO dans les semi-conducteurs organiques HT162 et HT175) s'effectuant par sauts entre unités π-conjuguées anthracène organisées de manière quasi 1D (Nem) vs. 2D (SmC: organisation lamellaire tiltée)* [41-45]. La faible dépendance (SmC/HT75), voire la non-dépendance thermique (Nem/HT162), de la mobilité des porteurs de charges confirme le caractère électronique (la signature d'un transport ionique se caractérise généralement par une dépendance thermique plus marquée) des caractéristiques de transport mesurées. Les résultats de la **Fig.7** démontre également que la technique SCLC peut se révéler être particulièrement pertinente pour la détection électrique des transitions de phases de semi-conducteurs organiques mésomorphes (*e.g.* HT162: Nem-⇨Cr ou HT75 SmC ⇨Cr).

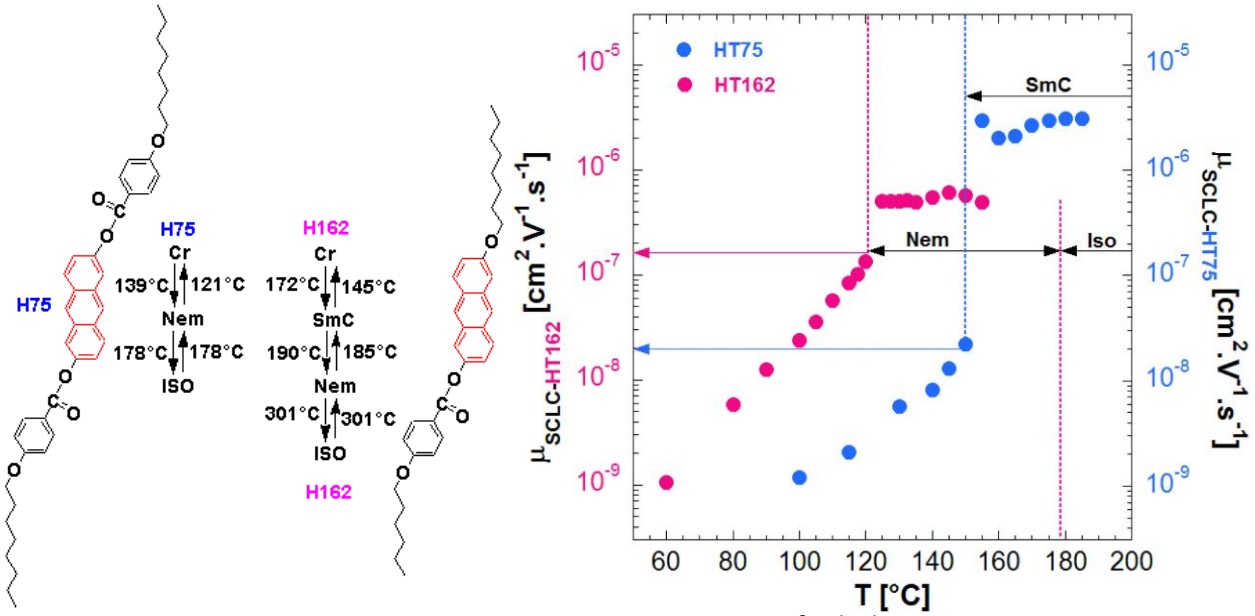


Fig.30: *Evolution de la mobilité de porteur de charge des μ_{SCLC} [$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$] des semi-conducteurs organiques mésomorphes **HT75** et **HT162** à cœur π-conjugué anthracène dans leurs différentes phases.*

VII-4) Problématique 3: *Ultrapurification de semi-conducteurs organiques macromoléculaires et stratégies d'auto-assemblage et de hiérarchisation de matériaux organiques fonctionnels.*

Répondre de manière originale et efficace à la problématique centrale[2,39] des matériaux (macro)moléculaires semi-conducteurs basés sur des architectures π-conjugués schématiquement illustrée dans la **Fig.31**[24b] pour améliorer les performances des dispositifs d'(opto)électronique organique (à base de films minces/couches auto-assemblés de semi-conducteurs organiques ou de nano-objets uniques fonctionnels (*e.g.* chaîne de polymère unique[38])) au-delà de l'état de l'art actuel (*micro/macro (opto)électronique organique*) ou envisagé (*nanoélectronique organique ou électronique (macro)moléculaire*) nécessite de mieux maitriser:

- Volet 1: l'aspect "matériau", en disposant d'architecture (macro)moléculaire de plus grande pureté[24b,38e],
- Volet 2: l'aspect "mise en œuvre contrôlée", en recourant/mettant en place, soit des stratégies de grandes complexités (*e.g.* approches bioinspirés), soit à la combinaison d'un arsenal de stratégies de structuration et de hiérarchisation agissant simultanément aux différentes échelles pertinentes.

Ce point est d'autant plus critique et difficile à réaliser que le degré de complexité des architectures macro(moléculaire)s multi-blocs s'accroît (*e.g.* architecture moléculaires (*e.g.* dyade-triade D/A, A/D/A et D/A/D) et macromoléculaires (*e.g.* copolymères alternés $(AB)_n$ et di/tri-blocs A-*b*-D, A-*b*-D-*b*-A et D-*b*-

A-*b*-B) pour autoriser l'encodage et la régulation de fonctions (opto)électroniques complexes dans des matériaux qui pourraient s'auto-assembler ultimement sans défaut structuraux pour atteindre les performances intrinsèques ultimes de transfert électronique et d'énergie de cette classe de semi-conducteurs.

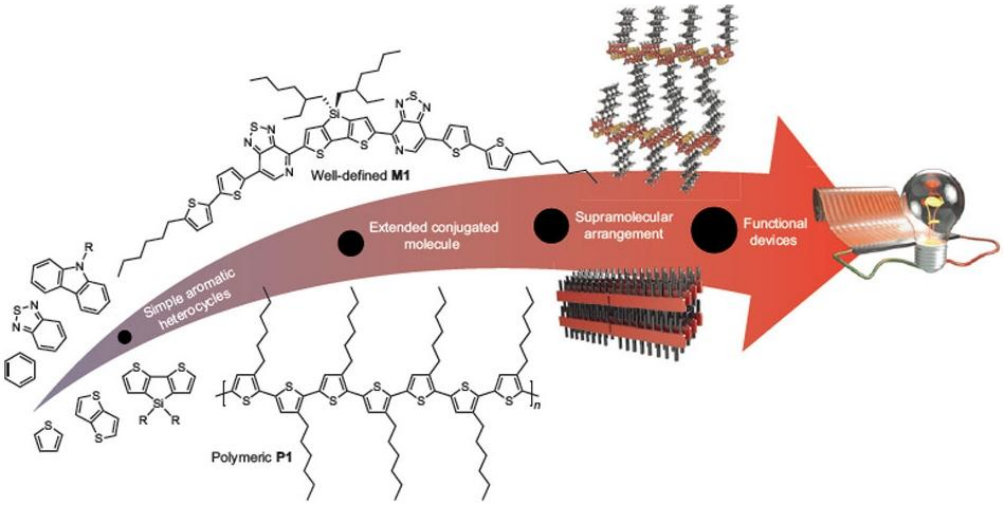


Fig.31: *Relations substrats π-conjugués/architecture (macro)moléculaire/structuration à différentes échelles/propriétés pour l'obtention des nano/micro/macro-dispositifs à propriétés (opto)électroniques améliorées.*[24b]

VII-4A) Volet 1: Bien que de nouvelles voies de synthèses organiques et de polymérisation (contrôlée) aient vu le jour depuis deux décennies (*e.g.* "GRIM"[46]) et continue de voir le jour (*e.g.* "Direct Arylation"[47]) les semi-conducteurs organiques (macro)moléculaires restent des matériaux synthétiques semi-conducteurs dont le degré de pureté actuel est sans commune mesure avec le niveau atteint pour leur analogue inorganique de référence, le Silicium (quelques ppb d'impureté!). Comme contrôler le degré d'impureté résiduelle (notion de dopage non-intentionnel) ou introduit de manière contrôlée (dopage) dans un semi-conducteur reste la pierre angulaire du contrôle des fonctionnalités de ces matériaux et du succès de leurs utilisations comme couches actives dans des dispositifs d'(opto)électronique, il est fondamental de poursuivre les efforts dans cette direction.

A ce titre, le cas des architectures macromoléculaires (π-conjuguées) semi-conductrices est emblématique puisque les chaînes constitutives de cette classe de matériaux souffrent quasi-intrinsèquement d'une hétérogénéité chimique (défauts chimiques de couplage, bouts de chaînes, reste de catalyseur, dispersité[48] (distribution de longueur de chaînes) etc…)[24b,38e] qui rejaillit de manière négative sur la perfection de leurs organisations structurales à différentes échelles (repliements de chaînes, organisation semi-cristalline etc…)[39] et impacte négativement leur capacité à développer des transferts électroniques/énergétiques efficaces. Parmi les différentes sources d'hétérogénéités chimiques, réduire, voire éradiquer, la distribution de la longueur de chaînes pour tendre, à façon et de manière reproductible (en échappant aux fluctuations de compositions des batchs obtenus), vers des matériaux macromoléculaire semi-conducteurs de masses calibrées et de dispersités ultra-réduites est un enjeu particulièrement important qui conditionnent:

- la détermination de caractéristiques intrinsèques fondamentales (telle que la longueur de conjugaison effective[49] qui marque la frontière entre le domaine des oligomères et celui des polymères: en première approximation, cette longueur correspondant à un squelette macromoléculaire ayant une valeur de DP_n au-delà de laquelle l'ensemble des propriétés (opto)électronique ne montre plus aucune progression) permettant d'estimer la délocalisation maximale que des excitations électroniques ou énergétiques (*e.g.* porteur de charge ou exciton) peuvent ultimement atteindre sur un squelette π-conjugué quasi-1D,
- l'amélioration des performances en nano/micro/macro-dispositifs d'(opto)électronique organique[2,24] au-delà de l'état de l'art actuel.

Dans ce contexte, nous avons récemment mis à profit les performances de la plateforme **UPSECO** (**U**ltra**P**urification de **SE**mi-**C**onducteur **O**rganique par chromatographie d'exclusion stérique préparative: voir **Fig.32**) de Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) analytique et semi-préparative pour revisiter la notion de *longueur de conjugaison effective* (ECL: Effective Conjugation Length[49]) sur l'archétype des matériaux macromoléculaire (homopolymère: architecture π-conjuguée en peigne) de l'(opto) électronique organique: le poly(3-*n*-hexylthiophène-2,5-diyl) régiorégulié[2,46] (couplage HT-HT (Head-to-Tail Head-to-Tail) > 99.0%) abrégé conventionnellement en P3HT.

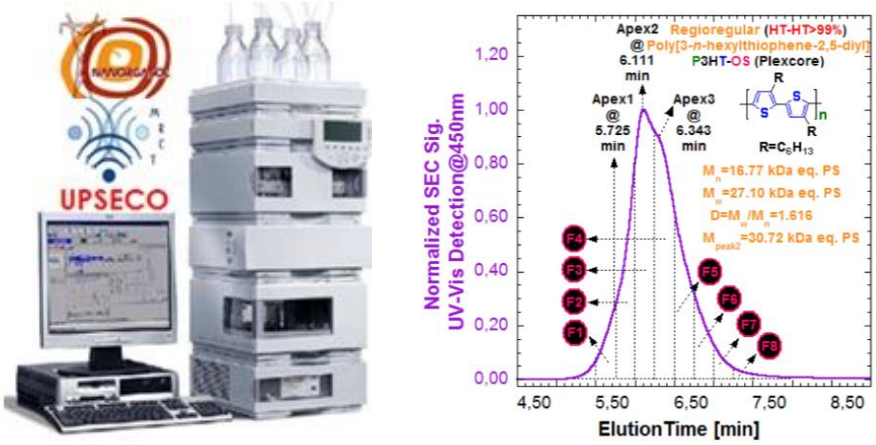


Fig.32 (*de gauche à droite*) : *Photographie de la ligne CES du projet CNRS-MRCT/NANORGASOL "**UPSECO**", élugramme d'un échantillon de P3HT et ses caractéristiques macromoléculaires (M_w, M_n et $D=M_w/M_n$) et protocole de fractionnement en 8 fractions **F1-F8** de masses calibrées et de dispersités ultra-réduites.*

Comme l'illustre la **Fig.33**, UPSECO a permis le fractionnement de P3HT[2,46] présentant une M_n de 16. 8 kDa eq. PS et une dispersité $D=M_w/M_n$[48] initiale de 1.60 en 8 fractions de masses M_n calibrées (entre 57.6 et 2.35 kDa eq. PS) et de dispersités D ultra-réduites (1.08< I< 1.06). *Ceci constitue une avancée notable dans un contrôle générique des caractéristiques macromoléculaires de ces matériaux semi-conducteurs organiques difficilement atteignable par d'autres approches, même en considérant les dernières avancées scientifiques concernant les mécanismes de polymérisations contrôlées des matériaux π-conjugués macromoléculaires dont la portée restent encore limitée à quelques cas d'écoles et la maîtrise réservée à quelques équipes à l'échelle internationale*. Cette réduction drastique de la dispersité et ce contrôle à façon de la masse moléculaire devraient autoriser l'obtention de films minces de très haute perfection structurale qui devraient conduire à l'obtention de performances de pointes[39] en terme de propriétés de transport électronique (mobilité de porteur de charge: μ [$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$] en configuration transistor à effet de champ. *Les résultats obtenus permettent également de mettre en lumière un fait de grande portée scientifique pour cette classe de matériaux semi-conducteurs: un quasi-doublement de la longueur de conjugaison effective*[2,49] *communément admise jusqu'à ce jour (sur des échantillons présentant une forte hétérogénéité en terme de dispersion de longueur de chaîne qui masquait, par effet de moyenne, la valeur réelle et ultime accessible pour un type de semi-conducteur organique macromoléculaire donné) pour le P3HT qui s'établit d'après ces résultats non-pas à 7.5 nm mais 15.0 nm, soit encore 40 unités 3-n-hexylthiophènes et non pas 20*[2,49]. Une telle augmentation ouvre la voie à l'obtention de nouvelles générations de matériaux macromoléculaire semi-conducteurs ultrapurifiés (MMSCs)[24b,38e], *que l'on pourrait dénommer MMSC 2.0*, où des gains importants en termes d'efficacités/performances de transport électronique (porteur charge (trous/électrons) dans des transistors à effet de champ) et d'énergie (délocalisation d'exciton et rendement de conversion photovoltaïque en configuration cellule solaire à hétérojonction D/A) peuvent être raisonnablement attendus. C'est ce que nous venons de démontrer expérimentalement (preuve de concept) dans le cadre d'une collaboration avec le professeur I. McCULLOCH (Imperial College London, Royaume-Uni) pour des cellules solaires à hétérojonctions D/A volumique utilisant comme couches actives des mélanges D/A de copolymères alternés à base d'unité indacénothiophène (purifié *vs.* non purifié) avec du [60]PCBM (***cf.* Chap. IX: P57: http://dx.doi.org/10.1002/adma.201300027**)[50].

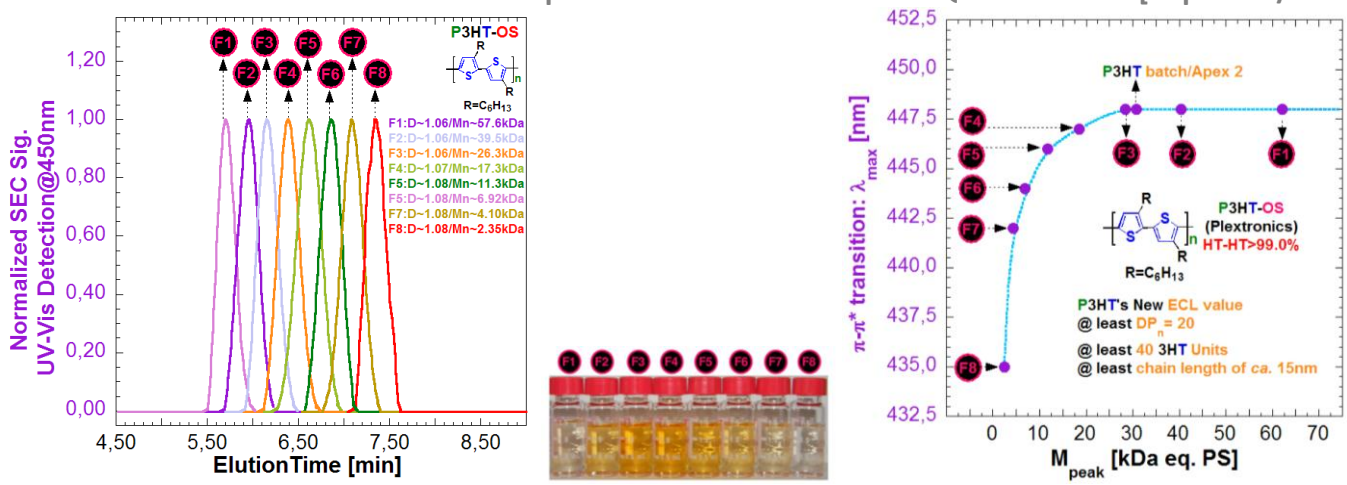


Fig.33 (*de gauche à droite*): *Elugrammes des fractions **F1-F8** de P3HT de masses calibrées et de dispersités ultra-réduites, photographie des échantillons collectés après fractionnement (Fractions F1-F8 (de gauche à droite) de M_n décroissantes: 57.6, 39.5, 26.3, 17.3, 11.3, 6.92, 4.10 et 2.35 kDa eq. PS) et évolution du maximum de la transitions π-π* extraits des spectres d'absorptions UV-Vis des fractions F1-F8 permettant d'estimer une nouvelle longueur de conjugaison effective (ECL: Effective Conjugation Length) du P3HT.*

Au-delà de l'archétype des semi-conducteurs macromoléculaires de 1ère génération que constitue le P3HT[2,24,38,46], les performances de la plateforme UPSECO permettent également de progresser dans la compréhension des propriétés (opto)électroniques des architectures (macro)moléculaires multi-blocs fonctionnelles complexes[46-47] telles que les copolymères alternés et di/tri-blocs à faible largeur de bande interdite constitués de blocs donneurs (D) et accepteurs (A) d'électrons (dit aussi copolymère *push-pull*) qui servent d'ores et déjà de matériaux actifs dans les transistors à effet de champ ambipolaire (*i.e.* capable de transporter des trous et des électrons avec la même efficacité) pour le développement d'une circuiterie organique CMOS et comme matériau donneur à large spectre d'absorption dans les hétérojonctions D/A de cellules solaire de dernières générations et dont la connaissance des caractéristiques intrinsèques fondamentales reste bien inférieure à celle développée sur les 1ère générations (*i.e.* homopolymère) d'architectures macromoléculaires π-conjuguées[2,24,46-47]. C'est ce que nous avons récemment démontré (*cf.* **Fig.34**) dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du professeur M. LECLERC de l'Université Laval à Québec (***cf.* Chap. IX: P55**) en étudiant des copolymères alternés *push-pull* constitués de blocs 2,7-carbazole ou benzodithiophène (BDT) et thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione (TPD)[51].

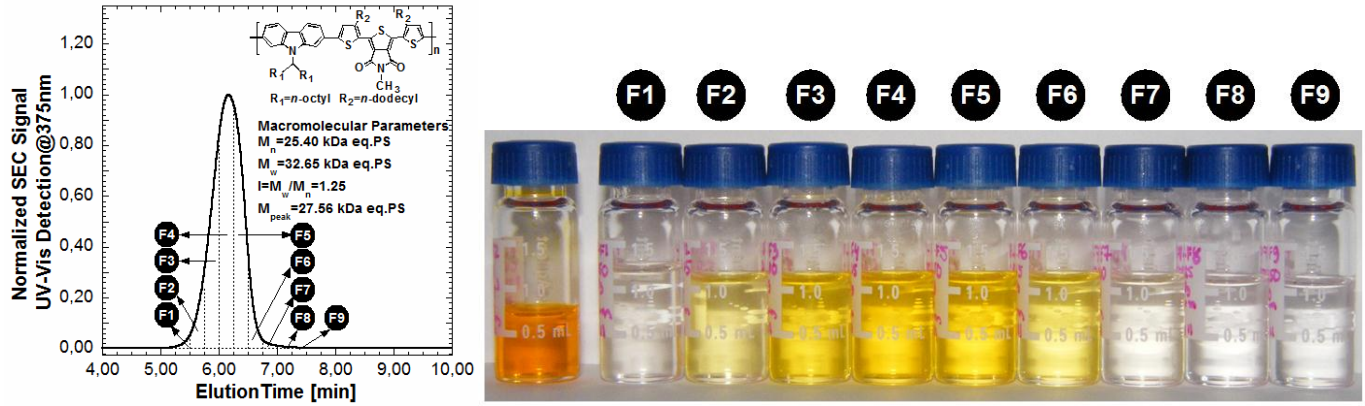


Fig.34 (*de gauche à droite*): *Elugramme d'un échantillon d'un copolymère alterné push-pull semi-conducteur avec ses caractéristiques macromoléculaires (M_w, M_n et D= M_w/M_n), protocole de fractionnement en 9 fractions **F1-F9** de masses calibrées et de dispersités ultra-réduites (1.10< D= M_w/M_n< 1.05) et photographie des échantillons collectés après fractionnement (Fractions F1-F9 (de gauche à droite) de M_n décroissantes: 73.1, 57.7, 39.8, 26.9, 17.8, 13.2, 6.91, 3.75 et 2.17 kDa eq. PS) comparés à celle du batch de couleur orange*[51].

VII-4B) Volet 2: Disposer de matériaux macromoléculaires multi-blocs[52] semi-conducteurs[24b,46-47,53] en vue d'encoder par design leurs structurations à différentes échelles est une velléité louable qui se heurte néanmoins jusqu'à ce jour à deux écueils principaux. En premier lieu, il est nécessaire de développer des méthodes polymérisations contrôlées adaptées[46-47] à ces systèmes π-conjugués[24b,38e,46-47] (efficacité de couplage?, tolérance vis-à-vis de différents blocs fonctionnels? etc..) permettant d'accéder à ces architectures macromoléculaires fonctionnelles de nouvelles générations. Dans un second temps, il convient de les purifier par des méthodes *ad hoc* (*e.g.* UPSECO) et d'effectuer un criblage pour permettre de converger rapidement vers les architectures π-conjuguées les plus prometteuses. Même après avoir procédé à la levée de ces 2 verrous, développer de nouvelles stratégies de mise en œuvre et de structuration maitrisée reste une tâche incontournable à maitriser pour tenter d'éradiquer toutes les sources de désordre aux échelles pertinentes (nanométrique⇨méso⇨micro⇨macro-scopique) à considérer pour le transfert électronique ou d'énergie dans les couches actives des dispositifs d'(opto)électronique organique[2,24,39].

C'est ce que nous avons récemment réussi à réaliser dans un travail exploratoire (***cf.* Chap. IX: P45**)[54] permettant la démonstration de la pertinence de cette approche (preuve de concept) issue d'une collaboration avec le professeur O. T. IKKALA (Aalto University, Finlande), accueilli pour un séjour sabbatique de 9 mois (Juin 2007⇨Mars 2008) au sein de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) à mon invitation, en combinant les facultés de trois stratégies de structuration et hiérarchisation à différentes échelles éprouvées en utilisant une sélection d'éléments constitutifs (*cf.* **Fig.35**):
-l'utilisation des processus ségrégation de phase entre blocs A et B chimiquement incompatibles mais connectés dans des architectures macromoléculaires di-blocs A-*b*-B[52],
-le recourt à des interactions hydrogènes pour générer des supramacromolécules consistant en des architectures en peigne où un nombre facilement ajustable de groupements pendants sont en interactions non-covalentes avec le squelette macromoléculaire (homopolymère poly(4-vinylpyridine) P4VP et copolymère di-bloc PS-*b*-P4VP)[5],
-l'emploi d'un mésogène[41-45] fonctionnalisé par un groupement (COOH) donneur de protons (Cholesterol hemisuccinate: CholHS) pour engager des liaisons H avec les groupements accepteurs pyridine localisés sur le squelette macromoléculaire de la supramacromolécule[5].

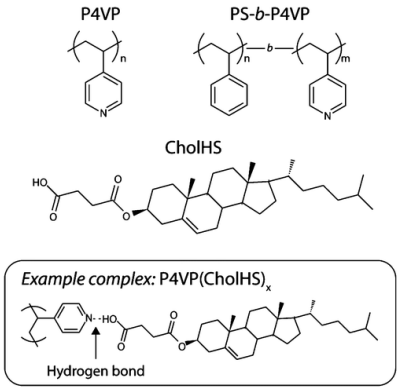


Fig.35: *Structures chimiques d'un homopolymère (P4VP), d'un copolymère dibloc (PS-b-P4VP), d'un mésogène fonctionnalisé (CholHS) et d'une supramacromolécule P4VP(CholHS)$_{1.0}$*[54].

La génération de supramacromolécules de P4VP(CholHS)$_x$ possédant un nombre variable de groupements pendants CholHS en interactions H avec les groupements pyridine du squelette macromoléculaire a permis d'obtenir de façon simple et efficace une série matériaux supramacromoléculaires mésomorphes[55] s'organisant sous forme lamellaire avec une organisation smectique A (SmA) confirmée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS: Small-Angle X-Ray Scattering) et Microscopie Electronique à Transmission (TEM: Transmission Electron Microscopy). Les variations de la masse moléculaire de l'homopolymère P4VP (5.4⇨50.0 kDa eq. PS) et du nombre de groupements pendants en interactions H avec le squelette macromoléculaire (à travers le paramètre x:

cf. **Fig.36**) permettent à la fois de contrôler finement la période lamellaire (5.4⇨5.9 nm) et d'ajuster la persistance de la perfection de cette nano-structuration lamellaire héritée de leur mésophase SmA et conservée à température ambiante après le passage de la transition SmA⇨Cr.

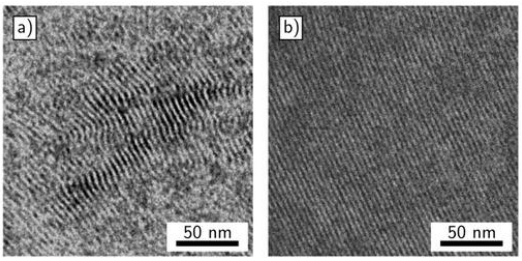
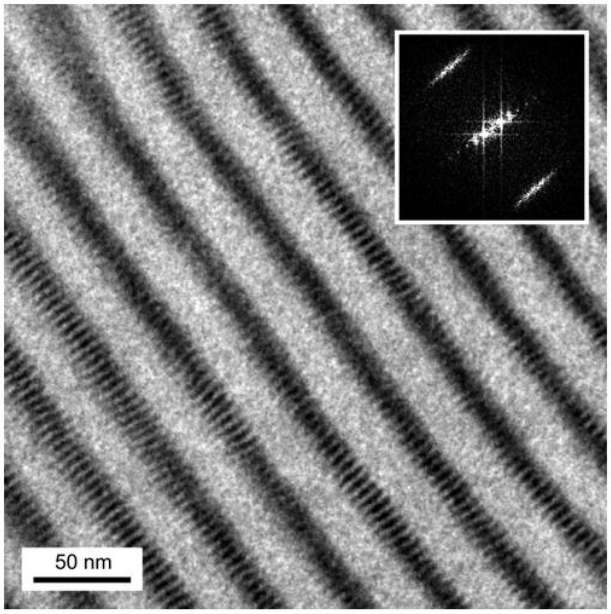
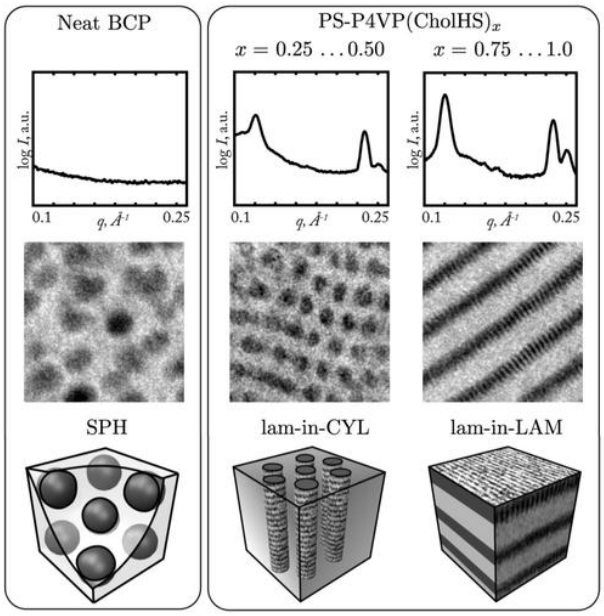


Fig.36: *Clichés de microscopie électronique à transmission (coloration négative avec RuO_4 et I_2) de la nanostructuration lamellaire de supramacromolécules $P4VP_{5.4k}(CholHS)_{0.5}$ (a) et $P4VP_{5.4k}(CholHS)_{1.0}$ (b) auto-assemblées à température ambiante résultant de leur mise en œuvre à l'état liquide-cristallin à partir de leur mésophase SmA*[54].

Pour accéder à une structuration à plus longue portée (présentant des caractéristiques dimensionnelles supérieures à quelques nm) et introduire simultanément deux niveaux de structuration par un processus de hiérarchisation contrôlée, l'homopolymère P4VP a été avantageusement remplacé par des architectures macromoléculaires di-blocs PS-*b*-P4VP[52]. Là encore, en variant les masses moléculaires des blocs PS et P4VP[52] et le nombre de groupements pendants en interactions H[5] avec le squelette macromoléculaire nous avons généré des supramacromolécules s'auto-assemblant spontanément sous forme de matériaux supramoléculaires remarquablement hiérarchisés (qualifiés de **sm**ectic-*in*-**cyl**indrical et **sm**ectic-*in*-**lam**ellar: *cf.* **Fig.37**) présentant deux niveaux de structuration aux échelles caractéristiques de

- 4.0⇨6.0 nm: Distance typique de séparation entre le mésogène CholHS et les blocs P4VP.
- 16.0⇨120 nm: Distance typique de séparation entre blocs $P4VP(CholHS)_x$ et PS.





	x	structure	structure size (nm): polymer-complex length scale: between P4VP and CholHS (SAXS)	structure size (nm): block copolymer length scale: between $P4VP(CholHS)_x$ and PS (TEM)
PS_{40k}-*b*-$P4VP_{5.6k}(CholHS)_x$	0	SPH		16
	0.25	sm-*in*-CYL	4.0	30
	0.50	sm-*in*-CYL	5.2	27
	0.75	sm-*in*-LAM	5.2/5.1 (TEM)	36
	1.0	sm-*in*-LAM	5.2	28
PS_{252k}-*b*-$P4VP_{43k}(CholHS)_x$	0	SPH		35
	1.0	sm-*in*-LAM	6.1 (TEM)	115
PS_{422k}-*b*-$P4VP_{63k}(CholHS)_x$	0	SPH		32
	1.0	sm-*in*-LAM	4.5/4.8 (TEM)	120

Fig.37 (*de gauche à droite*)[54]: *Cliché de microscopie électronique à transmission (coloration négative sélective des blocs P4VP avec I_2) du matériau supramoléculaire PS_{40k}-b-$P4VP_{5.6k}(CholHS)_{0.75}$ présentant une organisation hiérarchisée à deux niveaux de type **sm**ectic-in-**lam**ellar et Transformée de Fourrier (insert) démontrant la caractère orthogonal de l'arrangement respectif de ces deux niveaux de structuration. Diffractogrammes de diffusion des rayons X aux petits angles, clichés de microscopie électronique à transmission et représentations schématiques des structurations à différentes échelles pour le copolymère dibloc PS-b-P4VP et les supramacromolécules auto-assemblées de PS-b-P4VP(CholHS)x présentant des organisations hiérarchisées à deux niveaux de type **sm**ectic-in-**cyl**indrical et **sm**ectic-in-**lam**ellar. Tableau récapitulant les dimensions caractéristiques observées par SAXS et TEM sur les matériaux supramoléculaires hiérarchisés à deux niveaux de structuration de type PS-b-P4VP$(CholHS)_x$. Distances inter-cylindres et diamètres des sphères indiqués pour les supramacromolécules PS-b-P4VP$(CholHS)_x$ auto-assemblées en organisations hiérarchisées à deux niveaux de type **sm**ectic-in-**cyl**indrical et les copolymères diblocs PS-b-P4VP.*

Ces remarquables résultats démontrent toute la pertinence de notre approche et indique clairement que le couplage de stratégies de mise en œuvre et de structuration maitrisée (*e.g.* notion d'auto-assemblage d'architectures macromoléculaires multi-blocs assistée par un état liquide-cristallin[55]) permet de générer des matériaux supramoléculaires remarquablement hiérarchisés à différentes échelles (de quelques nm à plus d'une centaine de nm dans le cas précis de ces travaux) à considérer pour le transport électronique ou d'énergie dans les couches actives des dispositifs[2,24,38,39]. Remplacer le composant mésogène CholHS par des cristaux liquides π-conjugués semi-conducteurs[41-45] et/ou l'homopolymère P4VP et les copolymères di-blocs PS-*b*-P4VP par des analogues incorporant des segments (macro)moléculaires π-conjugués[46-47,53] devraient donc pouvoir permettre d'accéder à de nouvelles générations de matériaux supramacromoléculaires[52] semi-conducteurs[53,55] présentant des facultés de:

- transfert électronique ou d'énergie,
- synergie de comportement (opto)électronique,

largement améliorées par rapport à l'état de l'art actuel[2,24b,53].

VII-5) Bibliographie

[1] a) H. Shirakawa *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977). **b)** C. K. Chiang *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977). **c)** C. K. Chiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1013 (1978).

[2] a) Handbook of Conducting Polymers, Ed. T. A. Skotheim, Marcel Dekker, New York, 1st Edition, (1986). **b)** Handbook of Conducting Polymers, Eds. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 2nd Edition, (1998). **c)** Handbook of Conducting Polymers, Eds. T. A. Skotheim & J. R. Reynolds, CRC Press-Taylor & Francis Group, Boca Raton (FL), 3rd Edition, (2007). **d)** Nanostructured Conductive Polymers, Ed. A. Eftekhari, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (UK), (2010).

[3] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2575 (2001). **b)** A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2581 (2001). **c)** A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2591 (2001).

[4] a) N. Hall, *Chem. Commun.*, 1 (2003). **b)** S. C. Rasmussen, 100+ Years of Plastics: Leo Baekeland and Beyond, ACS Symposium Ser. N°1080, Eds E.T. Strom & S.C. Rasmussen, American Chemical Society, USA, Chap. 10, 147-163 (2011). **c)** A. Moliton & R. C. Hiorns, *Polym. Int.* **61**, 337 (2012).

[5] a) J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspective, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1995). **b)** P. Masson & D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **362**, 313 (2001). **c)** O. Ikkala & G. ten Brinke, *Science* **295** 2407 (2002). **d)** T. Kato, *Science* **295**, 2414 (2002). **e)** A. Thünemann, *Prog. Polym. Sci.* **27**, 1473 (2002). **f)** C. F. J. Faul & M. Antonietti, *Adv. Mater.* **15**, 673 (2003).

[6] a) W. H. Perkin, *Proc. R. Soc. Lond.* **12**, 713 (1862). **b)** W. H. Perkin, *J. Chem. Soc. Trans.* **35**, 717 (1879). **c)** R. Brightman, *Nature* **177**, 815 (1956). **d)** R. Willstätter & C. Moore, *Ber.* **40**, 2665 (1907). **e)** A. G. Green & A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* **97**, 2388 (1910). **f)** A. G. Green & A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* **101**, 1117 (1912). **g)** J. C. Michaelson, *Endeavour* **17**, 121 (1993).

[7] a) Y. Cao *et al.*, *Synth. Met.* **48**, 91 (1992). **b)** M. Reghu *et al.*, *Phys. Rev. B* **47**, 1758 (1993). **c)** Y. Cao *et al.*, *Synth. Met.* **69**, 187 (1995).

[8] a) K. Lee *et al.*, *Nature* **441**, 65 (2006). **b)** R. H. Friend, *Nature* **441**, 37 (2006).

[9] a) A. G. MacDiarmid *et al.*, *Polym. Prepr.* **24**, 248 (1984). **b)** A. G. MacDiarmid *et al.*, Conducting Polymers: Special applications, Ed. L. Alcacer, Reidel, Dordrecht, 105 (1987). **c)** A. G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88**, 317 (1989)

[10] a) Y. Cao *et al.*, *Polymer* **30**, 2305 (1989). **b)** M. Abe *et al.*, *J.Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1736 (1989). **c)** J. C. Michaelson *et al.*, *Chimia* **47**, (1989). **c)** A. G. McDiarmid & S. K. Manohar, USPat 5,276,112 (1994). **d)** L. H. C. Mattoso *et al.*, *Synth. Met.* **68**, 1 (1994). **e)** L. H. C. Mattoso *et al.*, *J. Polym. Sci.-Part A-Polym. Chem.* **32**, 2147 (1994). **f)** P. N. Adams *et al.*, *Synth. Met.* **76**, 157 (1996). **g)** P. N. Adams *et al.*, *Polymer* **37**, 3411 (1996). **h)** P. N. Adams *et al.*, *Synth. Met* **84**, 61 (1997). **i)** P. N. Adams & A. P. Monkmann, *Synth. Met* **87**, 165 (1997). **j)** K. Teshima *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **426**, 97 (1997).

[11] P. M. Beadle *et al.*, *Synth. Met.* **95**, 29 (1998).

[12] a) A. G. MacDiarmid *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 173 (1985). **b)** E. M. Geniès *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 181 (1985). **c)** A. G. MacDiarmid *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 187 (1985). **d)** W. R. Salaneck et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 191 (1985). **e)** J. P. Travers *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 195 (1985).

[13] B. Dufour "Nouvelles Formes de Polyaniline Conductrice et de ses Oligomères", Thèse de 3ème cycle, Université Joseph FOURIER-Grenoble I (2002).

[14] J. P. Bonnet, "Synthèse et Mise en Oeuvre de Polyaniline Conductrice à Stabilité Thermique Améliorée", Thèse de 3ème cycle, Université Joseph FOURIER-Grenoble I (2004).

[15] S. Martins, "Tétra- et Poly(aniline) dpée par des acides alcanesulfoniques : Structures et propriétés électroniques ", Thèse de 3ème cycle, Université Joseph FOURIER-Grenoble I (2007).

[16] a) P. Rannou & M. Nechtschein, *J. Chim. Phys*. **95**, 1410-1413 (1998). **b)** D. Berner *et al.*, *J. Chim. Phys.* **95**, 1414 (1998). **c)** J. Davenas *et al.*, *J. Chim. Phys.* **95**, 1998, 1418 (1998). **d)** D. Berner *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 727 (1999). **e)** B. Beau *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 778 (1999). **f)** F. Genoud *et al., Synth. Met*. **101**, 798 (1999). **g)** P. Rannou *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 823 (1999). **h)** P. Rannou & M. Nechtschein, *Synth. Met*. **101**, 829 (1999). **i)** D. Berner *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 836 (1999). **j)** J. Davenas & P. Rannou, *Synth. Met*., **102**, 1282 (1999).

[17] P. Rannou, "Poly(aniline) : Synthèse, Mise en Oeuvre et Vieillissement", Thèse de 3ème cycle, Université Joseph FOURIER-Grenoble I (1998).

[18] a) A. G. MacDiarmid *et al.*, *Bull. Am. Phys. Soc.* **38**, 311 (1993). **b)** A. G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Synth. Met.* **65**, 103 (1994). **c)** A. G. MacDiarmid & A.J. Epstein, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **328**, 133 (1994). **d)** Y. Min *et al.*, *Polym. Prepr.* **35**, 231 (1994). **e)** Y. Xia *et al.*, *Macromolecules* **27**, 85 (1994). **f)** A. G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Synth. Met.* **69**, 85 (1995). **g)** Y. Min *et al.*, *Synth. Met.* **69**, 159 (1995). **h)** Y. Xia *et al.*, *Chem. Mater.* **7**, 443 (1995). **i)** W. Zheng *et al.*, *Synth. Met.* **84**, 63 (1995).

[19] a) O. T. Ikkala *et al.*, *J. Chem. Phys.* **103**, 9855 (1995). **b)** T. Vikki *et al.*, *Macromolecules* **29**, 2945 (1996). **c)** O. T. Ikkala *et al.*, *Synth. Met.* **84**, 55 (1997).

[20] a) T. E. Olinga *et al.*, *Macromolecules* **33** , 2107 (2000). **b)** P. Rannou *et al.*, *Synth. Met.,* **119,** 441 (2001). **c)** P. Fedorko *et al.*, *Synth. Met.* **119**, 445 (2001). **d)** D. Djurado *et al.*, *ILL Annual Report 2000-Scientific Highlights,* 62 (2001). **e)** B. Dufour *et al.*, *Chem. Mater.* **13**, 4032 (2001). **f)** D. Djurado *et al.*, *Phys. Rev. B*, **65** 184202 (2002). **g)** P. Rannou *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **106,** 10553 (2002). **h)** M. Zagorska *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, 569 (2002). **i)** M. Bée *et al.*, *Appl. Phys*. *A* **74**, s402 (2002). **j)** *B. Dufour et al.*, *Chem. Mater.* **15**, 1587 (2003). **k)** B. Dufour *et al.*, *Synth. Met*. **135-136**, 63 (2003). **l)** D. Djurado *et al.*, *Synth. Met*. **135-136**, 259 (2003). **m)** B. Dufour *et al.*, *Synth. Met*. **135-136**, 323 (2003). **n)** M. Zagorska *et al.*, *Synth. Met*. **138**, 543 (2003). **o)** D. Djurado *et al.*, *Chem. Phys*. **292**, 355 (2003). **p)** M. Sniechowski *et al.*, *Synth. Met.* **143**, 163 (2004). **q)** M. Bée *et al.*, *Phil. Mag.* **84**, 1547 (2004). **r)** D. Djurado *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1235 (2005). **s)** D. Djurado *et al.*, *Macromol. Symp.* **241**, 28 (2006). **t)** A. Puzari *et al.*, *Synth. Met*. **157**, 611 (2007).

[21] a) T. Olinga, A. Pron, J.P. Travers, FR2796379 (2001). **b)** B. Dufour, A. Pron, P. Rannou, J.P. Travers, FR2830535 (2003).

[22] a) I. Kulszewicz-Bajer *et al.*, *Macromolecules* **30**, 7091 (1997). **b)** P. Rannou *et al.*, *Macromolecules* **31**, 3007 (1998).

[23] a) P. Rannou & M. Nechtschein, *Synth. Met.* **84**, 755 (1997). **b)** A. Wolter *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 7637 (1998). **c)** P. Rannou *et al.*, *J. Chim. Phys*. **95**, 1396 (1998). **d)** J. P. Travers *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 359 (1999). **e)** P. Rannou *et al.*, *Synth. Met*. **101**, 734 (1999). **f)** D. Djurado *et. al.*, *Synth. Met*. **101**, 803 (1999).

[24] a) S. R. Forrest, *Nature* **428**, 911 (2004). **b)** Z. B. Henson *et al.*, *Nat. Chem.* **4**, 699 (2012).

[25] a) A. G. Zabrodskii & K. N. Zeninova, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **86**, 727 (1984). **b)** S. Kievelson & A. J. Heeger, *Synth. Met.* **22**, 371 (1988). **c)** R. S. Kohlman *et al.*, Physical Properties of Polymers Handbook, Ed. J. E. Marks, AIP Press, New York, Chap. 34, 453 (1996). **d)** A. B. Kaiser, *Adv. Mater.* **13**, 927 (2001). **e)** A. B. Kaiser, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 1 (2001).

[26]a) P. Rannou & M. Nechstchein, *Synth. Met.* **101**, 474 (1999). **b)** L. B. Groenendaal *et al.*, *Adv. Mater.* **12**, 481 (2000). **c)** L. B. Groenendaal *et al.*, *Adv. Mater.* **15**, 855 (2003). **d)** J. Roncali *et al.*, *J. Mater. Chem.* **15**, 1589 (2005). **e)** S. Kirchmeyer & K. Reuter, *J. Mater. Chem.* **15**, 2077 (2005). **f)** PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, Eds. A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker & K. Reuter, CRC Press-Taylor & Francis Group, Bocca Raton (FL), USA, (2010).

[27] Z. Shao *et al.*, *Chem. Eur. J.* **17**, 12512 (2011).

[28] a) J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2046 (1998). **b)** J. P. Wolfe *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **31**, 805 (1998) **c)** J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **31**,852 (1998). **d)** J. F. Hartwig, Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Ed. E. Negishi, Wiley-Interscience, New York, 1051 (2002). **e)** L. Jiang & S. L. Buchwald, Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, Eds. A. de Meijere & F. Diederich, Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 2, 699 (2004)

[29] Z. Wei *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 280 (2008).

[30] a) A. G. Green & A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* **97**, 2388 (1910). **b)** A. G. Green & A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* **101**, 1117 (1912). **c)** A. G. Green & A. E. Woodhead, *Ber.* **45**, 1955 (1912).

[31] a) W. J. Zhang *et al.*, *Synth. Met.* **84**, 119(1997) **b)** Y. Wei *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **37**, 731. (1996). **c)** J. B. Gao *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 560 (1999). **d)** W. Wang & A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **129**, 199 (2002).

[32] a) J. Honzl & M. Tlustakova, *J. Polym. Sci. Part C.* **22**, 451 (1968). b) F. L. Lu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 8311 (1986).

[33] E. Rebourt *et al.*, *Synth. Met.* **84**, 65 (1997).

[34] a) I. Kulszewicz-Bajer *et al.*, *New J. Chem.* **28**, 669 (2004). **b)** I. Rozalska *et al.*, *New J. Chem.* **28**, 1235 (2004).

[35] a) R. A. Singer *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 213 (1998). **b)** J. P. Sadighi *et al., J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4960 (1998).

[36]a) Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Eds.: A. J. Bard, L. R. Faulkner, Wiley, New York (2001). **b)** S. Sadki *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **29**, 283 (2000). **c)** J. Heinze *et al.*, *Chem. Rev.* **110**, 4724 (2010).

[37] C. U. Udeh *et al., J. Mater. Chem.* **21**, 18137 (2011).

[38] a) C. Joachim *et al.*, *Nature* **408**, 541 (2000). **b)** R. Lloyd Caroll & C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4378 (2002). **c)** G. Maruccio *et al.*, *J. Mater. Chem.* **14**, 542 (2004). **d)** High Level Group, Vision 2020: Nanoelectronics at the Center of Change, European Commission, Luxembourg, (June 2004) .**e)** M. Ouchi *et al.*, *Nat. Chem.* **3**, 917 (2011).

[39] J. Rivnay *et al.*, *Chem. Rev.* **112**, 5488 (2012).

[40] M. Graëtzel *et al., Nature* **488**, 304 (2012).

[41] a) R. J. Bushby & O. R. Lozman, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 569 (2002). **b)** M. O'Neill & S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **15**, 1135 (2003). **c)** Y. Shimizu *et al., J. Mater. Chem.* **17**, 4223 (2007). **d)** M. Funahashi, *Polym. J.* **41** , 459 (2009). **e)** H. Iino & J. I Hanna , *Opto-electron. Rev.* **13**, 295 (2005). **f)** W. Pisula *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.* **30** , 1179 (2009). **g)** M. O'Neill & S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **23**, 566 (2011). **h)** Self-organized organic semiconductors: From materials to device applications Ed. Q. Li, John Wiley & Sons, Hoboken (NJ), USA, (2011). **i)** E-V. Fleischmann & R. Zentel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8810 (2013). **j)** Liquid Crystalline Semiconductors: Materials, Properties, and Applications, Springer Series in Materials Science 169, Eds. R. J. Bushby, S.M. Kelly, M. O'Neill, Springer, Dordrecht, The Netherlands, (2013).

[42] a) B. K. Cho *et al.*, *Adv. Polym. Sci.* **219**, 69 (2008). **b)** J. H. Ryu *et al., Chem. Commun.*, 1043 (2008)**.** **c)** H. J. Kim *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **44**, 72 (2011).

[43] a) T. Kato, *Science* **295**, 2414 (2002). **b)** T. Kato *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 38 (2006). **c)** M. Funahashi *et al.*, *Struct. Bond.* **128**, 151 (2008). **d)** T. Kato *et al.*, *Chem. Commun.*, 729 (2009).

[44] a) V. Percec *et al.*, *Nature* **417**, 384 (2002). **b)** G. Ungar *et al.*, *Science* **299**, 1208 (2003). **c)** X. Zheng *et al.*, *Nature* **428,** 157 (2004). **d)** V. Percec *et al.*, *Nature* **430**, 764 (2004). **e)** V. Percec *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 4739 (2005). **f)** B. M. Rosen *et al.*, *Chem. Rev*. **109**, 6275 (2009). **g)** V. Percec *et al.*, *Science* **328**, 1009 (2010).

[45] a) C. Tschierske, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sec. C* **97**, 191 (2001). **b)** B. Chen *et al.*, *Science* **307**, 96 (2005). **c)** C. Keith *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3051 (2006). **d)** C. Tschierske*, Chem. Soc. Rev.* **36**, 1930 (2007). **e)** M. Prehm *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7856 (2008) **f)** M. Prehm *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7972 (2008). **g)** B. Glettnere *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* ***47***, 9063 (2008). **h)** X. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8014 (2009). **i)** X. Zeng *et al.*, *Science* **331**, 1302 (2011). **j)** F. Liu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 10599 (2011). **k)** W. Bu *et al.*, *Chem. Commun.* **49**, 1756 (2013). **l)** C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8828 (2013).

[46] a) R. S. Loewe *et al.*, *Macromolecules* **34** ,4324 (2001). **b)** I. Osaka & R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1202, (2008). **c)** M. C. Stefan *et al.*, *Polym. Chem.* **37**, 1693 (2012).

[47] a) P. Berrouard *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2068 (2012). **b)** A. Facchetti *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3520, (2012). **c)** W. Lu *et al.*, *Macromolecules* **45**, 4128 (2012). **d)** S. Kowalski *et al.*, *ACS Macro Lett.* **1**, 465 (2012). **e)** L. G. Mercier & M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.* **46**, 1597 (2013).**f)** K. Okamoto *et al.*, *Macromolecules* **46**, 8059 (2013).

[48] R. G. Gilbert *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **81**,351 (2009).

[49] a) H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2482 (2005). **b)** J. Gierschner *et al.*, *Adv. Mater.* **19**, 173 (2007).

[50] R. S. Ashraf *et al.*, *Adv. Mater.* **25**, 2029 (2013).

[51] C. Ottone *et al*., *Polym. Chem.* **3**, 2355 (2012).

[52]a) F. S. Bates & G. H. Fredrickson, *Annu Phys. Rev. Chem.* 41, 525 (1990). **b)** F. S. Bates & G. H. Fredrickson*, Phys. Today* **52**, 32 (1999). **c)** I. W. Hamley, Block Copolymers, Oxford University Press, Oxford, UK (1999).**d)** V. Percec *et al.*, *Nature* **417**, 384 (2002). **e)** D. G. Bucknall & H. L. Anderson, *Science* **302**, 1904 (2003). **f)** A. V. Ruzette & L. Leibler, *Nat. Mater.* **4**, 19 (2005). **g)** N. A. Lynd *et al.*, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 875 (2008). **h)** W. N. He & J. T. Xu, *Prog. Polym. Sci.* **37**, 1350 (2012)**. i)** F. S. Bates *et al.*, *Science* **336**, 434 (2012). **j)** F. H. Schaecher *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7898 (2012).

[53] a) U. Scherf *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1086 (2008). **b)** R. A. Segalman *et al.*, Macromolecules **42**, 9205 (2009). **c)** I. Botiz & S. B. Darling, *Mater. Today* **13**, 42 (2010). **d)** Y. Liang *et al.*, J. *Mater. Chem.* **17**, 2183 (2007). **e)** M. Sommer *et al., J. Mater. Chem.* **20**, 10788 (2010). **f)** M. He *et al.*, *J. Mater. Chem.* **21**, 17039 (2011). **g)** P. D. Topham *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **49**, 1131 (2011). **h)** M. Wang & F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **22**, 24297 (2012). **i)** M. J. Robb *et al., Adv. Mater.* **25**, 5686 (2013).

[54] J.T. Korhonen *et al.*, *Macromolecules* **43,** 1507 (2010).

[55] H. Yu *et al.*, *Adv. Mater.* **23**, 3337 (2011).

VII-6) Collaborations scientifiques

Thématique 1:
(Supra)Molécules & (Supra)Macromolécules de conducteurs organiques électroniques fonctionnels ("processable", métallique, étirable, thermostable, mésomorphe …)

- Collaborations Nationales: Prof. M. BEE (Univ. J. FOURIER-GRENOBLE I & ILL), Dr. A. CARELLA (LITEN), Dr. D. GASPARUTTO (UMR E3-LCIB), Dr. A. De GEYER (UMR5819-SPrAM), Dr. A. De GEYER (UMR5819-SPrAM), Dr. D. DJURADO (UMR5819-SPrAM), Dr. F. GENOUD (UMR5819-SPrAM), Dr. T. OLINGA (Rescoll), Dr. J. PLANES (UMR5819-SPrAM), (Prof. A. PRON (UMR5819-SPrAM), Dr. J.-P. TRAVERS (UMR5819-SPrAM) et Prof. S. SADKI (UMR5819-SPrAM).

- Collaborations Internationales: Dr. C.F.J. FAUL (University of Bristol, Royaume Uni), Prof. O.T. IKKALA (Académie des Sciences de Finlande, Aalto University (TKK), Finlande), Dr. H. JANECZEK (Académie des Sciences de Pologne, Centre of Polymer and Carbon Materials (CMPiW), PAN-Zabrze, Pologne), Dr. F. OTA (Hitachi Chemical co., Ltd), Dr. S. PALANIAPPAN (Indian Institute of Chemical Technology, IICT-Hyderabad, Inde), Dr. T. SAITO (Hitachi Chemical co., Ltd) et Dr. H. UEHARA (Hitachi Chemical co., Ltd)

Thématique 2:
Architectures π-conjuguées/semi-conducteurs organiques fonctionnels (thermostable, photoluminescent, mésomorphe …)

- Collaborations Nationales: Prof. A-J. ATTIAS (UMR7610-Chimie des Polymères), Dr. R. BORSALI (UPR5301-CERMAV), Dr. M. BRINKMANN (UPR22-ICS), Dr. A. De GEYER (UMR5819-SPrAM), Dr. R. DEMADRILLE (UMR5819-SPrAM), Dr. B. DONNIO (UMR7504-IPCMS), Dr. J.L. FAVE (UMR7588-INSP) et Prof. A. PRON (UMR5819-SPrAM).

- Collaborations Internationales: Dr. A. IWAN (Electrotechnical Institute, IEL-Wroclaw, Pologne), Dr. H. JANECZEK et Prof E. SCHAB-BALCERZAK (Académie des Sciences de Pologne, Centre of Polymer and Carbon Materials (CMPiW), PAN-Zabrze, Pologne) Dr. I. KULSZEWICZ-BAJER (Warsaw University Of Technology, Pologne), Dr. S. TANAKA (KARC-NICT, Kobe, Japon), Prof. C.G. WILLSON (University of Texas @ Austin, Etats-Unis) et Prof. M. ZAGORSKA (Warsaw University Of Technology, Pologne)

Thématique 3:
Electronique (Supra)Moléculaire et Organique

- Collaborations Nationales: Dr. R. BAPTIST (CEA-Grenoble/DRT/LETI), Dr. M. BRINKMANN (UPR22-ICS), Dr. M. BRUN (CEA-Grenoble/DRT/LETI), Dr. R. de BETTIGNIES (LITEN/INES), Dr. G. de PAËPE (UMRE3_LCIB), Prof. T. FORSYTH et Dr. M. HAËRTLIN (ILL, ESRF & EMBL), Dr. D. GASPARUTTO (UMR E3-LCIB), Dr. B. GREVIN (UMR5819-SPrAM), Dr. R. DEMADRILLE (UMR5819-SPrAM), Dr. B. PEPIN-DONAT (UMR5819-SPrAM), Prof. A. PRON (UMR5819-SPrAM), Dr. M. SANQUER (CEA-Grenoble/DSM/INAC/SPSMS/LATEQS) et Dr. D. VUILLAUME (UMR8520-IEMN).

- Collaborations Internationales: Prof. P. BARBARA (University of Texas @ Austin, Etats-Unis), Prof. R. COMPOSTO (University of Pennsylvania, Etat-Unis), Prof. R. DURAN (Louisiana State University, Etat-Unis), Prof. O.T. IKKALA (Académie des Sciences de Finlande, Aalto University (TKK), Finlande), Prof. M. LECLERC (Université Laval, Canada) et Prof. I. McCULLOCH (Imperial College, Royaume-Uni).

TABLE DES MATIERES

Chapitre VIII

PROJET
DE
RECHERCHE

VIII.1) Problématique 1: *Corrélations architectures-structures chimiques/organisation structurale/propriétés électroniques dans les conducteurs organiques électroniques à base d'aniline*……..……..**p 73**

VIII.1A) Volet 1:**Nouvelles voies de synthèse des oligo/poly(aniline)s et d'architectures di/tri-blocs.**……..……**p 73**

VIII.1B) Volet 2: **Nouvelles générations de dopants multifonctionnels.**……**p 75**

VII-2) Problématique 2: *Corrélations architectures-structures chimiques/organisation structurale/propriétés électroniques dans les cristaux liquides thermotropes π-conjugués semi-conducteurs organiques*……..……..**p 76**

VII-3) Problématique 3: *Ultrapurification de semi-conducteurs organiques macromoléculaires et stratégies d'auto-assemblage et de hiérarchisation de matériaux organiques fonctionnels*…..……..…..**p 78**

VIII-4A) Volet 1:**Matériaux ultrapurifiés et longueur de conjugaison effective dans les architectures π-conjuguées à base d'unités aniline**……..**p 78**

VIII-4B) Volet 2:**Mise en œuvre contrôlée par des approches bioinspirées et/ou combinaison d'un arsenal de stratégies de structuration et de hiérarchisation agissant simultanément aux différentes échelles pertinentes.**……..……..……..……..**p 78**

VII-5) Bibliographie……..**p 81**

VIII. PROJET DE RECHERCHE

Au cours des prochaines années, nous allons poursuivre et renforcer nos investigations sur les 3 thématiques **Th1, Th2 et Th3** (*cf.* **Chap. VII**) qui visent au traitement de la problématique centrale des domaines émergents de l'(opto)électronique moléculaire[1]/supramoléculaire[2]/organique-plastique[3]: *la recherche, l'identification et la maitrise des corrélations existants entre structure chimique-architecture, organisation structurale et propriétés (opto)électroniques (i.e. transfert électronique et d'énergie) à différentes échelles*. Dans le cadre de nos activités de recherche au sein de l'équipe LEMOH de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF), celle-ci se scinde en 3 sous-problématiques

VIII-1) Problématique 1: *Corrélations architectures-structures chimique/organisation structurale/propriétés électroniques dans les conducteurs organiques électroniques à base d'aniline*

Dans le cadre de la **Th1** concernant les (supra)molécules et (supra)macromolécules de conducteurs organiques électroniques et sa problématique scientifique associée, nos prochains efforts vont se déployer en 2 volets complémentaires:

-Volet 1: **Nouvelles voies de synthèse des oligo/poly(aniline)s et d'architectures di/tri-blocs**.

-Volet 2: **Nouvelles générations de dopants multifonctionnels**.

VIII-1A) Volet 1: Depuis près de 30 ans, la voie privilégiée d'accès synthétique aux semi-conducteurs organiques et conducteurs organiques électronique à base d'oligo/poly(aniline)s reste très majoritairement basée sur le protocole standard de synthèse chimique oxydante ré-établi à partir de 1983/1984 par A.G. MacDIARMID *et coll*[4]. Ses deux variations importantes, c'est-à-dire la voie "basse température"[5] et le développement de sa version "synthèse en émulsion"[6], ont permis de mieux appréhender la complexité de son mécanisme réactionnel, d'en partie limiter la fréquence des défauts chimiques insérés sur son squelette macromoléculaire et de fournir une PANI-EB autorisant des conductivités électroniques de σ_{dc} 100-400 $S.cm^{-1}$[7], voire jusqu'à 1000 $S.cm^{-1}$[8] pour des films de $PANI[CSA]_{0.5}$ issus de la coulée de solutions dans le MC. Cependant, depuis 2006 aucun progrès n'a été réalisé en terme d'augmentation du niveau de la conductivité électronique[8]. A l'aune de l'expérience acquise sur ce conducteur organique électronique depuis 1995, il apparait que l'essence de cette stagnation réside dans des limitations intrinsèques de ce mécanisme réactionnel pour:

- le contrôle des paramètres macromoléculaires (masses moléculaires et dispersité $D= M_w/M_n$),
- le contrôle de la perfection de la microstructure de cette architecture macromoléculaire.

Nous proposons donc d'effectuer un changement de paradigme en abandonnant la synthèse chimique oxydante pour développer un protocole par polycondensation, à priori plus efficace, robuste et versatile basé sur les techniques récentes de couplage C-N catalysé au palladium (couplages de BUCHWALD-HARTWIG[9]). Cette nouvelle méthodologie devrait permettre de mieux contrôler les paramètres macromoléculaires et ultimement d'éradiquer les défauts chimiques. Ce type de polycondensation catalysée sera privilégiée vis-à-vis d'autres routes précédemment développées pour la synthèse d'oligo(aniline)s[10-15] ou de poly(aniline)s de masses relativement faibles[16], en raison de ses potentialités (régiospécificité de l'enchainement des substrats, tolérance vis-à-vis de groupements fonctionnels etc..) et de sa versatilité (contrôle de la nature des extrémités de chaines). En effet, malgré un développement dans la deuxième partie de la décennie 1990 sous l'impulsion de groupes des professeurs J. F. HARTWIG (Yale Univ., Etats-Unis) et S. L. BUCHWALD (MIT, Etats-Unis)[9], ces techniques n'ont que très rarement été appliquées avec succès aux cas complexes des oligo/poly(aniline)s (oligoANI[17] & PANI[18-19]). Trois travaux remarquables ont été publiés en 1999, 2000 et 2008 par S. L. BUCHWALD (MIT, USA) *et coll.*[18] et H. L. ANDERSON *et coll.*[19] (Oxford Univ., Royaume-Uni). Ils permettent la synthèse (*cf.* **Figs.38-39**) d'un pré-polymère de type leucoémeraldine base (PANI-LEB) où les fonctions amines sont protégées par des groupements protecteurs (G_p) *tert*-butyloxycarbonyl (BOC) à partir de substrats d'accès synthétiques relativement aisés. Ce pré-polymère autorise, pour la

première fois à notre connaissance, de part sa solubilité dans les solvants usuels, une caractérisation (physico)chimique complète et ouvre la voie à une optimisation du protocole (groupements protecteurs autres que BOC, solvant, base, système catalytique palladium/ligand, temps de synthèse). La déprotection du G_p par les protocoles thermiques ou chimiques adaptés permet la conversion de la PANI-LEB protégée vers le stade semi-conducteur PANI-EB, voir le stade conducteur (sel d'éméraldine). Il est à noter que le mécanisme de polycondensation choisi n'implique pas en soi un contrôle *stricto sensu* de la masse moléculaire, ni l'obtention de dispersité ultra-réduite. Il conviendra donc pour accéder à des PANI de caractéristiques macromoléculaires calibrées et de dispersité D réduite de procéder à la purification du pré-polymère (PANI-LEB):

- par extraction soxhlet[20],
- par chromatographie d'exclusion stérique (semi-)préparative en recourant aux potentialités du plateau technique "UPSECO" (AICI-CNRS soutenue par CNRS-MRCT) que nous avons développé depuis septembre 2010 au sein de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF).

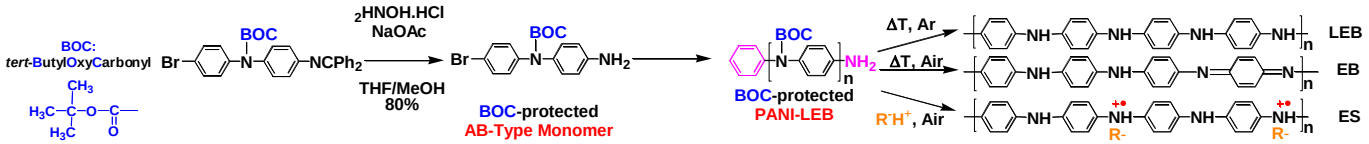


Fig.38: *Protocoles de synthèse d'un pré-polymère PANI-LEB à une extrémité réactive (NH_2) par couplage C-N catalysé au Pd et de déprotection vers les stades semi-conducteurs (PANI-LEB & PANI-EB) et conducteur (sel d'éméraldine: PANI-ES).*

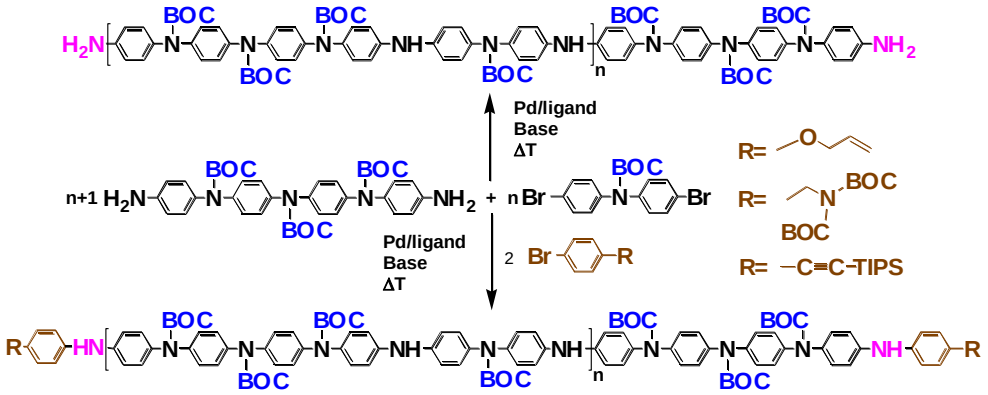


Fig.39: *Protocoles de synthèse d'un pré-polymère PANI-LEB à deux extrémités réactive (NH_2) par couplage C-N catalysée au Pd et d'introduction de groupements fonctionnels R variés.*

Les protocoles développés par S. L. BUCHWALD et H. L. ANDERSON permettent également d'atteindre des PANI possédant des extrémités de chaines dont la nature chimique est parfaitement contrôlée:

- protocole de S. L. BUCHWALD *et coll.*[18]: une extrémité réactive de type NH_2 et une extrémité non-réactive de type phényle,
- protocole de H. L. ANDERSON *et coll.*[19]: deux extrémités réactives de type NH_2.

A l'instar des récents développements de matériaux macromoléculaires semi-conducteurs multi-blocs utilisant un (ou plusieurs) bloc(s) π-conjugués[21], notamment de la famille des poly(3-alkylthiophène)s, pour la structuration des couches actives de transistor à effet de champ ou de cellules solaires à base d'hétérojonction Donneur/Accepteur (D/A) volumique, c'est ces possibilités et versatilités que nous allons exploiter pour accéder à de nouvelles générations d'architectures semi-conductrices et conductrices di-blocs et tri-blocs intégrant des oligoANI et PANI. Vu le champ des possibles qu'autorise la fonction NH_2 en terme de protection/déprotection et de post-fonctionnalisation, on peut ainsi envisager de générer des très nombreuses architectures di-/tri-blocs[22] (*cf.* **Fig.40:** oligoANI/PANI-*b*-architecture X et architecture X-*b*-oligoANI/PANI-*b*-architecture X[10,23]) en contrôlant la nature chimique des extrémités de chaînes:

- *amine primaire protégée*: couplage peptidique, amination réductive, substitution nucléophile aromatique[24] et réaction de métathèse[25],

- *alcyne protégée*: cycloaddition 1,3-dipolaire de HUYGENS catalysée par le Cu(I)[26] (chimie click: couplage alcyne-azide), hétérodimerization alcyne-alcyne CADIOT-CHOKIEWSKI[27], couplage de type SONOGASHIRA-HAGIHARA[28],
- *phénol protégé*: polymérisation d'oléfine ou réaction de métathèse catalysée au ruthénium[29].

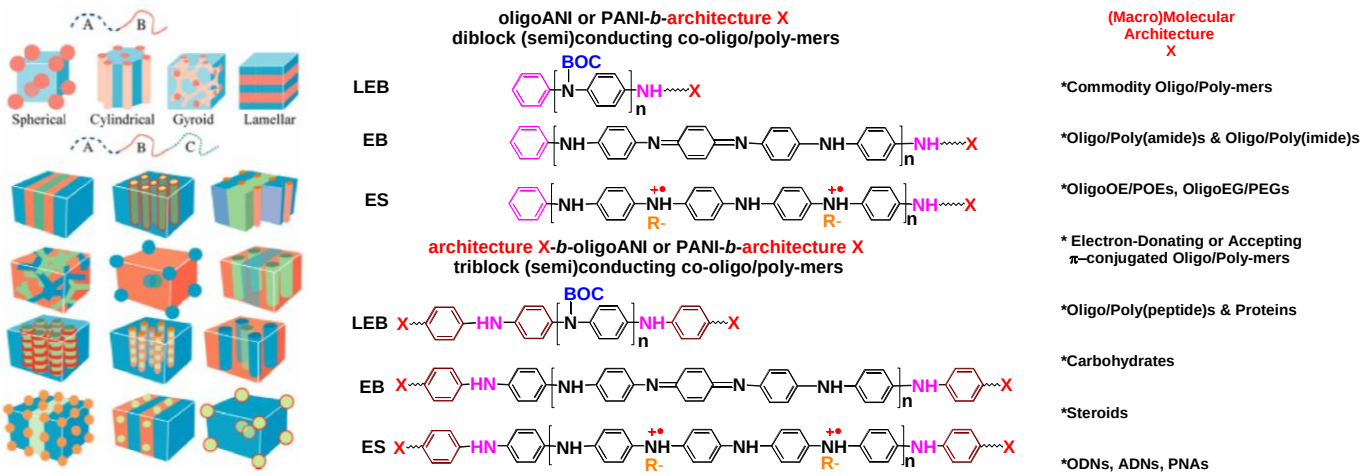


Fig.40: *Morphologies accessibles avec des architectures (macro)moléculaires di/tri-blocs (oligoANI/PANI-b-architecture X et architecture X-b-oligoANI/PANI-b-architecture X) et exemples (architectures X données à titre non-limitatif) des types d'architectures fonctionnelles complexes envisagées*

VIII-1B) Volet 2: En parallèle de l'important travail d'ingénierie (macro)moléculaire du volet 1, nous développerons de nouveaux agents de dopage protonique (*i.e.* concept de "dopant multifonctionnel": ***cf.* Chap. VII-Problématique 1**) pour l'obtention de supra(macro)molécules (oligoANI/PANI[dopants]$_{0.5}$) auto-assemblées et hiérarchisées[30] dont nous étudierons les organisations supramoléculaires et les propriétés de transport électronique. Tirant parti des succès obtenus dans la cadre des **plastpants** (Thèse de **M. Bruno DUFOUR**[31]: dopage protonique et plastification) et des **thermodopants** (Thèse de **M. Jean-Pierre BONNET**[32] dopage protonique et thermostabilité/durabilité de la conductivité électronique), nous envisageons concevoir et synthétiser de nouveaux dopants multifonctionnels combinant, au sein de leur architecture moléculaire, dopage protonique et propriétés/fonctionnalités:

- des photochromes: les **photodopants**,
- des liquides ioniques: les **ionodopants**.

Au-delà de ces 2 nouvelles déclinaisons du fructueux concept de dopant multifonctionnel, nous souhaitons également raffiner les mini-bibliothèques Lib_{P1} et Lib_{P2} de plastdopants (***cf.* Chap. VII: Fig.15**) en synthétisant de nouveaux plastdopants contenant de groupements R (non-chiraux ou chiraux) de type

- alkyles ramifiés,
- alkyles contenant des insaturations,
- alkyles (semi-)perfluorés,
- oligo(peptide)s,
- oligo(saccharide)s,
- poly(éther)s,
- siloxanes,

afin de tester leur impact sur leur pouvoir de structuration à différentes échelles des supra(macro)molécules d'oligoANI/PANI[dopant]$_{0.5}$ suites aux modulations du type d'interactions non-covalentes possibles introduites et en exhalant les processus de ségrégation de phases entre l'architecture π-conjuguée et les groupements pendants en interactions ioniques avec ses sites imines (-N=)[30].

Avant d'exploiter les potentialités des nouvelles générations de dopants multifonctionnels (volet 2), les performances (en termes de niveau de conductivité électronique) des nouvelles oligoANI et PANI à

paramètres macromoléculaires contrôlés et dispersité D réduite et les architectures di/tri-blocs du volet 1 seront établies en recourant à des comparaisons dans le cadre établi et maîtrisé de systèmes modèles tels que les associations ternaires PANI/CSA/MC[7-8] et PANI/plastdopant/DCA[33]. Elles seront de plus comparées à celles connues à ce jour en utilisant des matériaux moléculaires et macromoléculaires issus de la synthèse chimique oxydative[4] basse température[5] afin de déterminer l'impact d'un contrôle de la masse moléculaire et de la réduction, voire l'éradication, de défauts chimiques sur le squelette π-conjugué des architectures à base d'aniline. Il reste cependant délicat et difficile de prédire les gains qui devraient à priori être obtenus. Cependant, on peut raisonnablement s'attendre à des progrès substantiels lorsque que l'on considère les gains de 3 à 4 ordres de grandeurs des conductivités électroniques obtenus au milieu de la décennies 1990 en comparant les propriétés de transport électronique des poly(3-*n*-alkylthiophene)s régioirréguliés (σ_{dc}: 0.1⇨10-20 S.cm^{-1}) et régiorégulés (σ_{dc}: 50⇨2000 S.cm^{-1}) dopés à l'iode[34]. Une analyse critique de la littérature montre en effet que les PCEI peuvent atteindre des conductivités électroniques de l'ordre (ou dépasser la barrière) de 1000 S.cm^{-1} aux prix[35]:

- d'un contrôle drastique des paramètres macromoléculaires et de la dispersité des chaînes (*e.g.* P3ATs[34,37]),
- d'une super-structuration de l'assemblage des chaînes assurant la fonction de transport électronique induites par les dopants (*e.g.* PANI[7-8,30-33]),
- d'un haut niveau de cristallinité originel ou induit par orientation (*e.g.* poly(acétylène)[36]).

C'est donc ce niveau de performances (σ_{dc}> 1000 S.cm^{-1})[8] que l'on peut afficher comme cible en combinant les différentes approches d'ores et déjà développées (plastdopants, nouvelles associations PANI/dopant/solvant) dans l'équipe LEMOH de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF)[33] et celles décrites (nouvelles générations de PANI[18-19], architecture di-blocs et tri-blocs[10,23], nouveaux dopants multifonctionnels) dans ce projet de recherche.

VIII-2) Problématique 2: *Corrélations architectures-structures chimiques/organisation structurale/propriétés électroniques dans les cristaux liquides thermotropes π-conjugués semi-conducteurs organiques*

Dans le cadre de la **Th2** nous allons poursuivre nos efforts de développement de matériaux (macro)moléculaires semi-conducteurs basés sur des architectures π-conjugués[37-38] mésomorphes[39] pour maitriser les corrélations structure-architecture/organisation structurale/propriétés (opto)électroniques et ainsi ouvrir la voie à des transferts électroniques et d'énergie plus efficaces. Aux delà des nouveaux matériaux macromoléculaires di/tri-blocs semi-conducteurs qui vont être développés de le cadre de la thématique 1 de ce projet de recherche, nous souhaitons en particulier développer des cristaux liquides semi-conducteurs organiques[39] à base d'oligo(aniline)s

Bien que l'accès synthétique à oligo(aniline)s[10-15,17] ait été rendu progressivement possible [tétra(aniline) (4-mer)⇨24-mer[17b]] en recourant à des voies chimiques oxydative, par condensation et condensation catalysée, à ce jour il n'existe pas à notre connaissance dans la littérature de travaux rapportant le comportement mésomorphe d'une architecture incorporant un bloc semi-conducteur de type oligo(aniline). Un de nos objectifs est donc de palier à cette "anomalie" et d'étudier les mobilités de porteurs de charges d'oligo(aniline) (*e.g.* tétra(aniline): TANI-EB) engagée dans différentes organisations supramoléculaires mésomorphes (***cf.*** analogie avec **Chap. VII-Problématique 2: Figs.29-30**) pour dresser une corrélation architectures-structures chimiques/organisation structurale/propriétés électroniques:

-En ayant accès à des oligo(aniline)s de DP_n variés (*vide supra*) possédant une extrémité réactive de type NH_2 et en s'inspirant des travaux de M. LEE *et coll.* (Seoul National Univ., Corée du Sud)[40] sur des architectures multi-blocs amphiphiles (*Rod-Coil*, *Rod-Dendron*, *Coil-Rod-Coil*, *Dendron-Rod-Dendron*) à base d' oligo(*p*-phénélylène) et de polyéthers, nous souhaitons pouvoir explorer différentes organisations supramoléculaires telles que celles représentées dans la **Fig.41.**

-En ayant accès à des oligo(aniline)s de même DP_n (*vide supra*) possédant une ou deux extrémités réactives de type NH_2 et en s'inspirant des travaux de T. KATO *et coll.* (The University of Tokyo, Japon)[41], de V. PERCEC *et coll.*[42] (University of Pennsylvania, Etats-Unis) et C. TSCHIERSKE *et coll.*[43] (Univ. Of Halle-Winterberg, Allemagne) sur des architectures di-blocs et tri-blocs à base d'architectures π-conjuguées (*e.g.* oligo(thiophène)s), nous souhaitons pouvoir explorer les différentes organisations supramoléculaires générées par les architectures multi-blocs mésomorphes décrites en **Fig.42** qui utiliseront un bloc TANI semi-conducteur ou conducteur fonctionnalisé à une extrémité, ou à ses deux extrémités, par des groupements pro-mésogènes mono/di/tri-alkoxybenzènes[44].

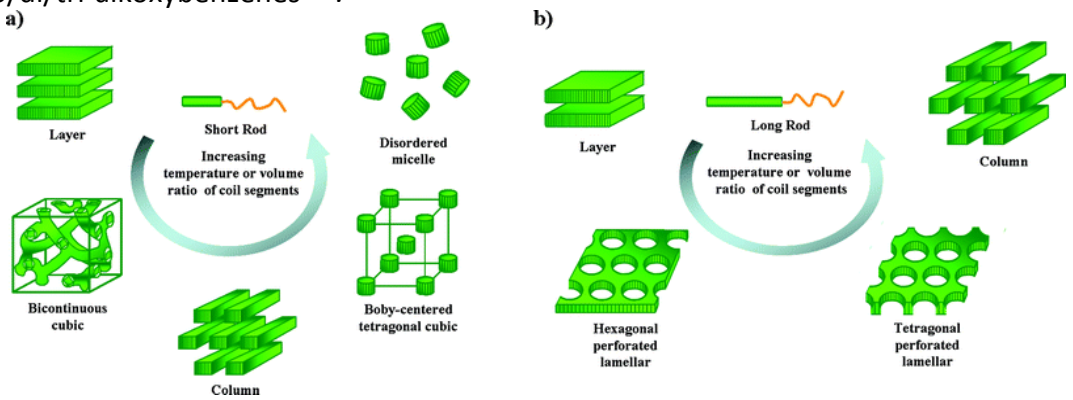


Fig.41: *Représentation schématique de différentes organisations supramoléculaires accessibles via l'auto-assemblage par ségrégation de phases d'architectures de type rod-coil avec des blocs "rigides" (oligo(p-phénélylène)s) "courts" a) et "longs" b) et des blocs "souples" hydrophiles*[40].

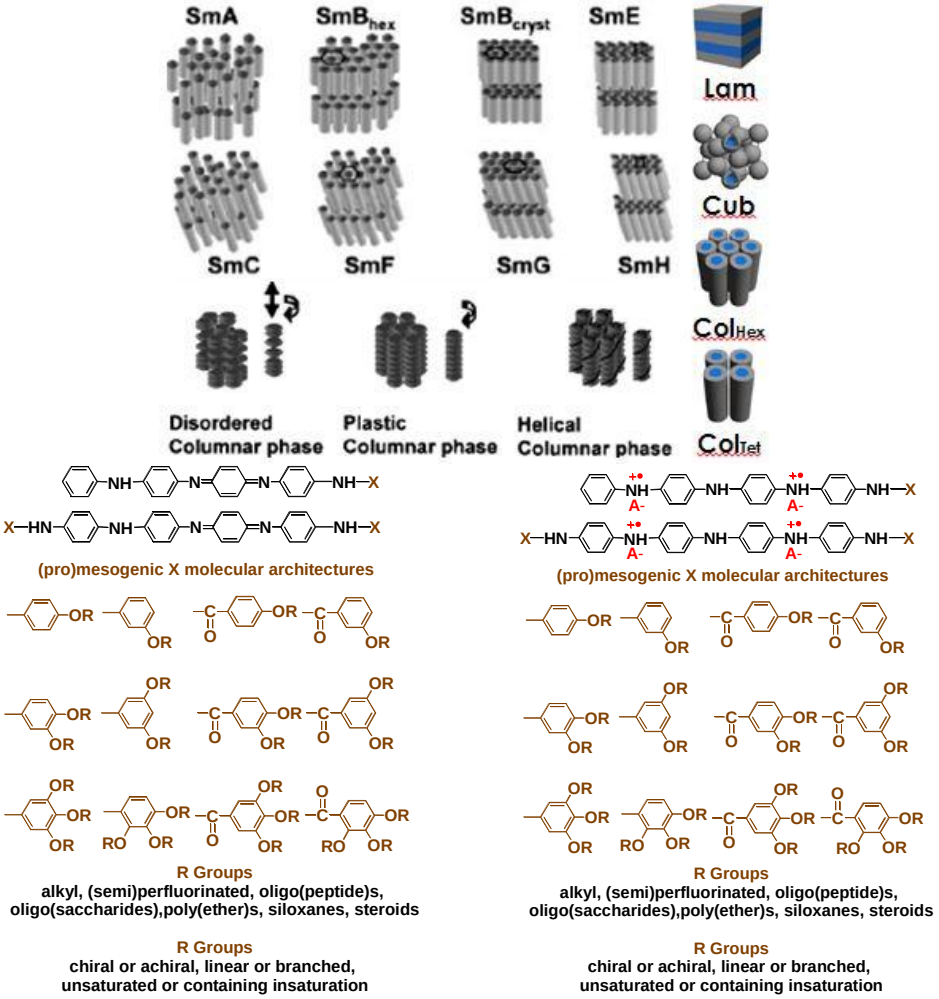


Fig.42: *Organisations supramoléculaires de différentes mésophases accessibles pour des architectures moléculaires di/tri-blocs à base de TANI (semi-)conductrices et d'architectures X (pro-)mésogènes de type mono/di/tri-alkoxybenzènes*[44].

Ces oligo(aniline)s mésomorphes, dans leurs états semi-conducteurs et conducteurs, pourront ainsi être considérées comme une nouvelle classe de cristaux liquides fonctionnels couplant mésomorphisme et propriétés électroniques et/ou comportement redox[45]. Poursuivant nos efforts de développement instrumentaux, leurs propriétés (opto)électroniques seront sondées en détails:

-par la technique dite de courant de charge d'espace (SCLC: Space Charge Limited Current: ***cf.* Chap. VII: Figs.29-30**) pour accéder à l'évolution de la mobilité des porteurs de charge dans les différentes mésophases,

-grâce au développement d'une nouvelle plateforme expérimentale couplant microscopie optique à lumière polarisée et spectroscopie d'absorption et de luminescence UV-Vis-procheIR (190-1900 nm) pour étudier leurs propriétés optiques.

VIII-3) Problématique 3: *Ultrapurification de semi-conducteurs organiques (macro)moléculaires et stratégies d'auto-assemblage et de hiérarchisation de matériaux organiques fonctionnels.*

Dans la droite ligne des récentes avancées effectuées sur la **Th3** (***cf.* Chap. VII**) en relation avec l'électronique (supra)moléculaire et organique/plastique, nous prévoyons de poursuivre et d'intensifier son exploration en développant les deux volets suivants:

-Volet 1: **Matériaux ultrapurifiés et longueur de conjugaison effective dans les architectures π-conjuguées à base d'unités aniline.**

-Volet 2: **Mise en œuvre contrôlée par des approches bioinspirées et/ou combinaison d'un arsenal de stratégies de structuration et de hiérarchisation agissant simultanément aux différentes échelles pertinentes.**

VIII-3A) Volet 1: Les nouvelles voies de synthèse d'oligo(anilines) et de poly(aniline) qui seront développées dans le cadre de ce projet de recherche et les capacités de la plateforme de chromatographie d'exclusion stérique (semi)préparative UPSECO devraient nous permettre d'obtenir des mini-bibliothèques d'oligo(aniline)s monodisperses aux caractéristiques moléculaires parfaitement définies et des fractions de PANI de masses calibrées présentant des dispersités ultra-réduites ($D= M_w/M_n< 1.1$). Ces matériaux modèles seront mis à profit pour déterminer la caractéristique intrinsèque fondamentale qu'est la longueur de conjugaison effective[46] dans les semi-conducteurs électroniques à base d'aniline et qui reste inconnue à ce jour. A ces fins, diverses techniques spectroscopiques seront mise en œuvres telles que les spectroscopies d'absorption UV-Vis-ProcheIR et de luminescence. Cette étude bénéficiera notamment des nouvelles capacités expérimentales de la plateforme de spectroélectrochimie couplée (électrochimie + spectroscopie d'absorption et de luminescence UV-Vis-ProcheIR (190-1900nm)) **PLASPECO** (Fond d'intervention 2012 du pôle CSVSB de l'UJF complété par un financement ANR-Blanc2012-SIMI9 projet ISICAP (Coordinateur ISICAP: Prof. S. SADKI (PR-UJF)/UMR5819-SPrAM(CEA/CNRS/UJF) en cours d'intégration dans l'équipe LEMOH (P. RANNOU et S. SADKI) de l'UMR5819-SPrAM (CEA/CNRS/UJF) pour identifier les mécanismes et porteurs de charges responsables de leurs fascinantes facultés de transferts électroniques.

VIII-3B) Volet 2: les deux récents travaux que nous avons mené à bien en collaboration avec les professeurs O. T. IKKALA (Aalto Univ., Finlande) et C. F. J. FAUL (Univ. of Bristol, Royaume-Uni) ont permis de générer des matériaux supramacromoléculaires[22-23] mésomorphes[47] présentant des organisations structurales hiérarchisées et présentant simultanément deux niveaux de structurations (aux échelles nanométrique (distance caractéristique de *ca.* 4-5 nm) et mésoscopique (distance caractéristique de *ca.* 10-120 nm)) à partir de

- supramacromolécules P4VP[CholHS]$_x$ et PS-*b*-P4VP[CholHS]$_x$ (***cf.* Chap. VII: Figs.35-37**)[48].
- supramacromolécules PBLG-*b*-PLL[Phosphoric acid dieters surfactant]$_x$[49] dont les constituants et les types d'organisations sont décrits respectivement dans les **Figs.43-44**.

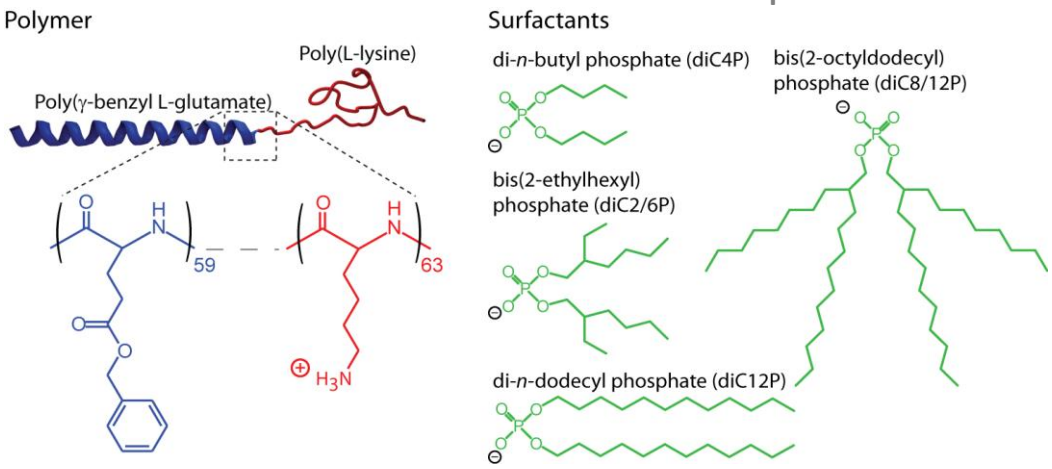


Fig.43: *Architecture macromoléculaire des copolymères à blocs (copoly(peptide)s) PBLG-b-PLL et structures chimiques des surfactants de la famille des diesters de l'acide phosphorique utilisés dans la ref. [49] (**cf. Chap. IX : P56**)*

En combinant les matériaux (macro)moléculaires multi-blocs du volet 1 (*cf.* **Fig.40**) et les dopants multifonctionnels du volet 2 de la thématique 1 de ce projet de recherche, nous devrions ainsi pouvoir faire émerger une nouvelles classe de conducteurs organiques électroniques présentant simultanément deux niveaux de structurations aux échelles nanométriques et mésoscopiques.

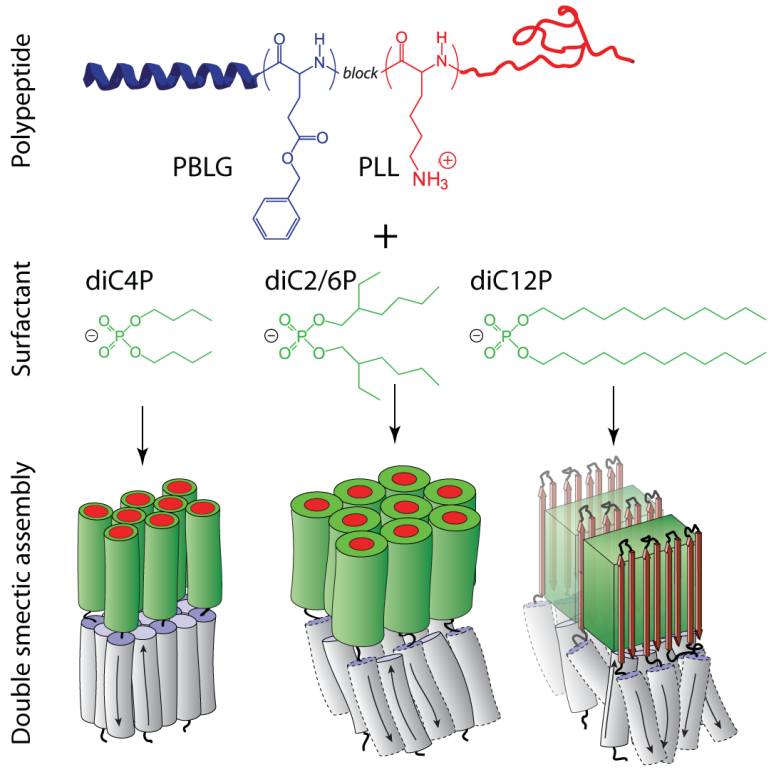


Fig.44: *Architecture macromoléculaire des copolymères à blocs (copoly(peptide)s) PBLG-b-PLL, structures chimiques de surfactants de la famille des diesters de l'acide phosphorique utilisés pour générer les supramacromolécules PBLG-b-PLL[Phosphoric acid diesters surfactant]$_x$ qui s'auto-assemblent et se hierarchisent en des matériaux supramoléculaires impliquant des structures secondaires (hélices α & feuillets β) interconnectées et dont les organisations respectives sont régulées par des phénomènes complexes de frustration induits par l'architecture des surfactants.*

Enfin, en se basant sur les premiers succès obtenus lors d'un travail exploratoire (**Stage L2 de Mlle Julie ROSIER**: ***cf.* Chap. II**) sur le développement d'architectures di-blocs TANI-*b*-oligo(nucléotides) nous nous proposons également d'étudier des générations de matériaux multi-blocs[22] fonctionnels[23] à complexités et degrés de sophistication augmentés impliquant des blocs bioresourcés (carbohydrates, ADN & oligo(nucléotide)s, oligo/poly(peptide)s, protéines, stéroïdes)[50]. Un premier exemple illustratif de cette démarche générique pourra par exemple impliquer des architectures di-blocs oligo(nucléotide)-

b-oligoANI ou oligo(nucléotide)-*b*-PANI pour l'obtention, après hybridation complémentaire, de nano-objets π-conjugués (*cf.* **Fig.45**)

- semi-conducteurs: oligoANI-*b*-**ADN**-*b*-oligoANI ou PANI-*b*-**ADN**-*b*-PANI,
- conducteurs: oligoANI[dopant]$_{0.5}$-*b*-**ADN**-*b*-oligoANI[dopant]$_{0.5}$ ou PANI[dopant]$_{0.5}$-*b*-**ADN**-*b*-PANI[dopant]$_{0.5}$.

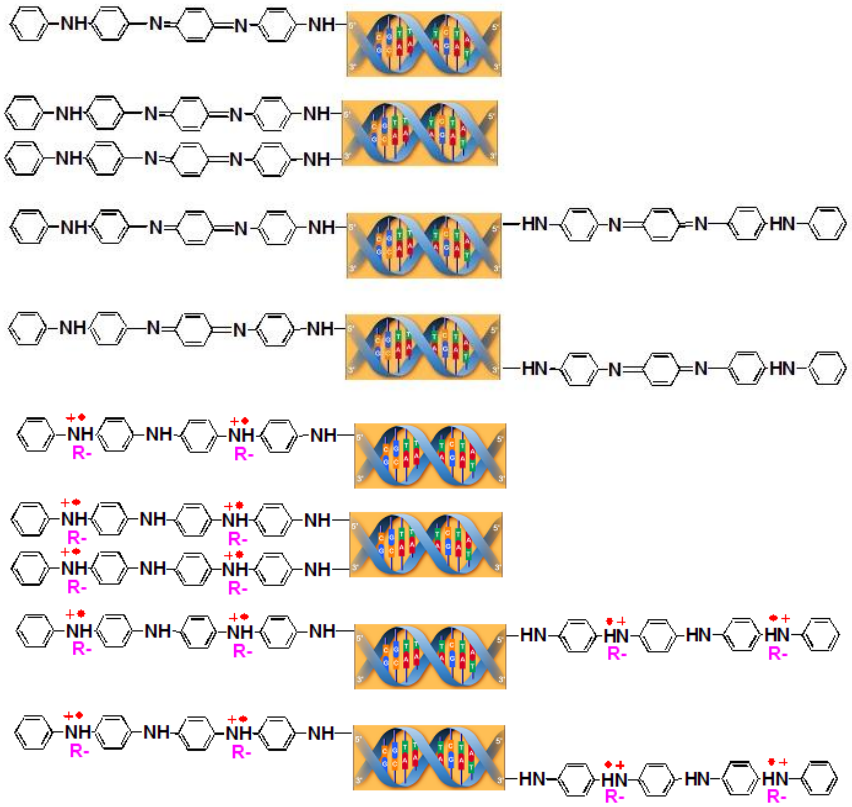


Fig.45: *Nano-objets π-conjugués semi-conducteurs et conducteurs à partir de l'auto-assemblage d'oligo(nucléotide)-b-oligoANI (ou PANI) et d'oligo(nucléotide)-b-oligoANI[dopant]$_{0.5}$ (ou PANI[dopants]$_{0.5}$)*

Une extension naturelle pourrait également consister en la génération de copolymères alternés supramoléculaires:

-semi-conducteurs [oligoANI-*alt*-**ADN**]$_n$ ou [PANI-*alt*-**ADN**-]$_n$ par hybridation complémentaire d'architectures tri-blocs oligo(nucléotide)-*b*-oligoANI-*b*-oligo(nucléotide) et oligo(nucléotide)-*b*-PANI-*b*-oligo(nucléotide),

-conducteurs électronique [oligoANI[dopant]$_{0.5}$-*alt*-**ADN**]$_n$ ou [PANI[dopant]$_{0.5}$-*alt*-**ADN**-]$_n$ par hybridation complémentaire d'architectures tri-blocs oligo(nucléotide)-*b*-oligoANI[dopant]$_{0.5}$-*b*-oligo(nucléotide) et oligo(nucléotide)-PANI[dopant]$_{0.5}$-*b*-oligo(nucléotide).

Comme pour mes activités de recherches passées, le développement envisagé des différents aspects de ce projet de recherche nécessitera

- la rédaction et la soumission de projets collaboratifs locaux, nationaux et internationaux permettant d'assurer *in fine* leur financement,
- le recrutement et la formation d'étudiants (stagiaires L2⇨M2R), de doctorants et de post-doctorants qui permettront de les réaliser,
- le recourt à des collaborations locales, nationales et internationales que j'ai établies depuis mon entrée en fonction en tant CR CNRS au sein de l'UMR5819-SPrAM (***cf.* Chap. VII page 67**), voire à de nouvelles que j'établirai avec les partenaires compétents dans les savoirs faires complémentaires nécessaires pour leurs développements scientifiques.

C'est dans ces acceptions que se rationalise l'utilisation récurrente du "nous", en lieu et place d'un "je", dans ce mémoire.

VIII-4) Bibliographie

[1] a) C. Joachim *et al.*, *Nature* **408**, 541 (2000). **b)** A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001). **c)** R. Lloyd Caroll & C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4378 (2002). **d)** G. Maruccio *et al.*, *J. Mater. Chem.* **14**, 542 (2004). **e)** High Level Group, Vision 2020: Nanoelectronics at the Center of Change, European Commission, Luxembourg, (June 2004). **e)** M. Ouchi *et al.*, *Nat. Chem.* **3**, 917 (2011). **f)** M. Ratner, *Nat. Nanotech.* **8**, 378 (2013). **g)** E. Lörtscher, *Nat. Nanotech.* **8**, 381 (2013). **h)** S.J. van der Mollen *et al.* , *Nat. Nanotech.* **8**, 385 (2013). **i)** S. V. Aradhya & L. Venkataraman, *Nat. Nanotech.* **8**, 399 (2013).

[2] a) E. W. J. Meijer & A. P. H. J. Schenning, *Nature* **419**, 353, (2002). **b)** M. Van der Auweraer & F. C. De Schryver, *Nat. Mater.* **3**, 507 (2004). **c)** T. Aida *et al.*, *Science* **335**, 813 (2012). **d)** E. Moulin *et al.* , *Adv. Mater.* **25**, 477 (2013).

[3] a) S. R. Forrest, *Nature* **428**, 911 (2004). **b)** T. B. Singh & N. S. Sariciftci, *Annu. Rev. Mater. Res.* **36**, 199 (2006). **c)** Z. B. Henson *et al.*, *Nat. Chem.* **4**, 699 (2012). **d)** S. Cataldo & B. Pignataro, *Materials* **6**, 1159 (2013).

[4] a) A. G. MacDiarmid *et al.*, *Polym. Prepr.* **24**, 248 (1984). **b)** A. G. MacDiarmid *et al.*, Conducting Polymers: Special applications, Ed. L. Alcacer, Reidel, Dordrecht, 105 (1987). **c)** A. G. MacDiarmid & A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88**, 317 (1989).

[5] a) Y. Cao *et al.*, *Polymer* **30**, 2305 (1989). **b)** M. Abe *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1736 (1989). **c)** J. C. Michaelson *et al.*, *Chimia* **47**, (1989). **c)** A. G. McDiarmid & S. K. Manohar, USPat 5276112 (1994). **d)** L. H. C. Mattoso *et al.*, *Synth. Met.* **68**, 1 (1994). **e)** L. H. C. Mattoso *et al.*, *J. Polym. Sci.-Part A-Polym. Chem.* **32**, 2147 (1994). **f)** P. N. Adams *et al.*, *Synth. Met.* **76**, 157 (1996). **g)** P. N. Adams *et al.*, *Polymer* **37**, 3411 (1996). **h)** P. N. Adams *et al.*, *Synth. Met.* **84**, 61 (1997). **i)** P. N. Adams & A. P. Monkmann, *Synth. Met.* **87**, 165 (1997). **j)** K. Teshima *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **426**, 97 (1997). **h)** P. M. Beadle *et al.*, *Synth. Met.* **95**, 29 (1998).

[6] a) J. E. Österholm *et al.*, *Synth. Met.* **55**, 1034 (1993). **b)** J. E. Österholm *et al.*, *Polymer* **35**, 2902 (1994). **c)** P. J. Kinlen *et al.*, *Macromolecules* **31**, 1735 (1998). **d)** S. H. Lee *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1495 (2005).

[7] a) Y. Cao *et al.*, *Synth. Met.* **48**, 91 (1992). **b)** M. Reghu *et al.*, *Phys. Rev. B* **47**, 1758 (1993). **c)** Y. Cao *et al.*, *Synth. Met.* **69**, 187 (1995).

[8] a) K. Lee *et al.*, *Nature* **441**, 65 (2006). **b)** R. H. Friend, *Nature* **441**, 37 (2006).

[9] a) J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2046 (1998). **b)** J. P. Wolfe *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **31**, 805 (1998) **c)** J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **31**, 852 (1998). **d)** J. F. Hartwig, Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, Ed. E. Negishi, Wiley-Interscience, New York, 1051 (2002). **e)** L. Jiang & S. L. Buchwald, Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, Eds. A. de Meijere & F. Diederich, Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 2, 699 (2004)

[10] Z. Wei *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 280 (2008).

[11] a) A. G. Green & A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* **97**, 2388 (1910). **b)** A. G. Green & A. E. Woodhead, *J. Chem. Soc. Trans.* **101**, 1117 (1912). **c)** A. G. Green & A. E. Woodhead, *Ber.* **45**, 1955 (1912).

[12] a) W. J. Zhang *et al.*, *Synth.Met.* **84**, 119(1997) **b)** Y. Wei *et al.*, *Tetrahedron Lett.* **37**, 731. (1996). **c)** J. B. Gao *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 560 (1999). **d)** W. Wang & A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **129**, 199 (2002).

[13] a) J. Honzl & M. Tlustakova, *J. Polym. Sci. Part C.* **22**, 451 (1968). b) F. L. Lu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 8311 (1986).

[14] E. Rebourt *et al.*, *Synth. Met.* **84**, 65 (1997).

[15] a) I. Kulszewicz-Bajer *et al.*, *New J. Chem.* **28**, 669 (2004). **b)** I. Rozalska *et al.*, *New J. Chem.* **28**, 1235 (2004).

[16] H. K. Hall Jr *et al.*, *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.* **45**, 4751 (2007).

[17] a) R. A. Singer *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 213 (1998). **b)** J. P. Sadighi *et al., J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4960 (1998).

[18] a) J. P. Sadighi *et al.*, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **80**, 43 (1999). **b)** X. X. Zhang *et al., J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7606 (2000).

[19] R. Eelkema & H. L. Anderson *et al.*, *Macromolecules* **41**, 9930 (2008)

[20] a) J. Laska *et al.*, Synth. Met. **119**, 303 (2001). **b)** J. Laska & J. Widlarz, *Polymer* **46**, 1485 (2005).

[21] a) U. Scherff *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1086 (2008). **b)** R. A. Segalman *et al.*, Macromolecules **42**, 9205 (2009). **c)** I. Botiz & S. B. Darling, *Mater. Today* **13**, 42 (2010). **d)** Y. Liang *et al.*, J. *Mater. Chem.* **17**, 2183 (2007). **e)** M. Sommer *et al., J. Mater. Chem.* **20**, 10788 (2010). **f)** M. He *et al.*, *J. Mater. Chem.* **21**, 17039 (2011). **g)** P. D. Topham *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **49**, 1131 (2011). **h)** M. Wang & F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **22**, 24297 (2012). **i)** M. J. Robb *et al., Adv. Mater.* **25**, 5686 (2013).

[22]a) F. S. Bates & G. H. Fredrickson, *Annu Phys. Rev. Chem.* 41, 525 (1990). **b)** F. S. Bates & G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **52**, 32 (1999). **c)** I. W. Hamley, Block Copolymers, Oxford University Press, Oxford, UK (1999). **d)** V. Percec *et al.*, *Nature* **417**, 384 (2002). **e)** D. G. Bucknall & H. L. Anderson, *Science* **302**, 1904 (2003). **f)** A. V. Ruzette & L. Leibler, *Nat. Mater.* **4**, 19 (2005). **g)** N. A. Lynd *et al.*, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 875 (2008). **h)** W. N. He & J. T. Xu, *Prog. Polym. Sci.* **37**, 1350 (2012)**. i)** F. S. Bates *et al.*, *Science* **336**, 434 (2012) **j)** F. H. Schaecher *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7898 (2012).

[23] C. U. Udeh *et al., J. Mater. Chem.* **21**, 18137 (2011).

[24] C. Ott *et al.*, *Chem. Commun.* 3516 (2008).

[25] C. S. Hartley & J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11682 (2007).

[26] a) D. Fournier *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1369 (2007). **b)** H. C. Kolb *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2004 (2001). **c)** W. H. Binder & R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 952 (2008).

[27] P. Siemsen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39,** 2632 (2000).

[28] R. Chinchilla & C. Najera, *Chem. Rev.* 107, 874 (2007).

[29] a) S. J. Connon & S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1900 (2003). **b)** A. K. Chatterjee *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 11360 (2003).

[30] a) J.-M. Lehn, Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspective, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1995). **b)** P. Masson & D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **362**, 313 (2001). **c)** O. Ikkala & G. ten Brinke, *Science* **295**, 2407 (2002). **d)** T. Kato, *Science* **295**, 2414 (2002). **e)** A. Thünemann, *Prog. Polym. Sci.* 27, 1473 (2002). **f)** C. F. J. Faul & M. Antonietti, *Adv. Mater.* **15**, 673 (2003).

[31] B. Dufour "Nouvelles Formes de Polyaniline Conductrice et de ses Oligomères", Thèse de 3ème cycle, Université Joseph FOURIER-Grenoble I (2002).

[32] J. P. Bonnet, "Synthèse et Mise en Oeuvre de Polyaniline Conductrice à Stabilité Thermique Améliorée", Thèse de 3ème cycle, Université Joseph FOURIER-Grenoble I (2004).

[33] a) T. E. Olinga *et al.*, *Macromolecules* **33** , 2107 (2000). **b)** P. Rannou *et al.*, *Synth. Met.,* **119,** 441 (2001). **c)** P. Fedorko *et al.*, *Synth. Met.* **119**, 445 (2001). **d)** D. Djurado *et al.*, *ILL Annual Report 2000-Scientific Highlights,* 62 (2001). **e)** B. Dufour *et al.*, *Chem. Mater.* **13**, 4032 (2001). **f)** D. Djurado *et al.*, *Phys. Rev. B*, **65** 184202 (2002). **g)** P. Rannou *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **106,** 10553 (2002). **h)** M. Zagorska *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, 569 (2002). **i)** M. Bée *et al.*, *Appl. Phys. A* **74**, s402 (2002). **j)** *B. Dufour et al.*, *Chem. Mater.* **15**, 1587 (2003). **k)** B. Dufour *et al.*, *Synth. Met*. **135-136**, 63 (2003). **l)** D. Djurado *et al.*,

Synth. Met. **135-136**, 259 (2003). **m)** B. Dufour *et al.*, *Synth. Met*. **135-136**, 323 (2003). **n)** M. Zagorska *et al.*, *Synth. Met*. **138**, 543 (2003). **o)** D. Djurado *et al.*, *Chem. Phys*. **292**, 355 (2003). **p)** M. Sniechowski *et al.*, *Synth. Met.* **143**, 163 (2004). **q)** M. Bée *et al.*, *Phil. Mag.* **84**, 1547 (2004). **r)** D. Djurado *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 1235 (2005). **s)** D. Djurado *et al.*, *Macromol. Symp.* **241**, 28 (2006).

[34] a) R. D. McCullough & R. D. Lowe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 70 (1992). **b)** R. D. McCullough *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4910 (1993). **c)** R. D. McCullough *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11608 (1993).**d)** T. A. Chen & R. D. Rieke, *Synth. Met.* **60**, 175 (1993). **e)** T. A. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 233 (1995).

[35] a) Handbook of Conducting Polymers, Ed. T. A. Skotheim, Marcel Dekker, New York, 1st Edition, (1986). **b)** Handbook of Conducting Polymers, Eds. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 2nd Edition, (1998). **c)** Handbook of Conducting Polymers, Eds. T. A. Skotheim & J. R. Reynolds, CRC Press-Taylor & Francis Group, Boca Raton (FL), 3rd Edition, USA, (2007). **d)** Nanostructured Conductive Polymers, Ed. A. Eftekhari, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (UK), (2010).

[36] a) H. Narmann, *Synth. Met.* **17**, 223 (1987). **b)** H. Narmann & N. Theophilou, *Synth. Met.* **22**, 1 (1987). **c)** T. Schimmel *et al.*, *Solid State Commun.* **65**, 1311 (1988). **d)** T. Schimmel *et al.*, *Synth. Met.* **28**, 1989 (1989). **e)** J. Tsukamoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 125 (1990). **f)** J. Tsukamoto, *Adv. in Phys.* **41**, 509 (1992).**g)** H. Shirakawa *et al.*, *Synth. Met.* **65**, 93 (1994).

[37] a) R. S. Loewe *et al.*, *Macromolecules* **34** ,4324 (2001). **b)** I. Osaka & R. D. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1202, (2008). **c)** M. C. Stefan *et al.*, *Polym. Chem.* **37**, 1693 (2012).

[38] a) P. Berrouard *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2068 (2012). **b)** A. Facchetti *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3520, (2012). **c)** W. Lu *et al.*, *Macromolecules* **45**, 4128 (2012). **d)** S. Kowalski *et al.*, *ACS Macro Lett.* **1**, 465 (2012). **e)** L. G. Mercier & M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.* **46**, 1597 (2013).**f)** K. Okamoto *et al.*, *Macromolecules* **46**, 8059 (2013).

[39] a) R. J. Bushby & O. R. Lozman, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 569 (2002). **b)** M. O'Neill & S. M. Kelly , *Adv. Mater.* **15**, 1135 (2003). **c)** Y. Shimizu *et al., J. Mater. Chem.* **17**, 4223 (2007). **d)** M. Funahashi, *Polym. J.* **41** , 459 (2009). **e)** H. Iino & J. I Hanna , *Opto-electron. Rev.* **13**, 295 (2005). **f)** W. Pisula *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.* **30** , 1179 (2009). **g)** M. O'Neill & S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **23**, 566 (2011). **h)** Self-organized organic semiconductors: From materials to device applications Ed. Q. Li, John Wiley & Sons, Hoboken NJ, USA, (2011). **i)** E-V. Fleischmann & R. Zentel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8810 (2013). **j)** Liquid Crystalline Semiconductors: Materials, Properties, and Applications, Springer Series in Materials Science 169, Eds. R. J. Bushby, S.M. Kelly, M. O'Neill, Springer, Dordrecht, The Netherlands, (2013).

[40] a) B. K. Cho *et al.*, *Adv. Polym. Sci.* **219**, 69 (2008). **b)** J. H. Ryu *et al., Chem. Commun.*, 1043 (2008)**.** **c)** H. J. Kim *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **44**, 72 (2011).

[41] a) T. Kato, *Science* **295**, 2414 (2002). **b)** T. Kato *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 38 (2006). **c)** M. Funahashi *et al.*, *Struct. Bond.* **128**, 151 (2008). **d)** T. Kato *et al.*, *Chem. Commun.*, 729 (2009).

[42] a) V. Percec *et al.*, *Nature* **417**, 384 (2002). **b)** G. Ungar *et al.*, *Science* **299**, 1208 (2003). **c)** X. Zheng *et al.*, *Nature* **428,** 157 (2004). **d)** V. Percec *et al.*, *Nature* **430**, 764 (2004). **e)** V. Percec *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 4739 (2005). **f)** B. M. Rosen *et al.*, *Chem. Rev*. **109**, 6275 (2009). **g)** V. Percec *et al.*, *Science* **328**, 1009 (2010).

[43] a) C. Tschierske, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sec. C* **97**, 191 (2001). **b)** B. Chen *et al.*, *Science* **307**, 96 (2005). **c)** C. Keith *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3051 (2006). **d)** C. Tschierske*, Chem. Soc. Rev.* **36**, 1930 (2007). **e)** M. Prehm *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7856 (2008) **f)** M. Prehm *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 7972 (2008). **g)** B. Glettnere *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* ***47***, 9063 (2008). **h)** X. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8014 (2009). **i)** X. Zeng *et al.*, *Science* **331**, 1302 (2011). **j)** F. Liu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 10599 (2011) **k)** W. Bu *et al.*, *Chem. Commun.* **49**, 1756 (2013).). **l)** C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8828 (2013).

[44] a) J. Malthête *et al.*, *J. Physique Lett. (Paris)* **46**, L875 (1985). **b)** J. Malthête *et al.*, *Liq. Cryst.* **13**, 171 (1993) **c)** H. T. Nguyen *et al.*, *Adv. Mater.* **9**, 376 (1997). **d)** M. Gharbia *et al.*, *Curr. Opin. Colloid & Interface Sci.* **7**, 312 (2002). **e)** T. Yasuda *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 411 (2009).

[45] a) T. Kitamura *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14769 (2005). **b)** K. Tanabe *et al.*, *Org. Lett.* **9**, 4271 (2007). **c)** S. Yazaki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**,13206 (2008). **d)** T. Yasuda *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3 (2009). **e)** S. Yazaki *et al,. J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7702 (2010).

[46] a) H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2482 (2005). **b)** J. Gierschner *et al.*, *Adv. Mater.* **19**, 173 (2007).

[47] H. Yu *et al.*, *Adv. Mater.* **23**, 3337 (2011).

[48] J. T. Korhonen *et al.*, *Macromolecules* **43,** 1507 (2010).

[49] S. Haatja *et al.*, *Biomacromolecules* **13**, 3572 (2012).

[50] a) A. Jatsch *et al.*, *J. Mater. Chem.* **20**, 3563 (2010). **b)** A. Ruiz-Carretero *et al.*, *Chem. Commun.* **47**, 4340 (2011). **c)** W. Su *et al.*, *Chem. Eur. J.* **17**, 7982 (2011) **d)** J. D. Tovar, *Acc. Chem. Res.* **46**, 1527 (2013).

TABLE DES MATIERES

Chapitre IX

LISTE EXHAUSTIVE DE PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

IX-1) 58 Publications (P1-58) dans des revues (inter)nationales à comités de lecture…….p 86

IX-2) 2 Chapitres (Chap1-2) dans des ouvrages et handbooks……..p 89

IX-3) 8 Travaux ayant donnés lieu à des dépôts de Brevets (B1-8)……p 90

IX-4) 4 Articles de Vulgarisation (AV1-4), 1 Highlight (H1) et 7 Activités Editoriales et d'Expertises (AE1-7)……p 90

IX-5) 95 Conférences plénières, invitées, orales dans des événements scientifiques……...p 91

IX-5A) 2 Conférence Plénières (CPAP1-2) et 2 Articles Publiés dans des actes de congrès ou revues (inter)nationales à comités de lecture…..……...p 91

IX-5B) 24 Conférence Orales Invités (COIAP1-24) et 24 Articles Publiés dans des actes de congrès ou revues (inter)nationales à comitéS de lecture…….p 91

IX-6) 69 Conférences Orales & Conférences Invitées (COCI1-69)……...p 94

IX-7) 28 Séminaires Invités Internes (2) & Externes (26) à l'UMR5819-SPrAM (SIIEE1-28).....p 99

IX-8) 28 Communications par Affiche (CAAP1-28) et 28 Articles Publiés dans des actes de congrès ou revues (inter)nationales à comités de lecture……p101

IX-9) 99 Communications par Affiche (CAff1-99)……p104

IX. LISTE EXHAUSTIVE DE PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

IX-1) 58 Publications (P1-58) dans des revues (inter)nationales à comités de lecture

1997

P1: I. Kulszewicz-Bajer, I. Wielgus, A. Pron, **P. Rannou**, "Protonation of polyaniline in hexafluoro-2-propanol-Spectroscopic investigation", *Macromolecules* **30(23)**, 1997, pp 7091-7095.

1998

P2: P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado, "Spectroscopic, structural and transport properties of conductive polyaniline processed from fluorinated alcohols", *Macromolecules* **31(9)**, 1998, pp 3007-3015.

P3: P. M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, **P. Rannou**, D. Djurado, "Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures", *Synth. Met.* **95(1)**, 1998, pp 29-45. **(review article)**

P4: A. Wolter, **P. Rannou**, J. P. Travers, B. Gilles, D. Djurado, "Model for ageing in HCl-protonated polyaniline: Structure, conductivity and composition studies", *Phys. Rev. B* **58(12)**, 1998, pp 7637-7647.

P5: J. Yang, **P. Rannou**, A. Pron, J. Planès, M. Nechtschein, "Preparation of low density polyethylene-based polyaniline conducting polymer composites with low percolation threshold via extrusion", *Synth. Met.* **93(3)**, 1998, pp 169-173.

2001

P6: D. Djurado, M. Bée, J. Combet, B. Dufour, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Is the dynamics of counter-ions a probe of the macroscopic mechanism of the electronic transport in conducting polyaniline?" *ILL Annual Report 2000-Scientific Highlights,* 2001, pp 62-63.

P7: B. Dufour, **P. Rannou**, P. Fedorko, D. Djurado, J. P. Travers, A. Pron, "Effect of plasticizing dopants on spectroscopic properties, supramolecular structure and electrical transport in metallic polyaniline", *Chem. Mater.* **13(11)**, 2001, pp 4032-4040

2002

P8: P. Rannou, A. Pron, "Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors", *Prog. Polym. Sci.* **27(1)**, 2002, pp 135-190. **(invited review article)**

P9: D. Djurado, J. Combet, M. Bée, **P. Rannou**, B. Dufour, A. Pron, J. P. Travers, "Molecular dynamics in conducting polyaniline protonated by camphorsulfonic acid as seen by quasielastic neutron scattering", *Phys. Rev. B* **65(18)**, 2002, 184202.

P10: B. Dufour, **P. Rannou**, J. P. Travers, A. Pron, M. Zagorska, G. Korc, I. Kulszewicz-Bajer, S. Quillard, S. Lefrant, "Spectroscopic and spectroelectrochemical properties of a poly(alkylthiophene)-oligoaniline hybrid polymer", *Macromolecules* **35(16)**, 2002, pp 6112-6120.

P11: P. Rannou, B. Dufour, J. P. Travers, A. Pron, D. Djurado, H. Janeczek, D. Sek, "Temperature-induced transitions in doped-polyaniline: Correlation between glass transition, thermochromism and electrical transport", *J. Phys. Chem. B* **106(41)**, 2002, pp 10553-10559.

2003

P12: B. Grévin, **P. Rannou**, R. Payerne, A. Pron, J. P. Travers, "Multi-scale STM imaging of self-organized regioregular poly(3-hexylthiophene) films", *J. Chem. Phys*. **118(15)**, 2003, pp 7097-7102.

P13: B. Dufour, **P. Rannou**, D. Djurado, H. Janeczek, M. Zagorska, A. de Geyer, J. P. Travers, A. Pron, "Low Tg, stretchable polyaniline of metallic type conductivity: The role of dopant engineering in the control of supramolecular organization and in the tuning of its properties", *Chem. Mater.* **15(8)**, 2003, pp 1587-1592.

P14: B. Grévin, **P. Rannou**, R. Payerne, A. Pron, J. P. Travers, "STM investigations of self-organized poly(3-hexylthiophene) two-dimensional polycrystals", *Adv. Mater*. **15(11)**, 2003, pp 881-884.

P15: M. Zagorska, I. Kulszewicz-Bajer, O. Blet, P. Zawirska, B. Dufour, **P. Rannou**, A. Pron, "Solution processible polyaniline via doping with diesters of sulfosuccinic acid", *Synth. Met*. **138(3)**, 2003, pp 543-548.

P16: R. Demadrille, **P. Rannou**, J. Bleuse, J. L. Oddou, A. Pron, "Regiochemically well-defined fluorenone-alkylthiophene copolymers: Synthesis, spectroscopic characterization, and their postfunctionalization with oligoaniline", *Macromolecules* **36(19)**, 2003, pp 7045-7054.

P17: R. Demadrille, B. Divisa-Blohorn, M. Zagorska, S. Quillard, **P. Rannou**, J. P. Travers, A. Pron, "Preparation and spectroelectrochemical behaviour of a new alternate copolymer of 3,3'-di-*n*-octyl-2,2'-bithiophene and fluoren-9-one", *New J. Chem.* **27(10)**, 2003, pp 1479-1484.

2004

P18: M. Sniechowski, D. Djurado, B. Dufour, **P. Rannou**, A Pron, W. Luzny, "Direct analysis of distorted lamellar structure in polyaniline protonated with plasticizing dopants", *Synth. Met.* **143(2)**, 2004, pp 163-169.

P19: A. Iwan, D. Sek, **P. Rannou**, J. Kasperczyk, H. Janeczek, Z. Mazurak, A. Pron, "Synthesis, characterization and optical properties of oligo(ketanil)s containing carbon-carbon double bound in the main chain", *Synth. Met*. **143(3)**, 2004, pp 331-339. **(Cover Picture)**

P20: B. Grévin, **P. Rannou**, "Electrochemistry: Arrays of polymer nanowires", *Nat. Mater.* **3(8)**, 2004, pp 503-504. **(Invited "News & Views" article)**

P21: A. Iwan, D. Sek, J. Kasperczyk, Z. Mazurak, H. Janeczek, **P. Rannou**, A. Pron, "Molecular design of new π-conjugated poly(ketanil)s with tunable spectroscopic properties", *New J. Chem.* **28(12)**, 2004, pp 1554-1561.

P22: M. Brun, R. Demadrille, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, B. Grévin, "Multi-scale scanning tunnelling microscopy study of self-assembly phenomena in two-dimensional polycrystals of π-conjugated polymers: The case of regioregular poly(dioctylbithiophene-*alt*-fluorenone)", *Adv. Mater*. **16(23-24)**, 2004, pp 2087-2092.

2005

P23: C. Querner, P. Reiss, M. Zagorska, O. Renaud, R. Payerne, F. Genoud, **P. Rannou**, A. Pron, "Grafting of oligoaniline on CdSe nanocrystals: Spectroscopic, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of the resulting organic/inorganic hybrid", *J. Mater. Chem.* **15(5)**, 2005, pp 554-563.

P24: R. Demadrille, M. Firon, J. Leroy, **P. Rannou**, A. Pron, "Plastic solar cells based on fluorenone containing oligomers and regioregular alternate copolymer", *Adv. Funct. Mater.* **15(9)**, 2005, pp 1547-1552

P25: M. Brun, S. Decossas, F. Triozon, **P. Rannou**, B. Grévin, "Nanometer-scale mechanical properties probed by two-dimensional dynamic force spectroscopy with rigid cantilever", *Appl. Phys. Lett.* **87(13)**, 2005, 133101.

2006

P26: L. Scifo, M. Dubois, M. Brun, **P. Rannou**, S. Latil, A. Rubio, B. Grévin, "Probing the electronic properties of self-organized poly(3-dodecylthiophene) monolayers by two-dimensional scanning tunneling spectroscopy imaging at the single chain scale", *NanoLett.* **6(8)**, 2006, pp 1711-1718.

P27: C. Querner, A. Benedetto, R. Demadrille, **P. Rannou**, P. Reiss, "Carbodithioate functionalized oligo- and polythiophenes for nanocrystals' surface functionalization", *Chem. Mater.* **18(20)**, 2006, pp 4817-4826.

2007

P28: M. Brinkmann, P. Rannou, "Effect of molecular weight on the structure and morphology of oriented thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene) grown by directional epitaxial solidification", *Adv. Funct. Mater.* **17(1)**, 2007, pp 101-108.

P29: C. A. Amarnath, S. Palaniappan, **P. Rannou**, A. Pron, "Conducting blends obtained from maleic acid/dodecylhydrogensulfate-doped polyaniline and polyvinyl chloride by solution processing", *J. Appl. Polym. Sci.* **103(2)**, 2007, pp 1113-1119.

P30: C. A. Amarnath, S. Palaniappan, A. Puzari, **P. Rannou**, A. Pron, "Solution processible and conductive polyaniline *via* protonation with 4,4-bis(4-hydroxy phenyl) valeric acid: Preparation and characterization", *Materials Letters* **61(19-20)**, 2007, pp 4204-4207.

P31: Y. Luo, F. Gustavo, J. H. Henry, F. Mathevet, F. Lefloch, M. Sanquer, **P. Rannou**, B. Grévin, "Probing local electronic transport at the single crystal/dielectric interface", *Adv. Mater.* **19(17)**, 2007, pp 2267-2273.

P32: A. Puzari, **P. Rannou**, S. Martins, A. de Geyer, I. Schuster, A. Pron, S. Palaniappan, "Synthesis and characterization of processible poly(aniline) containing plasticizing dendrons-type dopants", *Synth. Met.* **157(16-17)**, 2007, pp 611-618.

P33: R. Demadrille, N. Delbosc, Y. Kervella, M. Firon, R. de Bettignes, M. Billon, **P. Rannou**, A. Pron, "Conjugated alternating copolymer of dialkylquaterthiophene and fluorenone: Synthesis, characterisation and photovoltaic properties", *J. Mater. Chem.* **17(43)**, 2007, pp 4661-4669.

2008

P34: C. A. Amarnath, S. Palaniappan, **P. Rannou**, A. Pron, "Acacia stabilized polyaniline dispersions: Preparation, properties and blending with poly(vinyl alcohol)", *Thin Solid Film* **516(10)**, 2008, pp 2928-2933.

2009

P35: A. Iwan, H. Janeczek, **P. Rannou**, "Ionically self-assembled terephthalylidene-bis-4-*n*-alkylanilines/*n*-decanesulfonic acid supramolecules: Synthesis, mesomorphic behaviour and optical properties, *Spectrochim. Acta-A-Mol. Biomol. Spectrosc.* **72(1)**, 2009, pp 72-81.

P36: A. Iwan, H. Janeczek, B. Jarzabek, **P. Rannou**, "Mesomorphic behavior of symmetrical and unsymmetrical azomethines with two imine groups", *Materials* ***2*(1)**, 2009, pp 38-61.

P37: M. Brinkmann, **P. Rannou**, "Molecular weight dependence of chain packing and semicrystalline structure in oriented films of regioregular poly(3-hexylthiophene) revealed by high resolution transmission electron microscopy", *Macromolecules* **42(4)** 2009, pp 1125-1130.

P38: A. Iwan, H. Janeczek, B. Kaczmarczyk, J. Jurusik, Z. Mazurak, D. Sek, **P. Rannou**, J. P. Bonnet, A. Pron, "Self-organization of associations of poly(ketanil)s with sulfonic acid derivatives of benzenetricarboxamide via Brönsted acid-base interactions: Spectroscopic and structural studies", *Synth. Met.* **159(3-4)**, 2009, pp 282-291. **(Cover Picture)**

P39: A. Iwan, H. Janeczek, **P. Rannou**, R. Kwiatkowski, "Mesomorphic and optical properties of undoped and doped azomethines", *J. Mol. Liq.* **148(2-3)**, 2009, pp 77-87.

P40: A. Iwan & **P. Rannou**, "UV-vis absorption properties of polyazomethine in base and protonated with 1,2-(di-2-ethylhexyl)ester of 4-sulfophthalic acid form", *Spectrochim. Acta-A-Mol. Biomol. Spectrosc.* **74(1)**, 2009, pp 174-179.

P41: A. Iwan, H. Janeczek, B. Jarzabek, M. Domanski, **P. Rannou**, "Characterization, optical and thermal properties of new azomethines based on heptadecafluoroundecyloxy benzaldehyde", *Liq. Cryst.* **36(8)**, 2009, pp 873-883.

2010

P42: A. Iwan, P. Bilski, H. Janeczek, B. Jarzabek, **P. Rannou**, A. Sikora, D. Pociecha, B. Kaczmarczyk, "Thermal, optical, electrical and structural study of new symmetrical azomethine based on poly(1,4-butanediol)bis(4-aminobenzoate)", *J Mol. Str.* **963(2-3)**, 2010, pp 175-182.

P43: A. Iwan, H. Janeczek, B. Kaczmarczyk, B. Jarzabek, M. Sobota, **P. Rannou**, "Star-shaped azomethines based on tris[2-aminoethyl]amine. Characterization, thermal and optical study", *Spectrochim. Acta-A-Mol. Biomol. Spectrosc.* **75(2)**, 2010, pp 891-900.

P44: A. Iwan, H. Janeczek, M. Domanski, **P. Rannou**, "Synthesis, characterization and mesomorphic properties of new unsymmetrical azomethine-type liquid crystals derived from 4-biphenyl carboxaldehyde", *J Mol. Liq.* **151(1)**, 2010, pp 30-38.

P45: J. T. Korhonen, T. Verho, **P. Rannou**, O. Ikkala, "Self-assembly and hierarchies in pyridine-containing, homopolymers and block copolymers with hydrogen-bonded cholesteric side-chains", *Macromolecules* **43(3)**, 2010, pp 1507-1514.

P46: M. Vilkman, K. Lehtinen, T. Mäkelä, **P. Rannou**, O. Ikkala, "Poly(aniline) doped with 5-formyl-2-furansulfonic Acid: A humidity memory", *Org. Electron.* **11(3)**, 2010, pp 472-478.

P47: A. Iwan, **P. Rannou**, H. Janeczek, M. Palewicz, A. Hreniak, P. Bilski, F. Oswald, D. Pociecha "Liquid crystalline phases formed by symmetrical azines with different terminal chains: Thermal, optical and electrical study", *Synth. Met.* **160(9-10)**, 2010, pp 859-865.

P48: A. Iwan, H. Janeczek, M. Domanski, **P. Rannou**, "Synthesis, mesomorphic behavior and optoelectronic properties of phosphorous-based Liquid crystalline dendrimers", *Liq. Cryst.* **37(8)**, 2010, pp 1033-1045.

P49: E. Schab-Balcerzak, M. Wegrzyn, H. Janeczek, B. Jarzabek, **P. Rannou**, A. Iwan "The synthesis and thermal, optical and electrical properties of novel aromatic-aliphatic five- and six-membered thermotropic polyimides", *Liq. Cryst.* **37(11)**, 2010, pp 1347-1359.

2011

P50: F. Lincker, B. Heinrich, R. de Bettignies, **P. Rannou**, J. Pécaut, B. Grévin, A. Pron, B. Donnio, R. Demadrille, "Fluorenone core donor-acceptor-donor π-conjugated molecules end-capped with dendritic oligo(thiophene)s: Preparation, liquid crystalline behaviour, and photovoltaic applications", *J. Mater. Chem.* **21(14)**, 2011, pp 5238-5247.

P51: Z. Shao, **P. Rannou**, S. Sadki, N. Fey, D. M. Lindsay, C. F. J. Faul, "Delineating poly(aniline) redox chemistry using tailored oligo(aryleneamine)s: Towards oligo(aniline)-based organic semiconductors with tunable optoelectronic properties", *Chem. Eur. J.* **17(44)**, 2011, pp 12512-12521.

P52: D. Ingato, D. Gasparutto, B. Pépin-Donat, **P. Rannou**, "Photo-induced charge carrier in bio-inspired and self-organized Donor-Acceptor (D/A) heterojunctions", *Pennscience* **10(1)**, 2011, pp 22-25.

2012

P53: F. Lincker, A. J. Attias, F. Mathevet, B. Heinrich, B. Donnio, J. L. Fave, **P. Rannou**, R. Demadrille, "Influence of polymorphism on charge transport properties in isomers of fluorenone-based liquid crystalline semiconductors", *Chem. Commun.* **48(26)**, 2012, pp 3209-3211.

P54: L. Mazur, R. Kolkowski, K. Matczyszyn, **P. Rannou**, A. J. Attias, M. Samoc, "Spectral dependence of nonlinear absorption and refraction in terthiophene-based organic semiconductors", *Optical Materials* **34(10)**, 2012, pp 1682-1685.

P55: C. Ottone, P. Berrouard, G. Louarn, S. Beaupré, D. Gendron, M. Zagorska, **P. Rannou**, A. Najari, S. Sadki, M. Leclerc, A. Pron, "Donnor-Acceptor alternating copolymers containing thienopyrroledione electron accepting units: Preparation, redox behaviour, and application to photovoltaic cells", *Polym. Chem.* **3(9)**, 2012, pp 2355-2365.

P56: J. S. Haatja, N. Houbenov, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, A. Karatzas, C. F . J. Faul, **P. Rannou**, O. Ikkala, "Double smectic self-assembly in block copolypeptide complexes", *Biomacromolecules* **13(11)**, 2012, pp 3572-3580.

2013

P57: R. S. Ashraf, B. C. Schroeder, H. A. Bronstein, Z. Huang, S. Thomas, R. J. Kline, C. J. Brabec, **P. Rannou**, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant, I. McCulloch, "The Influence of polymer purification on photovoltaic device performance of a series of indacenodithiophene donor polymers", *Adv. Mater.* **25(14)**, 2013, pp 2029-2034.

P58: H. Takahashi, B. Viverge, D. Lee, **P. Rannou**, G. De Paëpe, "Towards Structure Determination of Self-Assembled Peptides Using Dynamic Nuclear Polarization Enhanced Solid-State NMR Spectroscopy", *Angew. Chem. Int. Ed.* **52(27)**, 2013, pp 6979-6982.

IX-2) 2 Chapitres (Chap1-2) dans des ouvrages et handbooks

2003

Chap1: A. Pron, **P. Rannou**, M. Zagorska, "Spectroscopy and spectroelectrochemistry of poly(aniline)s and poly(thiophene)s", Electronic and Optical Properties of Conjugated Molecular Systems in Condensed Phase, Ed. S. Hotta, Research Signpost, Trivandrum, India, Chapitre 21, 2003, pp 529-566.

2013

Chap2: O. Ikkala, N. Houbenov, **P Rannou**, "From block copolymer self-assembly, liquid crystallinity, and supramolecular concepts to functionalities", Handbook of Liquid Crystals, Volume 6, Wiley-VCH, *sous presse*

IX-3) 8 Travaux ayant donnés lieu à des dépôts de Brevets (B1-8)

B1: S. Nishiyama, H. Uehara, S. Sasaki, **P. Rannou**, T. Yoshikawa, "Polyaniline paste, manufacture of solid electrolytic capacitor using it and solid electrolytic capacitor", Publication number **JP2001023437**, date de publication: 01/26/2001.

B2: S. Sasaki, H. Uehara, S. Nishiyama, T. Yoshikawa, **P. Rannou**, "Manufacture of solid electrolytic capacitor using it and solid electrolytic capacitor", N° de publication **JP2001052963**, date de publication: 02/23/2001.

B3: H. Uehara, **P. Rannou**, S. Nishiyama, T. Yoshikawa, "Solid Electrolytic Capacitors and electrolyte formation therefor", N° de publication **JP2001052964**, date de publication: 02/23/2001.

B4: F. Ota, **P. Rannou**, "Resin composition, method of forming resin film, and semiconductor device", N° de publication **JP2001044190**, date de publication: 02/16/2001.

B5: F. Ota, **P. Rannou**, T. Reiko, K. Abe, "Resin composition and formation of resin film using the same", N° de publication **JP2001049112**, date de publication: 02/20/2001

B6: B. Dufour, A. Pron, **P. Rannou**, J. P. Travers, "Utilisation d'acides sulfoniques, phosphoniques et phosphoriques comme dopants de la polyaniline et de matériaux composites conducteurs à base de polyaniline".
B6a: N° de publication: **FR2830535** date de Publication: 11 Avril 2003
B6b: N° de publication: **EP1302506** date de Publication: 16 Avril 2003
B6c: N° de publication: **US20030091845** date de Publication: 15 Mai 2003
B6d: N° de publication: **JP2003183389** date de Publication: 3 Juillet 2003

B7: P. Rannou, B. Grévin, Y. Luo, F. Mathevet, F. Gustavo, "Procédé de mise en œuvre de semi-conducteurs organiques",
B7a: Demande de **brevet d'invention français n° 07/07452** déposée à l'INPI le 24 octobre 2007
B7b: Demande **d'extension PCT N°EP2008/064476** déposée le 24 octobre 2008
B7c: Demande **d'extension WO N°WO2009/053473** déposée le 30 avril 2009
B7e: Demande **d'extension JP N°2011/504652** déposée le 10 février 2011
B7f: Demande **d'extension US N°US2011/0139063** déposée le 16 juin 2011

B8: F. Nekelson, F. Oswald, F. Mathevet, **P. Rannou**, A. J. Attias, "Nouveaux matériaux macromoléculaires semi-conducteurs organiques mésomorphes"
B8a: Demande de **brevet d'invention français n° 08/03625** déposée à l'INPI le 30 juin 2008
B8b: Demande **d'extension PCT N°FR2009/000787** déposée le 25 juin 2009

IX-4) 4 Articles de Vulgarisation (AV1-4), 1 Highlight (H1) et 7 Activités Editoriales et d'Expertises (AE1-7)

2002

AV1: P. Rannou, B. Dufour, A. Pron, J. P. Travers, D. Djurado, "Oligoanilines for advanced materials in organic electronics", Bulletin of the DRFMC, **2** (special issue on Nanosciences), **Nov. 2002**, pp 22-23.

2005

H1: M. Brun, L. Scifo, **P. Rannou**, B. Grévin, "Low Current STM Image of a P3DDT thin film», 01/2005. *OMICRON nanotechnology Gmbh*, Result of the 01/2005 month (http://www.omicron.de/index2.html, Rubrique "Results", Sous-Rubrique"SPM", Galerie d'images "Overview").

2007

AV2: P. Rannou, "Electronique Organique: De l'ordre dans les polymères semi-conducteurs", Feuille Rouge du DRFMC, **N°534**, 4 Juin 2007.

2008

AV3: P. Rannou, "Order in semiconducting polymer", INAC Bulletin N°8, **Août 2008**, p 24.

2009

AE1: A. J. Attias & **P. Rannou**, "Matériaux Semi-Conducteurs Organique (SCO) à structures multi-échelles contrôlées", OMNT-Veille Stratégique/Synthèse de l'année 2008, 3ème trimestre 2009, p 77-78

2010

AE2: P. Rannou, "Nouveau Matériaux pour le Photovoltaïque Organique", OMNT-Veille Stratégique/Synthèse de l'année 2009, **1er trimestre 2010**, pp 20-21.

2011

AE3: P. Rannou, "Electronique Organique",OMNT-Veille Stratégique/Synthèse de l'année 2010: Micro et Nanotechnologies: Avancées, Tendances et Perspectives, **Février 2011**, p 14.

AV4: B. Grévin, **P. Rannou**, C. Serbutoviez, F. Sonier, "Les nouvelles performances de l'optoélectronique organique", Clefs CEA, **60**, Eté 2011**,** pp76-78.

2012

AE4: P. Rannou, "Electronique Organique",OMNT-Veille Stratégique/Synthèse de l'année 2011: Micro et Nanotechnologies: Avancées, Tendances et Perspectives, **Février 2012**, p 14.

AE5: P. Rannou, "Hairy-Rod like polymeric semiconductors: Think twice how you decorate their π-conjugated backbone",OMNT-Strategic Watch-Organic Electronics N°21, **March 2012**, p22-23.

2013

AE6: P. Rannou & A.J . Attias, "Electronique Organique",OMNT-Veille Stratégique/Synthèse de l'année 2012: Micro et Nanotechnologies: Avancées, Tendances et Perspectives, **Février 2013**, p 205.

AE7: A. J. Attias & **P. Rannou**, "Electronique Organique",OMNT-Veille Stratégique/Synthèse de l'année 2012: Micro et Nanotechnologies: Avancées, Tendances et Perspectives, **Février 2013**, pp 207-209.

IX-5) 95 Conférences plénières, invitées, orales dans des événements scientifiques

IX-5A) 2 Conférence Plénières (CPAP1-2) et 2 Articles Publiés dans des actes de congrès ou revues (inter)nationales à comités de lecture

2002

CPAP1: A. Pron*, **P. Rannou**, "Nobel Prize 2000: From conducting polymers to molecular electronics", Book of Abstracts 1, 2001, pp 11-14. **53th Joint Annual Meeting of CZECH and SLOVAK Chemical Societies**, Banska Bystrika, SLOVAQUIE, 03/09-06/09/2001.

2002

CPAP2: B. Dufour, **P. Rannou**, D. Djurado, M. Zagorska, I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron*, "The role of chain and dopant engineering in the preparation of processible conducting polymers with desired properties", *Synth. Met*. **135-136**, 2003, pp 63-68. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'02**, Shangaï, CHINE, 29/06-05/07/2002.

IX-5B) 24 Conférence Orales Invités (COIAP1-24) et 24 Articles Publiés dans des actes de congrès ou revues (inter)nationales à comités de lecture

1997

COIAP1: P. Rannou*, A. Wolter, J. P. Travers, B. Gilles, D. Djurado, "A model for PANI-HCl ageing", *J. Chim. Phys*. **95(6)**, 1998, pp 1396-1399. **Journées Polymères Conducteurs-JPC'97**, Tours, FRANCE, 22/09-26/09/1997.

1998

COIAP2: J. P. Travers*, B. Sixou, D. Berner, A. Wolter, **P. Rannou**, B. Beau, B. Pépin-Donat, C. Barthet, M. Guglielmi, N. Mermilliod, B. Gilles, D. Djurado, A. J. Attias, M. Vautrin, "Is granularity the determining feature for electron transport in conducting polymers?", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, pp 359-362. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

COIAP3: P. Rannou*, M. Nechtschein, J. P. Travers, D. Berner, A. Wolter, D. Djurado, "Ageing of PANI: Chemical, structural and transport consequences", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, pp 734-737. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

COIAP4: D. Djurado*, Y.F. Nicolau, **P. Rannou**, W. Luzny, E. J. Samuelsen, P. Terech, M. Bée, J. L. Sauvageol, "An overall view of the structure of an heterogeneous medium: The conducting polyaniline", *Synth. Met*. **101(1-3)** 1999, pp 764-767. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

2000

COIAP5: F. Genoud, I. Kulsewicz-Bajer, B. Dufour, **P. Rannou**, A. Pron*, "Lewis-Acid doping of polyaniline: Processing, spectroscopic and structural consequences", *Synth. Met.* **119**, 2001, pp 415-416. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'2000**, Gastein, AUTRICHE, 15/07-21/07/2000.

COIAP6: D. Djurado*, M. Bée, J. Combet, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Molecular dynamics in PANI-CSA as seen by quasieleastic neutron scattering", *Synth. Met.* **119**, 2001, pp 411-412. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'2000**, Gastein, AUTRICHE, 15/07-21/07/2000.

COIAP7: M. Bée*, D. Djurado, J. Combet, M. Telling, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Dynamics of *DL*-camphor-10-sulfonic acid in polyaniline (PANI-CSA): Quasielastic neutron scattering studies", *Physica B* **301**, 2001, pp 49-53. **European Quasielastic Neutron Scattering Conference**, Edinbourg, ECOSSE, 08/2000.

2001

COIAP8: M. Zagorska, I. Kulszewicz-Bajer, O. Blet, P. Zawirska, B. Dufour, P. Rannou, A. Pron*, "Flexible polyaniline of metallic type conductivity obtained via protonation of emeraldine base with 2-ethylhexyl diester of 5-sulfo-*i*-phthalic acid", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**, 2002, pp 569-576. **6th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials-ICFPAM'2001**, Recife, BRESIL, 04/03-09/03/2001.

COIAP9: A. Pron*, **P. Rannou**, "Nobel 2000: From conducting polymers to molecular electronics", Proceedings of the Fifth International Conference on Unconventional Electrochemical Electrical Systems, Technical University Press, Szczecin, Volume 1, 2001, pp 123-132. **5th International Conference on Unconventional Electrochemical Electrical Systems-UEES'01**, Szczecin, POLOGNE, 05/09-08/09/2001.

2002

COIAP10: P. Fedorko, D. Djurado, M. Trznadel, B. Dufour, **P. Rannou**, J. P. Travers*, "Insulator-Metal transition in polyaniline induced by plasticizers", *Synth. Met*. **135-136**, 2003, pp 327-328. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'02**, Shangaï, CHINE, 29/06-05/07/2002.

COIAP11: B. Dufour, S. Quillard, **P. Rannou**, M. Zagorska*, A. Pron, "Raman studies of polythiophene-tetraaniline hybrid polymer", *Synth. Met*. **135-136**, 2003, pp 307-308. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'02**, Shangaï, CHINE, 29/06-05/07/2002.

COIAP12: D. Djurado*, M. Bée, M. Gonzalez, C. Mondelli, B. Dufour, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Molecular dynamics in plastic conducting compounds of polyaniline", *Chem. Phys*. **292**, 2003, pp 355-361. **6th International Conference on Quasielastic Neutron Scattering-QENS'2002**, Postdam, ALLEMAGNE, 04/09-07/09/2002.

COIAP13: A. Pron*, B. Dufour, **P. Rannou**, M. Zagorska, K. Buga, I. Kulszewicz-Bajer, "Synthesis and spectroscopic characterizations of polythiophenes containing pendant oligoaniline groups", *Polimery* **48**, 2003, pp 505-510. **45th Conference of the Polish Chemical Society**, Cracovie, POLOGNE, 09/09-13/09/2002.

2003

COIAP14: M. Bée*, D. Djurado, **P. Rannou**, B. Dufour, A. Pron, J. Combet, M. A. Gonzalez, "Dynamics of counter-ions in a conducting rigid polymer matrix: The relation with electrical properties", *Phil. Mag.* **84**, 2004, pp 1547-1554. **9th International Workshop on Disordered Systems**, Molveno-Andalo, ITALIE, 10/03-13/03/2003.

COIAP15: D. Sek*, A. Iwan, H. Janeczek, **P. Rannou**, A. Pron, "New conjugated poly(ketanil)s: Tuning of optical properties via chain design and protonic doping", *Thin Solid Films* **453-454**, 2004, pp 362-366. **20th European Materials Research Society Meeting-E-MRS'2003 Spring Meeting**, Strasbourg, FRANCE, 10/06-13/06/2003.

COIAP16: R. Demadrille, K. Buga, M. Zagorska*, S. Quillard, **P. Rannou**, I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, "Spectroscopic and spectroelectrochemical studies of new poly(thiophene)-based conjugated polymers containing oligoaniline side chains", *Nonlinear Optics, Quantum Optics* **32**, 2004, pp 39-57. **7th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials-ICFPAM/NATO Advanced Research Workshop-Smart and Functional Organic Materials**, Bucarest, ROUMANIE, 10/06-15/06/2003.

COIAP17: R. Pokrop, M. Zagorska*, M. Kulik, I. Kulszewicz-Bajer, B. Dufour, **P. Rannou**, A. Pron, E. Gondek, J. Sanetra, "Solution processible sulfosuccinates doped polypyrrole: Preparation, spectroscopic and spectroelectrochemical characterization", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **415**, 2004, pp 93-104. **7th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials-ICFPAM/NATO Advanced Research Workshop-Smart and Functional Organic Materials**, Bucarest, ROUMANIE, 10/06-15/06/2003.

COIAP18: R. Demadrille, K. Buga, B. Dufour, **P. Rannou**, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, S. Quillard, A. Pron*, "Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical characterisation of new hybrid polythiophene based polymers containing pendant oligoaniline units", *Electrochim. Acta* **50**, 2005, pp 1597-1603. **International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials-WEEM'2003**, Bad Herrenalb, ALLEMAGNE, 22/07-27/07/2003.

2004

COIAP19: R. Payerne, M. Brun*, **P. Rannou**, R. Baptist, B. Grévin, "STM studies of pol(3-alkylthiophene)s: Model systems for plastic electronics", *Synth. Met.* **146**, 2004, pp 311-315. **21st European Materials Research Society Meeting E-MRS'2004 Spring Meeting, Symposium E-Organic Field-Effect Transistor: Towards molecular scale**, Strasbourg, FRANCE, 24/05-28/05/2004.

COIAP20: P. Rannou*, B. Dufour, A. Pron, D. Djurado, J. P. Travers, A. de Geyer, H. Janeczek, "Poly(aniline) supramolecules: Towards processible, stretchable, metallic and thermostable conductors for plastic electronics", *e-polymers*, **2 pages Proceeding paper available @ http://www.e-polymers.org/paris/**, 2005, Contribution N°L1328.pdf, **World Polymer Congress-IUPAC MACRO'2004-40th International Symposium on Macromolecules**, Paris, FRANCE, 04/07-09/07/2004.

COIAP21: D. Djurado*, M. Bée, M. Snechowski, S. Howells, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, W. Luzny, "Counter-ions dynamics in highly plastic and conducting compounds of poly(aniline). A quasi-elastic neutron scattering study", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2005, pp 1235-1240, **7th International Conference On Quasi-Elastic Neutron Scattering-QENS'04**, Arcachon, FRANCE, 01/09-04/09/2004.

2005

COIAP22: D. Djurado*, M. Sniechowski, M. Bée, M. Johnson, M. A. Gonzalez, **P. Rannou**, A. Pron, "Disorder effects in "plastic" and highly conducting compounds of poly(aniline)", *Macromol. Symp.* **241**, 2006, pp 28-33. **Indo-French Symposium-Fibrillar Network as Advanced Materials**, Strasbourg, FRANCE, 21/09-23/09/2005.

2010

COIAP23: A. Iwan*, H. Janeczek, **P. Rannou**, "Multi-block liquid crystalline organic semiconductors for organic (opto)electronic applications", ISBN: 978-953-233-051-9, part I, pages 27-28, Editor Petar Biljanovic, Karolj Skala, Publisher: Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics-MIPRO, Rijeka, Croatia, **MIPRO2010-33rd International convention on information and communication technology, electronics and microelectronics, MEET-Microelectronics, Electronics and Electronic Technology.** Opatija, CROATIE, 24/05-28/05/2010.

2011

COIAP24: A. Iwan* M. Siwy, H. Janeczek, P. Rannou, "Synthesis and mesomorphism of 2,5-bis(3,4-bis(*n* alkoxy)phenyl)thiazolo[5,4-*d*]thiazole tetracatenar liquid crystals", *Phase Transition* **85***,* 2012, pp 297-308. **XIX Conference on Liquid Crystals: Chemistry, Physics and Applications-CLC2011**, Międzyzdroje, POLOGNE, 18/09-23/09/2011.

IX-6) 69 Conférences Orales & Conférences Invitées (COCI1-69)

1996

COCI1: P. Rannou*, P. M. Beadle, Y.F. Nicolau, E. Banka, D. Djurado, "Influence of polymerization conditions on the properties of polyaniline synthesized at low temperature", **Polyaniline Network: project 0669 PANET, European Community, Final Meeting**, Mons, BELGIQUE, 05/12-06/12/1996.

1999

COCI2: J. Davenas*, **P. Rannou**, D. Djurado, "Apport de la reflexion spéculaire dans le proche IR à l'étude du vieillissement d'un polymère métallique: La PANI-CSA", **GFP Rhône-Alpes**, Lyon, FRANCE, 16/11/1999.

2000

COCI3: F. Genoud, I. Kulsewicz-Bajer, B. Dufour, **P. Rannou**, A. Pron*, "Towards new type of polyaniline doping-complexation with Lewis acid", **World Polymer Congress-IUPAC MACRO'2000-38th Macromolecular IUPAC Symposium-Section Electrical, Optical and Dielectric Properties of Polymers**, Varsovie, POLOGNE, 09/07-14/07/2000.

COCI4: P. Rannou*, B. Dufour, J. P. Travers, A. Pron, "New doping systems for tuning electronic, optical, and processing properties of conducting polyaniline", **World Polymer Congress-IUPAC MACRO'2000-38th Macromolecular IUPAC Symposium-Section Electrical, Optical and Dielectric Properties of Polymers**, Varsovie, POLOGNE, 09/07-14/07/2000.

COCI5: D. Djurado*, M. Bée, J. Combet, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Dynamics of *DL*-camphor-10-sulfonic acid in polyaniline (PANI-CSA): Quasielastic neutron scattering studies", **International Workshop on Scattering Studies of Mesoscopic Scale Structure and Dynamics in Soft Matter**, Messine, ITALIE, 22/11-25/11/2000.

2001

COCI6: D. Djurado*, M. Bée, J. Combet, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "La dynamique des contre-ions dans composés conducteurs de la poly(aniline) et son couplage avec les excitations électroniques", **10ème journée de Neutronique-Société Française de Neutronique**, Trégastel, FRANCE, 16/05-18/05/2001.

COCI7: B. Dufour*, **P. Rannou**, D. Djurado, P. Fedorko, A. Pron, "Poly(aniline) métallique aux propriétés mécaniques améliorées: Préparation, structure et propriétés de transport", **Journées Polymères Conducteurs-JPC'01**, Angers, FRANCE, 17/09-21/09/2001.

COCI8: D. Djurado*, M. Bée, J. Combet, **P. Rannou**, B. Dufour, D. Djurado, A. Pron, J. P. Travers, "La Dynamique des contre-ions dans différents composés conducteurs de la poly(aniline): Quelle relation avec le régime de transport électronique?", **Journées Polymères Conducteurs-JPC'01**, Angers, FRANCE, 17/09-21/09/2001.

2002

COCI9: P. Rannou*, B. Dufour, A. Pron, J. P. Travers, D. Djurado, M. Bée, H. Janeczek, "Corrélations structure chimique/organisation structurale/propriétés de transport électronique dans les poly(aniline) "métalliques" et "plastiques"", **Journées d'Etudes des Polymères-JEPO'30**, Guéthary, FRANCE, 22/09-26/09/2002.

2003

COCI10: P. Rannou*, B. Dufour, A. Pron, J. P. Travers, D. Djurado, M. Bée, H. Janeczek, "Ingénieries moléculaires et supramoléculaires pour l'obtention de polyaniline "métallique" processable, "plastique" et thermostable", **Colloque Polymères, Colloïdes et Membranes-PCM2**, Villard de Lans, FRANCE, 27/01-28/01/2003.

COCI11: R. Demadrille*, **P. Rannou**, J. Bleuse, J. L. Oddou, S. Quillard, B. Divisa-Blohorn, A. Pron, "Nouveau copolymère régiorégulier à base d'alkylthiophène et de fluorénone pour la conversion et le stockage de l'énergie", **Colloque Polymères, Colloïdes et Membranes-PCM2**, Villard de Lans, FRANCE, 27/01-28/01/2003.

COCI12: D. Djurado*, M. Bée, J. Combet, B. Dufour, **P. Rannou**, A. Pron, P. Fedorko, J. P. Travers, "Ordre et désordre moléculaire dans des films conducteurs et plastiques de polyaniline dopée: Corrélations avec les propriétés de transport", **Colloque Polymères, Colloïdes et Membranes-PCM2**, Villard de Lans, FRANCE, 27/01-28/01/2003.

COCI13: B. Grévin*, P. Rannou, R. Payerne, J.P. Bonnet, J. P. Travers, "Etude par microscopie à effet tunnel du poly(3-hexylthiophène) auto-organisé sur HOPG", **Colloque Polymères, Colloïdes et Membranes-PCM2**, Villard de Lans, FRANCE, 27/01-28/01/2003.

COCI14: P. Rannou*, B. Bufour, A. Pron, D. Djurado, A. de Geyer, M. Bée, H. Janeczek, "Supramolecular comb-shaped electronically conducting poly(aniline)-based materials for plastic electronics", **7th European Conference On Molecular Electronics-ECME7**, Avignon, FRANCE, 10/09-14/09/2003.

COCI15: A. Iwan*, D. Sek, **P. Rannou**, A. Pron, "Supramolecular properties of modified poly(ketanil)s", **46th Polish Chemical Society Meeting**, Lublin, POLOGNE, 15/09-18/09/2003.

COCI16: R. Payerne*, B. Grévin, **P. Rannou**, M. Brun, A. Pron, J. P. Travers, "Etude multi-échelle de l'auto-organisation de films de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier par STM", **10ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'03**, Dourdan, FRANCE, 15/09-19/09/2003.

COCI17: J. P. Bonnet*, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Polyaniline processable, métallique et thermostable", **10ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'03**, Dourdan, FRANCE, 15/09-19/09/2003.

COCI18: R. Demadrille*, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, S. Quillard, S. Lefrant, "Copolymère π-conjugué régiorégulier fonctionnel: Modulation des propriétés opto-électronique par greffage d'oligoaniline", **10ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'03**, Dourdan, FRANCE, 15/09-19/09/2003.

COCI19: R. Demadrille, **P. Rannou**, A. Pron*, J. P. Travers, "New comb-shaped π-conjugated architectures containing poly(aniline) or its oligomers: Preparation of polymeric systems with tunable electronic and optical properties via chain engineering and dopant-induced self-assembly", **International Conference on modified Polymers-ModPol'2003**, Brastislava, République SLOVAQUE, 05/10-08/10/2003.

COCI20: R. Demadrille*, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, S. Quillard, S. Lefrant, "Regiochemically well-defined alternate copolymers: Tuning of the optical and electrochemical properties via oligoaniline grafting", **4th Workshop on Conjugated Polymers and Oligomers: From Synthesis to Electric Function-KOPO'03**, Ulm, ALLEMAGNE, 02/11-05/11/2003.

COCI21: R. Demadrille, **P. Rannou**, A. Pron, B. Divisa-Blohorn, L. Sicot, J. P. Travers*, "Copolymères π-conjugués régiorégulier alternés fonctionnels: Extension du domaine d'absoprtion par greffage d'oligoanilines", **Séminaire ADEME-CNRS "Matériaux et Procédé pour la Conversion Photovoltaïque"**, Sophia-Antipolis, FRANCE, 18/11-19/11/2003.

2004

COCI22: M. Brun*, R. Payerne, **P. Rannou**, R. Baptist, B. Grévin, "STM/STS of organic semiconductors for plastic electronics", **7ème édition du Forum des Microscopies à Sonde Locale**, Ax les thermes-Bonascre, FRANCE, 23/03-26/03/2004.

COCI23: C. Querner, R. Demadrille, P. Reiss, J. Leroy, **P. Rannou**, J. P. Travers, A. Pron*, "New hybrid materials obtained by grafting of oligoanilines on semiconductor nanocrystals or on functionalised polythiophenes: Synthesis, characterization, and applications in photovoltaic devices", **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'04**, Wollongong, AUSTRALIE, 28/06-02/07/2004.

COCI24: B. Grévin*, M. Brun, R. Payerne, **P. Rannou**, R. Demadrille, A. Pron, J.P. Travers, "STM studies of self-organized π-conjugated architectures", **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'04**, Wollongong, AUSTRALIE, 28/06-02/07/2004.

COCI25: C. Querner*, R. Demadrille, P. Reiss, **P. Rannou**, A. Pron, "Post-functionalization of π-conjugated polymers with oligoanilines or A(II)B(VI) nanocrystals: Spectroscopic, electrochemical, and structural consequences", **11th International Conference on Polymers and Organic Chemistry'2004-POC'04**, Prague, République TCHEQUE, 18/07-23/07/2004.

COCI26: P. Rannou*, B. Grévin, S. Roche, "Supramolecular Electronics: Bridging the gap between organic and molecular electronics?", **1ères Rencontres Grenobloises d'Electronique Moléculaire-ElecMol04**, Grenoble, FRANCE, 16/09-17/09/2004.

COCI27: M. Brun*, L. Scifo, R. Payerne, **P. Rannou**, R. Demadrille, A. Pron, B. Grévin, "Self-organized π-conjugated architectures: Stuctures and electronic properties probed by SPM", **1ères Rencontres Grenobloises d'Electronique Moléculaire-ElecMol04**, Grenoble, FRANCE, 16/09-17/09/2004.

COCI28: C. Querner*, P. Reiss, **P. Rannou**, S. Carayon, J. Bleuse, A. Pron, "Matériaux hybrids organiques/inorganiques à base de polymères conjugués et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI pour des applications optoélectroniques", **1ères Rencontres Grenobloises d'Electronique Moléculaire-ElecMol04**, Grenoble, FRANCE, 16/09-17/09/2004.

2005

COCI29: L. Scifo*, M. Brun, **P. Rannou**, R. Baptist, B. Grévin, M. Dubois, S. Roche, A. Rubio, "Electronic properties of self-organized poly(3-dodecylthiophene) monolayers probed at the single chain scale by 2D STS imaging", **8ème Edition du Forum des Microscopies à Sonde Locale**, Anglet, FRANCE, 29/03-01/04/2005.

COCI30: S. Martins*, H. Janeczek, A. De Geyer, M. Bée, D. Djurado, **P. Rannou**, A. Pron, "Auto-assemblage par interactions ioniques et hiérarchization de supramolecules cristal-liquides de conducteurs organiques à base d'oligo/poly(aniline)", **11ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'05**, Batz Sur Mer, FRANCE, 12/09-16/09/2005.

COCI31: C. Querner*, P. Reiss, **P. Rannou**, J. Bleuse, S. Sadki, A. Pron, "Matériaux hybrides de nanocristaux et d'oligomères conjugués: Synthèse et caractérisation électrochimique et spectroélectrochimique", **11ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'05**, Batz Sur Mer, FRANCE, 12/09-16/09/2005.

COCI32: R. Demadrille*, M. Brun, B. Grévin, M. Firon, J. Leroy, **P. Rannou**, A. Pron, D. Djurado, J P. Travers, "Copolymères π-conjugués à large spectre d'absorption: Synthèse, caractérisation et utilisation dans des dispositifs photovoltaïques", **11ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'05**, Batz-sur-Mer, FRANCE, 12/09-16/09/2005.

COCI33: D. Djurado*, M. Sniechowski, J. Planès, **P. Rannou**, B. Dufour, A. Pron, J. P. Travers, "Propriétés structurales et de transport de films étirés de poly(aniline) plastdopée", **11ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'05**, Batz-sur-Mer, FRANCE, 12/09-16/09/2005.

COCI34: A. Iwan*, D. Sek, J. Kasperczyk, **P. Rannou**, A. Pron, "Spectroscopic investigations of the protonation of poly(ketanil)s", **48th Polish Chemical Society Meeting**, Poznan, POLOGNE, 18/09-22/09/2005.

COCI35: **P. Rannou***, H. Janeczek, A. De Geyer, J. Planès, M. Bée, D. Djurado, A. Pron, "Ionically self-organized and hierarchized comb-shaped poly(aniline) supramacromolecules: Processible, metallic & RT-stretched organic conductors", **2nd Meeting on Molecular Electronics-ElecMol05**, Grenoble, FRANCE, 19/12-21/12/2005.

COCI36: L. Scifo*, M. Brun, **P. Rannou**, B. Grévin, M. Dubois, S. Latil, A. Rubbio, "Electronic properties of self-organized poly(3-dodecylthiophene) monolayers probed at the single chain scale by 2D STS imaging", **2nd Meeting on Molecular Electronics-ElecMol05**, Grenoble, FRANCE, 19/12-21/12/2005.

2006

COCI37: C. Querner*, P. Reiss, M. D. Fischbein, **P. Rannou**, J. Bleuse, A. Pron, M. Drndic, "Transport measurements in semiconductor nanocrystals capped with electroactive ligands", **APS-March Meeting 2006**, Baltimor, USA, 13/03-17/03/2006.

COCI38: M. Brun*, S. Decossas, F. Triozon, **P. Rannou**, B. Grévin, Y. Luo, L. Scifo, R. Baptist, "Tuning fork AFM for soft material studies and nanotool developments in organic and molecular electronics", **9ème Edition du Forum des Microscopies à Sonde Locale**, Autrans, FRANCE, 27/03-31/03/2006.

COCI39: R. Demadrille*, M. Firon, R. de Bettignies, Y. Kervella, **P. Rannou**, A. Pron, "Photovoltaic cells based on fluorenone-containing copolymers and oligomers", **7th International Symposium on Functional π-Electron Systems-Fπ'7**, Osaka, JAPON, 15/05-20/05/2006.

COCI40: S. Martins, H. Janeczek, A. de Geyer, I. Schuster, J. Planès, A. Pron, **P. Rannou***, "Ionically self-organized and hierarchized liquid crystalline aniline-based organic conductors", **2nd International Symposium On Molecular Materials based on Coordination and Organometallic Chemistry-MolMat'06**, Lyon, FRANCE, 07/06-10/06/2006.

COCI41: R. Demadrille*, N. Delbosc, Y. Kervella, **P. Rannou**, M. Firon, R. de Bettignies, A. Pron, "Preparation of Fluorenone containing copolymers and their applications in photovolataic cells", **European Conference on Hybrid and Organic Solar Cells-ECHOS'06**, Paris, FRANCE, 28/06-30/06/2006.

COCI42: A. Puzari, H. Janeczek, A. De Geyer, J. Planès, A. Pron, **P. Rannou***, "Ionic self-assembly and hierarchization processes in in processible, stretchable, and metallic dendronized poly(aniline) supermolecules", **41st International Symposium On Macromolecules-IUPAC-MACRO'2006-World Polymer Congress**, Rio de Janeiro, BRESIL, 16/07-21/07/2006.

COCI43: S. Martins*, H. Janeczek, A. De Geyer, I. Schuster, J. Planès, A. Pron, **P. Rannou**, "Ionic self-assembled oligo/poly(aniline)-alkylsulfonic acid comb-shaped supermolecules: Nanostructured organic conductors with tunable electronic properties", **41st International Symposium On Macromolecules-IUPAC-MACRO'2006-World Polymer Congress**, Rio de Janeiro, BRESIL, 16/07-21/07/2006.

COCI44: B. Grévin*, M. Brun, R. Demadrille, M. Dubois, S. Latil, **P. Rannou**, A. Rubio, L. Scifo, "Near Field investigations of model materials for organic and molecular electronics", **Trends in Nanotechnology-TNT'2006**, Grenoble, FRANCE, 04/09-08/09/2006.

COCI45: A. Iwan*, H. Janeczek, S. Martins, F. Mathevet, **P. Rannou**, D. Sek, "Optoelectronic properties of ionically self-assembled azomethine-based liquid crystals", **6th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials-ICEPOM-6**, Yalta, UKRAINE, 25/09-29/09/2006.

COCI46: M. Brinkmann*, **P. Rannou**, "Directional epitaxial solidification: A simple method to orient and reveal the semi-crystalline structure of conjugated polymers", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.

2007

COCI47: M. Brinkmann*, **P. Rannou**, "Directional epitaxial solidification: A simple method to orient and reveal the semi-crystalline structure of conjugated polymers", **International Symposium On Fundamental and Applied Polymer Science Towards Next Generation Materials**, Strasbourg, FRANCE, 29/01-31/01/2007.

COCI48: R. Demadrille*, N. Delbosc, **P. Rannou**, A. Pron, M. Firon, R. de Bettignes, "Fluorenone as efficient light harvesting sub-unit in polymer-PCBM based bulk-heterojunctions solar cells", **CERC3-Young Chemist Workshop**, Spa, BELGIQUE, 18/04-20/04/2007.

COCI49: R. Demadrille*, N. Delbosc, F. Lincker, S. Berson, M. Billon, **P. Rannou**, A. Pron, M. Firon, R. de Bettignes, "Design of new polymers for applications in organic photovoltaic devices", **9th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials-ICFPAM**, Cracovie, POLOGNE, 08/07-12/07/2007.

COCI50: D. Djurado*, S. Martins, M. Bée, **P. Rannou**, A. Pron, "Tetra and poly(aniline)/n-hexanesulfonic acid supramolecules: Polymorphism and dynamics", **9th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials-ICFPAM**, Cracovie, POLOGNE, 08/07-12/07/2007.

COCI51: F. Oswald*, H. Janeczek, S. Dumaz, O. Redon, R. Baptist, **P. Rannou**, "Cristaux liquides dendritiques π-conjugués pour l'optoélectronique (supra)moléclaire", **Colloque Francophone des Cristaux Liquides-CFCL'2007**, Pessac, FRANCE, 10/09-13/09/2007.

COCI52: F. Mathevet*, O. Redon, R. Baptist, H. Janeczek, K. Matczyszyn, D. Kreher, A. J. Attias, J. L. Fave, **P. Rannou**, "Synthèse, mésomorphisme et propriétés de transport électroniques d'oligo(thiophène)s et de cristaux liquides π-conjugués supramoléculaires", **Colloque Francophone des Cristaux Liquides-CFCL'2007**, Pessac, FRANCE, 10/09-13/09/2007.

COCI53: M. Brinkmann* & **P. Rannou**, "Directional epitaxial crystallization: A simple method to prepare oriented and nanostructured thin films of conjugated polymers", **Matériaux et Nanostructures Pi-Conjugués-MNPC'07**, Le Grau du Roi, FRANCE, 17/09-21/09/2007.

COCI54: F. Mathevet*, O. Redon, R. Baptist, H. Janeczek, K. Matczyszyn, D. Kreher, A. J. Attias, J. L. Fave, **P. Rannou**, "Synthèse, mésomorphisme et propriétés de transport électronique de cristaux liquides π-conjugués supramoléculaires", **Matériaux et Nanostructures Pi-Conjugués-MNPC'07**, Le Grau du Roi, FRANCE, 17/09-21/09/2007.

COCI55: D. Djurado*, S. Martins, M. Bee, **P. Rannou**, A. Pron, J.M. Zanotti, H. Bordallo, "Supramolécules de tétra(aniline)/acide *n*-alcanesulfonique: Polymorphisme et dynamique moléculaire", **Matériaux et Nanostructures Pi-Conjugués-MNPC'07**, Le Grau du Roi, FRANCE, 17/09-21/09/2007.

COCI56: D. Djurado*, M. Sniechowski, **P. Rannou**, A. Pron, W. Luzny, P. Fedorko, L. Walmsley, J. P. Travers, "Structure and electronic conduction in highly conducting poly(aniline) protonated with sulfonic acids", **7th International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure-XIPS'2007**, Cracovie, POLOGNE, 05/12-07/12/2007.

2008

COCI57: B. Grévin*, R. Demadrille, Y. Luo, **P. Rannou**, M. Linares, R. Lazzaroni, Ph. Leclère, "Nouvelles applications des microscopies AFM en électronique organique et supramoléculaire", **11ème édition du Forum des Microscopies à Sonde Locale**, La Londe Les Maures, FRANCE, 17/03-20/03/2008.

COCI58: F. Habrard, Y. Luo, F. Gustavo, M. Sanquer, B. Grévin, **P. Rannou***, "Probing electronic transport at the rubrene single crystal/dielectric interface", **4th Korea-France Workshop on Functional Molecular Materials**, Grenoble, FRANCE, 11/07-13/07/2008.

COCI59: R. Demadrille*, F. Lincker, S. Berson, J. De Girolamo, T. Jiu, D. Aldakov, **P. Rannou**, P. Reiss, B. Grévin, F. Chandezon, A. Pron, S. Bailly, S. Guillerez, R. de Bettignies, "Nanostructured polymers and composites for applications in organic photovoltaic devices", **Indo-French Workshop on Multifunctional Molecular and Hybrid Devices**, Saclay, FRANCE, 06/10-10/10/2008.

2009

COCI60: A. Iwan, N. Gruenke, H. Janeczek, S. Sadki, **P. Rannou***, "Thiazolo[5,4-*d*]thiazole-based liquid crystals: Self-organized organic semiconductors for (supra)molecular (opto)electronic applications", **5th Korea-France Workshop on Functional Nanostructured Materials for Magnetic & Optoelectronic Applications**, Strasbourg, FRANCE, 01/07-04/07/2009.

COCI61: A. Iwan, N. Gruenke, H. Janeczek, S. Sadki, **P. Rannou***, "Self-organized thiazolo[5,4-*d*]thiazole-based liquid crystals for (supra)molecular (opto)electronic applications", **Workshop on Nanosciences & Nanotechnology: From Smart Materials To Devices**, Autrans, FRANCE, 11/10-13/10/2009.

COCI62: F. Habrard, Y. Luo, F. Gustavo, M. Sanquer, M. Brinkmann, B. Grévin, **P. Rannou***, "Monocristaux de rubrène vs. P3HT orientés par solidification directionelle épitaxiale: Semi-conducteurs organiques modèles pour une meilleur compréhension du transport électronique dans les dispositifs d'électronique organique", **22ème Entretien Jacques CARTIER/Colloque Polymère et Oligomères pour L'OptoElectronique et ses Applications**, Grenoble, FRANCE, 30/11-02/12/2009.

2010

COCI63: F. Lincker, Z. Yahia, Y. Kervella, R. de Bettignies, B. Grévin, **P. Rannou**, J. P. Travers, A. Pron, R. Demadrille*, "π-conjugated oligomers and polymers for organic solar cells: From (macro)molecules to devices", **1st Polish-French Workshop on Organic Electronics and Nanophotonics-WOREN'2010**, Swieradow Zdroj, POLOGNE, 31/01-04/02/2010.

COCI64: F. Lincker, Z. Yahia, Y. Kervella, R. de Bettignies, **P. Rannou**, B. Grévin, J. P. Travers, A. Pron, R. Demadrille*, "Macromolécules π-conjuguées pour la conversion photovoltaïque: De la synthèse au dispositif", **38ème Journées d'Etudes des Polymères**, La Teste de Buch, FRANCE, 19/09-24/09/2010 .

2011

COCI64: Z. Yahya*, R. de Bettignies, **P. Rannou**, B. Grévin, A. Pron, R. Demadrille, J. P. Travers, "Macromolécules π-conjuguées pour la conversion photovoltaïque: Etude comparative de terpolymères comportant des unités benzothiadiazole ou fluorénone", **Matériaux et Nanostructures Pi-Conjuguées-MNPC'11**, Obernai, 03/10-07/10/2011

COCI65: H. Tang, L. Zhu, E. Yu, J. Lee, C. G. Willson, **P. Rannou***, "Electronic transport properties in self-organized liquid crystalline organic semi-conductors", **Workshop on Nanosciences & Nanotechnology: From Smart Materials To Devices**, Austin, ETATS-UNIS, 24/10-25/10/2011.

COCI66: R. Demadrille, Y. Kervella, P. Rannou*, "Projet CNRS-MRCT/Nanorgasol UPSECO: Ultrapurification de semi-conducteurs organiques par chromatographie d'exclusion stérique (semi)préparative", **Rencontres Photovoltaique Organique et Hybride**, Paris, FRANCE, 24/10-26/10/2011.

2012

COCI67: P. Rannou*, B. Pépin-Donat, D. Gasparutto, "Bioinspired Molecular (Opto)Electronique", **1st French-American Workshop**, Grenoble, FRANCE, 07/06-08/06/2012.

COCI68: N. Delbosc*, Z. Yahya, S. Berson, **P. Rannou**, R. Demadrille, "Préparation de polymères pi-conjugués electro-donneurs à large gap pour une utilisation en couche active de cellule photovoltaïque organique", **41ème Congrès National du Groupement Français des Polymères-GFP2012**, Saint-Martin-d'Hères, FRANCE, 19/11-22/11/2012.

2013

COCI69: O. Jaudoin*, N. Massonet, A. Carella, **P. Rannou**, J. P. Simonato, "Organic-based thermoelectric materials for the development of flexibleheat flux sensors or thermoelectric generators", **European Polymer Congress-EPF2013**, Pise, ITALIE, 16/06-21/06/2013.

IX-7) 28 Séminaires Invités Internes (2) & Externes (26) à l'UMR5819-SPrAM (SIIE1-28)

2000

SIIE1: P. Rannou*, A. Pron, "Metallic polyaniline: Molecular and supramolecular engineering", **Conseil Scientifique CEA du SCIB-SCM-SPrAM**, Saclay, FRANCE, 23/10-24/10/2000.

SIIE2: P. Rannou, A. Pron*, "Nobel Prize 2000 in chemistry for the discovery and development of conductive polymers". **Polish Chemical Society-Cracow Division**, Cracovie, POLOGNE, 15/11/2000.

SIIE3: P. Rannou, A. Pron*, "Nobel Prize 2000 in chemistry for the discovery and development of conductive polymers", **Polish Chemical Society-Warsaw Division**, Varsovie, POLOGNE, 17/11/2000.

SIIE4: P. Rannou, A. Pron*, "Nobel Prize 2000 in chemistry for the discovery and development of conductive polymers", **Bielorussian Academy of Science**, Minsk, BIELORUSSIE, 20/11/2000.

SIIE5: P. Rannou, A. Pron*, "Nobel Prize 2000 in chemistry for the discovery and development of conductive polymers", **Bielorussian State University**, Minsk, BIELORUSSIE, 21/11/2000.

SIIE6: P. Rannou*, A. Pron*, "Nobel Prize 2000 in chemistry for the discovery and development of conductive polymers", **Séminaire d'intérêt général du DRFMC/CEA-Grenoble**, Grenoble, FRANCE, 01/02/2001.

SIIE7: P. Rannou*, A. Pron, J. P. Travers, "Supraconductivité dans les matériaux organiques conjugués: Etats de l'art et prospectives PMS", **Journée prospective du Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité/DRFMC/CEA-Grenoble**, Grenoble, FRANCE, 02/02/2001.

2001

SIIE8: P. Rannou*, A. Pron, "Conjugated materials: From intrinsically conducting polymers to organic and plastic electronics/optoelectronics", **Université Paris VI-Laboratoire de Chimie Macromoléculaire-UMR7610**, Paris, FRANCE, 19/04/2001.

SIIE9: P. Rannou*, A. Pron, "Conjugated materials: From intrinsically conducting polymers to organic and plastic electronics/optoelectronics", **Ecole Normale Supérieure de Cachan-Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Moléculaire**, Cachan, FRANCE, 20/04/2001.

SIIE10: T. E. Olinga, B. Dufour, **P. Rannou***, A. Pron, J. P. Travers, D. Djurado, "Poly(aniline) "métallique" et "plastique": Ingénieries moléculaire et supramoléculaire", **Université de Pau et des Pays de l'Adour-LPCP-UMR5067**, Pau, FRANCE, 04/05/2001.

SIIE11: P. Rannou, A. Pron*, "Nobel Prize 2000 in chemistry for the discovery and development of conductive polymers", **Polish Chemical Society-Lublin Division**, Lublin, POLOGNE, 09/05/2001.

2003

SIIE12: R. Demadrille*, B. Dufour, **P. Rannou**, D. Djurado, H. Janeczek, J. P. Travers, A. Pron, "Polyaniline-plastdopants et copolymères hybrides: Nouveaux matériaux conducteurs", **Université d'Angers-UMR6501/ERT15**, Angers, FRANCE, 13/03/2003.

SIIE13: R. Demadrille*, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Synthèse et caractérisation de nouvelles architectures π-conjuguées pour le photovoltaïque plastique", **CEA-Saclay/Laboratoire des Composés Organiques Fonctionnels**, Saclay, FRANCE, 23/10/2003.

SIIE14: R. Demadrille*, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, S. Quillard, S. Lefrant, "Regiochemically well-defined alternate copolymers: Tuning of the optical and electrochemical properties via oligoaniline grafting", **Chemistry Department/Bar Ilan University**, Tel Aviv, ISRAEL, 17/11/2003.

2005

SIIE15: P. Rannou*, "Ionically self-organized and hierarchized metallic and thermostable poly(aniline) comb-shaped supramolecules: From basic science to plastic electronic applications", **Indian Institute of Chemical Technology (IICT)**, Hyderabad, INDE, 22/03/2005.

SIIE16: P. Rannou*, "Ionically self-organized and hierarchized metallic and thermostable poly(aniline) comb-shaped supramolecules", **Institut Charles Sadron-CNRS-UPR22**, Strasbourg, FRANCE, 17/05/2005.

2006

SIIE17: P. Rannou*, "Self-assembly & hierarchisation of liquid crystalline organic semi-conductors & organic conductors by multiple non-covalent interactions", **Séminaire interne (Sem'in) de l'UMR5819-SPrAM (CEA-CNRS-UJF)**, Grenoble, FRANCE, 19/04/06.

SIIE18: A.J. Attias* & **P. Rannou***, "Electronique organique: Historique, introductions & concepts", **Séminaire OMNT [UMS2920(CEA-CNRS)]-Electronique Organique-Etat de l'Art & Perspectives**, Paris, FRANCE, 20/06/06.

2007

SIIE19: P. Rannou*, "Thermotropic π-conjugated liquid crystalline organic semi-conductors", **Institut Charles Sadron-CNRS-UPR22**, Strasbourg, FRANCE, 10/12/2007.

2009

SIIE20: P. Rannou*, "Electronic transport @ the single crystal *vs.* liquid crystalline organic semi-conductor/gate dielectric interface", **UMR7504-IPCMS-Institut de Physique et Chimie de Strasbourg**, Strasbourg, FRANCE, 19/05/2009.

SIIE21: P. Rannou*, "Self-organized thiazolo[5,4-*d*]thiazole-based liquid crystalline organic semiconductors", **Centre of Polymer and Carbon Materials-Polish Academy of Sciences**, Zabrze, POLOGNE, 20/10/2009.

2010

SIIE22: P. Rannou*, "Self-organized Organic SemiConductors (OSCs): (Macro/Supra)Molecular engineering approaches towards their ultimate intrinsic (opto)electronic properties", **Center for Nano- and Molecular science and Technology (CNM)-University of Texas at Austin**, Austin, ETATS-UNIS, 16/04/2010.

SIIE23: P. Rannou*, "*N,N'*-di-*n*-alkyl-1,2,4,5-benzentetracarboxylic diimide-based liquid crystalline organic semiconductors", **Centre of Polymer and Carbon Materials-Polish Academy of Sciences**, Zabrze, POLOGNE, 08/07/2010.

SIIE24: P. Rannou*, "(Macro/Supra)Molecular engineering approaches towards self-organized Organic SemiConductors (OSCs) with tunable & optimized (opto)electronic properties", **Department of Applied Physics-Aalto University**, Helsinki, FINLANDE, 14/12/2010.

2011

SIIE25: P. Rannou*, D. Gasparutto, "DNA-based 1D vs. 2D vs. 3D structuration of organic (semi)conductors: Towards efficient bioinspired molecular optoelectronics?", **CEA-Journée thématique Structuration 2D/3D à based'ADN**, Grenoble, FRANCE, 29/09/2011.

2012

SIIE26: P. Rannou*, "Single Polymer Chain (Opto)Electronics", **Séminaire interne (Sem'in) de l'UMR5819-SPrAM (CEA-CNRS-UJF)**, Grenoble, FRANCE, 18/04/2012.

SIIE27: P. Rannou*, "Self-organized organic semiconductors: From nanosciences to organic (opto)electronics", **Louisiana State University LA-Bridge Seminar/Webminar**, Baton-Rouge+Grenoble, ETAT-UNIS+FRANCE, 24/04/2012.

SIIE28: P. Rannou*, "Self-organized organic semiconductors: From nanoobjects to optoelectronic devices", **UPR5301-CERMAV-Centre de Recherches sur les Macromolecules Végétales**, Grenoble, FRANCE, 19/06/2012.

IX-8) 28 Communications par Affiche (CAAP1-28) et 28 Articles Publiés dans des actes de Congrès ou revues (inter)nationales à comités de lecture

1996

CAAP1: P. Rannou*, M. Nechtschein, "Aging studies on polyaniline: Conductivity and thermal stability", *Synth. Met.* **84(1-3)**, 1997, pp 755-756. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'96**, Snowbird, UTAH, USA, 28/07-02/08/1996.

1997

CAAP2: P. Rannou*, M. Nechtschein, "PANI-CSA films: Ageing and kinetics of conductivity degradation", *J. Chim. Phys*. **95(6)**, 1998, pp 1410-1413. **Journées Polymères Conducteurs-JPC'97**, Tours, FRANCE, 22/09-26/09/1997.

CAAP3: D. Berner*, **P. Rannou**, J. P. Travers, D. Djurado, "Investigation of ageing effects in PANI-CSA by conductivity and structural measurements", *J. Chim. Phys.* **95(6)**, 1998, pp 1414-1417. **Journées Polymères Conducteurs-JPC'97**, Tours, FRANCE, 22/09-26/09/1997.

CAAP4: J. Davenas*, **P. Rannou**, J. Planès, "Etude par réflectance optique de polymères conducteurs: Vieillissement de la polyaniline et propriétés optiques de composites conducteurs", *J. Chim. Phys.* **95(6)**, 1998, pp 1418-1422. **Journées Polymères Conducteurs-JPC'97**, Tours, FRANCE, 22/09-26/09/1997.

1998

CAAP5: P. Rannou*, M. Nechtschein, "Ageing of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Kinetics of conductivity decay and lifespan", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, 474. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP6: D. Berner, J. Davenas, M. Nechtschein*, **P. Rannou**, J.P. Travers, "Annealing effect in polyaniline-CSA upon moderate heating", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, pp 727-728. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP7: A. Pron, **P. Rannou***, A. Gawlicka, I. Kulszewicz, D. Berner, M. Nechtschein, "Metallic polyaniline processed from 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol", *Synth. Met*., **101(1-3)**, 1999, pp 729-730. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP8: B. Beau*, J. P. Travers, F. Genoud, **P. Rannou**, "NMR study of ageing effect in polyaniline-CSA", *Synth. Met*., **101(1-3)**, 1999, pp 778-779. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP9: F. Genoud*, M. Nechtschein, **P. Rannou**, M. Escoubes, V. Rouyer, "Gas sorption and ESR studies of ageing in PANI-CSA", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, pp 798-799. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP10: D. Djurado*, B. Gilles, **P. Rannou**, J. P. Travers, "Structural investigation of the effect of ageing on conducting polyanilines", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, pp 803-804. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP11: P. Rannou*, D. Rouchon, Y. F. Nicolau, M. Nechtschein, A. Ermolieff, "Chemical degradation of aged CSA-protonated PANI films analyzed by XPS", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, pp 823-824. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP12: P. Rannou*, A. Pron, M. Nechtschein, "UV-Vis-NIR studies of new PANI/dopant/solvent associations with metallic-like behaviour", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, pp 827-828. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP13: P. Rannou *, M. Nechtschein, "Ageing and lifespan of PANI-CSA: Kinetics of conductivity decay and chemical degradation", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, 829. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP14: D. Berner*, J. P. Travers, **P. Rannou**, "Investigation of the ageing effect on PANI-CSA by conductivity and magnetoresistance measurements", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, pp 836-837. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP15: J. P. Travers*, A. Wolter, **P. Rannou**, M. Nechtschein, B. Gilles, D. Djurado, "Ageing of PANI-HCl: A grain size story", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, 838. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP16: P. Terech, M. Trznadel, **P. Rannou**, J. P. Travers*, M. Nechtschein, J. F. Legrand, D. Djurado, "Preliminary SANS studies of PANI-CSA films", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, 839. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP17: M. Trznadel, **P. Rannou***, "Effect of solvent-dopant competition on the conductivity of polyaniline films", *Synth. Met*. **101(1-3)**, 1999, 842. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

CAAP18: J. Davenas*, **P. Rannou**, "Optical reflectance and RBS studies of thermally aged CSA protonated polyaniline films", *Synth. Met*., **102(1-3)**, 1999, pp 1282-1283. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'98**, Montpellier, FRANCE, 11/07-18/07/1998.

2000

CAAP19: P. Rannou*, B. Dufour, J. P. Travers, A. Pron, "New PANI/dopant/solvent associations for processing of metallic PANI", *Synth. Met.* **119**, 2001, pp 441-442. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'2000**, Gastein, AUTRICHE, 15/07-21/07/2000.

CAAP20: P. Fedorko, J. Fraysse, A. Dufresne, J. Planès, J. P. Travers*, **P. Rannou**, A. Pron, "New counterion-plasticized polyaniline with improved mechanical and thermal properties: Comparison with PANI-CSA", *Synth. Met.* **119**, 2001, pp 445-446. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'2000**, Gastein, AUTRICHE, 15/07-21/07/2000.

2001

CAAP21: M. Bée, D. Djurado, J. Combet, M. A. Gonzalez*, **P. Rannou**, B. Dufour, D. Marque, "Dynamics of flexible counter-ions in conducting polyaniline: A quasielastic neutron scattering study", *Appl. Phys*. *A* **74(S1)**, 2002, pp s402-s404. **International Conference on Neutron Scattering-ICNS'2001**, Munich, ALLEMAGNE, 09/09-13/09/2001.

2002

CAAP22: B. Dufour, **P. Rannou***, D. Djurado, M. Bée, A. Pron, "Doping-induced stretchability of metallic polyaniline", *Synth. Met*. **135-136**, 2003, pp 323-324. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'02**, Shangaï, CHINE, 29/06-05/07/2002.

CAAP23: D. Djurado*, M. Bée, B. Dufour, P. Rannou, A. Pron, J. P. Travers, A. Pron, "lattice stiffening and electronic localization in conducting polyaniline based compounds", *Synth. Met*. **135-136**, 2003, pp 259-260. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'02**, Shangaï, CHINE, 29/06-05/07/2002.

2004

CAAP24: R. Payerne*, **P. Rannou**, D. Djurado, F. Genoud, A. Pron, J. P. Travers, "New Insight on local electronic transport properties of poly(aniline): A comparative study of oligo(aniline) model compound and polymer using spin dynamics techniques", *Synth. Met*. **152(1-3)**, 2005, pp 193-196. **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'04**, Wollongong, AUSTRALIE, 28/06-02/07/2004.

CAAP25: A. Iwan*, D. Sek, H. Janeczek, **P. Rannou**, A. Pron, "New conjugated oligo(ketanil)s: Synthesis and optical properties in the base and protonated forms", *e-polymers*, **2 pages Proceeding paper available @ http://www.e-polymers.org/paris/**, 2005, Contribution N°L1901.pdf, **World Polymer Congress-IUPAC MACRO'2004-40th International Symposium on Macromolecules**, Paris, FRANCE, 04/07-09/07/2004.

CAAP26: R. Demadrille, B. Grévin, M. Brun, **P. Rannou***, A. Pron, "STM studies of self-organized regioregular π-conjugated polymers 2D polycrystals", *e-polymers*, **2 pages Proceeding paper available @ http://www.e-polymers.org/paris/**, 2005, Contribution N°L2291.pdf, **World Polymer Congress-IUPAC MACRO'2004-40th International Symposium on Macromolecules**, Paris, FRANCE, 04/07-09/07/2004.

2005

CAAP27: A. Iwan*, D. Sek, H. Janeczek, J. P. Bonnet, **P. Rannou**, A. Pron, "Ionically self-assembled oligo(ketanil)s-amphiphiles supramolecules with tunable photoluminescent properties", *EPF'2005-CD of extended abstracts*: Contribution N°P9.4-11, **2005**, Extended Abstract N°1522.pdf. **European Polymer Congress-EPF'2005**, Moscou, RUSSIE, 27/06-01/07/2005.

2006

CAAP28: Y. Luo*, M. Brun, **P. Rannou**, B. Grévin, "AFM and SEM investigations of growth of rubrene thin film, spherulites and nanowires", *Phys. Status Solidi A* **204(6)**, 2007, pp 1851-1855. **Trends in Nanotechnology-TNT'2006**, Grenoble, FRANCE, 04/09-08/09/2006.

IX-9) 99 Communications par Affiche (CAff1-99)

1997

CAff1: P. Rannou*, E. Banka, A. Pron, M. Nechtschein, "UV-Vis-NIR spectroscopic studies on undoped and protonated PANI solutions in 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol", **Journées Polymères Conducteurs-JPC'97**, Tours, FRANCE, 22/09-26/09/1997.

CAff2: F. Genoud*, M. Nechtschein, **P. Rannou**, M. Escoubes, V. Rouyer, "Vieillissement de la polyaniline et diffusion gazeuse", **Journées Polymères Conducteurs-JPC'97**, Tours, FRANCE, 22/09-26/09/1997.

2001

CAff3: P. Rannou*, B. Dufour, A. Pron, J. P. Travers, D. Djurado, A. de Geyer, "Tetra-Aniline: Synthesis, structural organization and transport properties of a model compound of poly(aniline)", **Journées Polymères Conducteurs-JPC'01**, Angers, FRANCE, 17/09-21/09/2001.

CAff4: Y. Kervella*, **P. Rannou**, O. Stéphan, "Fractionnement par extraction solide-liquide de poly(9,9'-di-*n*-nonylfluorène-2,7-diyl)", **Journées Polymères Conducteurs-JPC'01**, Angers, FRANCE, 17/09-21/09/2001.

CAff5: M. Zagorska*, I. Kulszewicz-Bajer, O. Blet, P. Zawirska, B. Dufour, **P. Rannou**, A. Pron, "Poly(aniline) protonated with diesterd of 5-sulfo-*i*-phthalic acid: Spectroscopic and transport properties", **Journées Polymères Conducteurs-JPC'01**, Angers, FRANCE, 17/09-21/09/2001.

CAff6: M. Bée, D. Djurado, J. Combet, M. A. Gonzalez*, **P. Rannou**, B. Dufour, A. Pron, D. Marque, "Dynamics of flexible counter-ions in conducting polyaniline: A quasielastic neutron scattering study", **European Conference on Neutron Scattering**, Munich, ALLEMAGNE, 09/09-13/09/2001.

2002

CAff7: B. Dufour, S. Quillard, M. Zagorska, **P. Rannou**, I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron*, "Raman spectroelectrochemical investigations of 3-alkylthiophene and 3-oligoanilinethiophene co-polymers", **5th International Symposium on Functional π-Electron Systems-Fπ5**, Ulm, ALLEMAGNE, 30/05-04/06/2002.

CAff8: M. Zagorska*, B. Dufour, **P. Rannou**, I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, "Co-polymers of 3-alkylthiophene and thiophene functionalized with aniline oligomers: Preparation and spectroelectrochemical behavior", **5th international symposium on Functional π-electron Systems-Fπ5'02**, Ulm, ALLEMAGNE, 30/05-04/06/2002.

CAff9: D. Djurado*, M. Bée, B. Dufour, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Rigidification de réseau et localisation électronique dans des composes conducteurs de la polyaniline", **11ème journée de Neutronique-Société Française de Neutronique**, Presqu'île de Giens, FRANCE, 26/05-31/05/2002.

CAff10: B. Dufour*, **P. Rannou**, A. Pron, M. Zagorska, S. Quillard, "Poly(3-octylthiophene-co-3-oligoanilinethiophene)-A copolymer of dual electrochemical activity", **World Polymer Congress-IUPAC MACRO'2002-39th International Symposium on Macromolecules**, Pékin, CHINE, 07/07-12/07/2002.

CAff11: R. Payerne*, B. Grévin, **P. Rannou**, J. P. Bonnet, A. Pron, J. P. Travers, "Etude à différentes échelles de semi-conducteurs organiques par microscopie à effet tunnel", **13ème Rencontre Régionale de la Recherche**, Grenoble, FRANCE, 26/09/2002.

2003

CAff12: D. Djurado*, M. Bée, **P. Rannou**, B. Dufour, A. Pron, "Dynamics of flexible counter-ions inserted in a conducting rigid polymer matrix", **3rd European Conference on Neutron Scattering-ECNS'2003**, Montpellier, FRANCE, 03/09-06/09/2003.

CAff13: M. Bée*, D. Djurado, **P. Rannou**, B. Dufour, A. Pron, M. A. Gonzalez, "Dynamics of tetramer units of polyaniline inserted with flexible counter-ions in relation with their electronic properties", **3rd European Conference on Neutron Scattering-ECNS'2003**, Montpellier, FRANCE, 03/09-06/09/2003.

CAff14: B. Grévin*, R. Payerne, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Multi-scale STM studies of self-organized regioregular poly(3-alkylthiophene) films", **7th European Conference on Molecular Electronics-ECME7**, Avignon, FRANCE, 10/09-14/09/2003.

CAff15: A. Iwan, D. Sek, **P. Rannou***, J. Kasperczyk, H. Janeczek, Z. Mazurak, A. Pron, "Molecular, macromolecular and supramolecular approaches for the tuning of thermal and optical properties of poly(ketanil)s-based π-conjugated architectures", **10ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'03**, Dourdan, FRANCE, 15/09-19/09/2003.

CAff16: G. Vilaça*, **P. Rannou**, S. Guillerez, "Polymères conjugués à base d'oligothiophènes régioréguliers pour la conversion photovoltaïque", **10ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'03**, Dourdan, FRANCE, 15/09-19/09/2003.

CAff17: D. Djurado*, M. Bée, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Dynamique moléculaire dans les composés conducteurs plastdopés de la polyaniline étudiée par diffusion quasiélastique des neutrons", **10ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'03**, Dourdan, FRANCE, 15/09-19/09/2003.

CAff18: R. Payerne*, **P. Rannou**, D. Djurado, F. Micoud, F. Genoud, J. P. Travers, "Etude comparative de la structure et des propriétés électroniques du polymère et du tétramère d'aniline", **10ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'03**, Dourdan, FRANCE, 15/09-19/09/2003.

CAff19: M. Sniechowski*, D. Djurado, B. Dufour, **P. Rannou**, A. Pron, W. Luzny, "Analyse de la structure lamellaire désordonnée de composés conducteurs plastdopés de la polyaniline", **10ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'03**, Dourdan, FRANCE, 15/09-19/09/2003.

CAff20: P. Fedorko, D. Djurado, R. Payerne, B. Dufour, A. Pron, **P. Rannou**, M. Trznadel, J. P. Travers*, "Transition isolant-métal dans la polyaniline induite par des plastifiants", **10ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'03**, Dourdan, FRANCE, 15/09-19/09/2003.

CAff21: J. P. Travers*, R. Demadrille, **P. Rannou**, A. Pron, C. Querner, P. Reiss, F. Chandezon, G. Quemard, N. Joussaud, R. Payerne, B. Grévin, M. Brun, "New organic and inorganic-organic systems for photovoltaic applications", **Science BAZAAR**, Linz, AUTRICHE, 25/09-26/09/2003.

2004

CAff22: M. Brun*, R. Payerne, R. Demadrille, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, B. Grévin, "STM structural studies of a regioregular alternate π-conjugated copolymer and its related macromonomer on HOPG", **7ème Edition du Forum des Microscopies à Sonde Locale**, Ax les thermes-Bonascre, FRANCE, 23/03-26/03/2004.

CAff23: B. Grévin*, M. Brun, R. Demadrille, R. Payerne, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "STM studies of self-organized π-conjugated macromonomer and regioregular alternate π-conjugated copolymer", **E-MRS'2004 Spring Meeting, Symposium F-Supramolecular approaches to organic electronics and nanotechnology**, Strasbourg, FRANCE, 24/05-28/05/2004.

CAff24: B. Grévin, M. Brun*, R. Demadrille, R. Payerne, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "STM studies of self-organized π-conjugated macromonomer and regioregular alternate π-conjugated copolymer", **Journées "Nanosciences à la DSM"**, Grenoble, FRANCE, 17/06/2004.

CAff25: G. Vilaça*, **P. Rannou**, S. Guillerez, "Synthesis and characterization of conjugated polymers alternating regioregular (3-octylthiophene) oligomers and 2,2'-bipyridine complexed with Ru(II) and without", **6th International Symposium on Functional π-Electron Systems-Fπ6**, Ithaca, USA, 14/06-18/06/2004.

CAff26: M. Brun*, R. Payerne, **P. Rannou**, R. Baptist, B. Grévin, "STM/STS studies of self-assembled π-conjugated regioregular poly(3-alkylthiophene)s", **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'04**, Wollongong, AUSTRALIE, 28/06-02/07/2004.

CAff27: M. Brun*, L. Scifo, R. Payerne, R. Demadrille, **P. Rannou**, A. Pron, B. Grévin, "Self-organisation of fluorenone-based monomer and polymer for organic electronics", **1ères Rencontres Grenobloises d'Electronique Moléculaire-ElecMol04**, Grenoble, FRANCE, 16/09-17/09/2004.

CAff28: R. Demadrille*, M. Brun, B. Grévin, M. Firon, J. Leroy, **P. Rannou**, J. P. Travers, A. Pron, "Copolymères π-conjugués régioréguliers à base de fluorenone: Synthèse, caractérisation et utilisation dans des dispositifs photovoltaiques", **Dispositifs Electroniques Organiques-DIELOR'04**, Limoges, FRANCE, 15/09-17/09/2004.

2005

CAff29: S. Martins*, **P. Rannou**, A. Pron, "Toward ionically self-organized LC organic conductors for plastic electronics: Amphiphiles-Oligo/Poly(aniline) complexes", **Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems-HERCULES'2005**, Grenoble, FRANCE, 20/02-25/03/2005.

CAff30: M. Brun*, S. Decossas, F. Triozon, **P. Rannou**, B. Grévin, "Nanometer scale mechanical properties probed by 2D dynamic force spectroscopy with rigid cantilever", **8ème Edition du Forum des Microscopies à Sonde Locale**, Anglet, FRANCE, 29/03-01/04/2005.

CAff31: A. Iwan*, D. Sek, H. Janeczek, J. P. Bonnet, A. Pron, **P. Rannou**, "Solution processible and photoluminescent ionically self-organized oligo(ketanil)/amphiphile supramolecules for plastic electronics", **6th International Polymer Seminar**, Gliwice, POLOGNE, 23/06/2005.

CAff32: L. Scifo*, M. Brun, **P. Rannou**, B. Grévin, M. Dubois, S. Latil, A. Rubio, "Electronic properties of self-organized poly(3-dodecylthiophene) monolayers probed at the single chain scale by 2D STS imaging", **Trends in Nanotechnology-TNT'2005**, Oviedo, ESPAGNE, 29/08-02/09/2005.

CAff33: A. Iwan, H. Janeczek, D. Sek, J.P. Bonnet, A. Pron, **P. Rannou***, "Ionically self-organized oligo(ketanil)/stardopant supramolecules: Thermostable organic semiconductors with tunable absorption & photoluminescent features", **11ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'05**, Batz-sur-Mer, FRANCE, 12/09-16/09/2005.

CAff34: D. Djurado*, M. Sniechowski, M. Bée, M. Johnson, M. Gonzalez, **P. Rannou**, B. Dufour, "Simulations numériques de la dynamique moléculaire des contre-ions dans des composés plastiques et conducteurs de la poly(aniline): Comparaison avec les mesures de diffusion quasi-élastiques des neutrons ", **11ème Journées Polymères Conducteurs-JPC'05**, Batz-sur-Mer, FRANCE, 12/09-16/09/2005.

CAff35: S. Martins*, H. Janeczek, I. Schuster, A. de Geyer, J. Planès, **A. Pron**, P. Rannou, "Ionically self-assembled thermotropic liquid crystalline oligo/poly(aniline)-alkylsulfonic acids supra(macro)molecules", **2nd Meeting on Molecular Electronics-ElecMol05**, Grenoble, FRANCE, 19/12-21/12/2005.

CAff36: R. Demadrille*, M. Firon, R. de Bettignes, J. Leroy, B. Grévin, M. Brun, **P. Rannou**, A. Pron, "Plastic solar cells based on fluorenone containing oligomers and regioregular alternate copolymers", **2nd Meeting on Molecular Electronics-ElecMol05**, Grenoble, FRANCE, 19/12-21/12/2005.

CAff37: F. Gustavo*, F. Lefloch, M. Sanquer, Y. Luo, **P. Rannou**, B. Grévin, "FET structures for organic thin films electrical characterizations", **2nd Meeting on Molecular Electronics-ElecMol05**, Grenoble, FRANCE, 19/12-21/12/2005.

CAff38: Y. Luo*, M. Brun, **P. Rannou**, B. Grévin, "Dendritic growth of micro-crystalline rubrene on SiO_2", **2nd Meeting on Molecular Electronics-ElecMol05**, Grenoble, FRANCE, 19/12-21/12/2005.

CAff39: M. Brun*, S. Decossas, F. Triozon, **P. Rannou**, B. Grévin, "Tuning fork AFM for soft materials studies and nanotool developments in organic and molecular electronics", **2nd Meeting on Molecular Electronics-ElecMol05**, Grenoble, FRANCE, 19/12-21/12/2005.

2006

CAff40: R. Demadrille*, F. Mathevet, L. Scifo, M. Brun, B. Donnio, H. Janeczek, J. Pécaut, A. J. Attias, B. Grévin, **P. Rannou**, A. Pron, "3D *vs.* 2D self-organization of octylthiophene end-capped fluorenone-based liquid crystals", **7th International Symposium on Functional π-Electron Systems-Fπ7**, Osaka, JAPON, 15/05-20/05/2006.

CAff41: S. Martins, M. Bée, D. Djurado*, **P. Rannou**, E. Bordallo, J. M. Zanotti, "Dynamique moléculaire de supramolécules cristal-liquides d'oligoaniline/acide *n*-alcanesulfonique: Une etude par diffusion incohérente quasi-élastique des neutrons", **14ème Journées de la Neutronique-Société Française de Neutronique**, Murol, FRANCE, 16/05-19/05/2006.

CAff42: A. Puzari*, H. Paneczek, A. De Geyer, J. Planès, S. Palaniappan, A. Pron, **P. Rannou**, "Ionically self-organized and dendronized poly(aniline) supermolecules: Towards solution processible, stretchable, and metallic organic conductors for organic electronics applications", **Indo-French Workshop on Molecular and Organic Electronics**, Lille, FRANCE, 22/05-24/05/2006.

CAff43: Y. Luo*, **P. Rannou**, B. Grévin, "Growth of rubrene micro-crystals thin films on "template" layers", **Indo-French Workshop on Molecular and Organic Electronics**, Lille, FRANCE, 22/05-24/05/2006.

CAff44: A. Iwan, H. Janeczek, S. Martins, F. Mathevet, **P. Rannou***, D. Sek, "Synthesis, ionic self-assembly, and optoelectronic properties of bis(azomethine) liquid crystals", **2nd International Symposium on Molecular Materials based on Coordination and Organometallic Chemistry-MolMat'06**, Lyon, FRANCE, 07/06-10/06/2006.

CAff45: F. Mathevet*, O. Redon, R. Baptist, **P. Rannou**, "Supramolecular twin liquid crystals based on functionalized π-conjugated mesogneic building blocks: Synthesis, thermal behaviours, and electronic transport properties", **2nd International Symposium On Molecular Materials based on Coordination and Organometallic Chemistry-MolMat'06**, Lyon, FRANCE, 07/06-10/06/2006.

CAff46: F. Mathevet*, R. Demadrille, L. Scifo, M. Brun, B. Donnio, H. Janeczek, J. Pécaut, A. J. Attias, B. Grévin, **P. Rannou**, A. Pron, "Synthesis, structural organization, mesomorphic behaviour, and self-assembly of fluorenone-based liquid crystals", **21st International Liquid Crystal Conference-ILCC'2006**, Keystone, USA, 02/07-07/07/2006.

CAff47: F. Mathevet*, H. Janeczek, O. Redon, R. Baptist, **P. Rannou**, "π-conjugated supramolecular and twin liquid crystals: Syntheses, self-assembly, mesomorphic behaviours, and (opto)electronic properties", **21st International Liquid Crystal Conference-ILLC'2006**, Keystone, USA, 02/07-07/07/2006.

CAff48: A. Puzari, H. Janeczek, A. de Geyer, J. Planès, S. Palaniappan, **P. Rannou**, A. Pron*, "Ionically self-assembled and hierarchized poly(aniline)-dendrondopant supermolecules", **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'2006**, Dublin, IRELANDE, 02/07-07/07/2006.

CAff49: D. Djurado*, M. Sniechowski, M. Bée, **P. Rannou**, A. Pron, W. Luzny, "Structure, dynamics, and conductivity of "plastdoped" poly(aniline)", **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'2006**, Dublin, IRELANDE, 02/07-07/07/2006.

CAff50: D. Djurado*, M. Sniechowski, J. Planès, A. de Geyer, **P. Rannou**, A. Pron, J. P. Travers, "Structure and electronic transport properties of stretched films of "plastdoped" poly(aniline)", **International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals-ICSM'2006**, Dublin, IRELANDE, 02/07-07/07/2006.

CAff51: A. Iwan*, S. Martins, F. Mathevet, H. Janeczek, R. Kwiatkowski, A. Pron, **P. Rannou**, D. Sek, "Thermotropic azomethine-based liquid crystals for plastic electronics", **18th IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry-ICPOC'06**, Varsovie, POLOGNE, 20/08-25/08/2006.

CAff52: L. Scifo*, R. Demadrille, F. Mathevet, M. Brun, B. Donnio, H. Janeczek, J. Pécaut, A. J. Attias, **P. Rannou**, A. Pron, B. Grévin, "STM study of π-conjugated fluorenone-based self-assembled organic semiconductors", **Trends in Nanotechnology-TNT'2006**, Grenoble, FRANCE, 04/09-08/09/2006.

CAff53: M. Brun*, I. Duszynski, S. De Cossas, **P. Rannou**, B. Grévin, "Tuning fork based nanotool-box for organic and molecular electronics", **Trends in Nanotechnology-TNT'2006**, Grenoble, FRANCE, 04/09-08/09/2006.

CAff54: B. Grevin, **P. Rannou**, Y. Luo, F. Mathevet, M. Sanquer, F. Gustavo, F. Lefloch, D. Vuillaume, K. Lmimouni, S. Lenfant*, "TrENTO: Transport Electronique dans les Nano-Transistors à effet de champ Organique", **Réseau National en Nanosciences et en Nanotechnologies-Journées 3N**, Besançon, FRANCE, 06/11-08/11/2006.

CAff55: D. Djurado*, M. Bée, M. Sniechowski, J. Planès, **P. Rannou**, A. Pron, "Dynamics and strong electron-phonon coupling in conducting supramolecular poly(aniline) compounds", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.

CAff56: Y. Luo*, M. Brun, **P. Rannou**, B. Grévin, "AFM and SEM study of rubrene micro-crystal thin film and nanowire growth", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.

CAff57: F. Gustavo*, Y. Luo, F. Mathevet, F. Lefloch, M. Sanquer, **P. Rannou**, B. Grévin, "Rubrene single crystal organic field-effect transistors with recessed electrodes", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.

CAff58: A. Puzari*, F. Mathevet, H. Janeczek, **P. Rannou**, "Synthesis, self-assembly, and mesomorphic behaviour of functionalized biphenyl and π-conjugated supramolecular liquid crystals for organic (opto)electronic applications", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.

CAff59: A. Iwan*, H. Janeczek, R. Kwiatkowski, D. Sek, **P. Rannou**, "Ionically self-assembled Terephthalylidene-*Bis*-Alkyl/AlkoxyAniline π-conjugated supramolecular liquid crystals: Tuning up self-organization & (opto)electronic properties of TBAA-based LC organic semi-conductors through non-covalent interactions", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.

CAff60: F. Mathevet*, H. Janeczek, O. Redon, R. Baptist, **P. Rannou**, "Oligo(thiophene)s and π-conjugated supramolecular liquid crystals: Self-assembled organic semiconductors for LC-OFETs", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.
Communication par affiche récompensée par un des 8 prix poster ChimTronique d'ElecMol06.

CAff61: F. Mathevet, R. Demadrille, L. Scifo, F. Lincker*, M. Brun, B. Donnio, H. Janeczek, J. Pécaut, A.J. Attias, B. Grévin, **P. Rannou**, A. Pron, "Fluorenone-based liquid crystals: Synthesis, thermotropic behaviour and 2D self-organization.", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.

CAff62: L. Scifo*, R. Demadrille, **P. Rannou**, B. Grévin, "STM/NC-AFM study of supramolecular assemblies of π-conjugated organic semiconductors", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.
Communication par affiche récompensée par un des 8 prix poster ChimTronique d'ElecMol06

CAff63: L. Scifo*, R. Demadrille, **P. Rannou**, B. Grévin, S. Tanaka, H. Suzuki, S. Mashiko, "LC-STM/FM-AFM studies of self-organized π-conjugated model monomers", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.

CAff64: M. Brun*, I. Duszynski, **P. Rannou**, B. Grévin, "Dynamic nanostencil project for *in situ* electrical connection of organic nano-object under UHV", **3rd International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol'06**, Grenoble, FRANCE, 11/12-15/12/2006.

2007

CAff65: F. Mathevet*, O. Redon, R. Baptist, H. Janeczek, K. Matczyszyn, D. Kréher, A. J. Attias, J. L. Fave, **P. Rannou**, "Synthesis, mesomorphic behaviour, and electronic transport properties of oligo(thiophene)s and π-conjugated supramolecular liquid crystals", **9th European Conference on Liquid Crystals-ECLC'2007**, Lisbone, PORTUGAL, 02/07-06/07/2007.

CAff66: R. Kwiatkowski*, A. Iwan, H. Janeczek, **P. Rannou**, "WAXS and time-resolved SAXS/WAXS Investigations of TBBA-based liquid crystalline organic semiconductors", **9th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials-ICFPAM**, Cracovie, POLOGNE, 08/07-12/07/2007.

CAff67: A. Iwan, H. Janeczek, F. Oswald*, **P. Rannou**, "Cristaux liquides semi-conducteurs organiques: Synthèse, mésomorphisme et propriétés (opto)électroniques", **Colloque Francophone des Cristaux Liquides-CFCL'2007**, Pessac, FRANCE, 10/09-13/09/2007.

CAff68: A. Iwan*, H. Janeczek, E. Poulet, A. de Geyer, **P. Rannou**, "Liquid crystalline dendrimers: Synthesis, self-assembly, and (opto)electronic properties", **Matériaux et Nanostructures Pi-Conjugués-MNPC'07**, Le Grau du Roi, FRANCE, 17/09-21/09/2007.

CAff69: F. Oswald*, H. Janeczek, F. Mathevet, J. L. Fave, O. Redon, R. Baptist, **P. Rannou**, "Jonction p/n dendritique pour l'(opto)électronique supramoléculaire", **Workshop ChimTronique**, Grenoble, FRANCE, 07/11-08/11/2007.

CAff70: R. Kwiatkowski*, A. Iwan, H. Janeczek, **P. Rannou**, "WAXS and time-resolved SAXS/WAXS investigations of azomethine-decyl sulfonic acid complex", **7th International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure-XIPS'2007**, Cracovie, POLOGNE, 05/12-07/12/2007

2008

CAff71: F. Habrard*, Y. Luo, B. Grévin, **P. Rannou**, F. Gustavo, M. Sanquer, "Electronic Transport In sub-μm thick single crystal", **E-MRS Spring Meeting 2008**, Strasbourg, France, 26/05-30/05/2008.

CAff72: A. Iwan*, F. Oswald, H. Janeczek, P. Hiekkataipale, O. T. Ikkala, **P. Rannou**, " Synthesis, self-assembly & self-organization of π-conjugated multi-block liquid crystals for supramolecular electronics", **7th International Polymer Seminar**, Gliwice, POLOGNE, 26/06/2008.

CAff73: F. Mathevet*, O. Redon, R. Baptist, H. Janeczek, K. Matczyszyn, D. Kreher, A. J. Attias, J.L. Fave, **P. Rannou**, "Synthesis, mesomorphic behaviour, an electronic transport properties of oligo(thiophene)s and π-conjugated supramolecular liquid crystals", **22nd International Liquid Crystal Conference-ILCC'2008**, Jeju, COREE du SUD, 29/06-04/07/2008.

CAff74: K. Matczyszyn, J. Tomczyk, F. Mathevet*, D. Kreher, A. J. Attias, **P. Rannou**, J. L. Fave, "Synthesis and mesomorphic behaviour of oligo(thiophene) derivatives for optoelectronic applications ", **22nd International Liquid Crystal Conference-ILCC'2008**, Jeju, COREE du SUD, 29/06-04/07/2008.

CAff75: F. Habrard*, L. Picard, Y. Kervella, R. Demadrille, B. Grévin, **P. Rannou**, F. Gustavo, J. Hayton, "Polyquaterthiophene nanostructuration: Morphology and transport properties", **4th International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol08**, Grenoble, France, 08/12-12/12/2008.

CAff76: D. Kréher*, K. Matczyszyn, J. Tomczyk, F. Mathevet, D. Kreher, A. J. Attias, **P. Rannou**, J. L. Fave, "Synthesis, mesomorphic behaviour, and charge transport properties of oligo(thiophene) derivatives for optoelectronic applications", **4th International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol08**, Grenoble, FRANCE, 08/12-12/12/2008.

2009

CAff77: A. Iwan*, H. Janeczek, M. Domanski, **P. Rannou**, "Optical, thermal, and electrical properties of phosphorous-based thermotropic liquid crystalline dendrimers", **18th Polish Conference on Liquid Crystals-CLC'2009**, Augustow, POLOGNE, 04/09-08/09/2009.

CAff78: N. L. Gruenke*, H. Janeczek, F. Oswald, S. Sadki, **P. Rannou**, **"**Electrochemical and photophysical characterizations of thiazolo[5,4-*d*]-thiazole and fullerene-based organic semiconductors for solar cells**"**, **61st Southeastern Regional Meeting of the ACS-SERMACS 2009**, San Juan, PUERTO RICO, 21/10/2009-24/10/2009

CAff79: E. Couderc*, B. Grévin, **P. Rannou**, P. Reiss, "Self-assembled π-conjugated polymer/semiconductor canocrystals thin film memory", **2009 MRS Meeting/Symposium D-Organic Materials for Printable Thin-Film Electronic Devices**, Boston, USA, 30/11-04/12/2009.

2010

CAff80: J. Korhonen*, T. Verho, **P. Rannou**, O. Ikkala, "Self-Assembly and hierarchies in pyridine-containing homopolymers and block copolymers with hydrogen-bonded cholesteric side-chains", **7th Nordic Workshop on Scattering from Soft Matter**, Helsinki, FINLANDE, 27/01/-28/01/2010.

CAff81: Z. Yahia*, F. Lincker, Y. Kervella, **P. Rannou**, R. de Bettignies, B. Grévin, R. Demadrille, J. P. Travers, "Design and synthesis of alternating regioregular π-conjugated oligomers and polymers for organic photovoltaic cells", **5th Winter School on Organic Electronics-Fundamental Properties of Devices-Sensors, Transistors and Solar Cells**, Donnersbach, AUTRICHE, 06/03-12/03/2010.

CAff82: D. Djurado*, M. Bée, M. Sniewschoski, **P. Rannou**, A. Pron, M. R. Johnson, "Counter-ions local dynamics and electronic properties of conducting polymers", **HERCULES XX Symposium-20th Anniversary**, Grenoble, FRANCE, 25/03-26/03/2010.

CAff83: A. Iwan, H. Janeczek, M. Prandi, S. Sadki, A. de Geyer, **P. Rannou***, "Self-organized thiazolo[5,4-*d*]thiazole-based liquid crystalline organic semiconductors: Molecular engineering, synthesis, mesomorphism, and (opto)electronic properties", **23rd International Liquid Crystal Conference-ILCC'2010**, Cracovie, POLOGNE, 11/07-16/07/2010.

CAff84: M. Wegrzyn, E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, A. Iwan, M. Prandi, S. Sadki, A. de Geyer, **P. Rannou***, "Liquid crystalline electron-accepting arylenetetracarboxylic diimide-*alt*-oligo(1, 4-butanediol) alternated copolymers for organic (opto)electronics", **23rd International Liquid Crystal Conference-ILCC'2010**, Cracovie, POLOGNE, 11/07-16/07/2010.

CAff85: Z. Yaha*, F. Lincker, Y. Kervella, **P. Rannou**, R. de Bettignies, B. Grévin, R. Demadrille, A. Pron, R. Demadrille, J.P. Travers, "Systèmes conjugués alternés à base d'oligothiophènes et fluorénone pour les applications photovoltaïques: De la synthèse à la mise en oeuvre en dispositif", **4ème congrès sur les dispositifs electroniques organiques-DIELOR 2010**, Presqu'ile de Giens, FRANCE, 11/10-13/10/2010.

CAff86: C. F. J. Faul*, Z. Shao, **P. Rannou**, S. Sadki, D. M. Lindsay, "Towards oligo(aniline)-based LC organic semiconductors with tunable optoelectronic properties", **5th International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol10**, Grenoble, FRANCE, 06/12-10/12/2010.

CAff87: Z. Yahya*, F. Lincker, Y. Kervella, **P. Rannou**, B. Grevin, A. Pron, R. Demadrille, J. P. Travers, R. De Bettignies, "Design and synthesis of Donor-Acceptor π-conjugated oligomers and polymers for organic photovoltaic cells", **5th International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol10**, Grenoble, FRANCE, 06/12-10/12/2010.

CAff88: A. Iwan, M. Siwy, H. Janeczek, M. Prandi, S. Sadki*, A. de Geyer, **P. Rannou**, "Mesomorphic organic semiconductors with a sanidic thiazolo[5,4-*d*]thiazole core: Synthesis, self-assembly, and (opto)electronic properties", **5th International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol10**, Grenoble, FRANCE, 06/12-10/12/2010.

CAff89: A. Iwan*, M. Palewicz, A. Sikora, M. Siwy, H. Janeczek, S. Sadki, **P. Rannou**, "Synthesis, self-assembly, and optoelectronic properties of 2,5-bis(3,4-bis(*n*-alkoxy)phenyl)thiazolo[5,4-*d*]thiazole tetracatenar liquid crystalline organic semiconductors", **5th International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol10**, Grenoble, FRANCE, 06/12-10/12/2010.

2011

CAff90: F. Oswald, N. L. Gruenke, S. Sadki*, **P. Rannou**, "Electron-accepting dendronized fullerene C_{60} organic semiconductors for organic optoelectronic applications", **Journées d'Electrochimie-JE2011**, Grenoble, FRANCE, 04/07-08/07/2011.

CAff91: E. Chauveau*, M. Prandi, **P. Rannou**, S. Sadki, "Heterocyclic triarylimidazole-based (macro)molecular organic semiconductors: Synthesis & (opto)electronics properties", **Journées d'Electrochimie-JE2011**, Grenoble, FRANCE, 04/07-08/07/2011.

CAff92: H. Tang*, **P. Rannou**, L. Zhu, E. Yu, J. Lee, C. G. Willson, "Mobility enhancement in mesophases of liquid crystalline organic semiconductors", **ACS/IEEE/MRS Organic Microelectronics & Optoelectronics Workshop VII**, San Francisco, ETATS-UNIS, 18/07-20/07/2011.

2012

CAff93: D. Ingato*, D. Gasparutto, B. Pépin-Donat, **P. Rannou**,"Photo-induced charge carrier in bio-inspired and self-organized Donor-Acceptor (D/A) heterojunctions", **2012 Society of Woomen Engineers (SWE) Annual Poster Competition**, Philadelphie, ETATS-UNIS, 14/03/2012

CAff94: D. Ingato*, D. Gasparutto, B. Pépin-Donat, **P. Rannou**,"Photo-induced charge carrier in bio-inspired and self-organized Donor-Acceptor (D/A) heterojunctions", **Fifth Annual Frontiers at the Chemistry-Biology Interface Symposium-5th FCBIS**, Philadelphie, ETATS-UNIS, 28/04/2012.

CAff95: J. J. Krumholt*, D. Gasparutto, **P. Rannou**, B. Pépin-Donat, H. Niyazi, M. Haertlin, T. Forsyth,"Synthesis, characterization, and crystallization of d(CG) and $d(MeCG)_3$ oligo(nucleotide)s: Model scaffolds for DNA-organic semiconductor hybrids", **The LSU Undergraduate Research Conference-URC2012: "Excite/Explore/Experiment"**, Baton-Rouge, ETATS-UNIS, 26/10/2012.
Communication par affiche récompensée du 2nd prix du meilleur poster pour un undergraduate student (L2) dans la catégorie "Life Sciences "

CAff96: P. Rannou*, Y. Kervella, R. Demadrille, "Ultrapurification of (Macro)Molecular SemiConductors (MSCs): Towards *MSCs 2.0* for efficient electronic and energy transfers in molecular/organic optoelectronic devices", **41ème Congrès National du Groupement Français des Polymères-GFP2012**, Saint-Martin-d'Hères, FRANCE, 19/11-22/11/2012.

CAff97: N. Delbosc*, Z. Yahya, S. Berson, **P. Rannou**, B. Grévin, J. P. Travers, R. Demadrille, "High bandgap π-conjugated copolymers as electrodonating component of bulk-heterojunction solar cells", **6th International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol12**, Grenoble, FRANCE, 03/12-07/12/2012.

CAff98: C. Ottone*, P. Berrouard, G. Louarn, D. Gendron, M. Zagorska, **P. Rannou**, A. Najari, S. Sadki, M. Leclerc, A. Pron, "Thienopyrroledione-containing Donor/Acceptor alternating copolymers as new electron-donating materials for BHJ polymer solar cells", **6th International Meeting on Molecular Electronics-ElecMol12**, Grenoble, FRANCE, 03/12-07/12/2012.

2013

CAff99: S. Chandrasekaran, C. F. J. Faul, P. Rannou*, "Molecularly engineered oligo(aniline)s as new electron-donating materialsfor D/A for bulk-heterojunction organic solar cells", **9th International Conference on Organic Electronics-ICOE2013**, Grenoble, FRANCE, 18/06-20/06/2013.

ANILINE
& SES DERIVES
MISE EN ABYME & PERSPECTIVE HISTORIQUE

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE
P.Rannou-HDR-Chimie
29 octobre 2013

1826 — Otto UNVERDORBEN
Krystallin
Isolée par distillation destructive de l'indigo

1834 — Friedlieb Ferdinand RUNGE
Kyanol
Extrait du goudron de houille traité au chlorure de chaux

1840 — C.J. FRITZSCHE
Anilin
Traitement de l'indigo par KOH
Plante nīlā: indigo
nīla: bleu-profond en sanskrit

1840 — N.N. ZININ
Benzidam
Réduction du nitrobenzène

1844 — August Wilhelm von HOFMANN
Aniline

1854 — Production d'aniline à la tonne!
Grace à une amélioration du procédé de Synthèse par P.J.A. BECHAMP

1856 — William Henry PERKIN
Aniline Purple

1er colorant de synthèse

1857 — 1er colorant de synthèse produit industriel-lement à Greenford (UK)

1859 — P. Antoine J. BECHAMP
Mauveine & synthèse de l'arsalinate de sodium "Atoxyl"
Maladie de peau du sommeil

1862 — Reine VICTORIA
Royal Exhibition Robe Mauve & Electropolymérisation de la PANI
H. LETHEBY

1864 — Hugo SCHIFF
Base de Schiff Azométhine

1866 — BASF
Badische Anilin- und Soda-Fabrik

1867 — AGFA
Aktien Gellschaft für Anilin Fabrikation

1908 — Richard Martin WILLSTÄTTER*
Structures chimiques des Noirs d'aniline
*PRIX NOBEL CHIMIE 1915

1909 — Paul R. EHRLICH* Sahachiro HATA
BAYER: Salvarsan®, Néosalvarsan® & Marphasen®
Traitement de la Syphilis & de la aladie du sommeil
*PRIX NOBEL MEDECINE 1908
*PERE DE LA CHIMIOTHERAPIE

1910-1912 — A.G. GREEN & A.E. WOODHEAD
Structures Chimiques & Etats Redox des Noirs d'aniline
Octaaniline

1900⇨1935 — Daniel VORLÄNDER
Synthèse d' ~2000 Cristaux Liquides
Directeur de Thèse de Hermann STAUDINGER*
*PRIX NOBEL CHIMIE 1953

1962⇨1972 — George H. HEILMEIER James FERGASON
RCA & les Pionners de la technologie LCD
Cristaux liquides
Bases de Schiff
MBBA+EBBA+BBBA
Nem @ RT

1977 — Alan J. HEEGER* Alan G. MacDIARMID* Hideki SHIRAKAWA*
Découverte des Polymères Conducteurs Poly (acétylène)
*PRIX NOBEL CHIMIE 2000

1980 — A.F. DIAZ & J.A. LOGAN
IBM
PANI: Electro-polymé-risation de l'aniline

1983-1985 — Alan G. MacDIARMID E.M. GENIES M. NECHTSCHEIN
Re-découverte de la PANI
@ UPENN USA
@ CEN Grenoble France