HAL
open science

Structure et auto organisation d'organogélateurs électron-accepteurs à base de pérylène bisimide

Alexandru Sarbu

▶ **To cite this version:**

Alexandru Sarbu. Structure et auto organisation d'organogélateurs électron-accepteurs à base de pérylène bisimide. Physique Nucléaire Théorique [nucl-th]. Université de Strasbourg, 2014. Français. NNT : 2014STRAE010 . tel-01124297

HAL Id: tel-01124297

https://theses.hal.science/tel-01124297

Submitted on 6 Mar 2015

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

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

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE de Physique et Chimie Physique

INSTITUT CHARLES SADRON

UPR 022

THÈSE présentée par :

Alexandru SARBU

Soutenue le : **11 février 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie Physique

Structure et auto-organisation d'organogélateurs électron-accepteurs à base de pérylène bisimide

THÈSE dirigée par :

Dr BRINKMANN Martin Directeur de Recherches, ICS, Strasbourg
Dr MESINI Philippe Directeur de Recherches, ICS, Strasbourg

RAPPORTEURS :

Pr BANTIGNIES Jean-Louis Professeur, Université Montpellier II
Dr DJURADO David Directeur de Recherches, INAC-CEA Grenoble

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Pr HEISER Thomas Professeur, Université de Strasbourg
Dr PUTAUX Jean-Luc Directeur de Recherches, CERMAV, Grenoble

Remerciements

Ce travail rassemble des approches complémentaires dans les domaines de la chimie et chimie physique dans le but de fournir une étude complète de l'obtention, à l'organisation et à l'application pour des systèmes auto-assemblés. C'est ainsi que je remercie mes encadrants de thèse, M. Martin Brinkmann et M. Philippe Mesini pour m'avoir fait confiance et m'avoir offert la possibilité d'effectuer ce travail. Vous m'avez appris à la fois la démarche pédagogique et la rigueur scientifique. Vous étiez toujours disponibles pour éclaircir mes questions et me donner les bons conseils. De plus, je vous remercie pour votre patience, surtout pendant la rédaction.

Je voudrais remercier M Jean-Francois Legrand pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut Charles Sadron, et en suite M. Jean-Michel Guenet, qui je remercie également pour l'intégration dans son équipe et pour l'ensemble de ses conseils très utiles.

Je remercie M. Thomas Heiser, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse et pour m'avoir donné accès aux équipements de mesure de transport de charge de l'ICUBE et M. David Djurado, M. Jean-Louis Bantignies et M. Jean Luc Putaux pour avoir également accepté d'évaluer ce travail et pour les remarques et les suggestions intéressantes.

Je voudrais remercier particulièrement M. Bernard Lotz pour les discussions très enrichissantes sur le monde scientifique et pour votre aide dans la compréhension des études structurales.

Egalement je remercie M. Marc Schmutz pour l'étude des gels en cryofracture et pour les conseils sur la microscopie, M. Nicolas Leclerc, de l'ICPEES, pour les mesures de voltamètrie cyclique, M. Christophe Contal pour l'analyse des échantillons en AFM et Mme. Cathy Saetel pour la DSC.

Je voudrais ensuite remercier l'ensemble des membres de l'équipe SYCOMMOR: Mme Annette Thierry, M. Eric Gonthier, M. Jean-Philippe Lamps, M. Laurent Hermann, M. Alexandre Collard, M. Dominique Collin, pour l'interaction au courant de cette thèse.

Un énorme merci s'adresse à Laure pour ton aide, tes conseils et ton soutien, à Johanna pour ta bonne humeur, ton accueil et pour les leçons d'espagnol, à Navaphun pour toutes nos discussions techniques que ça soit scientifique ou non, à Diana et Rebecca pour m'avoir appris à compter et à César et Maria pour tous les moments rigolos passés ensemble.

Je tiens aussi à remercier Franck dont l'expertise a permis à cette thèse d'aboutir, les collègues de BJC : Gladys, Laure, Arnaud, Joseph, Rémi, Christophe, Gauthier… pour cette expérience très sympa et pour leur amitié, les voisines de bureau Mirela, Anna et Nathalie pour leurs moments de folie exubérante, l'équipe de foot de l'ICS et du Campus et l'ensemble des étudiants doctorants et post-doc de l'institut (Tristan, Akkiz, Alliny, Paul, JB, Aziz, Larissa, Athmane, Patricja, et la liste continue…)

Je ne voudrais pas oublier mes amis strasbourgeois de plus longue date, dont particulièrement Alexandre, pour nos échanges hebdomadaires.

Je ne pourrais pas finir cette liste sans remercier de tout mon cœur mes parents pour toutes les possibilités que vous m'avez offertes, pour vos conseils, votre confiance, votre soutient et vos encouragements qui se sont ressentis même de loin.

Liste des abréviations

A	Accepteur
AcOEt	Acétate d'éthyle
ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	Microscopie à force atomique
Anal. Elem.	Analyse élémentaire
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATR	Réflexion totale atténuée
BOC	*t*-butyloxycarbamate
C_{61}-PCBM	1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6]C_{61}
CCM	Chromatographie en couche mince
CNT	Nanotubes de carbone
Cryo-SEM	Cryo-microscopie électronique à balayage
Cryo-TEM	Cryo-microscopie électronique à transmission
CTE	Excitons à transfert de charge
D	Donneur
DBPI	*N*,*N*'-bis(2,5-di-*tert*-buthylphenyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide)
DBS	1,3:2,4-dibenzylidene sorbitol
DMF	Diméthyleformamide
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle a balayage
ED	Diffraction d'électrons
EDAC	1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide
EQE	Efficacité quantique
ESI	Ionisation par électrospray
FFT	Transformée de Fourier rapide
GIXD	Diffraction des rayons X aux angles incidents
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée
HRMS	Spectroscopie de masse à haute résolution
HR-TEM	Microscopie électronique à transmission à haute résolution
iPP	Polypropylène isotactique
iPS	Polystyrène isotactique
IRTF	Infrarouge à transformée de Fourier

KBrBZ	4-bromobenzoate de potassium
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
MET	Microscopie électronique à transmission
MOP	Microscopie optique polarisée
ODCB	*o*-dichlorobenzène
OFET	Transistors organiques à effet de champ
OLED	Diodes organiques électroluminescentes
OPV	Matériaux photovoltaïques organiques
OSC	Semi-conducteurs organiques
OTMS	octadécyl-trimethoxysilane
P3AT	Poly(3-alkylthiophène)s
P3BT	Poly(3-butylthiophène)
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
P3OT	Poly(3-octylthiophène)
P3OT	Poly(3-decylthiophène)
PBI	Pérylène bisimides
PE	Polyéthylène
PEG	Polyéthylène glycol
PR-TRMC	Conductivité micro-ondes en temps résolu par radiolyse à impulsions
PTCDA	Dianhydride de pérylène-3,4,9,10-tetracarboxyl
PTCDI	Pérylène-3,4,9,10-tetracarboxyl bisimide
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
sPS	Polystyrène syndiotactique
TCB	1,3,5-trichlorobenzène
TEA	Triéthylamine
THF	Tétrahydrofurane
TIPS-pentacene	6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene
UV	Ultraviolet
Vis	Visible

Sommaire

Introduction générale **13**

Chapitre I : Notions bibliographiques **19**

1. Introduction au Pérylène Bisimides 20
   1.1 Notions générales 20
   1.2 Propriétés optiques des PBI 21
   1.3 Propriétés redox des PBI 23
   1.4 Influence des substituants en position imide sur les propriétés des PBI 25
2. Processus d'agrégation des PBI 29
   2.1 Description des propriétés d'agrégation des PBI 29
   2.2 Nature des agrégats 34
   2.3 Modèles d'agrégation 35
3. Polymorphisme 39
   3.1 Polymorphisme induisant un changement des propriétés optiques 39
   3.2 Polymorphisme des PBI 41
4. Nucléation des polymères 43
   4.1 Nucléation hétérogène des polymères 45
   4.2 Nucléation en solution des (P3ATs) 47
   4.3 Nucléation hétérogène des P3ATs 48

Bibliographie 53

Chapitre II : Synthèse des PBI **59**

1. Introduction 60
2. Etude bibliographique 60
3. Synthèse des molécules cibles 62
   3.1 Synthèse des dendrons 63
   3.2 Couplage pérylène-dendrons. 65
4. Conclusion 68

Bibliographie 69

Chapitre III : Influence des substituants latéraux sur les propriétés des PBI **71**

1. Introduction 72
2. Caractérisation thermique des composées 73
3. Effet de la nature des substituants sur les propriétés d'agrégation 76

3.1 Evolution spectroscopique en solution 76
3.2 Modélisation du processus d'agrégation 79
3.3 Etude des gels de PBI-C8 et PBI-C10 82
3.3.1 Diagrammes de phases 82
3.3.2 Formation de liaisons hydrogène au sein des gels : étude par IRTF à température ambiante 84
3.3.3 Etude des gels par IRTF en température 88
3.3.4 Morphologie des gels : étude par cryofracture 91
4. Etudes morphologiques et structurales des objets isolés 94
4.1 Morphologies des objets isolés de PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18 94
4.2 Etude structurale des agrégats de PBI-C8 98
4.2.1 Systèmes peu ordonnés de PBI-C8 98
4.2.2 Cristaux de PBI-C8 obtenus par refroidissement lent d'une solution à 10^{-5} M 100
4.2.3 Détermination des paramètres de maille pour le PBI-C8 102
4.2.4 Modèle structural pour PBI-C8 103
4.3 Etude structurale des agrégats de PBI-C10 forme I 106
4.4 Discussion sur la structure des agrégats de PBI 108
4.5 Etude structurale des cristaux de PBI-L18 110
4.5.1 Détermination des paramètres de maille pour PBI-L18 110
4.5.2 Modèle structural pour PBI-L18 111
5. Propriétés électroniques de PBI-C8 et PBI-C10 114
5.1 Détermination des niveaux énergétiques des PBI-C8 et PBI-C10 114
5.2 Propriétés de transport de charges de PBI-C8 et PBI-C10. 116
6. Conclusion de l'étude sur l'influence des substituants latéraux sur les propriétés des PBI 119
Bibliographie 121
Chapitre IV : Polymorphisme du PBI-C10 125
1. Introduction 126
2. Evidences du polymorphisme du composé PBI-C10. 126
2.1 Evidences spectroscopiques du polymorphisme 126
2.2 Evidences microscopiques du polymorphisme. 129
3. Caractérisation physico-chimique de la transition Forme I → Forme II 132
3.1 Comportement thermique 132
3.2 Etude par spectroscopie UV-Vis de la transition Forme I ΔTForme II 133

3.3 Etude par spectroscopie IRTF de la transition Forme I $\xrightarrow{\Delta T}$ Forme II 136
3.3.1 Interprétation des spectres à température ambiante 137
3.3.2 Etude en température pendant la chauffe 139
3.3.3 Etude en température pendant le refroidissement 142
4. Transition structurale Forme II → Forme I 146
4.1 Influence des vapeurs des « bons solvants » 147
4.2 Influence des « non solvants » 147
4.3 Analyse du mécanisme de transformation de phase Forme II $\xrightarrow{non-solvant}$ Forme I 150
5. Etude structurale des polymorphes du PBI-C10 151
5.1 Préparation de films orientés de PBI-C10 151
5.1.1 Préparation des films orientés de PBI-C10 forme I 151
5.1.2 Préparation des films orientés de PBI-C10 forme II 154
5.2 Etude structurale de la forme I du PBI-C10 par diffraction électronique 156
5.3 Etude structurale de la forme II du PBI-C10 : Mise en évidence d'une structure supramoléculaire hélicoïdale par diffraction électronique. 161
5.4 Détermination de la maille de la forme II. 168
5.5 Modèle structural pour PBI-C10 Forme II 170
6. Conclusion générale de l'étude du polymorphisme du PBI-C10 184
Bibliographie 186
Chapitre V : Nucléation hétérogène des P3AT par le PBI-C8 189
1. Introduction 190
2. Nucléation par le DBS 191
2.1 Etude spectroscopique de l'effet nucléant du DBS sur les P3ATs 191
2.2 Etude par microscopique de l'effet nucléant du DBS sur le P3HT 194
3. Nucléation par les PBI 195
3.1 Etude spectroscopique de l'effet nucléant du PBI-C8 sur les P3ATs 195
3.1.1 Nucléation du P3HT 195
3.1.2 Nucléation du P3BT 197
3.2 Comparaison des suivis spectroscopiques des effets nucléants du DBS et du PBI-C8 198
3.3 Etude microscopique de l'effet nucléant des PBI sur les P3AT 200
3.4 Etude microscopique de l'effet nucléant du PBI-C10 sur les P3ATs 205
4. Conclusion générale de l'étude sur la nucléation hétérogène des P3AT sur les PBI 207

Bibliographie.....209

Conclusion générale.....211

Partie Expérimentale.....215

1. Préparation des échantillons de PBI 216
2. Observations par microscopie optique.....220
3. Mesures de microscopie électronique à transmission (MET).....220
4. Mesures de microscopie à force atomique (AFM) 223
5. Mesures de spectroscopie UV-Visible.....223
6. Mesures de spectroscopie infrarouge.....224
7. Analyse thermogravimétrique (ATG) des composés.....226
8. Analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....226
9. Préparation et mesure des transistors.....227
10. Mesure de voltampérométrie cyclique.....228
11. Résonance magnétique nucléaire (RMN) 228
12. Procédures de synthèse des composés 229

Bibliographie.....239

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les matériaux semi-conducteurs organiques (OSC) ont connu un essor impressionnant dans le domaine de l'électronique organique et plastique.[1] Ce domaine a évolué grâce aux efforts conjoints des chimistes, physico-chimistes et physiciens dans la synthèse de nouveaux matériaux π-conjugués (polymères *low band gap*, molécules auto-assemblées) et la maîtrise de l'organisation et des propriétés électroniques des matériaux au sein des couches actives.[2,3] Ce sont plus particulièrement les domaines des diodes organiques électroluminescentes (OLEDs), des transistors à effet de champ (OFETs) et du photovoltaïque organique (OPV) qui ont connus des avancées majeures ces vingt dernières années. Comparés aux semi-conducteurs inorganiques classiques, les OSC présentent des avantages en terme de facilité de mise en œuvre car il est possible de les déposer sur des grandes surfaces par des méthodes rapides et relativement peu coûteuses (*spin coating*, *inkjet printing*).[4–7] Ceci a permis en particulier un développement remarquable du domaine du photovoltaïque organique avec l'apparition de nouveaux polymères et matériaux moléculaires auto-assemblés permettant d'atteindre des efficacités de dispositifs dépassant les 10% de rendement externe (EQE).[8] Dans ce domaine, c'est le contrôle sur la morphologie de la couche active via le concept d'hétérojonction volumique entre domaines donneurs et accepteurs qui a permis d'atteindre ces performances élevées.[9] Une hétérojonction volumique implique un mélange intime des domaines nanostructurés de matériaux électron-donneurs et électron-accepteurs à l'échelle de la dizaine de nanomètres, cette distance étant liée à la distance de diffusion moyenne d'un exciton photogénéré dans les OSC.[10] Une grande partie des systèmes utilisés dans la conception de cellules photovoltaïques repose sur les propriétés d'auto-assemblage en solution des composants donneurs et accepteurs d'électrons. Ainsi, les poly(3-alkylthiophène)s régioréguliers (P3AT), des matériaux macromoléculaires à caractère électron-donneur très couramment utilisés en OPV, s'auto-assemblent dans certains solvants (*p*-xylène, anisole, etc…) pour former des nanofibrilles dans lesquelles alternent des couches de chaînes conjuguées de polythiophène et des couches de chaînes alkyles.[11–14] A côté des polymères, les organogélateurs moléculaires sont des systèmes qui, en présence d'un solvant, s'auto-assemblent pour former des fibrilles (ou d'autres morphologies) qui peuvent à leur tour former un réseau tridimensionnel dense : un gel. Il s'agit de gels physiques thermoréversibles *i.e.* qui sont détruits en les chauffant. La formation et les morphologies de ces auto-assemblages d'organogélateurs sont souvent

déterminées par des liaisons hydrogène et des interactions de π-*stacking*. Parmi les systèmes conjugués électron-accepteurs donnant des gels, les pérylène bisimides (PBI) sont particulièrement intéressants. En effet, les PBI présentent de nombreuses possibilités de modification chimique permettant de moduler leur propriétés électroniques tout en préservant leur très bonne stabilité chimique, photochimique et thermique.[15,16] Ainsi, en jouant sur la nature chimique des substituants, on peut contrôler les propriétés optiques, électroniques et les propriétés d'auto-assemblage de ces molécules. En particulier, on trouve des exemples d' organogélateurs comprenant un cœur PBI et des groupements capables de créer des liaisons hydrogène intermoléculaires, comme les amides ou les carbamates.[17]

Le concept directeur de cette thèse a été d'associer des polymères conjugués, les poly(3-alkylthiophène)s régioréguliers, et des organogélateurs à base de PBI, pour générer des hétérojonctions volumique p-n de structure contrôlée par un phénomène de nucléation hétérogène. Ainsi nous avons souhaité faire croître des nano-fibrilles de P3ATs à partir des morphologies auto-assemblées d'organogélateurs à base de PBI en solution. A titre d'exemple, la nucléation hétérogène de fibrilles de P3AT a déjà été obtenue à partir de cristaux organiques[18,19] ou de nanotubes de carbone.[20] Pour envisager une application dans le domaine photovoltaïque, en plus d'obtenir des hétérojonctions P3AT/PBI par nucléation hétérogène, il est nécessaire de comprendre la nature et les caractéristiques structurales de l'interface impliquée. Pour cela, lors de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux organogélateurs à base de PBI N,N'-substitués par des dendrons portant des groupements amide permettant l'auto-assemblage des molécules. Dans un premier temps, mes travaux ont porté sur la compréhension des relations entre la structure chimique de ces composés, les propriétés physico-chimiques et la structure des auto-assemblages formés soit en solution soit en film mince. Dans un deuxième temps, nous avons évalué les possibilités/conditions nécessaires pour induire une nucléation hétérogène des P3ATs par les organogélateurs à base de PBI en solution. La thèse est donc organisée selon les cinq chapitres suivants.

Dans le premier chapitre nous présentons une étude bibliographique des propriétés caractéristiques des pérylène bisimides. Nous décrivons les concepts et mécanismes généraux des processus d'agrégation. Le polymorphisme issu de la réorganisation des interactions dans différents systèmes auto-assemblés sera évoqué. Nous allons également introduire le concept de nucléation hétérogène des polymères, en particulier dans le cas de polymères π-conjugués, de type polythiophène régiorégulier. Les mécanismes de croissance orientée par épitaxie et grapho-épitaxie seront présentés.

Le deuxième chapitre présente la synthèse des composantes PBI N,N' symétriquement substitués étudiés dans cette thèse. Nous présenterons les méthodes décrites dans la littérature ainsi que les améliorations que nous avons apportées.

Le troisième chapitre concerne les relations entre la structure et les propriétés des systèmes PBI étudiés. Nous décrirons la transition de l'état isolé à l'état agrégé par l'intermédiaire d'une étude spectroscopique UV-Vis. Nous détaillons ensuite les propriétés spectroscopiques et électroniques et la structure des systèmes auto-assemblés. Ce chapitre compare un composé PBI substitué par une chaîne alkyl linéaire (PBI-L18) et deux analogues substitués par des dendrons comportant un group flexible, un groupement amide et un groupement trialkoxyphenyl, PBI-C8 et PBI-C10. Le premier porte des chaînes linéaires, le second, des chaînes ramifiées.

Le quatrième chapitre est consacré à la mise en évidence et à la caractérisation du polymorphisme du composé PBI-C10. Cette étude présente les spectres UV-Vis et IRTF des formes I et II ainsi que les modes d'obtention des deux formes. Une étude approfondie sur l'organisation moléculaire des deux formes sera également réalisée.

Dans le dernier, chapitre nous abordons la nucléation hétérogène des poly(3-alkylthiophène)s par les fibrilles auto-organisées de PBI. Elle est étudiée de façon préliminaire par spectroscopie UV-Vis et microscopie électronique. Nous comparons également les propriétés de nucléation des systèmes étudiés et le DBS, un agent nucléant des polyoléfines utilisé comme référence.

Bibliographie

(1) Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. Electroactive Materials for Organic Electronics: Preparation Strategies, Structural Aspects and Characterization Techniques. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2577.

(2) Mondal, R.; Ko, S.; Norton, J. E.; Miyaki, N.; Becerril, H. A.; Verploegen, E.; Toney, M. F.; Brédas, J.-L.; McGehee, M. D.; Bao, Z. Molecular Design for Improved Photovoltaic Efficiency: Band Gap and Absorption Coefficient Engineering. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7195.

(3) Schroeder, B. C.; Huang, Z.; Ashraf, R. S.; Smith, J.; D'Angelo, P.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. Silaindacenodithiophene-Based Low Band Gap Polymers - The Effect of Fluorine Substitution on Device Performances and Film Morphologies. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1663–1670.

(4) Brabec, C. J.; Durrant, J. R. Solution-Processed Organic Solar Cells. *MRS Bull.* **2011**, *33*, 670–675.

(5) Okumoto, Y.; Ukeda, T.; Matsui, M.; Okumoto, K.; Miyamoto, A.; Morita, K. Top-Emission AMOLED Display Driven by Organic TFTs with Semiconductor Layer Patterned by Inkjet Process. *J. Soc. Inf. Disp.* **2012**, *20*, 575–580.

(6) Kim, H.-K.; You, I.-K.; Koo, J. B.; Kim, S.-H. Organic Solar Cells Fabricated on Inkjet-Printed Indium Tin Oxide Electrodes. *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *211*, 33–36.

(7) Sanaur, S.; Barret, M.; Collot, P. Inkjet-Printed Low-Voltage Organic Thin-Film Transistors: Towards Low-Cost Flexible Electronics. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*; 2007; Vol. 1003, pp. 147–152.

(8) Gan, Q.; Bartoli, F.J.; Kafafi, Z.H. Plasmonic-Enhanced Organic Photovoltaics: Breaking the 10% Efficiency Barrier. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2385–2396.

(9) Chen, W.; Nikiforov, M. P.; Darling, S. B. Morphology Characterization in Organic and Hybrid Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8045.

(10) Yu, G.; Heeger, A. J. Charge Separation and Photovoltaic Conversion in Polymer Composites with Internal Donor/acceptor Heterojunctions. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 4510–4515.

(11) Babu, S. S.; Prasanthkumar, S.; Ajayaghosh, A. Self-Assembled Gelators for Organic Electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1766–1776.

(12) Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Valentini, L.; Kenny, J. M. Crystallization and Melting Behavior of Poly(3-Butylthiophene), Poly(3-Octylthiophene), and Poly(3-Dodecylthiophene). **2005**, 409–415.

(13) Malik, S.; Nandi, A. K. Influence of Alkyl Chain Length on the Gelation Mechanism of Thermoreversible Gels of Regioregular poly(3-Alkyl Thiophenes) in Xylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2528–2537.

(14) Malik, S.; Jana, T.; Nandi, A. K. Thermoreversible Gelation of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) in Xylene. **2000**, 275–282.

(15) Würthner, F. Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular Architectures. *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.

(16) Klebe, G.; Graser, F.; Hädicke, E.; Berndt, J. Crystallochromy as a Solid-State Effect: Correlation of Molecular Conformation, Crystal Packing and Colour in Perylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide) Pigments. *Acta Crystallogr. B* **1989**, *45*, 69–77.

(17) Jancy, B.; Asha, S. K. Hydrogen-Bonding-Induced Conformational Change from J to H Aggregate in Novel Highly Fluorescent Liquid-Crystalline Perylenebisimides. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 169–181.

(18) Brinkmann, M.; Chandezon, F.; Pansu, R. B.; Julien-Rabant, C. Epitaxial Growth of Highly Oriented Fibers of Semiconducting Polymers with a Shish-Kebab-Like Superstructure. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2759–2766.

(20) Liu, J.; Zou, J.; Zhai, L. Bottom-up Assembly of Poly(3-Hexylthiophene) on Carbon Nanotubes: 2D Building Blocks for Nanoscale Circuits. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1387–1391.

Chapitre I : Notions bibliographiques

Résumé

Ce chapitre constitue un recueil des informations présentes dans la littérature en relation avec les notions et concepts utilisés dans ce travail de thèse. Dans un premier temps, nous réaliserons une introduction sur les composés de type pérylène bisimides en présentant leurs propriétés physico-chimiques en relation avec leur structure. Par la suite nous allons traiter en détail le processus d'agrégation en évoquant les types d'agrégats et les différents mécanismes d'agrégation en solution. Dans la troisième partie, nous donnons des exemples du polymorphisme de différents matériaux et les modifications de propriétés optiques qui en résultent, en particulier dans le cas des PBI. Pour finir, nous donnons des éléments de compréhension sur la nucléation hétérogène des polymères par des agents nucléants.

1. Introduction au Pérylène Bisimides

1.1 Notions générales

Les pérylène-3,4,9,10-tetracarboxyl dimides, connus également sous le nom de pérylène diimides ou pérylène bisimides (PBI) (voir **Figure 1**), sont des dérivés issus du dianhydride de pérylène-3,4,9,10-tetracarboxyl (PTCDA). Ils ont été principalement étudiés et utilisés en tant que colorants. Ils sont présents sous une large palette de couleurs du rouge au noir. Plusieurs membres de la famille PBI sont utilisés en industrie comme pigments : *Red 149*, de couleur rouge jaunâtre, ou *Red 178* et *Red 179*, qui ont des nuances bleues.[1–3]

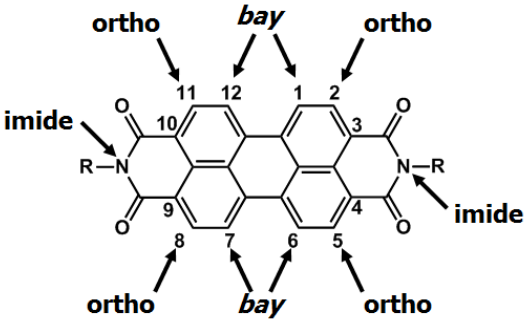


***Figure 1**: Schéma d'une molécule de PBI avec les numérotations des atomes C et dénomination des positions.*

En plus de ces propriétés, les PBI présentent une absorption importante dans le domaine visible, associée à des rendements quantiques de fluorescence élevés et à une bonne stabilité photochimique.[4–6]Le potentiel de réduction de ces composés est relativement bas avec la première vague entre -0.3 V et -1.3 V et la deuxième vague entre -0.7 V et -1.5 V.[1,7–9] Ceci correspond à des caractéristiques intéressantes pour des applications en tant que matériaux accepteurs d'électrons. Des systèmes à base de PBI sont utilisés pour élaborer des dispositifs tels des transistors à effet de champ[10–12], cellules photovoltaïques organiques[13–15],diodes électroluminescentes[16], ou en xérographie.[17] Plus précisément dans le domaine photovoltaïque, les dérivés de PBI sont des bons candidats pour remplacer les matériaux à base de fullerènes. En effet, l'affinité électronique des PBI est proche de celle des fullerènes (environ -4 eV pour des PBI non-modifiés sur le cœur de pérylène) et ils possèdent l'avantage de leur facilité de design chimique et de leur organisation supérieure grâce à un empilement moléculaire très favorable par π-*stacking*. Les PBI ont également été employés dans la recherche fondamentale afin de mieux comprendre la complexité des réactions de transfert d'électrons ou d'excitons.[18] En effet, telles les espèces neutres, les formes ionisées des PBI possèdent des empreintes spectrales spécifiques et bien définies. Ceci facilite le suivi

spectroscopique des formes ionisées lors des études sur les processus de transfert électronique.[1,19–21]

1.2 Propriétés optiques des PBI

Initialement utilisés en tant que colorants, les PBI absorbent en grande partie le domaine visible (400 – 600 nm) avec des coefficients d'extinction, ε, élevés. A l'état solide ils sont majoritairement rouges, mais différentes variations de nuances existent : orange, marron, noir vert. Ces variations sont reliées au pouvoir d'agrégation important de ces molécules. Ces colorants présentent également des stabilités thermiques et à la lumière assez remarquables.[3]

En solution, spécialement à l'état isolé, les spectres d'absorption des PBI montrent très peu de variations, un spectre commun des PBI à l'état isolé étant présenté sur la **Figure 2**.

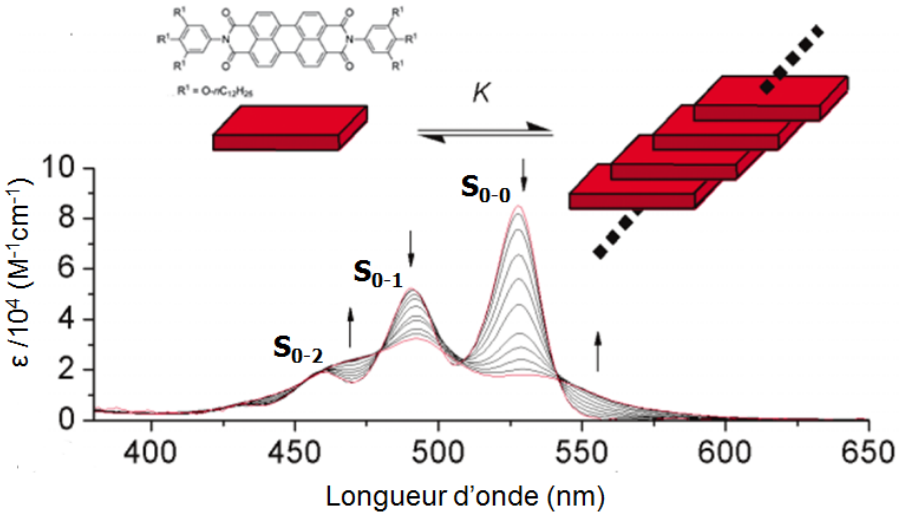


***Figure 2**: Spectre d'absorption UV-Vis d'une solution de PBI avec variation de la concentration. Les types de transitions électroniques sont indiqués sur le spectre. Les flèches indiquent la variation des contributions avec l'augmentation de la température.*[1,22]

On observe une structure vibronique avec des absorptions très fortes dans l'intervalle 400 – 550 nm pour un PBI substitué par des groupements alkoxyphényl étudié par Würthner *et al.*[22] Cette structure peut être attribuée aux vibrations de respiration du squelette de pérylène[23] ; elle est majoritairement composée des transitions $S_{0\text{-}0}$, $S_{0\text{-}1}$ et $S_{0\text{-}2}$. La transition $S_{0\text{-}0}$ est située à 527 nm, suivie par la $S_{0\text{-}1}$ située à 490 nm et la $S_{0\text{-}2}$ à 470 nm. On remarque en **Figure 2** la diminution des contributions $S_{0\text{-}0}$ et $S_{0\text{-}1}$ lors de l'agrégation. Dans le cas des systèmes isolés le spectre représenté en **Figure 2** présente des variations négligeables (inférieures à 5 nm) si l'on fait varier les substituants en positions imides.[1] En revanche, les

substituants au niveau du cœur de pérylène peuvent engendrer des décalages du spectre jusqu'à 150 nm. Ceci est le cas des groupements pyrrolidine qui sont des donneurs d'électrons.[24] Ces variations dépendent de la nature du substituant. Les groupements phenoxy induisent jusqu'à 50 nm de décalage pour un PBI tétrasubstitué (voir **Tableau 1**).[25] Toutefois, les groupements accepteurs d'électrons, telles que les halogènes ou cyano, n'induisent que des décalages de quelques nanomètres car ces groupements diminuent à la fois les positions des niveaux LUMO et HOMO. Néanmoins, le couplage électronique entre la LUMO du PBI et les accepteurs stabilise plus ce niveau énergétique, ce qui fait que ces décalages sont hypsochromes.[26]

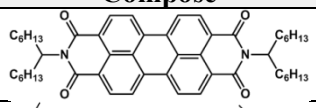
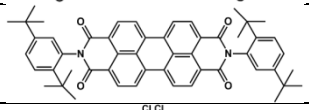
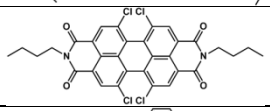
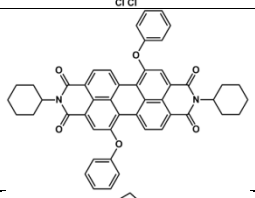
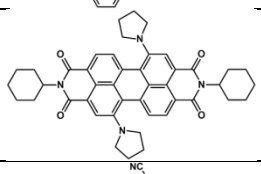
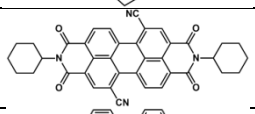
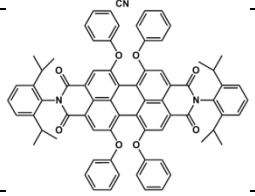
Composé	Longueur d'onde du maximum d'absorption (nm)
	526
	526
	524
	549
	686
	530
	573

Tableau 1 : *Exemples des PBI et des longueurs d'onde de leurs maxima d'absorption UV-Vis.*[1]

La concentration ainsi que le solvant peuvent influencer l'évolution du spectre d'absorption, car les molécules de PBI ont tendance à s'agréger. En général, dans les solvants peu polaires, comme le méthylcyclohéxane, un processus d'agrégation est observé à des concentrations allant de 10^{-7} M à 10^{-5} M. Ce processus engendre des modifications spectrales avec des déplacements de type hypsochrome ou bathochrome, en fonction des substituants présents. Pour les solvants organiques plus forts (chloroforme, orthodichlorobenzene)

l'agrégation n'apparaît qu'à des très fortes concentrations de l'ordre de 10^{-5} M. La description du mécanisme d'agrégation des PBI et leur cinétique seront traités en détail en section **I.2.**

Comme leurs formes neutres, les anions des PBI présentent également des spectres d'absorption spécifiques. Ford *et al.* ont suivi les variations spectrales des formes réduites du *N*,*N*'-bis(2,5-di-*tert*-buthylphenyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) (DBPI) (voir **Figure 3**).[27] On observe une ressemblance de l'allure des spectres des différentes formes de DBPI avec une variation du décalage des positions des maxima : DBPI à 525 nm, $DBPI^-$ à 714 nm et $DBPI^{2-}$ à 546 nm. Comme dans le cas des formes neutres, la présence des substituants en position imide n'induit pas de modification importante de spectre comparé au substituants en positions *bay* ou *ortho*.[28] Ces informations sont importantes pour le domaine de la recherche sur les processus à transfert de charges, mais également dans des domaines plus applicatifs comme le photovoltaïque organique ou les limitants optiques.

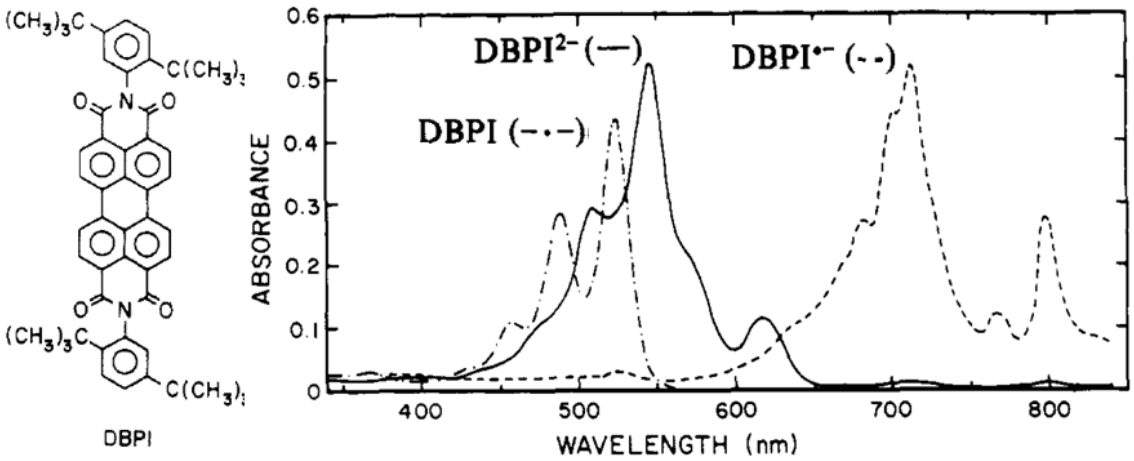


***Figure 3**: Spectres d'absorption UV-Vis des espèces ionisées du DBPI à 5.4x10^{-6} M dans l'éthanol basique (10^{-4} M hydroxyde de tetraméthyleamonium). Le spectre est obtenu par réduction contrôlée avec H_2 en présence de Pt.*[27]

1.3 Propriétés redox des PBI

Dans la recherche des composés mieux adaptés aux applications visées, notamment l'électronique organique, un grand nombre de systèmes PBI ont été étudiés[1,7,9,12,26], dont quelques exemples sont donnés dans le **Tableau 2**.

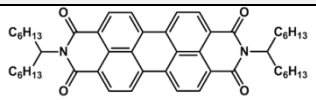
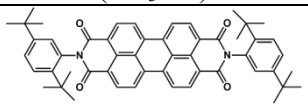
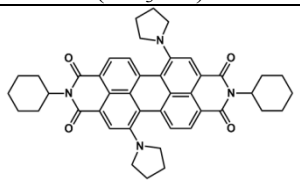
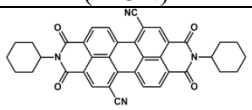
Composé	E_{red} ($PBI^{-2/-1}$) (V)	E_{red} ($PBI^{-1/0}$) (V)	E_{ox} ($PBI^{0/+1}$) (V)
 (CH_3CN)	-1.21	-0.98	+1.21
 (CH_3CN)	-1.15	-0.93	+1.25
 (PrCN)	-1.46	-1.28	+0.16
 (PrCN)	-0.92	-0.59	-

Tableau 2 : *Exemples de PBI de la littérature et des potentiels de réduction et d'oxydation en solution.[1] Les solvants sont indiqués entre parenthèses.*

On observe que les PBI présentent deux vagues de réduction et une vague d'oxydation. La première vague de réduction se situe entre -0.3 V et -1.3 V et la deuxième vague entre -0.7 V et -1.5 V. On remarque que les substituants en positions imide ont une influence inférieure à celle des substituants en position *bay*. Néanmoins, il faut remarquer que la première vague de réduction présente des valeurs comparables aux fullerènes (-0.2 eV).[29,30] En plus, les PBI présentent des propriétés d'absorption spectrales supérieures aux fullerènes qui, associées à leur versatilité chimique rendent les PBI très attractifs comme matériaux accepteurs en remplacement des matériaux à base de fullerènes. La nature des substituants en positions *bay* présente un rôle important lors de la modification des propriétés électrochimiques. Les groupements électron-accepteurs comme les halogènes et cyano engendrent un décalage sur l'ensemble des niveaux énergétiques.[1,26] La présence de ces groupements facilite la réduction et stabilise à la fois les niveaux HOMO et LUMO de manière similaire. Dans le cas des groupements donneurs d'électrons, tels que les groupements pyrrolidino, on remarque une valeur très faible du potentiel d'ionisation, avec un décalage d'environ 1 V ; les potentiels de réduction présentent un décalage respectif d'environ -0.3 V.[1,31] Les substituants conjugués, à la fois π-donneur ou π-accepteurs, diminuent les potentiels de réductions. Ceci est probablement lié à l'extension de la conjugaison du cœur de pérylène au niveau des substituants.[28]

1.4 Influence des substituants en position imide sur les propriétés des PBI

Nous avons évoqué que la présence des substituants en position imide influence peu les propriétés d'absorption spectrales en solution ainsi que les propriétés électrochimiques. En revanche, ces substituants ont un rôle important sur la solubilité des composés PBI et sur l'ensemble des propriétés physico-chimiques à l'état agrégé.[32]

En ce qui concerne les PBI, la nature des substituants varie en fonction de propriétés recherchées. Les substituants peuvent être des chaînes alkyl linéaires ou ramifiés[33,34], des groupements phényle[35,36], des chaînes portant des groupements amide[37], des chaînes halogénées[38] ou même des systèmes complexes tel que le cholestérol[39] ou les porphyrines[40].

Ces substituants sont placés sur les atomes d'azote qui représentent des nœuds de la fonction d'onde des orbitales π. Pour cette raison, les modifications des niveaux énergétiques sont fortement atténuées.[41]

De manière générale, la variation des substituants en positions imide modifie la géométrie des agrégats obtenus. Des différences sont observées entre les substitutions symétriques et les substitutions asymétriques. Dans le cas des substitutions asymétriques, la variation de l'encombrement stérique entre les deux substituants peut engendrer des auto-assemblages différents. Zhang *et al*. ont illustré ces différences obtenues pour des molécules de PBI en « triangle » et des molécules en « haltère ».[42] La **Figure 4** résume les schémas des structures moléculaires synthétisées par Zhang *et al.* ainsi que les structures auto-assemblées formées par les différents composés. En plus de l'encombrement stérique, l'organisation des molécules est reliée également à la différence entre le caractère hydrophile des substituants portant des atomes d'oxygène et le caractère hydrophobe des chaînes alkyles. Ainsi les molécules en « triangle » donnent lieu à la formation de micelles, alors que les molécules en « haltère » donnent lieu à la formation de structures cylindriques. Dans le cas d'un mélange des deux types de molécules des vésicules sont obtenues.

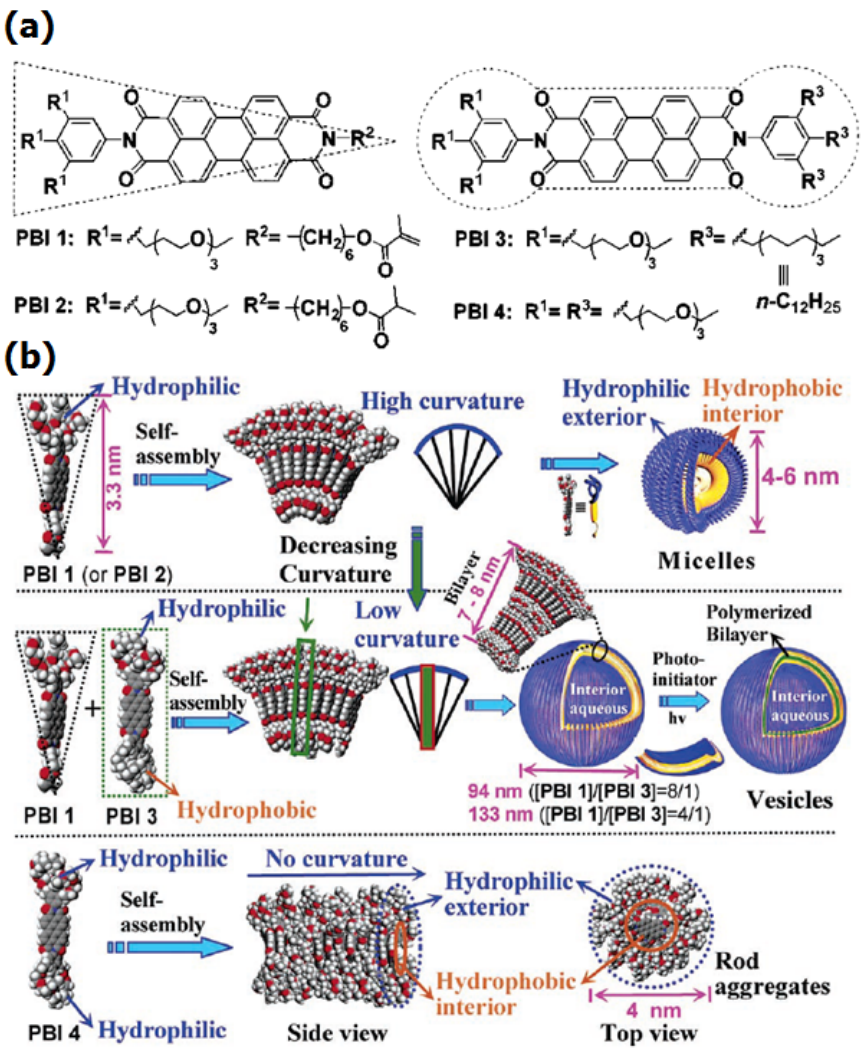


***Figure 4**: (a) Schémas des systèmes PBI étudiées par Zhang et coll. pour obtenir des molécules de type « triangle » ou type « haltère ». (b) Schéma explicatif de l'obtention des différents types d'objets. Les molécules « triangles » génèrent des micelles. Les molécules en « haltères » donnent des structures en cylindre. Un mélange des deux donne des vésicules.*[42]

Chesterfield *et al.* ont effectué une étude sur des PBI portant des substituants linéaires en position imide avec une longueur de chaîne variable : 5, 8 et 12 atomes de carbone (*cf.* **Figure 5a**).[43] Dans un premier temps, ils ont remarqué que la taille des chaînes fait varier de manière proportionnelle la dimension principale de l'empilement moléculaire. En revanche, en termes de mobilité, les valeurs maximales ont été enregistrées pour le composé en C8.

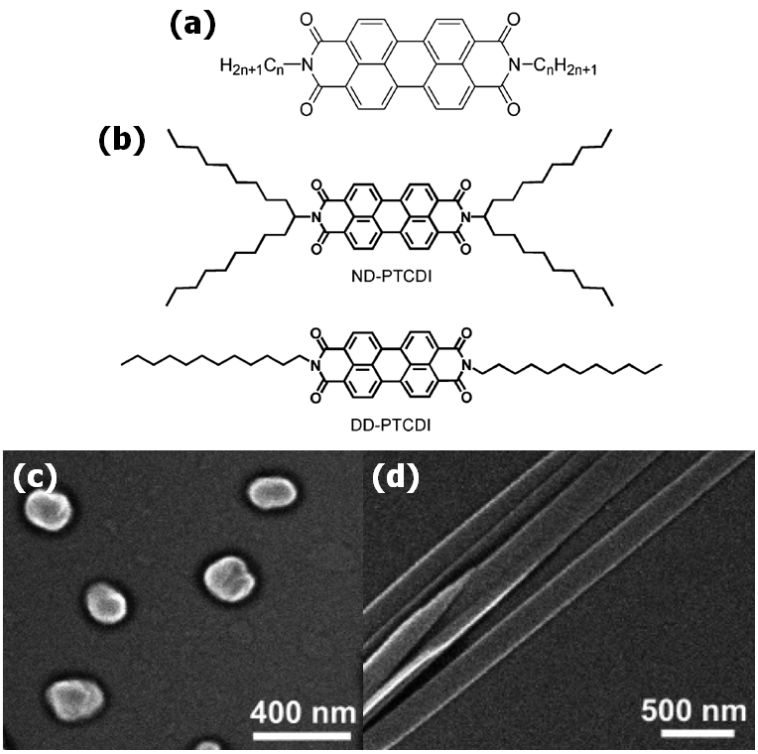


***Figure 5**: (a) Schéma des molecules étudiées par Chesterfield et al.[43] (b) Schémas des molécules étudiées par Balakrishnan.[44](c) Image MEB des objets de ND-PTCDI obtenus à partir d'une solution dans le chloroforme (0.5 mM). (d) Image MEB des objets de DD-PTCDI obtenus à partir d'une solution dans le chloroforme (0.28 mM).[44]*

Une différence entre les molécules de PBI avec des substituants linéaires (dodecyl, DD-PTCDI) et les PBI avec des substituants ramifiés (nonyldecyl, ND-PTCDI) a été révélée par une étude de Balakrishnan *et al.* (*cf.* **Figure 5b**).[44] Les molécules de DD-PTCDI s'organisent pour former des objets 1D (*nanobelts*) grâce à la combinaison des interactions π-π et le comportement hydrophobe des chaînes latérales (voir **Figure 5d)**. Dans le cas des molécules de ND-PTCDI, l'encombrement stérique des chaînes ramifiées empêche une croissance par auto-assemblage dans une direction unique, ce qui engendre la formation de nanosphères (voir **Figure 5c**). Une différence d'absorption UV-Vis est également remarquée lors du processus d'agrégation à partir d'une solution, car le spectre de DD-PTCDI présente un décalage bathochrome, pour former des agrégats de type J, comparé aux ND-PTCDI qui présente un décalage hypsochrome, qui caractérise les agrégats de type H (voir Section **I**.2.2, **Figure 13**). Les propriétés thermiques montrent aussi des différences avec une courbe DSC du ND-PCDI comportant une seule transition (la fusion à $T_f = 85°C$) contrairement au DD-PTCDI qui présente différents états liquide cristallins ainsi qu'une fusion pour $T_f \approx 200°C$. Ces différences sont expliquées par les variations entre les deux types d'empilement moléculaire. L'empilement moléculaire du ND-PTCDI présente plus de défauts dû à l'encombrement stérique créé par les deux chaînes alkyle.

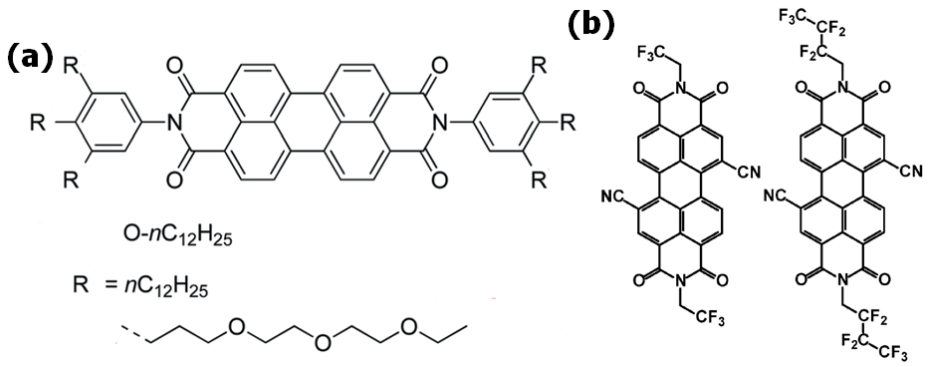


***Figure 6**: (a) Schéma des molécules étudiées par Chen et al.[45] (b) Schémas de molécules de PBI portant des atomes de fluor sur les chaînes latérales.[46]*

Dans l'étude de Chen *et. al.* l'influence des substituants phényle sur les propriétés physico-chimiques (agrégation, propriétés spectroscopiques) est mise en évidence (*cf.* **Figure 6a**), car la présence de ces groupements facilite les interactions PBI-solvants ce qui mène à un processus d'agrégation.[45] De plus, ces groupements induisent une saturation de la fluorescence comparée aux observations obtenues pour les substituants alkyls. Une autre modification comprend le rajout des atomes de fluor aux chaînes latérales dans le but d'améliorer la stabilité des systèmes à l'air (*cf.* **Figure 6b**).[46] Il est également possible d'augmenter la mouillabilité à la surface pour obtenir une meilleure solubilité ainsi que pour développer les propriétés liquide cristallines. Ces propriétés ont été obtenues par Meijer et coll. en utilisant des substituants de type poly-éthylène-oxyde. En revanche les propriétés d'empilement par interactions π-π sont diminuées.[47]

Dans le cas des PBI substitués avec des groupements trialkoxy-phényle et portant des groupements imide, Würthner et coll. ont résumé les propriétés en solution d'une série de composés avec les dendrons alkyls modifiés (voir **Figure 7a**).[37] Ces systèmes, à l'exception de ceux portant des dendrons avec des chaînes longues ramifiées, forment des gels dans différents solvants organiques. Les dendrons linéaires donnent lieu à des agrégats de type H et les dendrons ramifiés donnent des agrégats de type J (voir **Figure 7b**). Les organogélateurs choisis pour cette thèse ont été également traités par l'étude de Würthner et coll. mais pas d'un point de vue structural. Les auteurs ont montré la formation des agrégats H pour le PBI-C8 et des agrégats J pour le PBI-C10 dans le toluène et dans un mélange $CHCl_3$/méthylecyclohexane. Des études AFM des gels déposés par *spin coating,* montrent la formation des fibrilles avec une structure hélicoïdale. Une partie de cette thèse apportera des informations complémentaires d'ordre spectroscopique, morphologique et structural reliées aux interactions et à l'organisation des agrégats des PBI-C8 et PBI-C10, ce qui n'a pas été traité par Würthner *et al.*

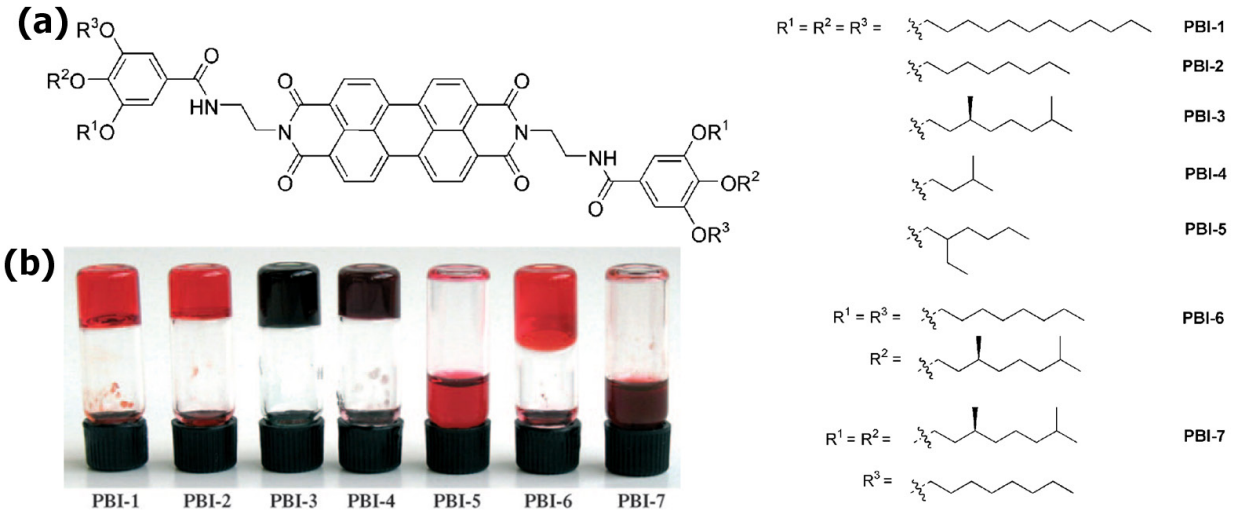


***Figure** 7: (a) Schéma des molécules étudiées par Würthner et coll. (b) Exemple de l'agrégation par formation des gels dans le toluène (solutions chauffées à 80°C, puis refroidies jusqu'à l'ambiante).*[37]

2. Processus d'agrégation des PBI

2.1 Description des propriétés d'agrégation des PBI

Dans les années 1980, les caractéristiques de l'empilement des PBI ont commencé à être étudiées afin de contrôler leurs propriétés optiques pour l'industrie des pigments.[1,2,41] Généralement les structures cristallines des PBI présentent un empilement parallèle des cœurs de pérylène induit par le π-*stacking* et caractéristique des systèmes conjugués, avec une distance d'environ 3.4 Å entre les chromophores (voir **Figure 8a**). Cette valeur est proche de la distance inter-planaire dans la structure du graphite (3.35 Å) ou d'autres systèmes qui présentent une organisation par interactions π-π, ex. porphyrines ou phtalocyanines.[1,48–52] Pour les substituants de plus grande taille une interdigitation de ces substituants est observée comme dans le cas des chaînes *n*-tridecyl[53] ou *n*-octodecyl[54] comparés au cas des chaînes *n*-octyl.[11] La variation de propriétés optiques des pigments est induite par la présence des substituants de petite taille en position imide. Ainsi les composés à base de pérylène obtenus en phase solide ont des couleurs allant de rouge au noir. En effet, la présence de ces substituants induit un décalage latéral et/ou longitudinal entre les plans des chromophores influençant ainsi leurs spectres d'absorption à l'état solide (voir **Figure 8b**).[1,41]

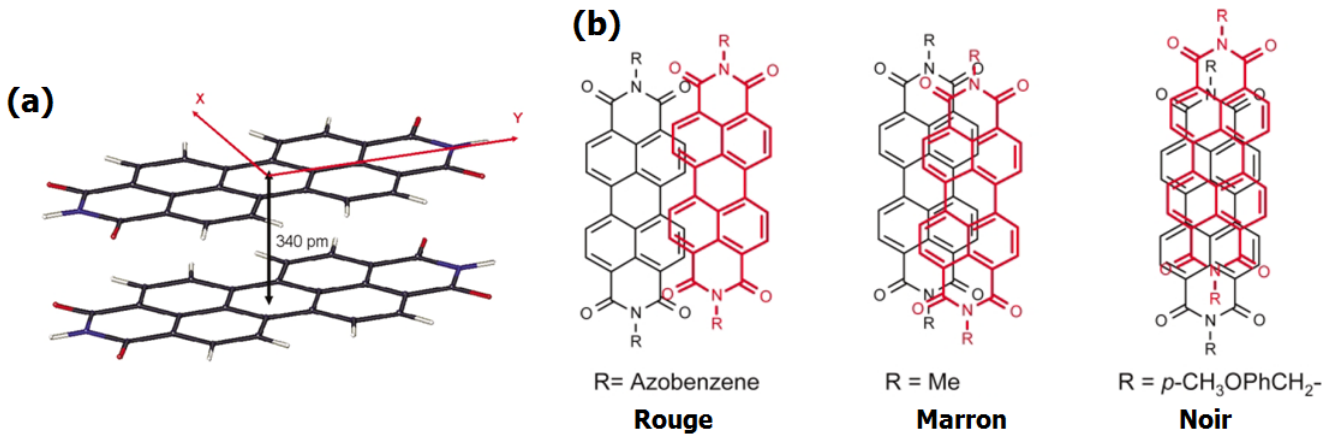


***Figure 8**: (a) Schéma de l'empilement général de deux molécules de PBI.*[1] *(b) Exemples de variation de couleurs des PBI à l'état solide relié à l'empilement moléculaire.*[41]

Au cours des dernières années, différents groupes, e.g. Würthner, Müllen ou Meijer, ont imaginé des nouveaux systèmes dans lesquels l'organisation supramoléculaire induit de propriétés optiques et/ou électroniques intéressantes. Dans la plupart des cas, la structuration des systèmes se réalise par l'intermédiaire des plusieurs types d'interactions. Ainsi, en plus du π-*stacking* caractéristique au pérylène, les interactions envisagées sont entre autres : les liaisons hydrogène, les liaisons de coordination ou les interactions ioniques.

L'interaction par coordination métallique permet d'obtenir des nano-objets auto-assemblés à partir des molécules de PBI substituées par des ligands à base de pyridine. La réaction entre les systèmes PBI-pyridine et des complexes métalliques (Pt, Pd) engendre la formation des structures de type « carrés moléculaires », comme celles présentées en **Figure 9a**. Les objets obtenus présentent une taille de 2.4x2.4 nm^2.[55] En appliquant un principe identique, des chaînes de « polymères » de coordination peuvent être également obtenues par l'association des PBI substitués par des ligands terpyridines et des ions métalliques Zn^{2+} (voir **Figure 9b**).[56]

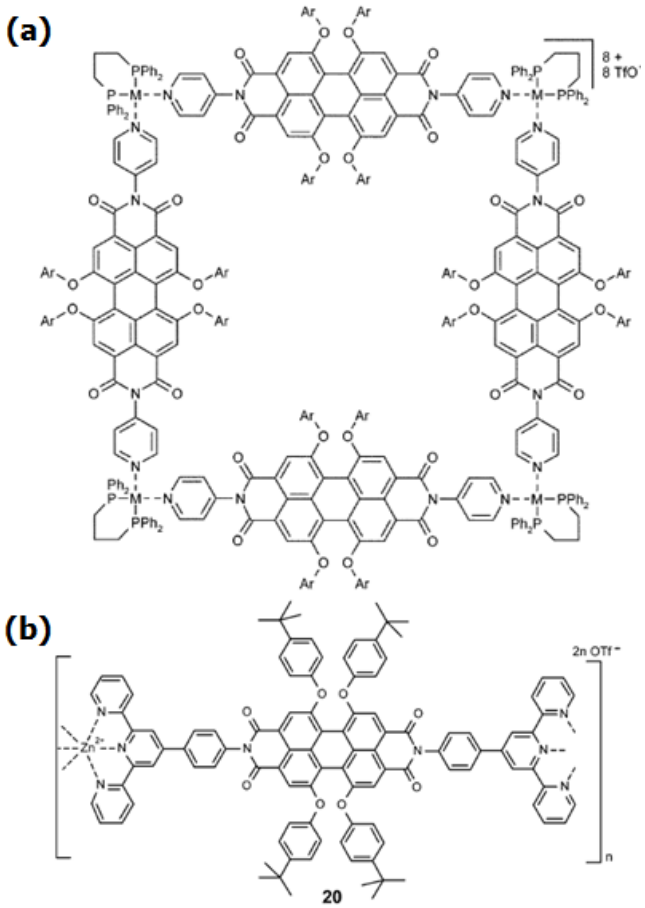


***Figure 9**: Exemples des systèmes auto-assemblés obtenus par interactions de coordination.*[55,56]

Iverson et Tam-Chang ont imaginé également l'usage des interactions ioniques pour l'auto-organisation des PBI. Les molécules de PBI substituées par des sels d'ammonium (voir **Figure 10a**) s'empilent lors du séchage d'un film obtenu à partir d'une solution dans l'eau. Le séchage est réalisé en appliquant un courant d'air. En fixant la direction d'application du courant d'air il est possible d'orienter les molécules au sein du film par un cisaillement à l'état liquide. L'organisation est réalisée dans le sens du cisaillement et le film obtenu présente des propriétés hautement anisotropes, ce qui caractérise un empilement très organisé (*cf.* **Figure 10b**,**c**).[57] Ainsi on relève une différence remarquable pour un échantillon de film observé en MOP (microscopie optique polarisée) sous une orientation parallèle, où l'ensemble du spectre visible est transmis, et perpendiculaire à la direction de cisaillement, où seulement le domaine rouge du spectre visible est transmis à travers le film séché.

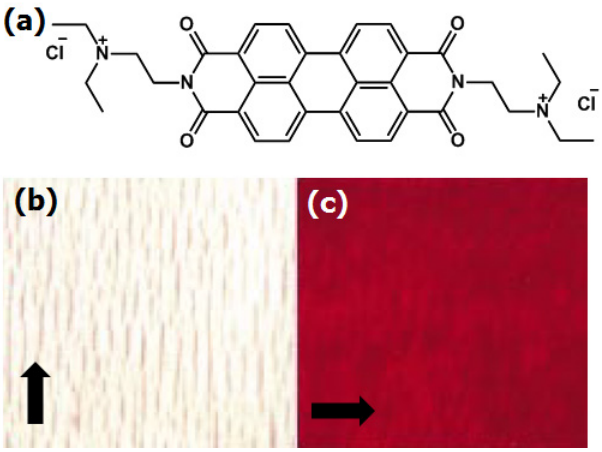


***Figure 10**: (a) Schéma d'une molécule de PBI substituée par un sel d'ammonium. Image d'un film déposé en phase liquide à partir d'une solution de la molécule présentée en (a) orienté par séchage par un courant d'air orienté. Observations en MOP avec une polarisation parallèle à la direction de cisaillement (b) et perpendiculaire à la direction de cisaillement (c). L'orientation du cisaillement par courant d'air est indiquée par la flèche. L'agrandissement est de 750X.*[57]

Les interactions réalisées par des liaisons H peuvent être divisées entre celles qui impliquent directement les groupements imide du PBI et celles générées par les substituants latéraux.

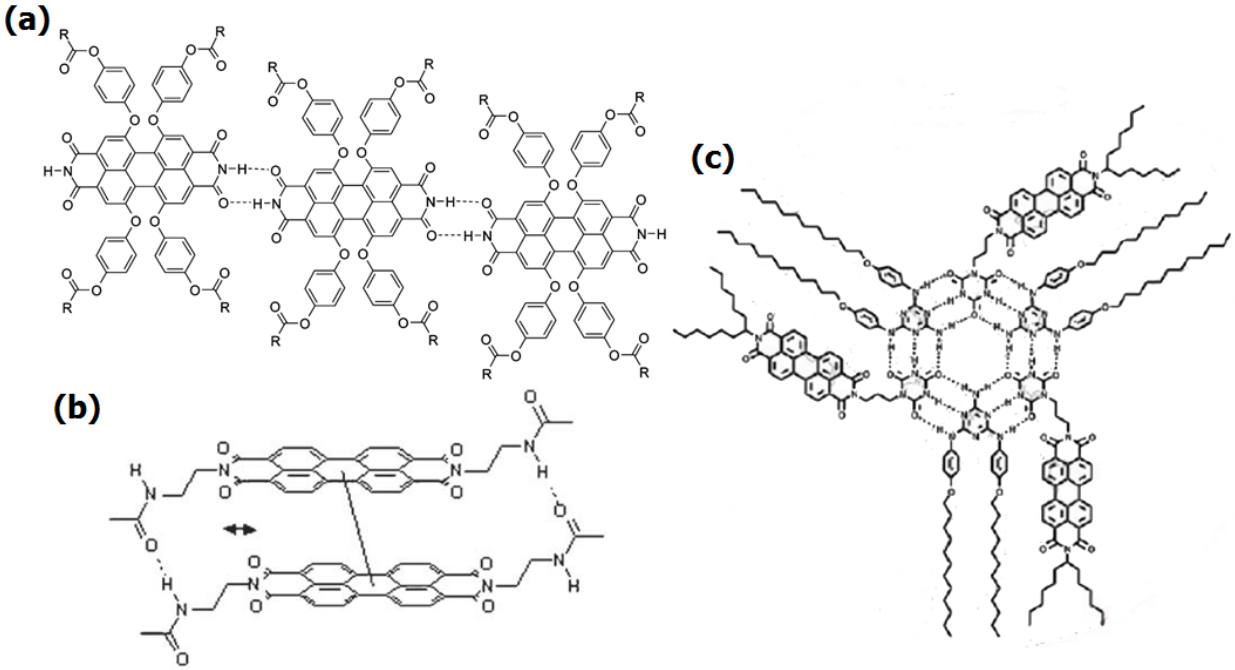


***Figure 11**: Structures supramoléculaires obtenues par l'intermédiaire des liaisons hydrogène. (a) Schéma moléculaire des liaisons H doublées entre les groupements imides.*[58] *(b) Schéma moléculaire des liaisons H entre les groupements amides présents dans la structure des substituants N,N' latéraux.*[37] *(c) Structure collonaire binaire obtenue par l'intermédiaire des liaisons H entre des PBI fonctionnalisés avec l'acide cyanurique ditropique et les mélamines ditropiques.*[59]

Dans le cas des PBI avec des groupements imide non-substitués, des liaisons H doublées peuvent être réalisées le long de l'axe N-N. Ceci donne lieu à des chaînes d'agrégats

comme dans le cas des interactions de coordination linéaires (voir **Figure 11a**).[58] Le deuxième cas d'interaction par liaisons H est celui des groupements générateurs de telles interactions présents dans la structure des substituants. Dans la plupart des cas il s'agit de groupements amide ou ester.[60] Les agrégats obtenus s'auto-assemblent par empilement parallèle des plans de pérylène. Les cœurs de pérylène présentent un degré de superposition co-faciale plus ou moins élevé, ainsi qu'un angle d'inclinaison variable par rapport à l'axe reliant les centres des molécules. Une morphologie sous forme de fibrilles est obtenue, et généralement ces composés forment des gels (voir **Figure 11b**).[37] Dans certains cas, un processus de complexation à travers les liaisons H et impliquant des molécules de plus petite taille a été envisagé pour obtenir des structures particulières. Un exemple est celui des PBI fonctionnalisés avec l'acide cyanurique ditropique, étudié par Yagai et coll., et qui forment des complexes avec les mélamines ditropiques (voir **Figure 11c**). Ces complexes présentent deux formes, une forme colonnaire et une forme lamellaire. Elles sont obtenu thermiquement ou en présence de solvant par réarrangement des liaisons H du système binaire.[59]

Un cas intéressant est celui d'une chaîne de polyisocyanides portant des groupements latéraux PBI (*cf.* **Figure 12a**). Ici, plusieurs types d'interactions interviennent pour induire une structure hélicoïdale supramoléculaire. Ainsi l'axe de l'hélice est créé par les liaisons H entre les groupements amide de la chaîne polymère du squelette. Les interactions π-π sont impliquées dans la superposition partielle des bras latéraux PBI de parité identique (voir **Figure 12b**). L'ensemble de la structure est maintenu par l'intermédiaire de la chaîne polymère centrale qui forme une hélice de type 4_1.[61]

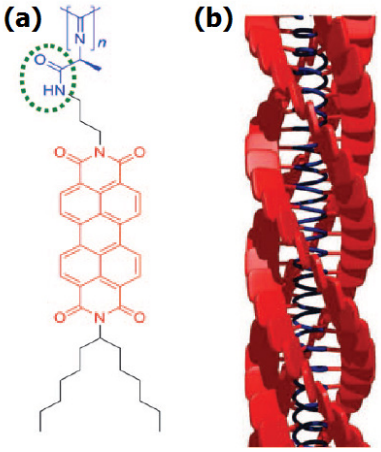


***Figure 12**: (a) Schéma de la structure moléculaire du polyisocyanide substitué par des PBI. (b) llustration de l'organisation hélicoïdale du polymère.[61] L'axe de l'hélice est créé par les liaisons H entre les groupements amide du squelette polymère. La superposition partielle des bras PBI est réalisée par les interactions π-π. L'ensemble de la structure est maintenu par l'intermédiaire de la chaîne polymère centrale.*

2.2 Nature des agrégats

Les systèmes chromophores des PBI N,N'-substitués s'organisent grâce aux différentes interactions, ex. π-*stacking* ou liaisons hydrogène pour former des agrégats. Lors de ce processus les interactions électroniques entre les chromophores voisins sont renforcées, ce qui se manifeste par des changements du spectre d'absorption UV-Vis.

A l'état isolé, monomère, la molécule de chromophore présente un dipôle de transition. Passé à l'état agrégé, l'état excitonique se sépare en deux niveaux par l'interaction des dipôles de transition.[62] Les dipôles de transition peuvent adopter plusieurs configurations : parallèle, colinéaire, oblique, coplanaire incliné, non planaire. Généralement, le cas des agrégats chromophores suit soit une configuration parallèle, soit colinéaire. Dans les deux cas, les moments dipolaires peuvent être soit déphasés, soit en phase. La **Figure 13a** présente le schéma énergétique pour les deux configurations. Pour éviter les effets de répulsion, les moments dipolaires doivent être en phase, avec un décalage des centres des dipôles plus ou moins important. Le décalage des centres des dipôles adjacents est mesuré par l'angle, θ. Il faut noter que la transition de l'état fondamental n'est permise que pour un des deux états excités en fonction de l'angle θ. En fonction du niveau énergétique de l'état excité on remarque que la transition de l'état fondamental vers la configuration parallèle est équivalente à un décalage hypsochrome (vers le bleu, plus haute énergie) alors que la transition vers la configuration colinéaire est équivalente à un décalage bathochrome (vers le rouge, plus basse énergie). Ainsi les chromophores ayant une configuration parallèle des dipôles donnent la formation des agrégats de type H, et les chromophores avec une configuration colinéaire donnent des agrégats de type J. On remarque que du point de vue de l'angle θ, la transition entre les deux type d'agrégats se fait pour $\theta = 54.7°$. Ainsi pour $\theta > 54.7°$, les agrégats obtenus sont de type H et pour $\theta < 54.7°$ les agrégats sont de type J. Des études supplémentaires concernant la géométrie de l'arrangement des agrégats de type J ont suggéré différentes possibilités pour l'arrangement colinéaire des agrégats de type J, présentés en **Figure 13b**. Il s'agit des arrangements « mur en briques », « échelle » ou « escalier ». Pour l'ensemble de ces arrangements on peut définir un angle de dérive θ, entre les agrégats adjacents.[63]

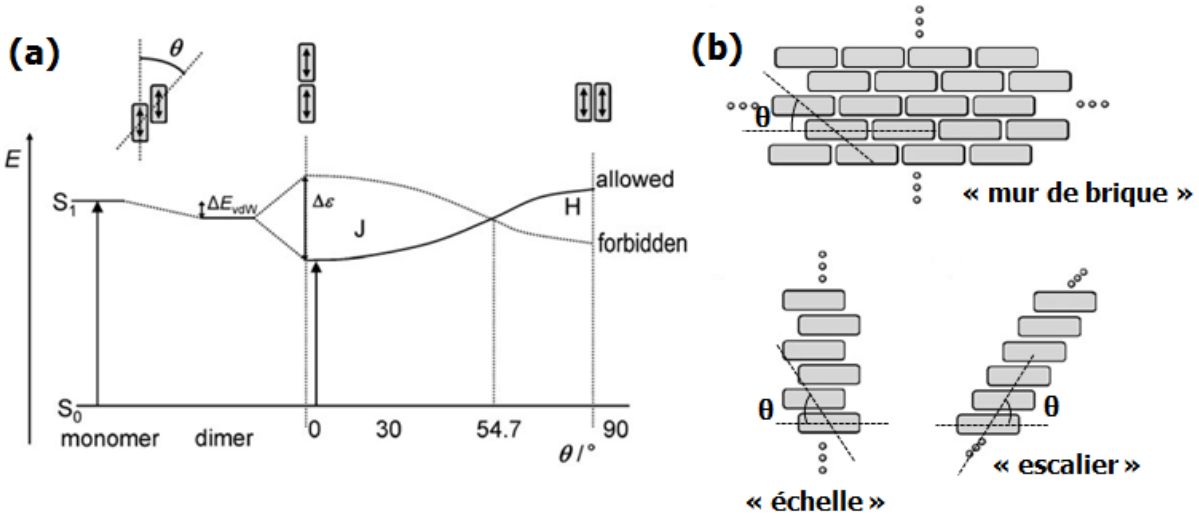


***Figure 13**: (a) Illustration du diagramme énergétique des dimères au sein d'un agrégat en fonction de l'orientation relative des dipôles de transition. θ représente l'angle entre les centres de deux dipôles adjacents et la direction du dipôle de transition. Il faut noter que la transition depuis l'état fondamental S_0 n'est permise que pour l'un des deux états excités en fonction de l'angle θ. Pour θ < 54.7° l'état excité à basse énergie est accessible (déplacement bathochrome), on forme des agrégats de type J. Pour θ > 54.7° l'état excité à haute énergie est accessible (déplacement hypsochrome) on forme des agrégats de type H. ΔE_{vdW} = énergie de stabilisation de l'état S, qui tient compte des interactions de van der Waals entre l'état éxcité et l'état fondamentale de la molécule voisine. (b) Schéma des arrangements possible des agrégats de type J, on parle de « mur de brique », « échelle », « escalier ».*[63]

Cette théorie ne s'applique que dans l'hypothèse de dipôles « ponctuels » tels que la distance entre dipôles **r** est suffisamment grande devant d = **p**/*q*. Dans le cas contraire des modèles plus complexe sont nécessaires pour rendre compte des interactions électroniques au sein des systèmes. Dans ce cas les excitons à transfert de charge intermoléculaires (CTE) peuvent jouer un rôle important. Dans leurs études sur la modélisation des spectres vibroniques des PBI, Gao et coll. ont montré la nécessité d'inclure les contributions des CTE dans la compréhension des propriétés photophysiques des PBI ayant des distances d'empilement inférieures à 4.5 Å ou qui forment des agrégats avec des molécules non parallèles.[64] En revanche, les définitions données aux deux types d'agrégats à partir de la théorie de l'exciton de Frenkel restent valables.

2.3 Modèles d'agrégation

D'un point de vue cinétique, le processus d'agrégation peut être décrit comme un enchaînement de réactions en équilibre. En fonction des propriétés des espèces impliquées dans l'agrégation, différentes modèles mathématiques ont été proposés pour décrire le mécanisme d'agrégation.[65]

Le modèle monomère-dimer

Ce modèle représente la forme d'agrégation la plus simple, où les molécules isolées s'associent uniquement pour former des dimères. Ce modèle est schématisé par l'équation :

$$A + A \Leftrightarrow A_2$$

$$c_2 = K_2 c_1^2$$

où c_i représente la concentration de chaque espèce et K_2 la constante de dimérisation.

A partir de cette formule on peut déterminer le taux d'agrégation, α_{ag}. Pour cela, on calcule initialement le taux des espèces isolées, α_{mon}, afin de pouvoir appliquer $\alpha_{ag} = 1 - \alpha_{mon}$.

$\alpha_{mon} = \dfrac{c_1}{c_T}$ où c_T représente la concentration totale des espèces et $c_T = c_1 + 2c_2$

$$c_1 = \frac{\sqrt{8K_2 c_T + 1} - 1}{4K_2}$$

$$\alpha_{mon} = \frac{\sqrt{8K_2 c_T + 1} - 1}{4K_2 c_T}$$

$$\alpha_{ag} = \frac{4K_2 c_T + 1 - \sqrt{8K_2 c_T + 1}}{4K_2 c_T}$$

Le modèle monomère-dimère est appliqué dans la modélisation du comportement d'agrégation des cyanines[66] et des phtalocyanines.[67] En revanche pour les systèmes plus complexes, mais également à des plus hautes concentrations, ce modèle n'est plus valable.

Modèle isodesmique (EK – *equal K)*

Le modèle isodesmique représente le modèle le plus simple applicable dans le cas des agrégats de taille supérieure à deux unités.[65] Dans ce cas, toute addition d'un nouveau monomère est équivalente, les constantes d'équilibre étant égales. Ce modèle aboutit à la formation d'objets unidimensionnels.

$$A + A \Leftrightarrow A_2 \qquad c_2 = K_2 c_1^2$$

$$A_2 + A \Leftrightarrow A_3 \qquad c_3 = K_3 c_2 c_1 = K_3 K_2 c_1^3$$

...

$$A_{n-1} + A \Leftrightarrow A_n \quad c_n = K_n c_{n-1} c_1 = K_n K_{n-1} \ldots K_3 K_2 c_1^n$$

or, $K_2 = K_3 = K_{n-1} = K_n = K$

alors $c_n = K^{n-1} c_1^n$

Comme dans le cas du modèle monomère-dimère on cherche à déterminer le taux $\alpha_{ag} = 1 - \alpha_{mon}$. Ainsi,

$$\alpha_{mon} = \frac{c_1}{c_T} \qquad et \qquad c_T = c_1 + 2Kc_1^2 + 3K^2c_1^3 + ... + nK^{n-1}c_1^n$$

En développant la série, on détermine : $c_T = \frac{c_1}{(1-Kc_1)^2}$

La solution de l'équation donne : $c_1 = \frac{2Kc_T + 1 - \sqrt{4Kc_T + 1}}{2K^2c_T}$

Donc, $\alpha_{ag} = 1 - \frac{2Kc_T + 1 - \sqrt{4Kc_T + 1}}{2K^2c_T^2}$

Ce modèle a été appliqué dans la description des processus d'agrégation de PBI substitué par des cycles benzéniques[22] ou des macrocycles de phénylène éthynylène.[68]

Une version modifiée du modèle EK introduit une distinction entre l'étape de dimèrisation et celle d'élongation. Ainsi, $K_2 \neq K$ et nous définissons $p = K_2/K$. Dans ce cas, on retrouve les situations suivantes :

- $p \rightarrow \infty$, le processus d'agrégation suit le modèle monomère-dimère
- $p >> 1$, la dimèrisation représente l'étape rapide et le processus d'agrégation suit un modèle anti-coopératif ; la transition vers des espèces de plus grande taille s'éffectue lentement
- $p > 1$, la dimèrisation représente l'étape rapide car le processus d'élongation est ralenti par les effets de l'encombrement stérique ou des répulsions électrostatiques
- $p = 1$, représente le modèle isodésmique
- $p < 1$, la dimérisation représente l'étape cinétiquement déterminante
- $p << 1$, le processus comprend une étape de nucléation et le processus d'agrégation suit un modèle coopératif

Par l'introduction du paramètre *p*, les équations précédentes deviennent :

$$c_i = K_2K^{i-2}c_1^i$$

$$c_T = (1-p)c_1 + \frac{pc_1}{(1-Kc_1)^2}$$

Et nous obtenons l'équation d'ordre 3 suivante :

$$\alpha_{mon}^3(K_2c_T)^2(p-1) + \alpha_{mon}^2(K_2c_T)(K_2c_T - 2(p-1)) - \alpha_{mon}(2K_2c_T + 1) + 1 = 0$$

Pour évaluer les valeurs des constantes d'équilibre, on calcule les valeurs de Kc_T en fonction des valeurs discrétisées de Kc_2 pour des valeurs fixées de *p*. Ce modèle a été utilisé

par Würthner et coll. pour caractériser le processus d'agrégation des agrégats de type J des PBI portant des substituants sur le cœur conjugué.[58]

Modèle isodesmique atténué (AK – *attenuated K)*

Dans le modèle « atténué » les constantes d'équilibre diminuent à chaque addition successive d'une unité monomère selon la formule : $K_i = K/i$. Ainsi,

$$K_2 = \frac{K}{2}; K_3 = \frac{K}{3}; ...; K_n = \frac{K}{n} \Rightarrow K = 2K_2 = 3K_3 = ... = nK_n$$

$$Kc_T = Kc_1\left[1 + Kc_1 + \frac{(Kc_1)^2}{2!} + \frac{(Kc_1)^3}{3!} + ... + \frac{(Kc_1)^n}{n!}\right] = Kc_1 e^{Kc_1}$$

$$\alpha_{ag} = 1 - e^{-Kc_1}$$

Afin d'appliquer ce modèle, il est également nécessaire de discrétiser les valeurs de Kc_1. Meijer *et al.* utilisent ce modèle pour décrire le processus d'agrégation des PBI monosubstitués en position imide.[69]

Modèle à constantes d'équilibre croissantes

Ce modèle décrit un mécanisme d'agrégation où chaque ajout successif devient de plus en plus difficile selon la relation $K_i = K(i-1)/i$. Ainsi,

$$K_2 = \frac{K}{2}; K_3 = \frac{2K}{3}; ...; K_n = \frac{(n-1)K}{n} \Rightarrow K = 2K_2 = \frac{3K_3}{2} = ... = \frac{nK_n}{n-1}$$

$$Kc_T = Kc_1\left[1 + Kc_1 + (Kc_1)^2 + (Kc_1)^3 + ... + (Kc_1)^n\right] = \frac{Kc_1}{1 - Kc_1}$$

$$\alpha_{ag} = \frac{Kc_T}{1 + Kc_T}$$

Ce modèle n'a été appliqué qu'à des systèmes avec un faible niveau de coopérativité.

Modèle « général »

Le modèle « général » repose sur un processus d'agrégation simplifié[70] :

$$nA \Leftrightarrow A_n$$

$$c_n = Kc_1^n$$

Dans ce modèle les espèces agrégées sont considérées comme des entités mono-composantes, et tous les équilibres chimiques et espèces intermédiaires sont négligées. Comme dans le cas du modèle monomère-dimère, le modèle « général » est un modèle à deux états : les monomères isolés et les agrégats à *n* unités.

3. Polymorphisme

Un exemple de l'agrégation cité précédemment a été celui des PBI fonctionnalisés avec l'acide cyanurique ditropique, étudié par Yagai et coll. Ces systèmes forment des structures supramoléculaires auto-assemblées de type colonnaire à l'aide des mélamines qui sont des molécules de plus petite taille. Il a été montré qu'avec l'augmentation de la température ces structures subissent une transition de type polymorphique pour former une phase lamellaire. Cette transition est réalisée par l'intermédiaire d'une réorganisation des liaisons H.[59]

On rappelle que le polymorphisme se manifeste généralement par l'existence de plusieurs structures cristallines. Il existe des nombreux composés moléculaires qui présentent ce comportement, dont quelques-unes sont citées ci-dessous :

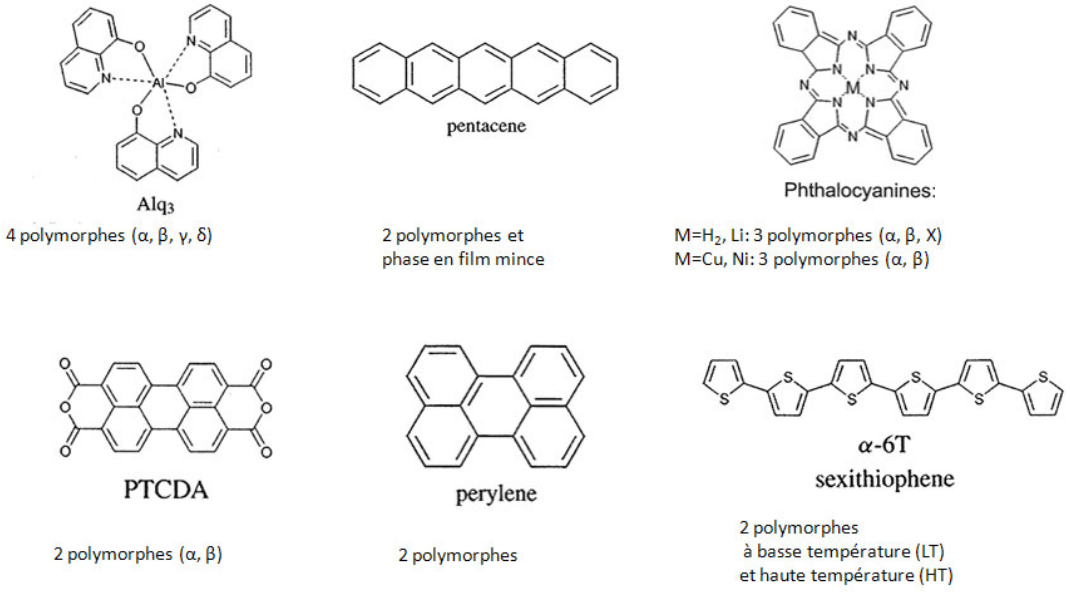


***Figure 14**: Exemples des structures conjugués qui présentent plusieurs formes polymorphes.*

3.1 Polymorphisme induisant un changement des propriétés optiques

Lors de cette étude nous nous sommes intéressés à un phénomène de polymorphisme particulier, où le changement structural est accompagné de modifications importantes des propriétés optiques. Nous allons donner quelques exemples de systèmes avec des caractéristiques similaires.

Un dérivé de l'alkoxy pyridine (voir **Figure 15a**) présente deux polymorphes, l'un cinétique et l'autre thermodynamique en fonction de la vitesse de cristallisation à partir de l'état isotrope. La différence est observée par spectroscopie en fluorescence car la forme cinétiquement stable émet dans le jaune et la forme thermodynamiquement stable émet dans

le bleu (*cf.* **Figure 15b**).[71] Un gel à base de 9,10-bisphénylethynyl-anthracène (*cf.* **Figure 15c**) présente également un comportement polymorphique spécifique. Initialement il forme des nano-fibrilles qui composent un gel métastable. Le gel évolue au cours du temps en parallèle avec son spectre d'absorption UV-Vis qui enregistre un décalage bathochrome (*cf.* **Figure 15d**). Une structure finale après stabilisation est obtenue, qui est composée d'objets de taille supérieure, des nano-rubans.[72]

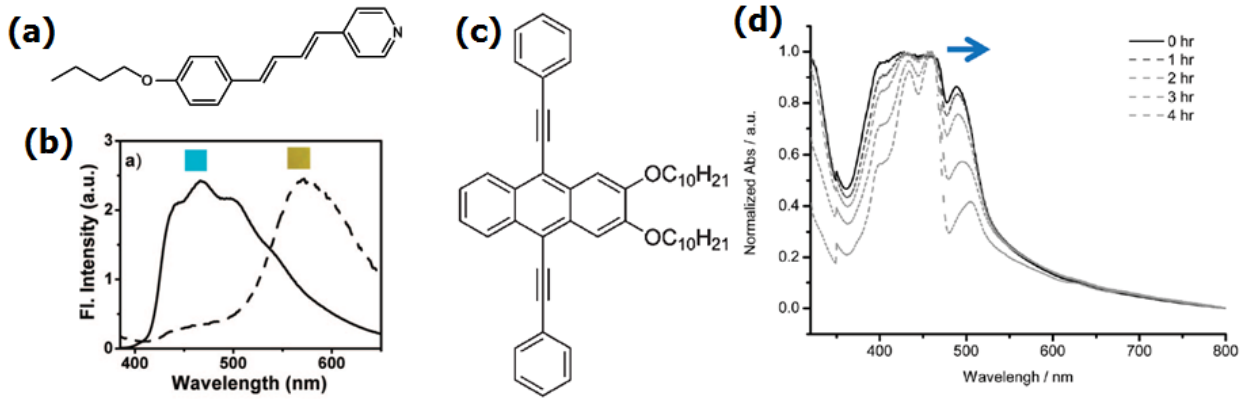


***Figure 15**: (a) Schéma et (b) Spectre de fluorescence du dérivé de l'alkoxy pyridine.[71] (c) Schéma du dérivé de l'anthracène. (d) Evolution du spectre d'absorption UV-Vis en fonction du temps de la molécule (c) sous forme de gel à 3x10^{-3} M dans le n-butanol.[72]*

Dans les études du groupe de Wang *et al.*, l'existence du polymorphisme dans le cas des dérivés du quinacridone a été démontrée.[73,74]

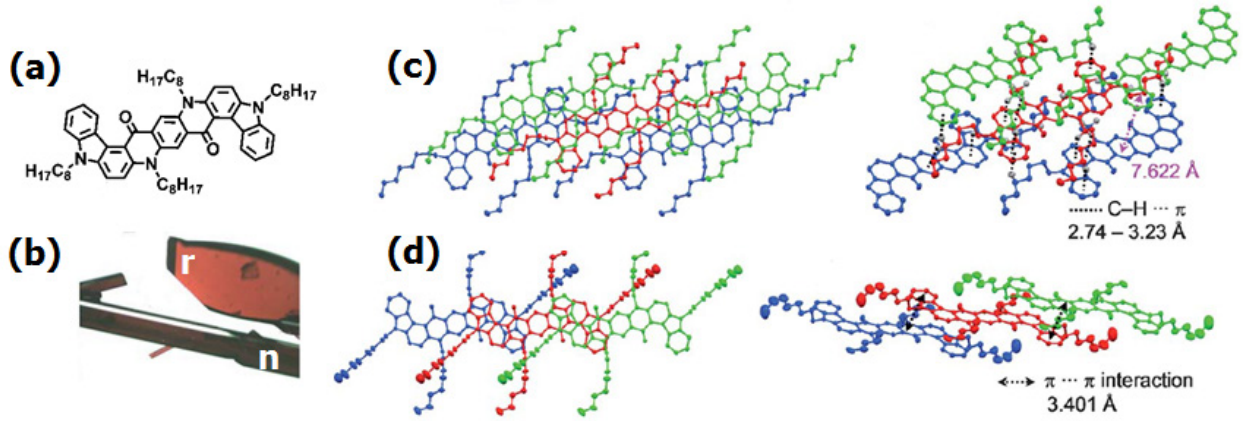


***Figure 16**: (a) Schéma du dérivé de quinacridone étudié par Wang. (b) Image des cristaux des deux polymorphes : r – rouge, n – noir. (c) Empilement moléculaire du polymorphe rouge. (d) Empilement moléculaire du polymorphe noir.[74] Les distances inter-planaires sont indiquées pour les empilements des deux polymorphes.*

Dans le cas du composé présenté en **Figure 16a**, deux formes polymorphiques ont été observées simultanément.[74] Ces formes ont été isolées par recristallisation dans un mauvais solvant (éther de pétrole ou acétone) à partir d'une solution dans le chlorure de methyle (voir

Figure 16b). Lors de ce traitement deux populations de cristaux ont été identifiées : une population est constituée de cristaux rouges et une deuxième population de cristaux noirs. Wang *et al.* proposent des structures pour les deux formes en modifiant la conformation des chaînes latérales. Dans la forme rouge les molécules s'organisent sans engendrer une agrégation des cœurs centraux, car les cœurs sont séparés par les chaînes alkyles. Ainsi, l'empilement est stabilisé par les interactions CH-π, au détriment des interactions π-π, avec une distance inter-planaire de 7.62 Å (voir **Figure 16c**). Dans la forme noire les chaînes alkyles sont dans le plan des cœurs conjugués. Dans cette configuration les interactions π-π sont possibles entre molécules π-empilées, induisant une distance inter-planaire de 3.4 Å. Le π-*stacking* des groupements carbazole relie une molécule à deux autres, une à chaque extrémité. La structure ainsi obtenue se présente sous la forme d'une chaîne moléculaire (voir **Figure 16d**).

3.2 Polymorphisme des PBI

Des transitions similaires entre des formes polymorphiques sont retrouvées pour des systèmes à base de PBI.

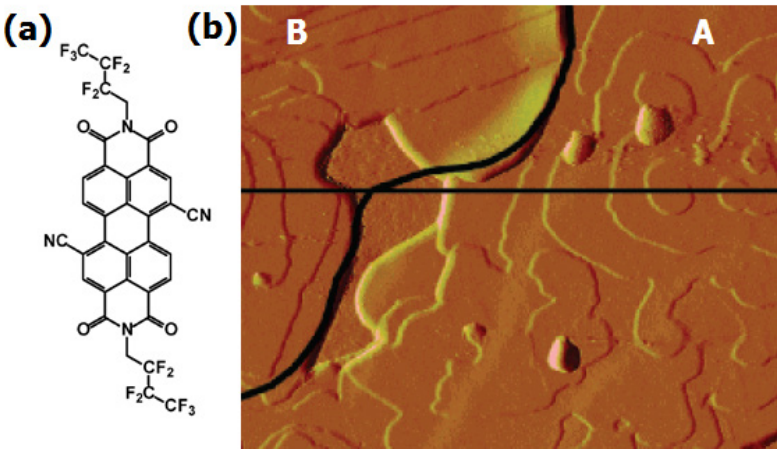


***Figure 17**: (a) Structure du compose PBI étudié par Weitz et coll. (b) Image AFM comprenant les deux polymorphes : A (terrasses à bords arrondis) et B (terrasse à bords droits).*[46]

Dans leur étude sur les propriétés électroniques, Weitz et coll. ont déterminé que leur composé PBI substitué par des groupements cyano en deux positions *bay* et portant des chaînes latérales heptafluoro-*n*-propyl (*cf.* **Figure 17a**) présente deux formes polymorphes, caractérisées par une variation de couleur : A étant rouge et B étant vert. Les auteurs observent la présence de ces deux polymorphes principalement après un recuit à 140°C, le polymorphe A étant majoritaire à des températures inférieures à 140°C. Les analyses par AFM ont montré également une différence de morphologie : la phase A forme des terrasses

arrondies et la phase B forme des terrasses rectilignes (voir **Figure 17b**). Par des analyses DRX il a été déduit que pour le polymorphe A les molécules s'empilent avec le grand axe parallèle au substrat, alors que pour le polymorphe B les molécules s'empilent avec le grand axe perpendiculaire au substrat.[46]

Mizuguchi a également observé des variations de structure de nature polymorphique pour des composés à base de PBI N,N' substitués dont les structures sont présentées en **Figure 18**.[75,76]

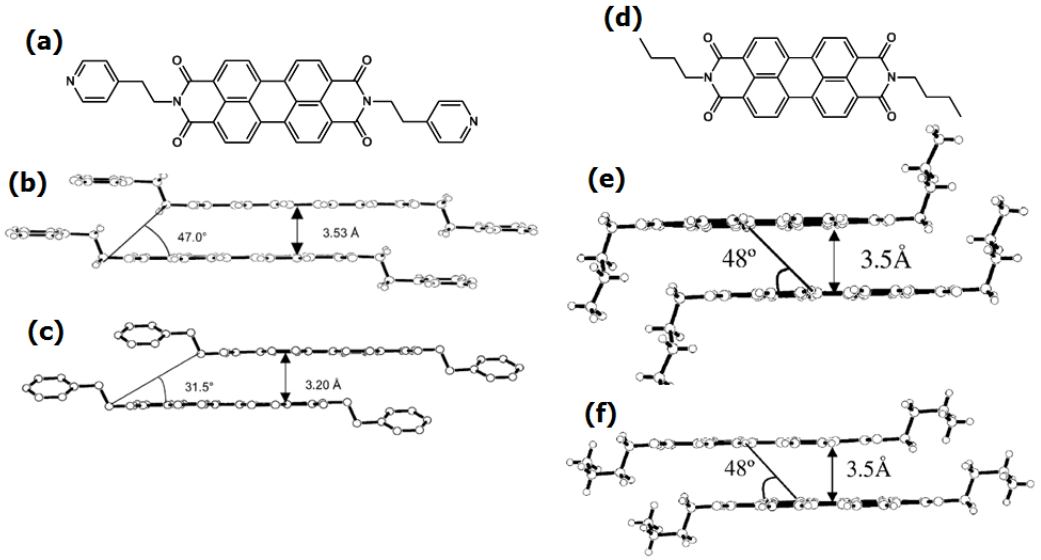


***Figure 18**: Etude de la molécule de EPY.[75] (a) Schéma de la molécule. (b) Empilement moléculaire proposé pour le polymorphe recristallisé par l'intermédiaire du m-crésol (forme rouge). (c) Empilement moléculaire proposé pour le polymorphe recristallisé par l'intermédiaire du phénol (forme noire). Etude du PBI-L4.[76] (d) Schéma de la molécule. (e) Empilement moléculaire proposé pour le polymorphe I. (f) Empilement moléculaire proposé pour le polymorphe II.*

Dans le cas de la molécule présentée en **Figure 18a** les variations de structure sont induites par le solvant utilisé lors de la recristallisation et génèrent également une différence de couleur.[75] Ainsi il existe deux formes de la structure *trans* une forme rouge induite par le *m*-crésol et une forme noire induite par le phénol (voir **Figure 18b**,**c**). Dans ce cas il s'agit de deux formes co-cristallines, car le solvant (*m*-crésol ou phénol) est inclus au sein de l'organisation par l'intermédiaire des liaisons H entre le N du groupement pyridine et le groupement hydroxyle du solvant. La différence de couleur provient des différences d'interaction excitoniques qui apparaissent pour chaque empilement. Il existe également une structure *cis* de la molécule (voir **Figure 18a**) dont la forme cristalline possède une couleur rouge vif. Dans le cas de la molécule schématisée en **Figure 18d** la variation structurale entre les deux polymorphes est engendrée par la conformation de la chaîne latérale *n*-butyl.[76] Le polymorphe I de couleur rouge-marron possède des chaînes latérales dépliées alors que le

polymorphe II de couleur noire possède des chaînes latérales repliées vers le plan du pérylène (*cf.* **Figure 18e**,**f**). La forme II est obtenue par traitement en vapeur de solvants à partir de la forme I, qui était obtenue par recristallisation à partir du nitrobenzène.

4. Nucléation des polymères

La nucléation représente la première étape du processus de cristallisation des polymères. Lors de ce processus, les chaînes présentes dans un milieu (fondu ou solution diluée) s'organisent localement selon un motif périodique caractéristique d'une structure cristalline, pour générer une nouvelle phase. On distingue deux types de nucléation : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.[77] La nucléation homogène implique un processus d'agrégation des chaînes de polymères pour former des agrégats de taille supérieure à une taille critique. En revanche, la nucléation hétérogène a lieu à partir des sites préférentiels de nature différente du polymère qui est nucléé. Généralement ces sites sont des impuretés, des surfaces ou des agents nucléants.

Une fois la nucléation démarrée, le processus de cristallisation se poursuit par l'étape de croissance des cristaux. La croissance de cristaux polymères peut se faire de manière orientée sur des substrats orientés et/ou nanostructurés qui peuvent être inorganiques (mica), organique (anthracène, terphényl, sels aromatiques) ou polymères (substrats de poly(tétrafluoroéthylène). La croissance orientée des polymères peut suivre différents mécanismes que l'on classe en général en deux catégories : l'épitaxie et la grapho-épitaxie.[78]

L'épitaxie représente une mode de croissance orientée entre deux entités cristallines qui possèdent un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. Une interface entre deux surfaces présentant une relation d'épitaxie peut être entièrement décrite à partir de sept paramètres : les paramètres du réseau du substrat (a_1, a_2 et α), les paramètres du réseau de l'échantillon déposé (b_1, b_2 et β) et l'angle azimutal θ entre les vecteurs a_1 et b_1. Les vecteurs du réseau du substrat et du matériau déposé sont reliés par la matrice de transformation C :

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = [C]\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p & q \\ r & s \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix}$$

$$p = \frac{b_1 \sin(\alpha - \theta)}{a_1 \sin(\alpha)} \qquad q = \frac{b_1 \sin(\theta)}{a_2 \sin(\alpha)}$$

$$r = \frac{b_2 \sin(\alpha - \theta - \beta)}{a_1 \sin(\alpha)} \quad s = \frac{b_2 \sin(\theta + \beta)}{a_2 \sin(\alpha)}$$

Toutefois, dans le cas des polymères, on observe souvent un mécanisme d'épitaxie de type 1D *i.e.* on a un accord entre paramètres de maille uniquement selon une direction du substrat. C'est par exemple le cas du P3HT déposé sur le 1,3,5-trichlorobenzène.[79]

Un autre mécanisme de croissance orienté est la grapho-épitaxie. Celle-ci ne fait pas intervenir la structure à l'échelle atomique/moléculaire d'un substrat, mais plutôt le relief à l'échelle nano/meso et sa périodicité/structure géométrique. Ainsi une surface nano-structurée d'un matériau amorphe (polymère) peut induire l'orientation d'un matériau déposé sur le substrat.

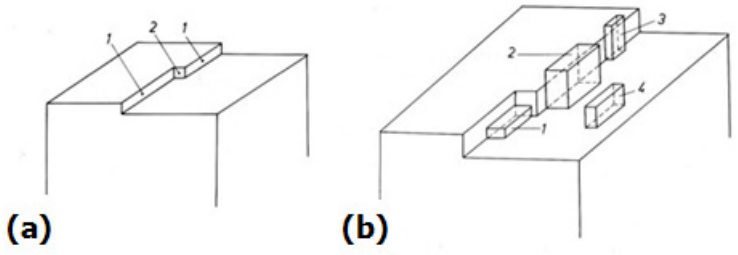


***Figure 19**: Schéma de comparaison entre la croissance classique (a) et la grapho-épitaxie (b) : (a) attachement d'une unité atomique/moléculaire à une marche monoatomique (**1**), ou à un coin monoatomique (**2**). (b) attachement de cristallites à un relief topographique lors de l'épitaxie artificielle, c.à.d. à un macro-coin (**1**), à une macro-marche (**2** et **3**) ou sur une surface plane (**4**).*

Le mécanisme d'orientation par le relief est illustré dans la **Figure 19**. Dans le cas de l'épitaxie, les unités (atomes ou molécules) sont attachées aux coins ou aux marches de hauteur monoatomique ou mono-moléculaire. Dans le cas de la grapho-épitaxie, les coins « macroscopiques » ou marches sont formés sur le substrat, leur hauteur (habituellement 0.01 - 0.5 µm) est beaucoup plus grande que les marches élémentaires. De plus, il n'y a pas de relation entre la hauteur des cristallites et celle des macro-coins ou macro-marches. En même temps, les mécanismes de croissance classique et de grapho-épitaxie sont basés sur des considérations énergétiques lors de l'adhésion des molécules sur le substrat. Il existe une forte préférence de nucléation des molécules sur une macro-marche par rapport à une surface plane. La nucléation préférentielle au niveau des marches provient de l'abaissement de la barrière d'énergie libre de nucléation qui peut s'écrire :

$$\Delta G_{\text{nucl}} = \sum_{hkl} A_{hkl}\gamma_{hkl} - A_{cs}\gamma_{cs} - \Delta G_c$$

où A_{hkl}, γ_{hkl} sont les aires et les énergies libres de surface des facettes d'indices hkl du cristal, ΔG_c est la variation d'énergie libre associée au changement de phase de la vapeur au cristal alors que l'indice *cs* fait référence à l'interface cristal/substrat. Si un accord

géométrique est observé au niveau de la marche du substrat, on observe une réduction de ΔG_{nucl} car le terme $\sum_{hkl} A_{hkl}\gamma_{hkl}$ est diminué au dépend de la contribution interfaciale $A_{cs}\gamma_{cs}$.

Quelques exemples de grapho-épitaxie concernent la croissance du PTDCA sur des substrats de graphite, étudiés par Forrest et al.[80], ou la croissance des cristaux de pentacène sur des substrats de PTFE, étudiée par Brinkmann et al.[81]

4.1 Nucléation hétérogène des polymères

La nucléation hétérogène consiste à déclencher le processus de cristallisation d'un polymère à partir d'un élément de nature chimique différente de l'échantillon présent dans le milieu : une impureté, une surface ou un composé additionnel. S'il s'agit d'un composé additionnel, ce composé porte le nom d'agent nucléant et se retrouve généralement dans des quantités inférieures à 1% par rapport au polymère.[77]

Les agents nucléants conventionnels des polymères appartiennent à quatre groupes : les sels des acides aliphatiques ou aromatiques, les pigments aromatiques, les hydrazones des aldéhydes aromatiques et les phylosilicates.[77] Par ailleurs, les organogélateurs peuvent être également utilisés pour la nucléation des polymères. Un exemple est le 1,3:2,4-dibenzylidene sorbitol (DBS) (voir **Figure 20a**), utilisé pour la nucléation du polyéthylène. Wittmann et Lotz ont employé la méthode de décoration avec des polymères pour mettre en évidence la cristallisation du PE sur les fibrilles de DBS.[82] La **Figure 20b**, montre des fibrilles de DBS et la **Figure 20c** montre des fibrilles de DBS décorées par le PE. On observe en **Figure 20c** que les lamelles de PE présentent des orientations aléatoires lors de la cristallisation sur le substrat. En revanche, les lamelles de PE sont orientées perpendiculairement à l'axe des fibrilles de DBS. On met ainsi en évidence l'effet nucléant des fibrilles de DBS vis-à-vis du PE.

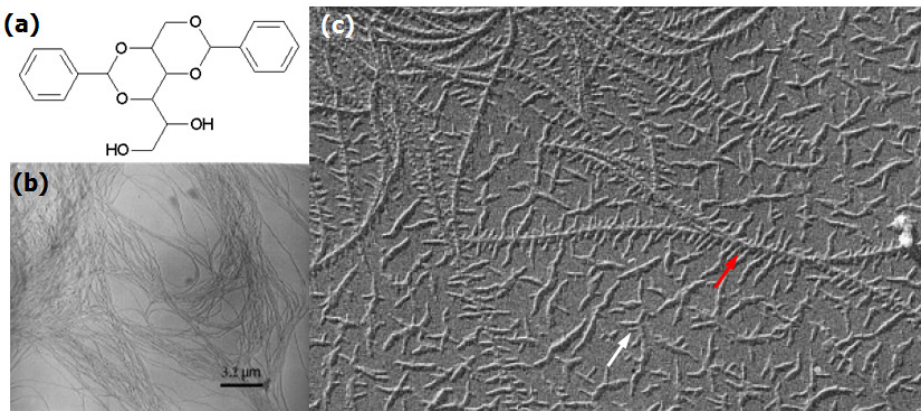


***Figure 20**: (a) Schéma de la structure du DBS. (b) Image MET des fibrilles de DBS.[77] (c) Image MET de la nucléation hétérogène du PE par le DBS.[82] La flèche blanche indique des lamelles de PE cristallisées sur le substrat. La flèche rouge indique les lamelles de PE cristallisées par nucléation hétérogène sur les fibrilles de DBS.*

Un autre exemple de nucléation hétérogène concerne le polystyrène isotactique (iPS) à partir des fibrilles auto-assemblées d'un complexe de bicuivre (voir **Figure 21a**).[83] Guenet *et al.* ont montré que les fibrilles d'iPS nucléent autour d'une chaîne auto-assemblée de complexe de cuivre pour réaliser une encapsulation complète. Une illustration schématisant quatre chaînes de iPS entourant parallèlement la fibrille du complexe de cuivre et représenté en **Figure 21b**.

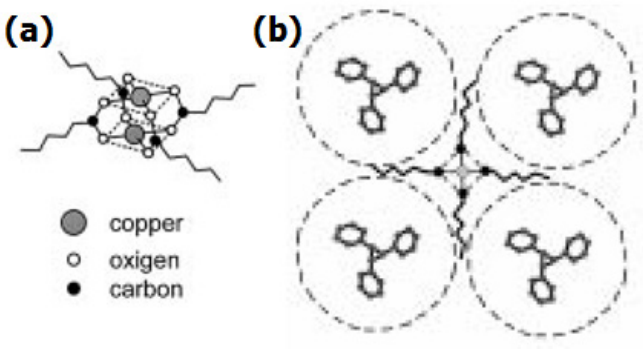


***Figure 21**: (a) Schéma de la structure du complexe de bicuivre. (b) Illustration de la nucléation du iPS par la fibrille auto-assemblée du complexe de cuivre en (a). Les fibrilles de iPS nucléent entre les chaînes alkyl latérales donnant lieu à un phénomène d'encapsulation par le polymère.[83]*

Des systèmes tels que les nanotubes de carbone (CNT) ont été également utilisés en tant qu'agent nucléant pour différents polymères comme le polyéthylène, le polypropylène ou les polyamides.[84–86] Un exemple est représenté par l'étude de Li et coll. sur la nucléation du polyéthylène et du nylon 6,6.[86] La **Figure 22** illustre le résultat de la décoration des CNT par des domaines monocristallins de PE. On obtient une structure du type *shish-kebab* à l'issue d'un processus de nucléation-croissance épitaxiale du polymère sur les CNT.

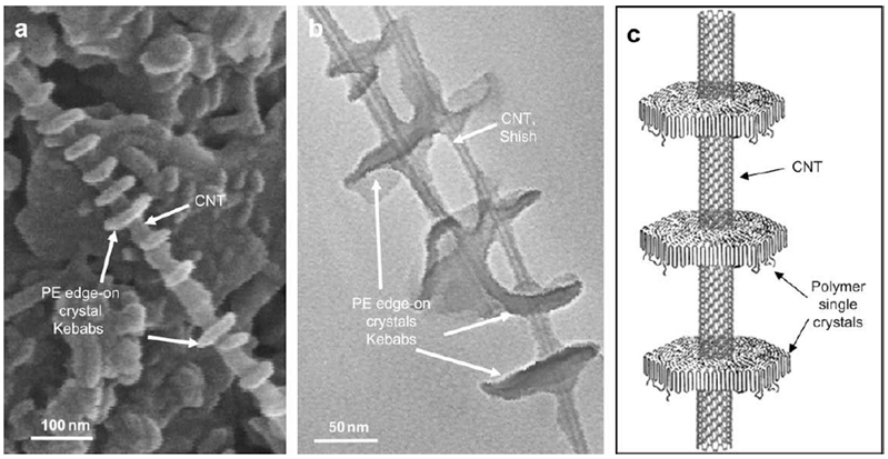


***Figure 22**: Structure de type shish-kebab obtenue par la nucléation de lamelles cristallines de PE sur des CNT dans le p-xylène. Images MEB (a) et MET (b) des CNT décorés avec des lamelles monocristallines de PE. (c) Illustration de la structure de type shish-kebab du PE/CNT.*[86]

4.2 Nucléation en solution des (P3ATs)

Les poly(3-alkylthiophène)s (P3AT) forment des nano-fibrilles à partir des solutions dans les mauvais solvants (anisole, toluène, *p*-xylène…). Pour cela des solvants avec des températures d'ébullition supérieures à 100°C sont nécessaires pour éviter une agrégation rapide imposée par l'évaporation du solvant.[87] La nucléation et croissance des P3ATs a été obtenue à partir des solutions à chaud, dans des solvants comme le xylène, qui ont été refroidies lentement.[88–93] La cristallisation des P3ATs (forme I) en solution génère des nano-fibrilles de plusieurs centaines de micromètres de longueur et une largeur d'une vingtaine de nanomètres (*cf.* **Figure 23c**,**d**). La direction de croissance des fibrilles est donnée par la direction des interactions π-π (axe **b**), les chaînes étant orientées perpendiculairement au grand axe des fibrilles (voir **Figure 23b**).[94] Les observations ont montré que les nano-fibrilles possèdent un seul plan de contact, (1 0 0). Ce processus d'agrégation est également accompagné par une modification du spectre d'absorption UV-Vis. La cristallisation du P3HT sous forme de nano-fibrilles donne lieu à un spectre avec une structure vibronique très précise, en particulier une bande caractéristique à 610 nm (voir **Figure 23a**).

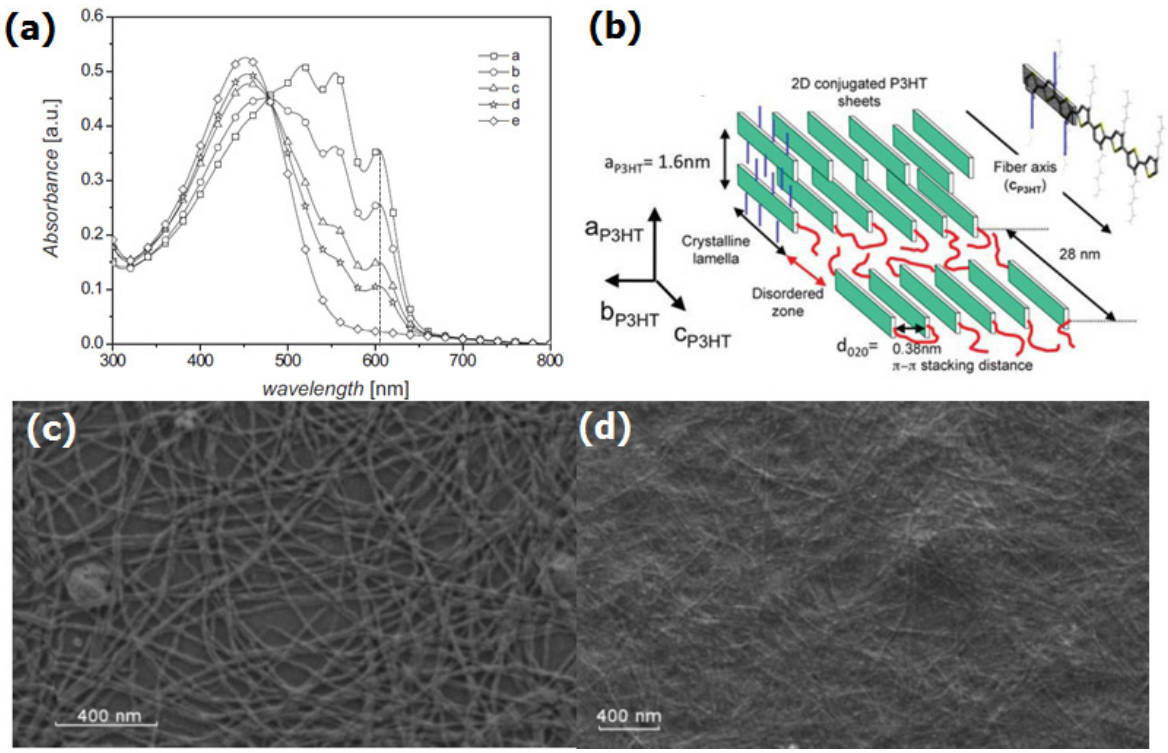


***Figure 23**: (a) Evolution du spectre d'absorption UV-Vis d'une solution à 1% en masse de P3HT dans le p-xylène avec une proportion de nano-fibrilles entre 0% (**e**) et 97% (**a**). (b) Représentation schématique de la structure du P3HT indiquant les dimensions caractéristiques et l'orientation de la maille par rapport aux chaines de P3HT.[95] Images MEB des nano-fibrilles de P3HT obtenues à partir d'une solution à 0.5% en masse dans le (c) cyclohexane et le (d) p-xylène.[91]*

4.3 Nucléation hétérogène des P3ATs

Différentes systèmes à base de molécules de petite taille peuvent être utilisés pour nucléer les P3ATs.

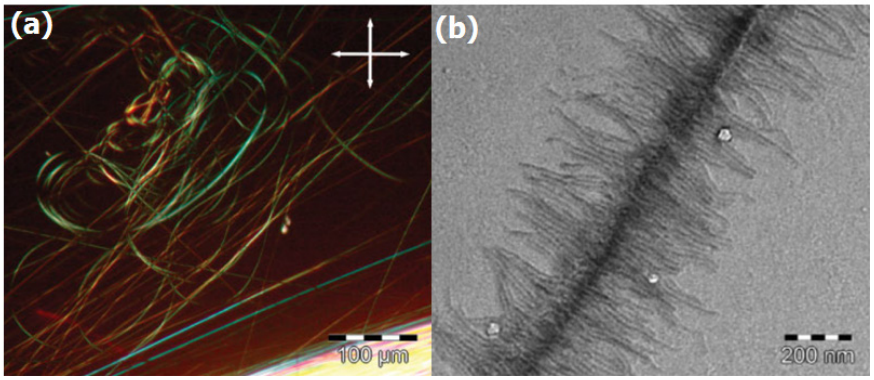


***Figure 24**: Cristallisation du P3HT par nucléation hétérogène dans un mélange de TCB (30 mg) et pyridine (20 µL). (a) Image MOP des aiguilles biréfringentes de TCB décorées avec des fibres orientées de P3HT. (b) Image MET montrant la structure en shish-kebab obtenue par cristallisation du P3HT après évaporation du TCB et de la pyridine.[96]*

Des structures à base de fibres de P3AT à haute orientation ont été obtenues par Brinkmann et coll. par cristallisation dans un mélange de 1,3,5-trichlorobenzène (TCB) et

pyridine.[96] L'image en MOP (*cf.* **Figure 24a**) montre l'existence des fibres avec une biréfringence élevée, ce qui indique leur caractère orienté. Des structures de type *shish-kebab* ont été observées par MET (*cf.* **Figure 24b**). Le noyau central (*shish*) est constitué de chaînes orientées sur des longueurs de quelques centaines de micromètres. Le *shish* permet la nucléation de fibrilles (les *kebabs)* qui croissent perpendiculairement et selon une structure périodique (périodicité de 20-30 nm).

La nucléation et croissance épitaxiale du P3HT a été également obtenue sur une surface de 4-bromobenzoate de potassium (KBrBZ).[97] Brinkmann *et al*. ont obtenu des domaines cristallins orientés de P3HT après un recuit thermique à 180°C. Les auteurs ont démontré que les domaines de P3HT avec un plan de contact (1 0 0) croissent sur la surface des substrats de KBrBz, les directions préférentielles des plans du substrat étant [0 ±2 1]. Au cours du recuit la surface de KBrBz se réorganise pour former une topographie en terrasses. Les terrasses du substrat orientent la croissance des domaines de P3HT qui induit l'orientation de croissance des domaines de P3HT (voir **Figure 25a**). L'orientation préférentielle du P3HT à lieu le long des marches du substrat en raison de l'accord entre la hauteur des couches de P3HT (a = 1.6-1.7 nm) et la hauteur des marches des KBrBz (voir **Figure 25b**).

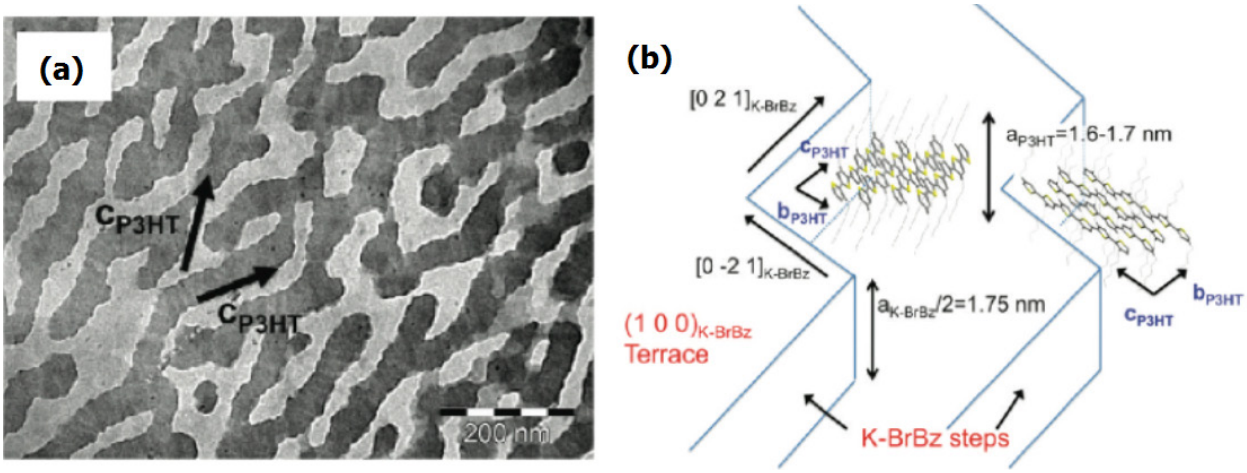


***Figure 25**: (a) Image MET en champs clair d'un film de P3HT orienté sur la surface 1 0 0 d'un cristal de KBrBz par recuit à 180°C. Les flèches indiquent les deux orientations préférentielles des cristaux de P3HT. Au sein des domaines de P3HT on distingue l'alternance de zones claires et sombres correspondant aux zones amorphes et cristallines, respectivement.(b) Représentation schématique de la nucléation préférentielle des domaines de P3HT sur les côtés des marches de KBrBz. La période lamellaire du P3HT est en accord avec la hauteur des terrasses de KBrBz.*[97]

D'autres objets moléculaires ont été également utilisés pour la nucléation hétérogène des P3AT. Liu et coll. ont obtenu la croissance des nano-fibrilles de P3HT en utilisant des nanotubes de carbone (CNT) comme support.[98] L'étude a été réalisée par spectroscopie

d'absorption UV-Vis sur une solution de P3HT dans l'anisole. L'évolution du pic caractéristique à 600 nm a été suivie par spectroscopie UV-Vis (voir **Figure 26a**). On observe que la cinétique de cristallisation est accélérée par la présence des CNT (voir **Figure 26b**). Les observations par MET ont montré la formation de nano-fibrilles de P3HT orientées perpendiculairement à l'axe des CNT (voir **Figure 26c**). Le grand axe de ces nano-fibrilles correspond à la direction de π-*stacking* des chaînes. Le caractère nucléant des CNT pour le P3HT est expliqué par une interaction préférentielle entre les chaînes conjuguées du polymère et la surface des CNT.

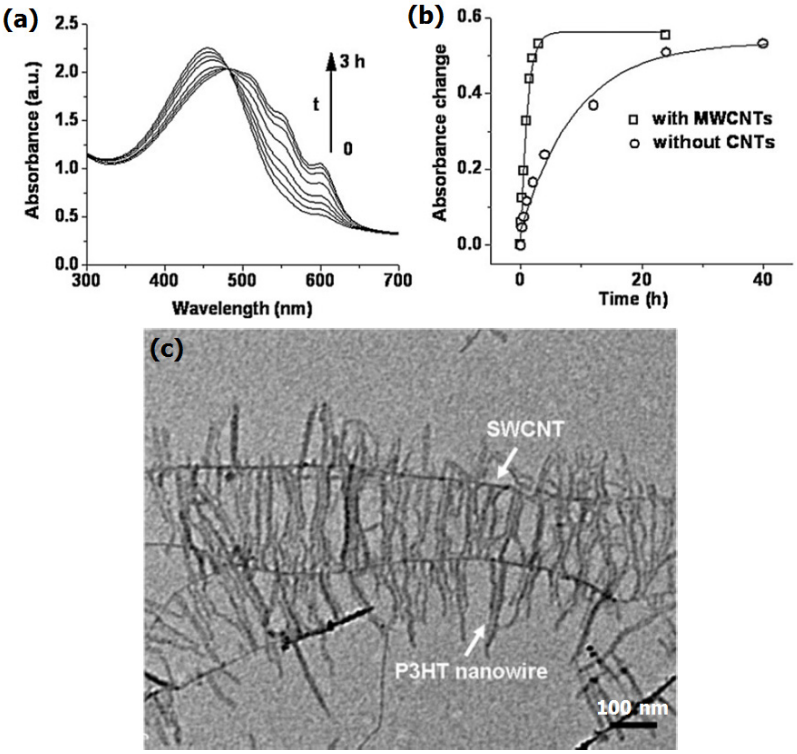


***Figure 26**: (a) Evolution du spectre d'absorption UV-Vis de la solution de P3HT à 0.05 mg/mL dans l'anisole au cours du temps.(P3HT/CNT = 7 en masse). (b) Comparaison de l'évolution au cours du temps de l'absorbance à 600 nm entre une solution de P3HT à 0.05 mg/mL dans l'anisole avec et sans CNT. (c) Image MET de la structure de type shish-kebab des fibres de P3HT cristallisées sur un CNT. On remarque que les fibres de P3HT créent un pont entre les deux CNT.*[98]

Un étude par Stingelin et coll. montre l'utilisation d'agents de nucléation dans le cas des semi-conducteurs organiques comme les P3ATs, le C_{61}-PCBM et le 6,13-bis(triisopropyl-silylethynyl.[99] Lors de ces travaux, les effets de deux agent nucléants, le 1,3:2,4-bis (3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol et le tris-*t*-butyl-1,3,5-benzenetrisamide, ont été étudiés. Il a été observé que le processus de nucléation hétérogène améliore le comportement thermique des P3ATs, permet la structuration contrôlée du PCBM et diminue le processus de démouillage des films de TIPS-pentacene. L'ensemble des observations permet de déduire

que les agents nucléants permettent d'améliorer/simplifier la mise en forme des matériaux conjugués.

Dans le cas des composés à base de pérylène, une étude par Bu et coll parue durant la thèse montre la possibilité de faire croître des structures de P3HT sur des nano-cristaux de PBI N,N' substitué par des chaînes n-octyl (PBI-L8).[100] Ainsi Bu *et al.* obtiennent une structure de type *shish-kebab* où le *shish* est composé des cristaux unidimensionnels de PBI-L8 et les *kebabs* sont des nano-fibrilles de P3HT (voir **Figure 27a**). Ces superstructures sont obtenues dans des films déposés par *drop casting* à partir des solutions dans du *o*-dichlorobenzène, chloroforme ou chlorobenzène. L'axe de croissance des cristaux de PBI-L8 constituant le *shish* est donnée par le vecteur [1 0 0] alors que l'axe de croissance des fibrilles de P3HT suit le vecteur [0 1 0] perpendiculaire à l'axe [1 0 0] du PBI-L8 (voir **Figure 27b**,**c**). Des structures similaires qui comprennent la croissance des fibres de polymère conjugué de manière perpendiculaire à la surface des objets à base de pérylène sont obtenues pour différents systèmes binaires : P3HT/PBI-L6, P3HT/PTCDA, P3OT/PBI-L8, P3DT/PBI-L8.

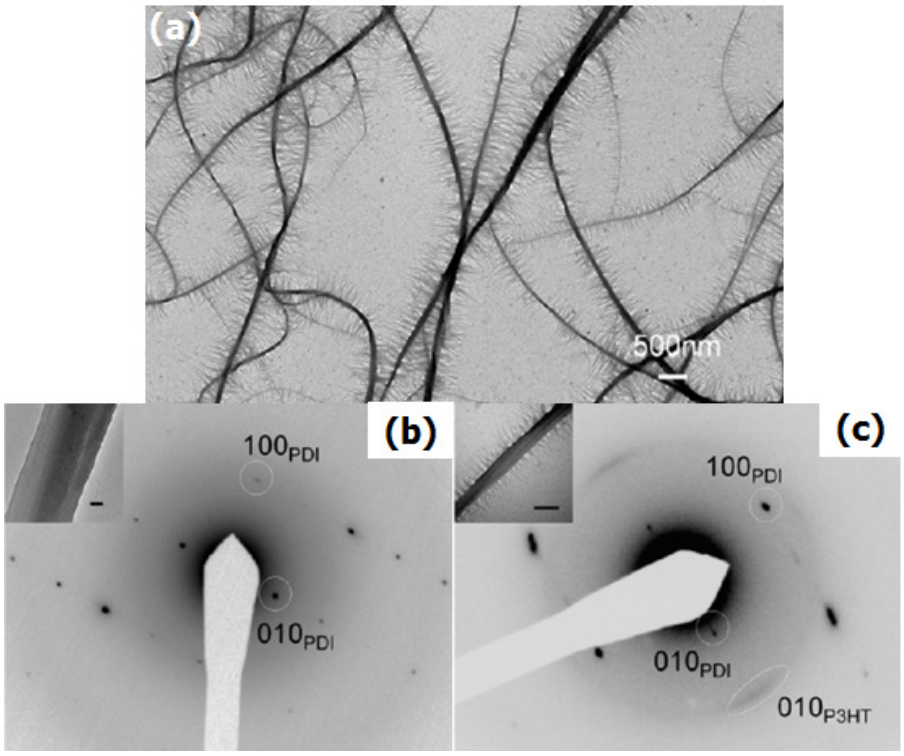


***Figure 27**: (a) Image MET de la structure de type shish-kebab obtenue par la cristallisation de fibres de P3HT sur les fibrilles cristallines de PBI-L8, à partir d'une solution dans l'ODCB (1 mg/mL P3HT et 0.5 mg/mL de PBI-L8). (b) Cliché de diffraction électronique d'une fibrille de PBI-L8 en indiquant les réflexions caractéristiques. (c) Cliché de diffraction électronique d'une structure de type shish-kebab de P3HT/PBI-L8 en indiquant les réflexions caractéristiques des deux composants.[100]*

Ce processus pourrait être utilisé dans le domaine de la photovoltaïque organique car il permet de générer de manière contrôlée une structure intime entre des matériaux électron-

donneurs (polymère) et électron-accepteur (systèmes à base de PBI). Ainsi les propriétés d'absorption spectrale des donneurs de type P3AT et des accepteurs de type PBI sont mises en commun. Néanmoins, il est nécessaire de comprendre en détail les relations qui lient les propriétés physico-chimiques des systèmes hybrides PBI/polymères à la structure de l'interface. Comprendre ces relations permettra de mieux modéliser les interactions au niveau de l'interface et de mieux cibler les structures chimiques de molécules conjuguées employées comme « agents nucléants ».

Bibliographie

(1) Würthner, F. Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular Architectures. *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.

(2) Kazmaier, P. M.; Hoffmann, R. A Theoretical Study of Crystallochromy. Quantum Interference Effects in the Spectra of Perylene Pigments. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9684–9691.

(3) Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial Organic Pigments (Second Completely Revised Edition)*; Weinheim, 1997.

(4) Gronheid, R.; Hofkens, J.; Köhn, F.; Weil, T.; Reuther, E.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. Intramolecular Förster Energy Transfer in a Dendritic System at the Single Molecule Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2418–2419.

(5) Weil, T.; Wiesler, U. M.; Herrmann, A.; Bauer, R.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Müllen, K. Polyphenylene Dendrimers with Different Fluorescent Chromophores Asymmetrically Distributed at the Periphery. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8101–8108.

(6) Bao, Z.; Locklin, J. *Organic Field-Effect Transistors*; 2006; Vol. CRC Press.

(7) Lee, S. K.; Zu, Y.; Herrmann, A.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Bard, A. J. Electrochemistry, Spectroscopy and Electrogenerated Chemiluminescence of Perylene, Terrylene, and Quaterrylene Diimides in Aprotic Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513–3520.

(8) Xu; Xiao; Yang, X.; Zang, L.; Tao. Large Gate Modulation in the Current of a Room Temperature Single Molecule Transistor. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2386–2387.

(9) Segura, J. L.; Gómez, R.; Blanco, R.; Reinold, E.; Bäuerle, P. Synthesis and Electronic Properties of Anthraquinone-, Tetracyanoanthraquinodimethane-, and Perylenetetracarboxylic Diimide-Functionalized Poly(3,4-Ethylenedioxythiophenes). *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2834–2847.

(10) Malenfant, P. R. L.; Dimitrakopoulos, C. D.; Gelorme, J. D.; Kosbar, L. L.; Graham, T. O.; Curioni, A.; Andreoni, W. N-Type Organic Thin-Film Transistor with High Field-Effect Mobility Based on a N,N′-Dialkyl-3,4,9,10-Perylene Tetracarboxylic Diimide Derivative. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2517–2519.

(11) Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Reese, C.; Hancock, J. M.; Xiong, Y.; Jenekhe, S. A.; Bao, Z.; Xia, Y. Perylenediimide Nanowires and Their Use in Fabricating Field-Effect Transistors and Complementary Inverters. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2847–2853.

(12) Singh, T. B.; Erten, S.; Günes, S.; Zafer, C.; Turkmen, G.; Kuban, B.; Teoman, Y.; Sariciftci, N. S.; Icli, S. Soluble Derivatives of Perylene and Naphthalene Diimide for N-Channel Organic Field-Effect Transistors. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 480–489.

(13) Haines, C.; Chen, M.; Ghiggino, K. P. The Effect of Perylene Diimide Aggregation on the Light Collection Efficiency of Luminescent Concentrators. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *105*, 287–292.

(14) Zhao, Y.; Zhang, X.; Li, D.; Liu, D.; Jiang, W.; Han, C.; Shi, Z. Water-Soluble 3,4:9,10-Perylene Tetracarboxylic Ammonium as a High-Performance Fluorochrome for Living Cells Staining. *Luminescence* **2009**, *24*, 140–143.

(15) Lu, Y.; Chen, H.; Qiao, F.; Hu, X.; Ng, S.-C. Synthesis, Characterization and Photovoltaic Application of N,N'-Bisfluorenyl Substituted Perylene Bisimide. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 2036–2041.

(16) Ng, A. M.-C.; Djurišić, A. B.; Tam, K.-H.; Cheng, K. W.; Chan, W.-K.; Tam, H. L.; Cheah, K.-W.; Lu, A. W.; Chan, J.; Rakić, A. D. 3,4,9,10-

Perylenetetracarboxylicdiimide as an Interlayer for Ultraviolet Organic Light Emitting Diodes. *Opt. Commun.* **2008**, *281*, 2498–2503.

(17) Minbo Lan; Shengwu Ren; Yanqiao Wang; Jiabai Qiu; Xurui Xiao. A Novel Dual-Layer Dye Photoreceptor. *Dyes Pigments* **1998**, *38*, 107–113.

(18) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58–77.

(19) Serin, J. M.; Brousmiche, D. W.; Fréchet, J. M. J. Cascade Energy Transfer in a Conformationally Mobile Multichromophoric Dendrimer. *Chem. Commun.* **2002**, 2605–2607.

(20) O'Neil, M. P.; Niemczyk, M. P.; Svec, W. A.; Gosztola, D.; Gaines, G. L.; Wasielewski, M. R. Picosecond Optical Switching Based on Biphotonic Excitation of an Electron Donor-Acceptor-Donor Molecule. *Science* **1992**, *257*, 63–65.

(21) Shoaee, S.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Duffy, W.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Polythiophene–perylene Diimide Blend Films. *Chem. Commun.* **2009**, 5445.

(22) Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C. Fluorescent J-Type Aggregates and Thermotropic Columnar Mesophases of Perylene Bisimide Dyes. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245–2253.

(23) Würthner, F.; Chen, Z.; Dehm, V.; Stepanenko, V. One-Dimensional Luminescent Nanoaggregates of Perylene Bisimides. *Chem. Commun.* **2006**, 1188–1190.

(24) Quante, H.; Müllen, K. Quaterrylenebis(dicarboximides). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1323–1325.

(25) Gvishi, R.; Reisfeld, R.; Burshtein, Z. Spectroscopy and Laser Action of the "red Perylimide Dye" in Various Solvents. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 338–344.

(26) Ahrens, M. J.; Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R. Cyanated Perylene-3,4-Dicarboximides and Perylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide): Facile Chromophoric Oxidants for Organic Photonics and Electronics. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684–2686.

(27) Ford, W. E.; Hiratsuka, H.; Kamat, P. V. Photochemistry of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride Dyes. 4. Spectroscopic and Redox Properties of Oxidized and Reduced Forms of the bis(2,5-Di-Tert-Butylphenyl)imide Derivative. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6692–6696.

(28) An, Z.; Odom, S. A.; Kelley, R. F.; Huang, C.; Zhang, X.; Barlow, S.; Padilha, L. A.; Fu, J.; Webster, S.; Hagan, D. J.; et al. Synthesis and Photophysical Properties of Donor- and Acceptor-Substituted 1,7-Bis(arylalkynyl)perylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide)s. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5585–5593.

(29) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.

(30) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58–77.

(31) Lukas, A. S.; Zhao, Y.; Miller, S. E.; Wasielewski, M. R. Biomimetic Electron Transfer Using Low Energy Excited States: A Green Perylene-Based Analogue of Chlorophyll *a*. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1299–1306.

(32) Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials. *Chem. Mater.* **2013**.

(33) Antunes, P. A.; Constantino, C. J. L.; Aroca, R. F.; Duff, J. Langmuir and Langmuir−Blodgett Films of Perylene Tetracarboxylic Derivatives with Varying Alkyl Chain Length: Film Packing and Surface-Enhanced Fluorescence Studies. *Langmuir* **2011**, *17*, 2958–2964.

(34) Boobalan, G.; Imran, P. M.; Nagarajan, S. Self-Assembly, Optical and Electrical Properties of Fork-Tailed Perylene Bisimides. *Superlattices Microstruct.* **2012**, *51*.

(35) Haines, C.; Chen, M.; Ghiggino, K. P. The Effect of Perylene Diimide Aggregation on the Light Collection Efficiency of Luminescent Concentrators. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *105*, 287–292.

(36) Chen, Z.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.; Würthner, F. Photoluminescence and Conductivity of Self-Assembled π–π Stacks of Perylene Bisimide Dyes. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13*, 436–449.

(37) Ghosh, S.; Li, X.-Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Control of H- and J-Type Π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 11343–11357.

(38) Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; et al. High-Performance Air-Stable N-Channel Organic Thin Film Transistors Based on Halogenated Perylene Bisimide Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215–6228.

(39) Sugiyasu, K.; Fujita, N.; Shinkai, S. Visible-Light-Harvesting Organogel Composed of Cholesterol-Based Perylene Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1229–1233.

(40) Van der Boom, T.; Hayes, R. T.; Zhao, Y.; Bushard, P. J.; Weiss, E. A.; Wasielewski, M. R. Charge Transport in Photofunctional Nanoparticles Self-Assembled from Zinc 5,10,15,20-Tetrakis(perylenediimide)porphyrin Building Blocks. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9582–9590.

(41) Klebe, G.; Graser, F.; Hädicke, E.; Berndt, J. Crystallochromy as a Solid-State Effect: Correlation of Molecular Conformation, Crystal Packing and Colour in Perylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide) Pigments. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1989**, *45*, 69–77.

(42) Zhang, X.; Chen, Z.; Würthner, F. Morphology Control of Fluorescent Nanoaggregates by Co-Self-Assembly of Wedge- and Dumbbell-Shaped Amphiphilic Perylene Bisimides. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886–4887.

(43) Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. Organic Thin Film Transistors Based on N-Alkyl Perylene Diimides: Charge Transport Kinetics as a Function of Gate Voltage and Temperature. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19281–19292.

(44) Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J.; Zang, L. Effect of Side-Chain Substituents on Self-Assembly of Perylene Diimide Molecules: Morphology Control. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 7390–7398.

(45) Chen, Z.; Fimmel, B.; Würthner, F. Solvent and Substituent Effects on Aggregation Constants of Perylene Bisimide Π-Stacks – a Linear Free Energy Relationship Analysis. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5845.

(46) Weitz, R. T.; Amsharov, K.; Zschieschang, U.; Villas, E. B.; Goswami, D. K.; Burghard, M.; Dosch, H.; Jansen, M.; Kern, K.; Klauk, H. Organic N-Channel Transistors Based on Core-Cyanated Perylene Carboxylic Diimide Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4637–4645.

(47) Van Herrikhuyzen, J.; Syamakumari, A.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. Synthesis of N-Type Perylene Bisimide Derivatives and Their Orthogonal Self-Assembly with P-Type Oligo(*p* -Phenylene Vinylene)s. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10021–10027.

(48) Hädicke, E.; Graser, F. Structures of Three Perylene-3,4,9,10-Bis(dicarboximide) Pigments. *Acta Crystallogr. C* **1986**, *42*, 195–198.

(49) Lindner, S. M.; Kaufmann, N.; Thelakkat, M. Nanostructured Semiconductor Block Copolymers: Π–π Stacking, Optical and Electrochemical Properties. *Org. Electron.* **2007**, *8*, 69–75.

(50) Delhaes, P. *Graphite and Precursors*; Gordon & Breach: Australia; [Great Britain], 2001.

(51) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of Pi-Pi Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.

(52) Piechocki, C.; Simon, J.; Skoulios, A.; Guillon, D.; Weber, P. Discotic Mesophases Obtained from Substituted Metallophthalocyanines. Toward Liquid Crystalline One-Dimensional Conductors. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5245–5247.

(53) Tatemichi, S.; Ichikawa, M.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. High Mobility N-Type Thin-Film Transistors Based on N,N′-Ditridecyl Perylene Diimide with Thermal Treatments. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 112108–112108–3.

(54) Struijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; et al. Liquid Crystalline Perylene Diimides: Architecture and Charge Carrier Mobilities. *J Am Chem Soc* **2000**, *122*, 11057–11066.

(55) Würthner, F.; Sautter, A. Energy Transfer in Multichromophoric Self-Assembled Molecular Squares. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 240–243.

(56) Dobrawa, R.; Würthner, F. Photoluminescent Supramolecular Polymers: Metal-Ion Directed Polymerization of Terpyridine-Functionalized Perylene Bisimide Dyes. *Chem. Commun.* **2002**, 1878–1879.

(57) Iverson, I. K.; Tam-Chang, S.-W. Cascade of Molecular Order by Sequential Self-Organization, Induced Orientation, and Order Transfer Processes. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5801–5802.

(58) Kaiser, T. E.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Fluorescent J-Aggregates of Core-Substituted Perylene Bisimides: Studies on Structure−Property Relationship, Nucleation−Elongation Mechanism, and Sergeants-and-Soldiers Principle. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6719–6732.

(59) Yagai, S.; Usui, M.; Seki, T.; Murayama, H.; Kikkawa, Y.; Uemura, S.; Karatsu, T.; Kitamura, A.; Asano, A.; Seki, S. Supramolecularly Engineered Perylene Bisimide Assemblies Exhibiting Thermal Transition from Columnar to Multilamellar Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7983–7994.

(60) Jancy, B.; Asha, S. K. Hydrogen-Bonding-Induced Conformational Change from J to H Aggregate in Novel Highly Fluorescent Liquid-Crystalline Perylenebisimides. *Chem Mater* **2008**, *20*, 169–181.

(61) Schwartz, E.; Palermo, V.; Finlayson, C. E.; Huang, Y.-S.; Otten, M. B. J.; Liscio, A.; Trapani, S.; González-Valls, I.; Brocorens, P.; Cornelissen, J. J. L. M.; et al. "Helter-Skelter-Like" Perylene Polyisocyanopeptides. *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 2536–2547.

(62) Kasha, M.; Rawls, H. R.; Ashraf El-Bayoumi, M. The Exciton Model in Molecular Spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.

(63) Würthner, F.; Kaiser, T. E.; Saha-Möller, C. R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376–3410.

(64) Gao, F.; Zhao, Y.; Liang, W. Vibronic Spectra of Perylene Bisimide Oligomers: Effects of Intermolecular Charge-Transfer Excitation and Conformational Flexibility. *J Phys Chem B* **2011**, *115*, 2699–2708.

(65) Martin, R. B. Comparisons of Indefinite Self-Association Models. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3043–3064.

(66) West, W.; Pearce, S. The Dimeric State of Cyanine Dyes. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1894–1903.

(67) Yang, Y. C.; Ward, J. R.; Seiders, R. P. Dimerization of cobalt(II) Tetrasulfonated Phthalocyanine in Water and Aqueous Alcoholic Solutions. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1765–1769.

(68) Lahiri, S.; Thompson, J. L.; Moore, J. S. Solvophobically Driven Π-Stacking of Phenylene Ethynylene Macrocycles and Oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11315–11319.

(69) Van der Weegen, R.; Korevaar, P. A.; Voudouris, P.; Voets, I. K.; de Greef, T. F. A.; Vekemans, J. A. J. M.; Meijer, E. W. Small Sized Perylene-Bisimide Assemblies Controlled by Both Cooperative and Anti-Cooperative Assembly Processes. **2013**, 5532.

(70) Apperloo, J. J.; Janssen, R. A. J.; Malenfant, P. R. L.; Fréchet, J. M. J. Concentration-Dependent Thermochromism and Supramolecular Aggregation in Solution of Triblock Copolymers Based on Lengthy Oligothiophene Cores and Poly(benzyl Ether) Dendrons. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7038–7043.

(71) Kumar, N. S. S.; Varghese, S.; Rath, N. P.; Das, S. Solid State Optical Properties of 4-Alkoxy-Pyridine Butadiene Derivatives: Reversible Thermal Switching of Luminescence. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8429–8437.

(72) Kao, M.-T.; Schäfer, C.; Raffy, G.; Guerzo, A. D. Kinetic Selection between Organogel Fibers and Nano-Ribbons of 2,3-Didecyloxy-9,10-Bisphenylethynyl-Anthracene. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 1730.

(73) Fan, Y.; Zhao, Y.; Ye, L.; Li, B.; Yang, G.; Wang, Y. Polymorphs and Pseudopolymorphs of *N* , *N* -Di(*n* -butyl)Quinacridone: Structures and Solid-State Luminescence Properties. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1421–1430.

(74) Wang, C.; Chen, D.; Chen, W.; Chen, S.; Ye, K.; Zhang, H.; Zhang, J.; Wang, Y. Polymorph, Assembly, Luminescence and Semiconductor Properties of a Quinacridone Derivative with Extended Π-Conjugated Framework. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 5548–5556.

(75) Mizuguchi, J.; Hino, K.; Tojo, K. Strikingly Different Electronic Spectra of Structurally Similar Perylene Imide Compounds. *Dyes Pigments* **2006**, *70*, 126–135.

(76) Mizuguchi, J. Polymorph of N,N′-Di-N-Butylperylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide) and Their Electronic Structure. *Dyes Pigments* **2006**, *70*, 226–231.

(77) Thierry, A.; Straupé, C.; Wittmann, J.-C.; Lotz, B. Organogelators and Polymer Crystallisation. *Macromol. Symp.* **2006**, *241*, 103–110.

(78) Hooks, D. E.; Fritz, T.; Ward, M. D. Epitaxy and Molecular Organization on Solid Substrates. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 227–241.

(79) Brinkmann, M.; Wittmann, J.-C. Orientation of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) by Directional Solidification: A Simple Method to Reveal the Semicrystalline Structure of a Conjugated Polymer. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 860–863.

(80) Forrest, S.; Burrows, P.; Haskal, E.; So, F. Ultrahigh-Vacuum Quasiepitaxial Growth of Model van Der Waals Thin Films. II. Experiment. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 11309–11321.

(81) Brinkmann, M.; Graff, S.; Straupé, C.; Wittmann, J.-C.; Chaumont, C.; Nuesch, F.; Aziz, A.; Schaer, M.; Zuppiroli, L. Orienting Tetracene and Pentacene Thin Films onto Friction-Transferred Poly(tetrafluoroethylene) Substrate. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10531–10539.

(82) Wittmann, J. C.; Lotz, B. Polymer Decoration: The Orientation of Polymer Folds as Revealed by the Crystallization of Polymer Vapors. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1985**, *23*, 205–226.

(83) Lopez, D.; Guenet, J.-M. Encapsulation of Filaments of a Self-Assembling Bicopper Complex in Polymer Nanowires. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *12*, 405–411.

(84) Li, B.; Li, L.; Wang, B.; Li, C. Y. Alternating Patterns on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 358–362.

(85) Li, L.; Wang, W.; Laird, E. D.; Li, C. Y.; Defaux, M.; Ivanov, D. A. Polyethylene/carbon Nanotube Nano Hybrid Shish-Kebab Obtained by Solvent Evaporation and Thin-Film Crystallization. *Polymer* **2011**, *52*, 3633–3638.

(86) Li, L.; Li, B.; Hood, M. A.; Li, C. Y. Carbon Nanotube Induced Polymer Crystallization: The Formation of Nanohybrid Shish–kebabs. *Polymer* **2009**, *50*, 953–965.

(87) Chang, J.-F.; Sun, B.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Sölling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. Enhanced Mobility of Poly(3-Hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4772–4776.

(88) Malik, S.; Jana, T.; Nandi, A. K. Thermoreversible Gelation of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) in Xylene. *Macromolecules* **2000**, *34*, 275–282.

(89) Samitsu, S.; Shimomura, T.; Heike, S.; Hashizume, T.; Ito, K. Effective Production of Poly(3-Alkylthiophene) Nanofibers by Means of Whisker Method Using Anisole Solvent: Structural, Optical, and Electrical Properties. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8000–8010.

(90) Oosterbaan, W. D.; Vrindts, V.; Berson, S.; Guillerez, S.; Douhéret, O.; Ruttens, B.; D'Haen, J.; Adriaensens, P.; Manca, J.; Lutsen, L.; et al. Efficient Formation, Isolation and Characterization of poly(3-Alkylthiophene) Nanofibres: Probing Order as a Function of Side-Chain Length. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5424.

(91) Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. Poly(3-Hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1377–1384.

(92) Oh, J. Y.; Shin, M.; Lee, T. I.; Jang, W. S.; Min, Y.; Myoung, J.-M.; Baik, H. K.; Jeong, U. Self-Seeded Growth of Poly(3-Hexylthiophene) (P3HT) Nanofibrils by a Cycle of Cooling and Heating in Solutions. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7504–7513.

(93) Malik, S.; Nandi, A. K. Influence of Alkyl Chain Length on the Gelation Mechanism of Thermoreversible Gels of Regioregular poly(3-Alkyl Thiophenes) in Xylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2528–2537.

(94) Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P. Whiskers of poly(3-alkylthiophene)s. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31*, 735–742.

(95) Brinkmann, M. Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular poly(3-hexylthiophene). **2011**, 1218–1233.

(96) Brinkmann, M.; Chandezon, F.; Pansu, R. B.; Julien-Rabant, C. Epitaxial Growth of Highly Oriented Fibers of Semiconducting Polymers with a Shish-Kebab-Like Superstructure. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2759–2766.

(97) Brinkmann, M.; Contal, C.; Kayunkid, N.; Djuric, T.; Resel, R. Highly Oriented and Nanotextured Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Grown by Epitaxy on the Nanostructured Surface of an Aromatic Substrate. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7604–7610.

(98) Liu, J.; Zou, J.; Zhai, L. Bottom-up Assembly of Poly(3-Hexylthiophene) on Carbon Nanotubes: 2D Building Blocks for Nanoscale Circuits. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1387–1391.

(99) Treat, N. D.; Nekuda Malik, J. A.; Reid, O.; Yu, L.; Shuttle, C. G.; Rumbles, G.; Hawker, C. J.; Chabinyc, M. L.; Smith, P.; Stingelin, N. Microstructure Formation in Molecular and Polymer Semiconductors Assisted by Nucleation Agents. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 628–633.

(100) Bu, L.; Pentzer, E.; Bokel, F. A.; Emrick, T.; Hayward, R. C. Growth of Polythiophene/Perylene Tetracarboxydiimide Donor/Acceptor Shish-Kebab Nanostructures by Coupled Crystal Modification. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10924–10929.

Chapitre II : Synthèse des PBI

Résumé

Dans ce chapitre nous présentons les voies de synthèse des composés de type pérylène bisimide N,N'-substitués qui font l'objet de cette thèse. Dans une première partie, nous examinons les différentes méthodes de synthèse de PBI N,N'-substitués décrites dans la littérature. La deuxième partie développe le chemin réactionnel que nous avons appliqué au cas des composés PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18. La synthèse comporte deux phases. La première constitue l'obtention les substituants de type dendron. La deuxième représente le couplage de ces dendrons avec le PTCDA, pour obtenir les produits cibles.

1. Introduction

Ce chapitre présente d'abord un bref rappel bibliographique sur la chimie de substitution du pérylène bisimide permettant d'obtenir les composés représentés **Schéma 1**. Puis nous détaillerons la synthèse des molécules cibles, PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18.

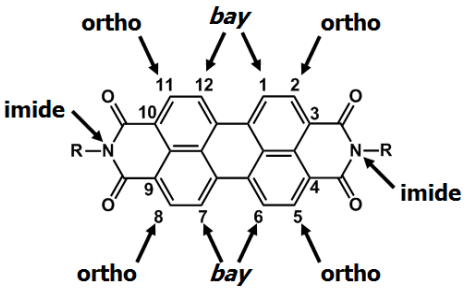


***Schéma 1**: Schéma générale des pérylènes bisimides substitués avec indication des positions de substitution.*

2. Etude bibliographique

Pour adapter les propriétés des composés aux applications souhaitées les PBI peuvent être modifiés chimiquement. La molécule de PBI est généralement substituée en trois positions : au niveau des deux atomes N du groupement imide, ou sur les atomes C du cœur de pérylène (positions *bay* et *ortho*). Cette étude se concentre exclusivement sur la substitution des atomes N.[1,2]

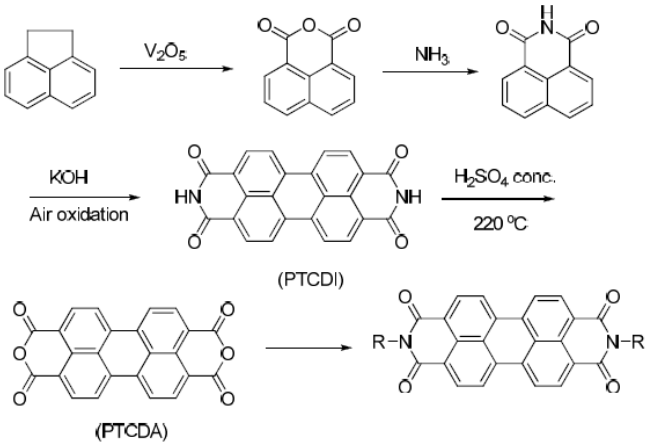


***Schéma 2**: Schéma de préparation du PTCDA et des PBI.[2]*

La fonctionnalisation est toujours effectuée par une réaction de condensation du pérylène-3,4,9,10-tetracarboxyldianhidride (PTCDA, **Schéma 2**) avec des amines aliphatiques ou aromatiques. Le PTCDA est un produit commercial obtenu à l'échelle industrielle d'après le **Schéma 2**. L'acénaphtène est oxydé en anhydride naphtalique, qui est ensuite traité avec l'ammoniaque pour donner le 1,8-naphtalène dicarboxyl imide. Pour

obtenir l'intermédiaire PTCDI, l'imide est fondu en présence de base forte à 200°C et oxydé à l'air. Le PTCDI est enfin hydrolysé avec H_2SO_4 à 220°C pour former le précurseur, PTCDA.[3]

Les PBI substitués symétriquement, composés qui font l'objet de ces travaux, sont obtenus par le couplage entre une amine et le PTCDA. Cette réaction est effectuée dans des solvants avec un point d'ébullition supérieur à 160°C (imidazole ou quinoline) et catalysée avec du $Zn(AcO)_2$ anhydre, en rapport molaire d'environ 30 %.[1,2,4] Le $Zn(AcO)_2$ agit en tant qu'acide de Lewis au niveau de l'anhydride et facilite son ouverture par l'amine.[4]

La réaction de couplage peut aussi être effectuée sans catalyseur métallique dans les alcools (*n*-butanol) à chaud, dans les acides carboxyliques (acétique ou propanoïque) ou dans des mélanges d'eau et d'alcools.[1] Cette méthode est plus adaptée aux composés portant des substituants halogénés sur le cœur de pérylène, pour éviter les réactions secondaires comme la des substitutions nucléophiles sur les halogènes. Les deux méthodes de couplage donnent des rendements supérieurs à 90 %.[5] Elles sont résumées dans le **Schéma 3a**.

La réaction de PTCDA avec une dianiline permet de condenser la seconde amine au niveau d'un des groupements carbonyle de l'imide. On obtient alors un motif benzimidazole qui étend la conjugaison du pérylène et peut être mis à profit pour modifier ses propriétés optiques (*cf.* **Schéma 3b**).

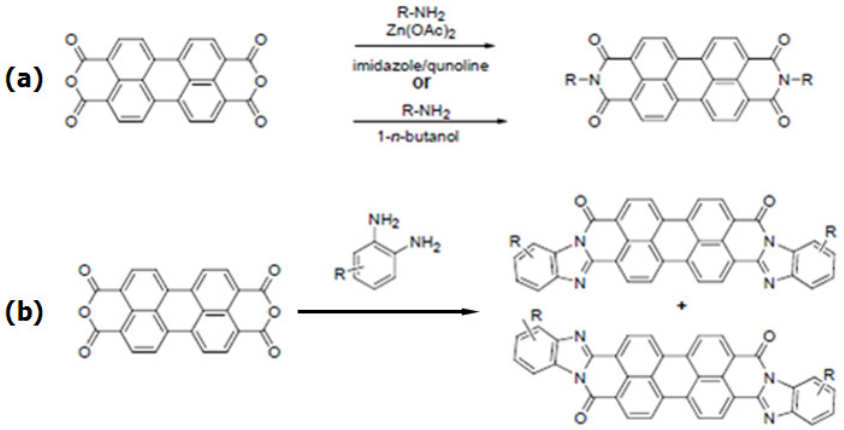


***Schéma 3**: Schéma de préparation des PBI N,N' substitués.*[2]

Dans certains contextes, il est nécessaire de synthétiser des composés asymétriques. On les obtient par deux méthodes. La première consiste à synthétiser l'imide symétrique, qui sera hydrolysé par la suite pour un rendement statistique de 50 %. Un deuxième couplage permet le rajout du second substituant (voir **Schéma 4a**). La seconde méthode consiste à hydrolyser un des anhydrides, d'effectuer un premier couplage sur l'anhydride intact, de reformer l'anhydride hydrolysé et d'effectuer sur lui le deuxième couplage (voir **Schéma 4b**).

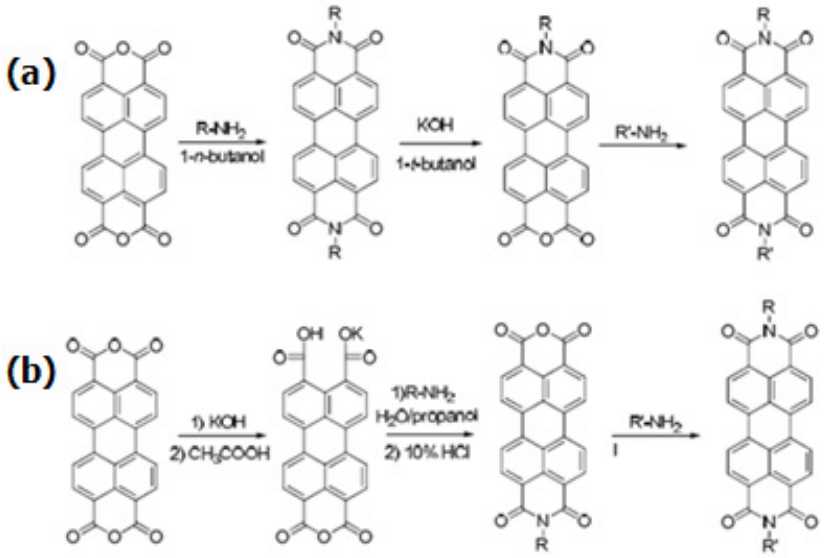


***Schéma 4**: Schéma des deux méthodes de synthèse des PBI asymétriques.*[2]

Nous n'avons pas utilisé ces synthèses car nous nous sommes limités aux dérivés symétriques. Nous les mentionnons pour montrer leur longueur puisque pour chaque substitution par un R on est contraint de passer par l'anhydride. La condensation amine - anhydride est donc incontournable pour la fonctionnalisation en N.

3. Synthèse des molécules cibles

Nous avons effectué la synthèse de deux analogues **Schéma 5**. Le premier est le composé étudié par Würthner.[6] Ce composé a été choisi à cause de sa capacité à s'agréger en fibrilles. Ce composé comporte une unité centrale pérylène-bisimide (PBI) N,N' disubstituée de façon symétrique par des groupes dendritique attachés par des bras espaceurs courts. Il possède 6 chaînes alkyles distales qui sont chirales et ramifiées. Il possède également deux groupes amide. Ces groupes sont susceptibles d'établir des liaisons hydrogène. Ils interviennent donc *a priori* dans le processus d'agrégation.

Afin d'étudier l'influence des chaînes latérales, en particulier la présence de ramifications, nous avons également synthétisé l'analogue portant des chaînes de même longueur, mais non ramifiées. Nous avons appelés les deux analogues PBI-C8 et PBI-C10 en référence au nombre de C dans chacune de ces chaînes. La substitution en position *bay* ou *ortho* modifie fortement les propriétés optiques et l'agrégation des cœurs de pérylène. Cette modification conduit donc à des structures très différentes et n'a pas été envisagée.

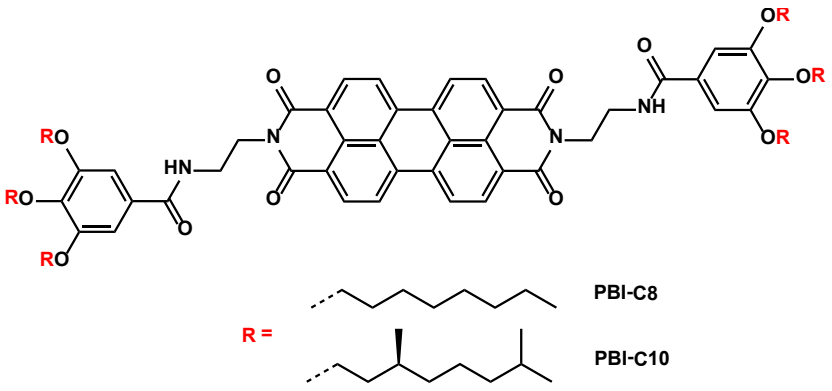


***Schéma 5**: Schéma générale des molécules synthétisées.*

La synthèse des composés comporte deux parties. La première consiste à obtenir le dendron comportant les chaînes alkyles **R**, l'aromatique et un bras espaceur fonctionnalisé par une amine. Il est ensuite condensé avec le dianhydride de pérylène (voir **Schéma 6**).

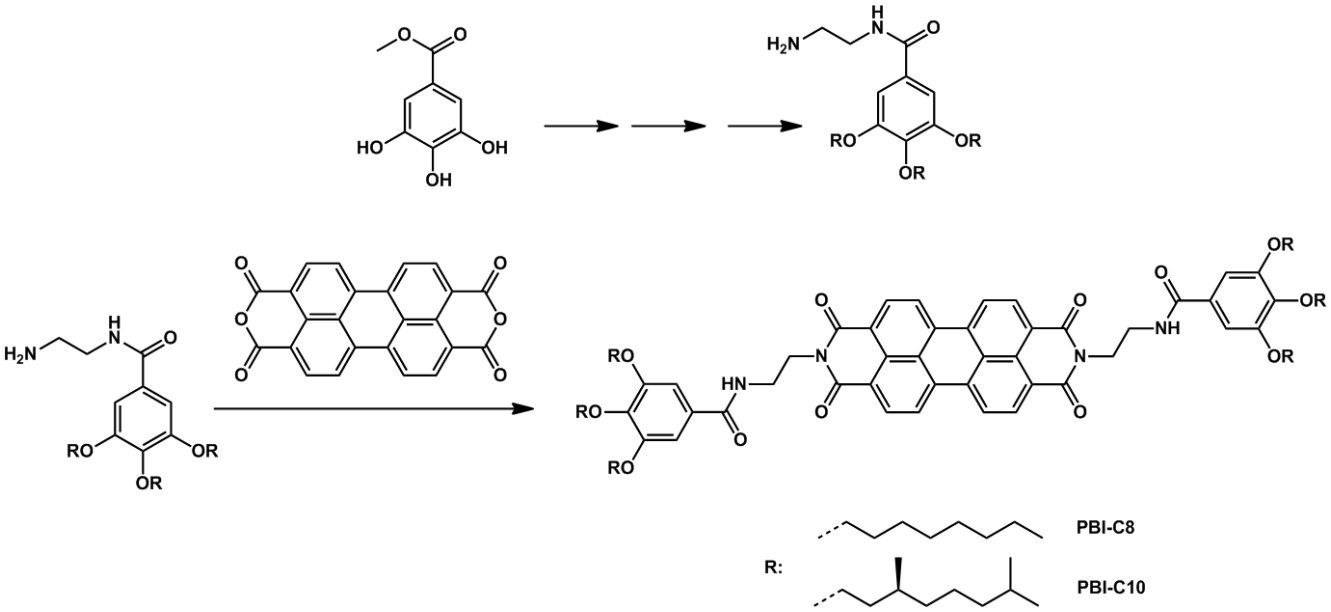


***Schéma 6**: Schéma de synthèse global des PBI.*

3.1 Synthèse des dendrons

Le dendron est synthétisé à partir du gallate de méthyle, en apportant des modifications à des schémas de synthèse présentes dans la littérature.[7,8]

La première étape est l'alkylation des groupes phénoliques du gallate par les chaînes alkyles en C8 ou C10. Cette alkylation a d'abord été testée avec des bromures comme agents alkylants[9]. Elle est conduite en milieu hétérogène avec le bromure de tétrabutylammonium comme agent de transfert de phase et K_2CO_3 comme base. L'agent alkylant est le bromure d'octyle ou le 1-bromo-(3,7-diméthyle)-oct-6-ène commercial (voir **Schéma 7**) pour les synthèse de PBI-C8 et PB-C10 respectivement.[10] Dans ces conditions, on obtient des

rendements faibles de 27 % et 33 % respectivement. De plus, des nombreux produits secondaires non-identifiés sont formés ce qui handicape la purification.

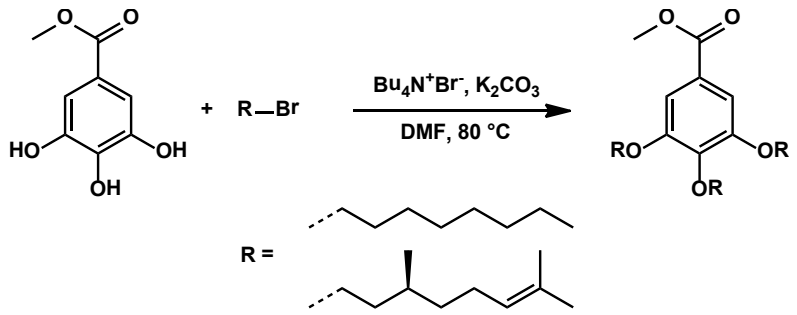


***Schéma** 7: Alkylation du gallate de méthyle.*

Pour ces raisons nous nous sommes orientés vers les mésylates comme agent alkylant. Ils ne sont pas commerciaux et nous les avons donc préalablement préparés (voir **Schéma 8**).

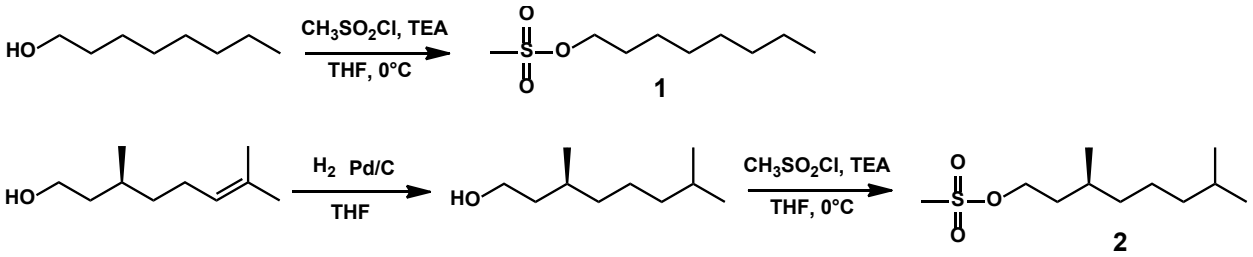


***Schéma 8**: Préparation des mésylates.*

Le mésylate d'octyle **1** est préparé par mésylation de l'octanol avec un rendement de 82 % (voir **Schéma 8**). Le mésylate **2** est préparé en deux étapes à partir du S-(-)-citronellol. Celui-ci est hydrogéné sur Pd/C pour former l'alcool saturé. La réaction suivie par CCM semble quantitative, mais lorsque que l'on tente d'isoler ce produit, une grande partie est perdue lors de l'évaporation du solvant sous pression réduite. Ainsi on n'obtient que des rendements de 30 %. Pour contourner ce problème le produit n'est pas isolé mais directement mésylé *in situ* à la fin de l'hydrogénation. Les rendements sont de 50 % pour les deux étapes.

Une fois les deux mésylates à disposition, nous avons alkylé le gallate de méthyle dans les mêmes conditions qu'avec les bromures (**Schéma 9**). Avec le mésylate d'octyle **1** on obtient le produit désiré avec un rendement de 78 % soit trois fois plus qu'avec le bromure (27 %). Le mésylate forme moins de produits secondaires, ce qui explique la conversion plus élevée et facilite la purification. Lors de l'éthérification avec le mésylate **2** dans les mêmes conditions, on observe une prise en masse du milieu réactionnel. On l'évite avec une agitation plus forte et des concentrations en réactants plus faibles (environ 30 mg/mL), pour obtenir l'ester **4** avec un rendement de 67 %.

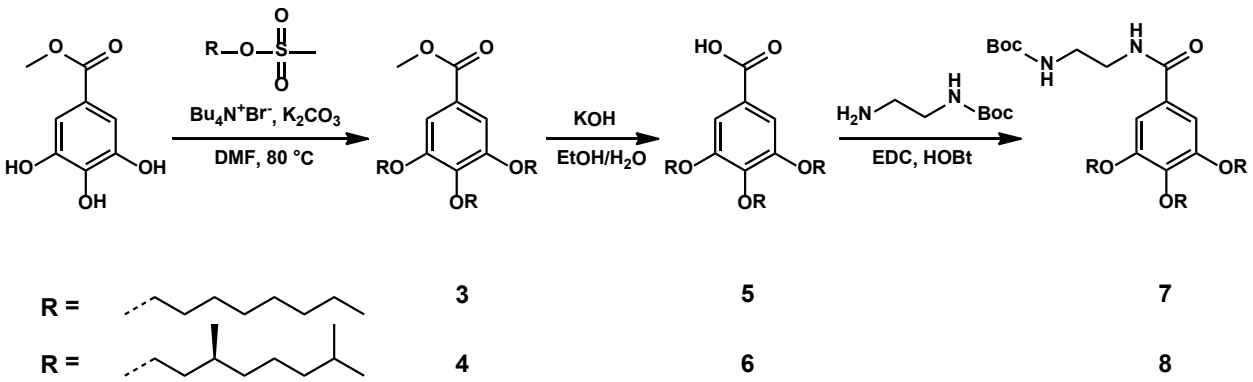


***Schéma 9**: Synthèse des dendrons fonctionnalisés.*

Les esters **3** et **4** sont obtenus sous forme d'esters méthyliques. Ils sont saponifiés avec KOH dans un mélange EtOH:H_2O (1:1) pour donner les acides carboxyliques **5** et **6** avec des rendements de 85 %.

Les acides sont couplés avec l'éthylène diamine mono-protégée par le *t*-butyloxycarbamate (BOC) pour former l'amide correspondant. Les premières tentatives pour effectuer ce couplage ont consisté à transformer l'acide en chlorure d'acide et à le faire réagir avec l'amine correspondante. Quand le chlorure d'acide est d'abord préparé avec le chlorure de thionyle il donne un rendement de 25 % pour le couplage.[6,7,9] Le chlorure d'oxalyle donne de meilleurs rendements (65 %) mais encore insatisfaisants.

On a donc retenu la réaction directe entre l'acide carboxylique et la N-Boc-ethylènediamine avec le N-ethyle-N'-diaminopropyl-carbodiimide comme agent de couplage telle que décrite sur le **Schéma 9** car elle donne des rendements supérieurs à 80 %.

Pour conclure on arrive à préparer les dendrons fonctionnalisés avec des rendements globaux de 55 % et 26 %, respectivement, à l'échelle de 3 g.

3.2 Couplage pérylène-dendrons.

Nous avons d'abord mis au point le couplage pérylène–amine avec une amine commerciale, la stéarylamine dans deux solvant différents : l'éthylène glycol et le diglyme. Les rendements respectifs sont de 90 %, à l'échelle de 1 g, et de 70 % à l'échelle de 500 mg.

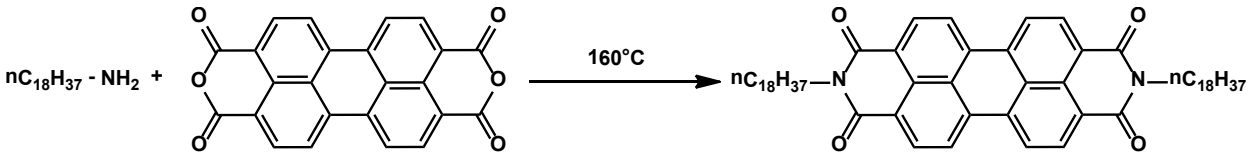


***Schéma 10**: Schéma de synthèse pour PBI-L18: Couplage pérylène-stéaryl bisimide.*

Pour modéliser la synthèse finale avec les dendrons, nous avons réalisé cette condensation avec la stéarylamine sous forme de chlorure d'ammonium, en présence de

l'imidazole et de $Zn(AcO)_2$ (voir **Schéma 11**). Le sel d'ammonium est préalablement préparé de façon quantitative à partir de l'amine avec HCl 12 M. Le couplage s'effectue avec un rendement de 48 %, ce qui est inférieur à ceux obtenu par couplage directe.

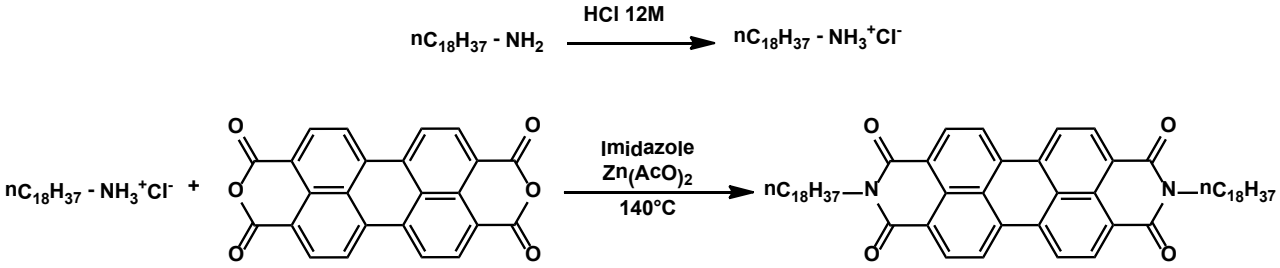


***Schéma 11**: Schéma de synthèse alternative pour PBI-L18 en passant par l'intermédiaire sel d'ammonium.*

Cette étude nous a permis de maîtriser les conditions de couplage soit avec l'amine soit avec son ammonium. Le composé PBI-L18 a été synthétisé comme modèle mais il a également servi de référence dans les études physicochimiques sur PBI-C8 et PBI-C10. Nous avons ensuite transposé ces conditions à la synthèse des composés PBI-C8 et PBI-C10.

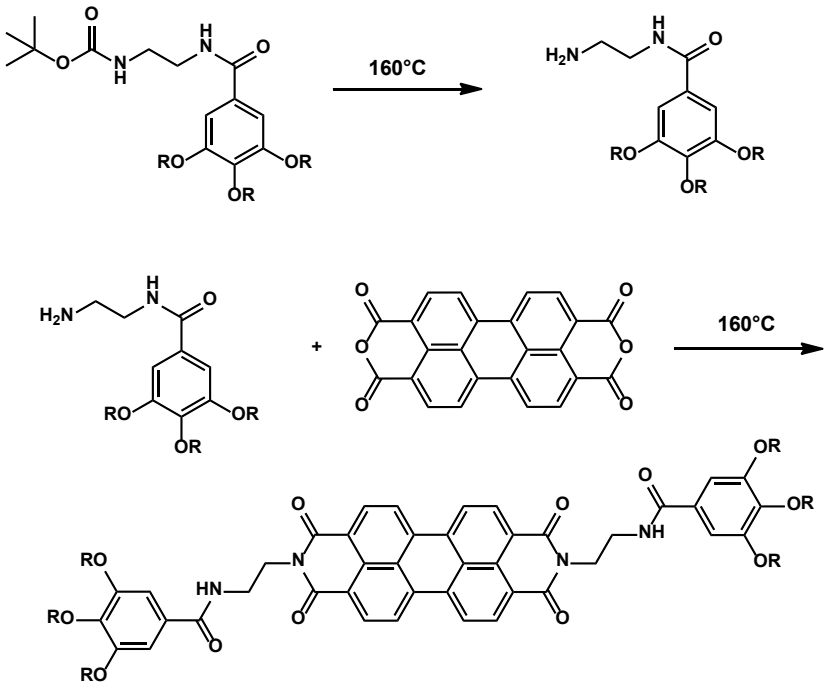


***Schéma 12**: Schéma de l'essai de réaction de couplage pérylène-dendron avec déprotection thermique in situ.*

Le couplage se fait soit avec un amine ou bien le sel d'ammonium correspondant.[11–13] L'amine est protégée par le BOC et doit d'abord être déprotégée. Dans certains cas, le groupe BOC peut être clivé par voie thermique.[14] Comme la réaction de condensation doit se faire à haute température, nous avons d'abord tenté de réaliser cette déprotection thermiquement *in*

situ en même temps que le couplage (voir **Schéma 12**) dans le diglyme. Aucun produit de condensation n'est formé. On a également tenté la déprotection thermique dans l'imidazole avec $Zn(AcO)_2$ comme catalyseur. L'analyse RMN a montre un rendement inférieur à 6 %.

Nous avons donc déprotégé préalablement l'amine en milieu acide (HCl 4 M dans le dioxane). Le sel d'ammonium n'est pas isolé, mais utilisé directement (*one pot*) pour la réaction suivante. Nous avons vérifié que le rendement de déprotection est proche de 100 %. Le couplage entre cet ammonium et l'anhydride est effectué dans l'imidazole avec $Zn(AcO)_2$. L'enchaînement des réactions est résumé dans le **Schéma 13**.

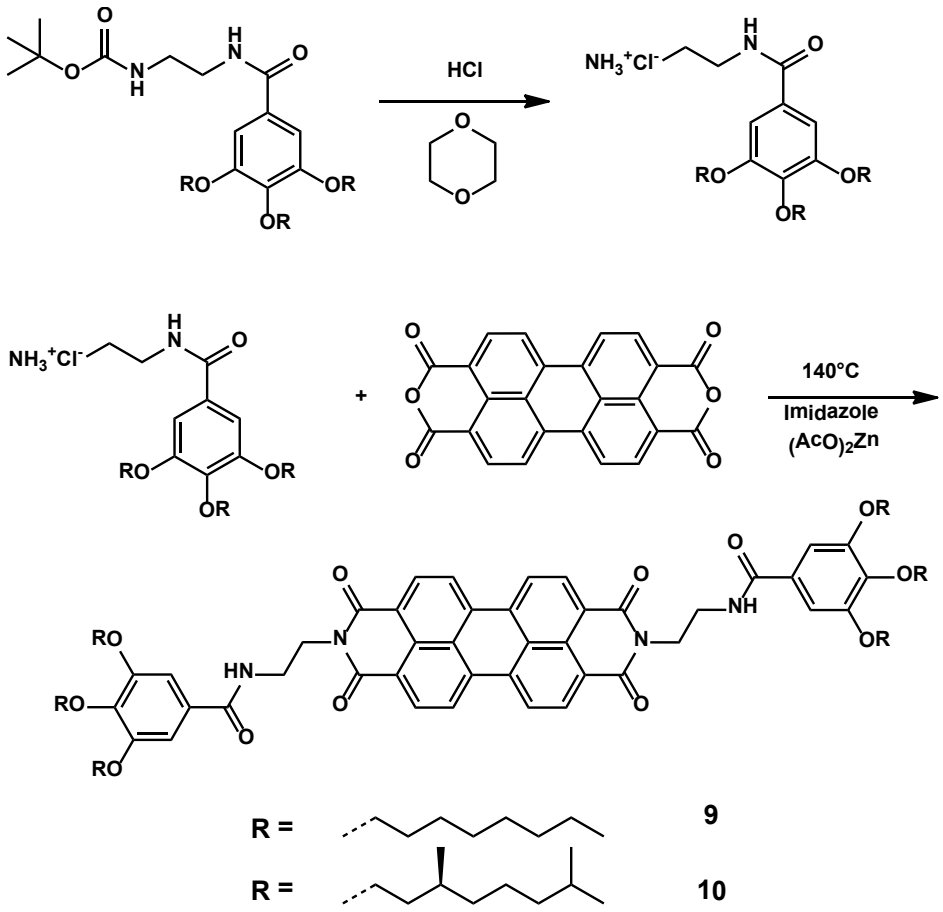


***Schéma 13**: Schéma des réactions successives de déprotection du dendron et couplage avec le pérylène.*

Nous avons appliqué le protocole décrit dans la littérature[1,6] : filtration du milieu réactionnel, lavage avec une solution aqueuse de K_2CO_3 10 % à l'ébullition et purification par colonne chromatographique. Mais nous avons constaté qu'il ne permettait pas d'isoler le produit. En particulier le produit est trop polaire pour être élué dans les conditions publiées. Nous avons optimisé le traitement et la purification : le milieu réactionnel est solubilisé avec

du chloroforme, il est débarrassé de l'imidazole et des sels par lavages acides. Le brut est purifié par reprécipitation dans le méthanol.

Dans ces conditions optimisées, on atteint un rendement de 75 % à l'échelle du gramme pour les deux analogues. La caractérisation de l'ensemble des composés a été réalisée par les techniques habituelles : RMN ^{1}H, RMN ^{13}C, IRTF, spectrométrie de masse et leur pureté a été vérifiée par analyse élémentaire.

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthode de synthèse des produits cible : PBI-C8, PBI-C10. Nous avons du modifier les schémas de réaction présents dans la littérature[6–9] ainsi que certaines étapes d'isolement et de purification pour améliorer les rendements et les puretés.

La première modification porte sur la synthèse des dendrons. Les chaînes alkyles latérales sont introduites à l'aide d'intermédiaires mésylates au lieu de bromure. Ce passage au mésylate assure une meilleure réactivité avec le gallate de méthyle et permet de diminuer le nombre de produits secondaires.

Le couplage entre dendron et bras espaceur a également été optimisé. Tout d'abord en utilisant une diamine monoprotégée, puis en la couplant directement avec l'acide, sans passer par chlorure acide.

Pour la réaction de couplage du sel d'ammonium avec PTCDA nous n'avons pas réussi à reproduire la méthode de purification par colonne chromatographique décrite dans la littérature. Cela nous amené à développer une méthode alternative par reprécipitation dans un non-solvant.

A l'issue de ces travaux de synthèse nous avons obtenu les composés PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18 à l'échelle du gramme à l'état pur.

Bibliographie

(1) Nagao, Y. Synthesis and Properties of Perylene Pigments. *Prog. Org. Coat.* **1997**, *31*, 43–49.

(2) Langhals, H. Cyclic Carboxylic Imide Structures as Structure Elements of High Stability. Novel Developments in Perylene Dye Chemistry. *Heterocycles* **1995**, *40*, 477-500.

(3) Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial Organic Pigments (Second Completely Revised Edition)*; Weinheim, 1997.

(4) Spietschka, E.; Urban, M. Process for the Preparation of Perylene-3,4,9,10-Tetracarboxylic Acid N,N'-Dialkylamide Pigments. 4 496 731, January 29, 1985.

(5) Würthner, F. Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular Architectures. *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.

(6) Würthner, F.; Bauer, C.; Stepanenko, V.; Yagai, S. A Black Perylene Bisimide Super Gelator with an Unexpected J-Type Absorption Band. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1695–1698.

(7) Molla, M. R.; Ghosh, S. Structural Variations on Self-Assembly and Macroscopic Properties of 1,4,5,8-Naphthalene-Diimide Chromophores. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 95–105.

(8) Jancy, B.; Asha, S. K. Control of Molecular Structure in the Generation of Highly Luminescent Liquid Crystalline Perylenebisimide Derivatives: Synthesis, Liquid Crystalline and Photophysical Properties. *J Phys Chem B* **2006**, *110*, 20937–20947.

(9) Jancy, B.; Asha, S. K. Hydrogen-Bonding-Induced Conformational Change from J to H Aggregate in Novel Highly Fluorescent Liquid-Crystalline Perylenebisimides. *Chem Mater* **2008**, *20*, 169–181.

(10) Jin, G.; Zhang, C.; Ido, T.; Goto, S. Synergetic Effect of Tetrabutylammonium Bromide and Polyethylene Glycol as Phase Transfer Catalysts in Third Liquid Phase for Benzyl-N-Butyl Ether Synthesis. *Catal. Lett.* **2004**, *98*, 107–111.

(11) Van Herrikhuyzen, J.; Syamakumari, A.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. Synthesis of N-Type Perylene Bisimide Derivatives and Their Orthogonal Self-Assembly with P-Type Oligo(*p* -Phenylene Vinylene)s. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10021–10027.

(12) Cormier, R. A.; Gregg, B. A. Synthesis and Characterization of Liquid Crystalline Perylene Diimides. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1309–1319.

(13) Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C. Fluorescent J-Type Aggregates and Thermotropic Columnar Mesophases of Perylene Bisimide Dyes. *Chemistry* **2001**, *7*, 2245–2253.

(14) Rawal, V. H.; Cava, M. P. Thermolytic Removal of T-Butyloxycarbonyl (BOC) Protecting Group on Indoles and Pyrroles. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6141–6142.

Chapitre III : Influence des substituants latéraux sur les propriétés des PBI

Résumé

Dans le cadre de ce chapitre, nous présentons les différences de propriétés physico-chimiques de trois composés de type PBI N,N' substitué : PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18. Les deux premiers possèdent des substituants complexes comprenant des groupements amide et des dendrons trialkyles (C8-linéaires, C10-ramifiés), alors que le dernier possède une chaîne linéaire (C18) comme substituant.

Dans un premier temps, nous présentons les comportements thermiques de ces composés. Ensuite, par spectroscopie UV-Vis, nous étudions l'association des molécules en solution. Ainsi, le PBI-L18 précipite sous forme de cristaux aciculaires, alors que PBI-C8 et PBI-C10 s'auto-assemblent. PBI-C8 forme des agrégats de type H et le PBI-C10 forme des agrégats de type J même à faible concentration. Cette agrégation suit un processus coopératif. A partir des concentrations de 0.5 mg/mL, PBI-C8 et PBI-C10 forment des gels dans différents solvants organiques. La spectroscopie IRTF à température variable montre que l'agrégation est engendrée par les liaisons hydrogène entre les groupements amide.

Les études de microscopie (MOP, MET, AFM) montrent que les agrégats isolés s'auto-assemblent pour former des fibrilles, avec un degré d'organisation supérieur pour PBI-C8 que pour PBI-C10. Leur structure a été étudiée par HR-TEM et par diffraction électronique. On montre que les molécules de PBI s'empilent de manière co-faciale avec une distance de 5 Å pour former une structure colonnaire avec une périodicité inter-colonnes de 27 Å pour PBI-C8 et de 32 Å pour PBI-C10. Dans le cas du PBI-C8 nous proposons un modèle d'organisation lamello-colonnaire de type *herring bone,* où les colonnes de molécules avec des inclinaisons positives et négatives alternent.

Pour le composé PBI-L18, les analyses par ED et DRX nous ont permis de proposer un modèle d'empilement moléculaire selon une maille triclinique a = 4.6 Å, b = 8.6 Å, c = 32.2 Å, α = 82.1°, β = 84.9°, γ = 81.9°.

Des mesures préliminaires des propriétés électroniques de PBI-C8 et PBIC10 ont été également réalisées. Nous avons déduit les niveaux LUMO et les valeurs des mobilités en régime saturé pour un OFET en configuration *bottom gate – bottom contact* pour des films des deux composés : -4.1 eV et 1.8×10^{-6} cm^2/Vs pour PBI-C8 ; -4.1 eV et 3.1×10^{-7} cm^2/Vs pour PBI-C10.

1. Introduction

Le but de ce chapitre est d'établir les relations entre la nature des substituants des PBI en position imide et les propriétés physico-chimiques des composés. Pour cela nous allons étudier les variations de propriétés des trois composés PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18, dont la synthèse a été détaillée dans le chapitre précédent. Leurs structures sont rappelées sur la **Figure 28** :

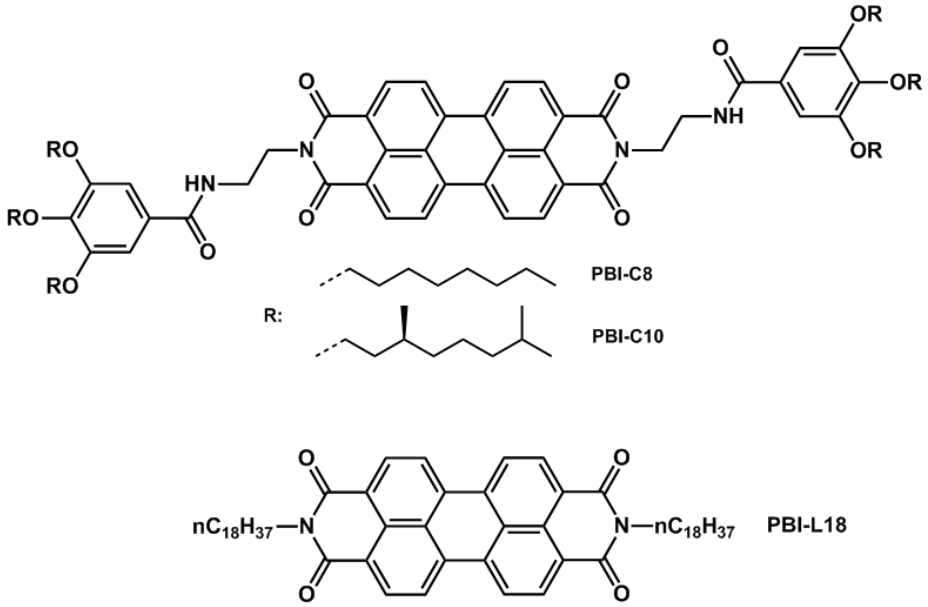


***Figure 28**: Schémas des structures chimiques des composés PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18.*

On peut moduler et optimiser le comportement des systèmes conjugués en rajoutant différents substituants.[1] Les substituants modifient la solubilité des systèmes, leurs compatibilités au sein des mélanges ou la variation de leurs niveaux énergétiques. En substituant uniquement en positions N et N', on modifie faiblement les niveaux d'énergie des composés et majoritairement leur solubilité et leurs propriétés d'auto-assemblage.[2]

Les composés substitués par de simples chaînes alkyles sont plus solubles que le pérylène-tetracarboxyl-dianhydride (PTCDA) et selon la littérature ils s'organisent sous la forme d'objets 1D.[3,4] Si les substituants sont des dendrons amide-trialkoxyphényle (AtoPh), il a été montré que le type d'auto-organisation dépend de la nature des chaînes alkyles et donne des agrégats de type H ou J.[5]

Dans ce chapitre nous réalisons une caractérisation physico-chimique poussée des trois composés. Nous étudions leur comportement thermique puis nous analysons par spectroscopie leur état d'agrégation à faible concentration dans la solution, puis à concentrations plus élevées, lorsque des gels se forment. Afin de mieux comprendre

l'organisation des molécules au sein des agrégats, une étude structurale par microscopie électronique à transmission (MET) et par diffraction électronique (ED) sera détaillée. Finalement, nous reportons une étude préliminaire des propriétés électroniques des composés PBI-C8 et PBI-C10.

2. Caractérisation thermique des composées

Les trois composés étudiés sont, comme l'ensemble de la famille des PBI, des systèmes stables à l'état solide au cours du temps à T_{amb}. Ils ne subissent pas de modification par photooxydation lors de l'exposition prolongée à la lumière.[4] Pour des études physico-chimiques en température, il est essentiel de connaître également leur stabilité thermique. Pour cela les trois produits ont été analysés par thermogravimétrie (ATG). Les résultats sont représentés en **Figure 29**.

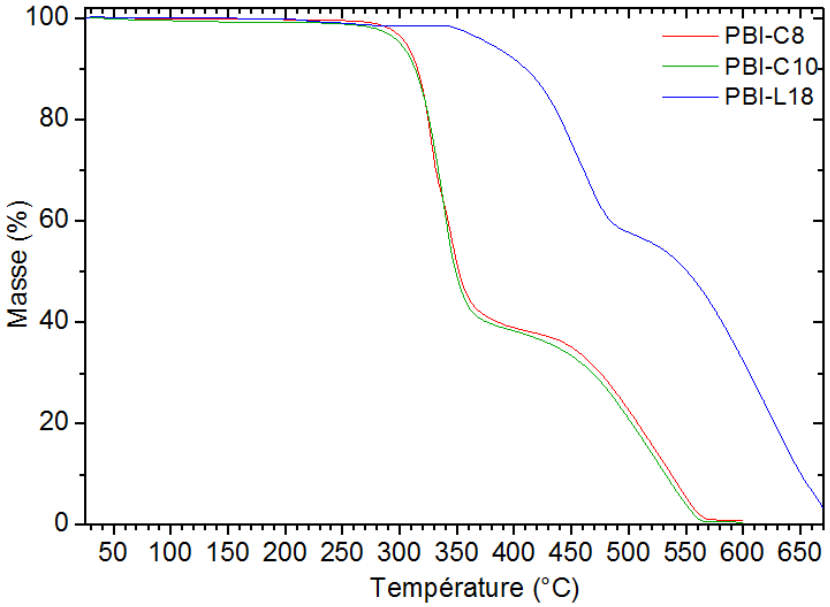


***Figure 29**: Courbes thermogravimétriques pour PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18.*

PBI-C8 et PBI-C10 sont stables jusqu'à 280°C et PBI-L18 jusqu'à 330°C. On remarque également que la décomposition s'effectue en deux étapes pour les trois composés. Dans la première, on enregistre une perte de masse liée aux substituants en position imide, dans la seconde le cœur conjugué se dégrade.

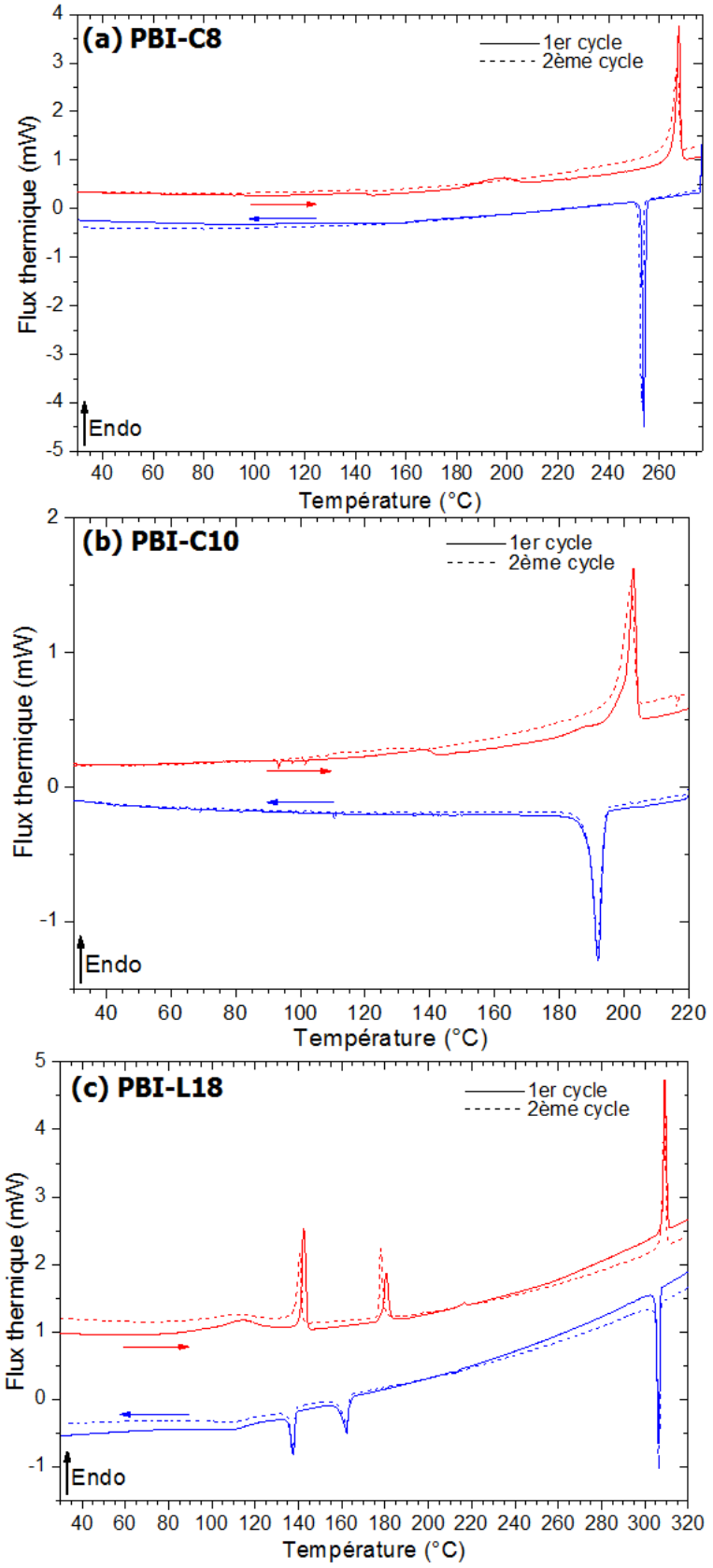


Figure 30*: Courbes de DSC à 10°C/min pour (a) PBI-C8, (b) PBI-C10 et (c) PBI-L18. Ligne pleine : premier cycle chauffe-refroidissement. Ligne pointillée : deuxième cycle. Les tracés en rouge représentent les étapes de chauffe et les tracés en bleu représentent le refroidissement.*

Composé	Liste de transitions	
	Chauffe	**Refroidissement**
PBI-C8	**C** 139°C (5.1 kJ/mol) – **C** 196°C (25.4 kJ/mol) – **C** 268°C (64.7 kJ/mol) – **I**	**I** 254°C – **C**
PBI-C10	**C** 137°C (3.5 kJ/mol) – **C** 188°C (1.6 kJ/mol) – **C** 203°C (53.3 kJ/mol) – **I**	**I** 192°C – **C**
PBI-L18	**C** 114°C (20.6 kJ/mol) – **C** 142°C (26.2 kJ/mol) – **C** 180°C (15.4 kJ/mol) – **LC_1** 217°C (1.1 kJ/mol) – **LC_2** 309°C (29.4 kJ/mol) – **I**	**I** 306°C – **LC_2** 213°C – **LC_1** 162°C – **C** 137°C – **C** 108°C – **C**

***Tableau 3**: Liste des températures et enthalpies des transitions pour PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18. **C**-phase cristalline, **LC**-phase liquide cristallin, **I**-phase isotrope.*

Le comportement thermique a aussi été étudié pas DSC (voir **Figure 30** et **Tableau 3**). PBI-C8 et PBI-C10 présentent un comportement similaire et subissent trois transitions. La troisième est la plus prononcée des transitions ; elle représente la fusion des composés. L'écart de 60°C entre PBI-C8 et PBI-C10 est sûrement dû aux chaînes ramifiées dans la structure de PBI-C10. Les deux premières transitions sont assez étalées et elles ont des enthalpies plus faibles et des températures proches dans les deux cas (environ 138°C et 190°C). Ces transitions ne sont observées qu'au cours de la première chauffe.

Si les thermogrammes ont le même aspect, en revanche des changements de couleur et des vérifications préliminaires par diffraction électronique ont révélé que les deux composés ont un comportement foncièrement différent au cours d'un cycle chauffe-refroidissement. Ainsi pour le PBI-C8, on n'a pas relevé de modifications notables de la structure après un recuit thermique à 150°C ou après isotropisation à 270°C. Une seule forme « cristalline » semble présente. Pour le PBI-C10 nous avons identifié deux formes différentes : la forme I, obtenue à partir des solutions et qui est de couleur verte, et la forme II, issue de la transition à 188°C et qui est de couleur rouge. Toutefois, pour ces deux formes, le degré d'ordre est limité d'après nos études par diffraction électronique. L'étude détaillée du polymorphisme de PBI-C10 fait l'objet du chapitre **IV** de cette thèse. Dans le chapitre courant nous allons faire référence uniquement à la forme I du PBI-C10.

La courbe du PBI-L18 est différente de celle des deux composés précédents : elle présente plus de transitions et celles-ci ont des enthalpies plus élevées que les transitions de PBI-C8 et PBI-C10. Suhölter et coll. ont également réalisé des mesures de DSC sur le composé PBI-L18, et nos résultats sont en accord avec les leurs.[6] On observe que ce composé de type PBI substitué par des chaînes alkyles linéaires présente une T_f = 309°C, nettement supérieure aux composés portant des dendrons AtoPh. Concernant les transitions à plus basse température, Sudhölter *et al.* identifient les trois premières formes comme étant cristallines.

Ensuite, les transitions à 180°C et à 217°C conduisent à deux formes liquide cristallines. Il a été également démontré que ces deux formes liquide cristallines sont smectiques et qu'au sein de ces structures les molécules de PBI-L18 s'organisent selon un empilement colonnaire.

Des différences de comportement entre les composés PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18 ont été observées à des niveaux plus ou moins élevés. Ceci est surement dû à des variations au niveau de l'organisation des systèmes. En revanche, ces observations expérimentales nous permettent d'établir que dans l'intervalle de température 20-100°C, dans lequel la majorité des échantillons, en particulier en solution, a été préparée, les composés étudiés ne subissent aucune transformation structurale.

3. Effet de la nature des substituants sur les propriétés d'agrégation

Les composés PBI-C8 et PBI-C10 ont été synthétisés pour leurs propriétés d'agrégation qui donnent lieu à des systèmes auto-assemblés.[7] En parallèle, les systèmes avec de substituants linéaires sont connus pour générer des cristaux par précipitation.[8]

3.1 Evolution spectroscopique en solution

Dans cette partie, nous allons étudier les propriétés d'association des molécules dans le *p*-xylène par spectroscopie UV-Vis. Nous avons utilisé des solutions à des concentrations de 10^{-6} M, 10^{-5} M, $5x10^{-5}$ M et 10^{-4} M. Pour effectuer ces mesures, le produit est solubilisé à chaud (80°C) dans le *p*-xylène, dans la proportion souhaitée. Les solutions ainsi obtenues sont refroidies à T_{amb} et les spectres sont enregistrés après un intervalle de 24 h. La **Figure 31** présente les spectres obtenus, normés à la concentration totale pour comparer les coefficients d'extinction ε.

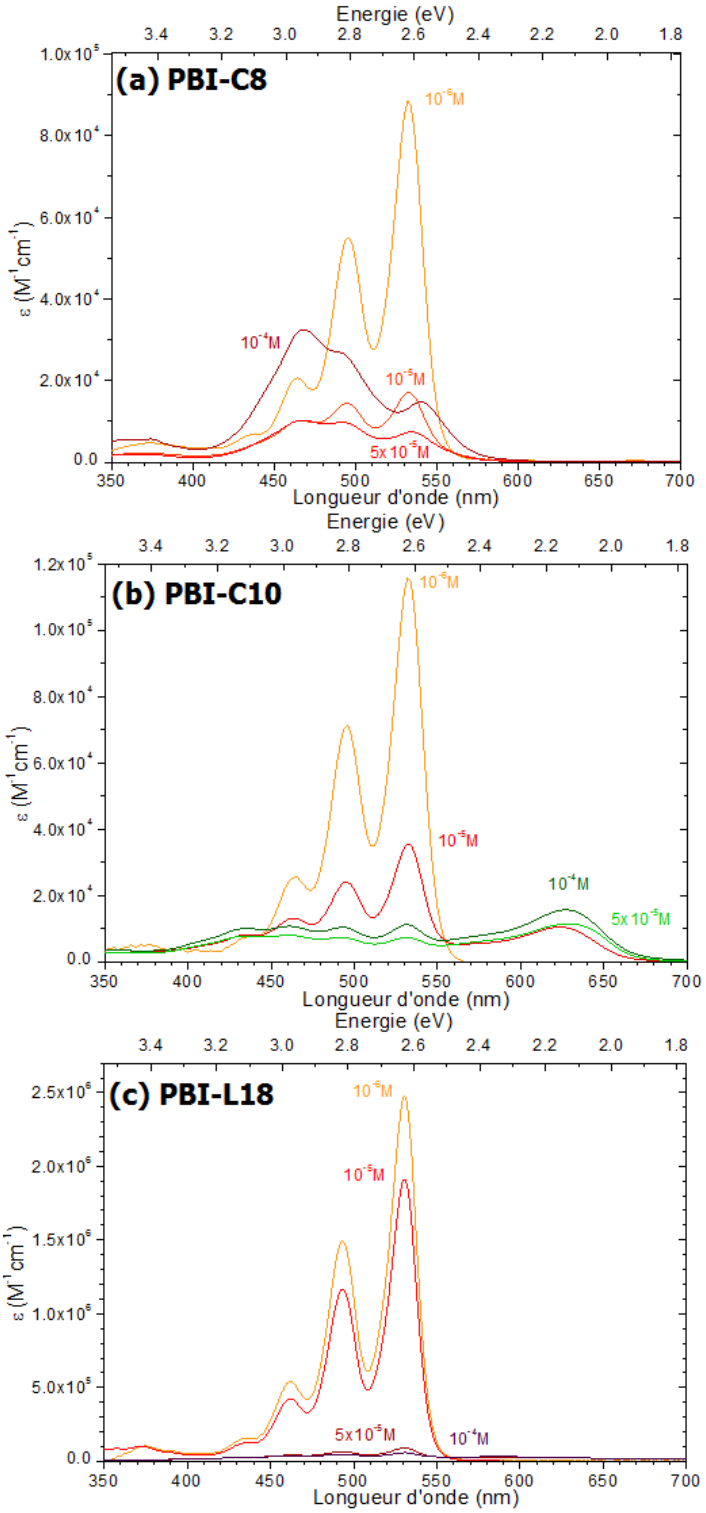


***Figure 31**: Spectres d'absorption UV-Vis des solutions de (a) PBI-C8, (b) PBI-C10 et (c) PBI-L18 dans le p-xylène à différentes concentrations : 10^{-6} M, 10^{-5} M, $5x10^{-5}$ M et 10^{-4} M.*

Les trois échantillons à 10^{-6} M présentent le même spectre d'absorption. Celui-ci montre une structure vibronique identique à celle du PTCDA.[4] Dans cette structure, les contributions dominantes proviennent des transitions $S_{0\text{-}0}$ (532 nm, 2.33 eV) et $S_{0\text{-}1}$ (495 nm, 2.50 eV). L'ensemble des composés à base de PBI sans substitution au niveau du cœur de

pérylène montre cette structure vibronique.[9] Quand la concentration augmente dans les spectres de PBI-C8 et PBI-C10 le poids relatif des composantes initialement majoritaires diminue et une nouvelle bande apparaît à 568 nm (2.65 eV) pour PBI-C8 et à 626 nm (1.97 eV) pour PBI-C10. Ces évolutions sont dues à la formation d'agrégats ; ce phénomène sera traité en détail par la suite. Les spectres de PBI-L18 ne présentent pas ce type de changement mais une diminution de l'absorbance sur l'ensemble du spectre. En effet le PBI-L18 ne donne pas d'agrégats en suspension mais précipite lors du refroidissement sous la forme de cristaux. Ceci conduit à une baisse apparente du coefficient d'extinction car l'absorption enregistrée provient exclusivement des espèces isolées en solution, en équilibre avec la phase cristallisée. En d'autres termes, pour PBI-L18, on n'observe pas le spectre UV-Vis de l'espèce cristallisée sur la **Figure 31**.

Pour le PBI-C8 agrégé, la contribution majoritaire est centrée à 456 nm. On a donc un décalage hypsochrome (vers le bleu) du spectre par rapport à l'espèce isolée. Ceci caractérise la formation d'agrégats de type H. Le pic caractéristique du PBI-C10 agrégé est donne une bande importante à une longueur d'onde de 626 nm. Le décalage résultant est bathochrome (vers le rouge), ce qui caractérise un agrégat de type J. Dans les deux cas on remarque un point isosbestique à 554 nm. Cela indique une transition directe molécules isolées → agrégats sans formation d'espèces intermédiaires.

Les spectres d'absorption des formes agrégées pour les trois composés sont présentés en **Figure 32**.

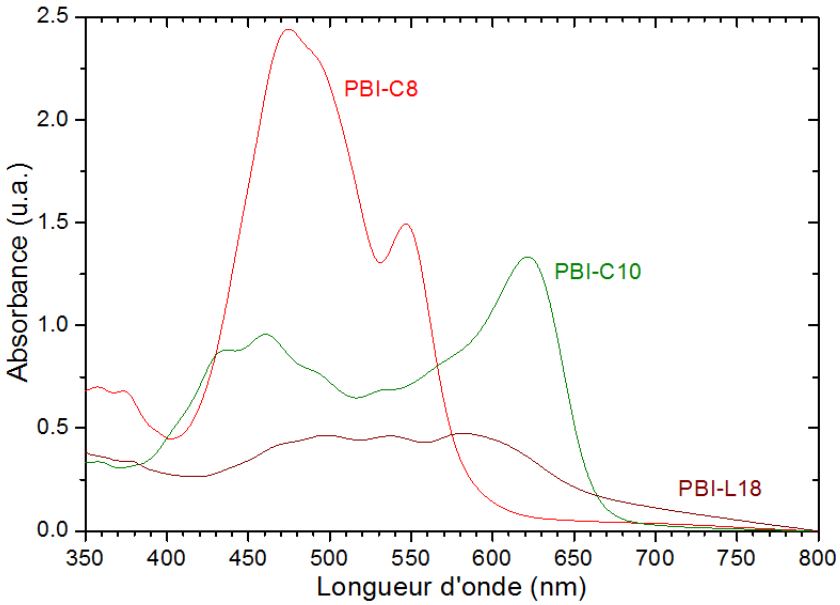


***Figure 32**:Spectres d'absorption UV-Vis des agrégats de PBI-C8 et PBI-C10, PBI-L18 en phase solide (films).*

Comme il a été évoqué précédemment les agrégats de PBI-C8 et PBI-C10 montrent un comportement très différent. On observe sur la **Figure 32** que le spectre obtenu pour un film de PBI-L18 est également différent. Ces différences sont dues à des différences de l'empilement moléculaire à cause des substituants. En effet, l'encombrement stérique ou les différentes interactions en particulier les liaisons hydrogène, affectent l'empilement des chromophores, ce qui modifie les interactions entre les dipôles de transition ainsi que les interactions électroniques entre les chromophores successifs. D'après Mizugushi les spectres de PBI à l'état solide (agrégé) contiennent deux composantes : 1) une composante à basse longueur d'onde, (470 nm) *i.e.* une bande à caractère moléculaire commune pour tous les systèmes PBI N,N'-substitués ; 2) une composante à longueur d'onde plus élevée, il s'agit de bandes issues des interactions entre les dipôles de transition des molécules dans le cristal. Ainsi un décalage bathochrome suggère un degré d'interaction entre les dipôles de transition plus élevé.[10] Pour les composés de cette étude le degré d'interaction des dipôles de transition augmente dans l'ordre PBI-C8, PBI-L18, PBI-C10, ce qui est dû aux différences de structure imposées par la nature des substituants.

3.2 Modélisation du processus d'agrégation

Dans l'introduction, nous avons décrit différents modèles théoriques existants pour classifier les processus d'agrégation en solution. Nous avons également présenté les versions simplifiées des équations de cinétique d'agrégation avec un modèle isodesmique modifié :

$$Kc_T = (1-p)Kc + \frac{pKc}{(1-Kc)^2}\,;\, p = \frac{K_2}{K} \qquad (1)$$

$$\alpha_{ag} = 1 - \alpha_{mon} = 1 - \frac{c}{c_T} \qquad (2)$$

Pour rappel, K représente la constante de vitesse de la formation d'un agrégat de « n monomères », K_2 la constante d'équilibre pour la formation d'un dimère, c représente la concentration des espèces isolées restantes et c_T représente la concentration initiale des espèces isolées. En empruntant la méthode de Würthner et coll.[11] nous avons utilisé ces équations pour modéliser le processus d'agrégation des composés PBI-C8 et PBI-C10. En se basant sur la loi de Beer-Lambert nous avons mesuré la concentration des monomères grâce à leur absorption UV-Vis maximale à 532 nm. Ainsi nous avons déterminé :

$$\alpha_{ag} = 1 - \frac{\left(A_{532\,nm}\right)_i}{\left(A_{532\,nm}\right)_0} \qquad (3)$$

Nous avons discrétisé les valeurs de *Kc* et en utilisant l'équation (1) nous avons tracé l'évolution de $\alpha_{ag} = f(Kc)$ pour des valeurs de *p* fixées (10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}, 1, 10). L'ensemble de ces courbes ainsi que l'ajustement proposé pour les résultats expérimentaux sont présentés sur la **Figure 33**.

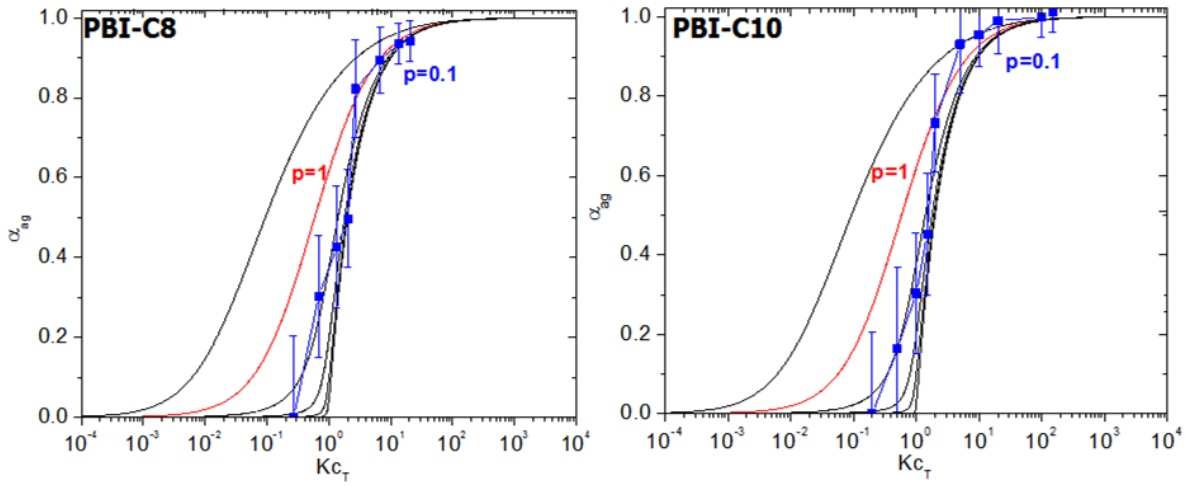


***Figure 33**: Application du modèle mathématique d'agrégation pour les composés PBI-C8 et PBI-C10. La courbe rouge (p=1) représente le mécanisme isodésmique. La modélisation des résultats expérimentaux aboutit une valeur de p=0.1 pour PBI-C8 et PBI-C10, ce qui représente un modèle coopératif (p<<1).*

La modélisation des résultats expérimentaux a été effectuée à partir de l'équation (3) à laquelle un ajustement manuel de la valeur de *K* a été appliqué. Le **Tableau 4** résume les résultats de la modélisation. La valeur du coefficient *p* a été déterminée par la superposition entre les courbes théoriques $\alpha_{ag} = f(Kc_T)$ et l'ajustement expérimental, et elle a été utilisée pour calculer la valeur de la constante de vitesse de la réaction de formation du dimère, K_2.

Discussion :

On remarque les valeurs élevées des constantes de dimérisation, ainsi que celles des constantes d'agrégation, qui suggèrent que ce processus démarre et se poursuit assez rapidement à partir de basses concentrations. A partir de ces valeurs nous avons établi que le processus d'agrégation des PBI-C8 et PBI-C10 suit un mécanisme *coopératif* ($p << 1$).[15] Cela signifie que l'étape cinétiquement déterminante est celle de la formation d'un dimère, $K_2 < K$. Ainsi il existe une concentration limite en espèces isolées qui doit être atteinte pour que l'agrégation démarre.[16] Des valeurs légèrement inférieures des deux constantes sont enregistrées pour PBI-C10 sûrement à cause de l'encombrement stérique dû aux chaînes ramifiées. Ainsi le degré de substitution plus élevée rend le composé PBI-C10 plus soluble comparé à son analogue et diminue ainsi ses propriétés d'agrégation.

Nous avons comparé les valeurs que nous avons obtenues avec celles de la littérature. En effet, les constantes d'agrégation des différents systèmes à base de PBI ont été évaluées.

Elles dépendent à la fois de la nature du composant mais également du solvant dans lequel l'association a lieu. Les mesures pour PBI-C8 et PBI-C10 ont été réalisées dans le *p*-xylène. En revanche, dans les études de la littérature ce solvant n'est pas utilisé. Pour la comparaison, nous avons choisi les valeurs des constantes d'agrégation obtenues pour le toluène, car il possède la structure chimique la plus proche du *p*-xylène. Les systèmes PBI étudiés dans la littérature et les constantes d'agrégation sont reportés dans le **Tableau 4**. Ces systèmes portent soit des substituants au niveau des atomes d'azote, soit sur le cœur de pérylène. Dans le cas des PBI portant des substituants à base de trialkoxyphényle substitués, la nature des chaînes latérales exerce une influence importante sur la valeur de la constante. La valeur la plus haute, obtenue pour les chaînes alkoxyde (**1**) est $K = 4.5\text{x}10^4$ M^{-1}, les chaînes alkyl (**2**) et les chaînes PEG (**3**) donnant des valeurs inférieures de deux ordres de grandeur.[12] Ces composés ont une structure proche de celle de PBI-C8 et PBI-C10 qui possèdent des groupements amides additionnels. Les constantes d'agrégation de PBI-C8 et PBI-C10 sont supérieures à celle du dérivé **1**, ce qui montre que les liaisons H facilitent l'agrégation. Le composé **4**, étudié par Kaiser et coll. est substitué uniquement en position *bay* et l'agrégation est réalisée par l'intermédiaire des liaisons H entre les imides.[11] L'encombrement stérique ralentit la cinétique de dimérisation ($K_2 = 13$ M^{-1}). En revanche le processus d'agrégation est fortement coopératif avec une constante d'agrégation $K = 2.3\text{x}10^6$ M^{-1}. Enfin les composés **5** sont des PBI substitués en N,N' par des trialkoxy-phényle et en position *bay* avec des degrés de substitution variables. Plus ce degré de substitution augmente, plus les constantes d'agrégation diminuent, les composés devenant de plus en plus solubles ; les valeurs varient entre $1.5\text{x}10^7$ pour le composé non-substitué et $9.0\text{x}10^3$ pour des substituants 4-(2,2,4,4-tetramethylpentyl)-phenylether.[14]

A travers ces exemples, nous avons observé que les liaisons H stimulent l'agrégation alors que le degré de substitution et l'encombrement stérique tendent à l'empêcher. Il serait ainsi possible de contrôler l'agrégation en jouant sur la nature des substituants et sur leur position.

Lorsque les concentrations de PBI-C8 et PBI-C10 deviennent supérieures à 0.5 mg/mL (environ $3\text{x}10^{-4}$ M) dans le *p*-xylène, l'agrégation engendre la formation de gels. Ces gels font l'objet de l'étude suivante.

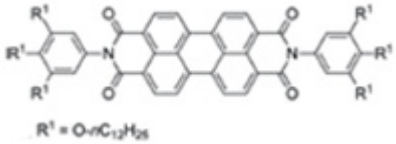
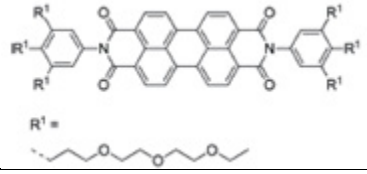
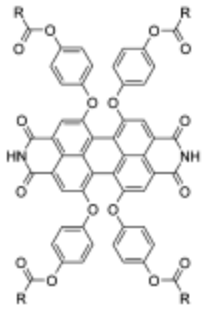
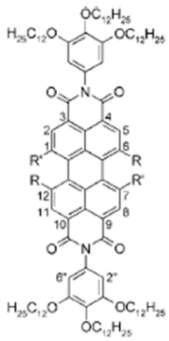
Composé		K (M^{-1})	P	K_2 (M^{-1})
PBI-C8		2.7×10^5	0.1	2.7×10^4
PBI-C10		1.9×10^5	0.1	1.9×10^4
1		4.5×10^4		
2		5.9×10^2		
3		5.7×10^2		
4		2.3×10^6	5.7×10^{-6}	13
5		9.0×10^3 – 1.5×10^7		

***Tableau 4**: Résultats de la modélisation du processus d'agrégation des PBI-C8 et PBI-C10, comparés aux valeurs des constantes d'agrégations pour des composés étudiés dans la littérature.* [11–14]

3.3 Etude des gels de PBI-C8 et PBI-C10

3.3.1 Diagrammes de phases

La formation des gels de PBI-C8 et PBI-C10 a tout d'abord été mise en évidence dans le *p*-xylène. Nous avons établi une liste d'autres solvants susceptibles de former un gel avec ces composés (voir **Tableau 5**). Nous avons étudié chaque solvant en le mélangeant avec le produit à l'état solide et en chauffant à une température maximale de 100°C. Les concentrations étudiées ont été de 0.5 mg/mL et de 1 mg/mL. Dans certains solvants, même à chaud, les PBI restent insolubles ; il s'agit des alcools à chaîne courte et de l'acétone. Dans le cas où la solubilisation a lieu, l'échantillon est refroidi à T_{amb}. Deux possibilités sont alors

observées : i) la gélification, ii) la précipitation. Si une agrégation des PBI est initiée lors de la descente en température, des gels sont obtenus. Quand le solvant gélifie, le temps de prise est d'environ 2 minutes dans les conditions de cette étude.

Solvant	PBI-C8	PBI-C10
Cyclohexane	Gel	Gel
Dichlorométhane	Précipité	Précipité
Chloroforme	Précipité	Précipité
Méthanol	Insoluble à chaud	Insoluble à chaud
Ethanol	Insoluble à chaud	Insoluble à chaud
Acétone	Insoluble à chaud	Insoluble à chaud
Décanol	Gel	Gel
Toluène	Gel	Gel
o-,m-,p-xylène	Gel	Gel
o-dichlorobenzène	Gel	Gel
Tétraline	Précipité	Précipité
Décaline	Précipité	Précipité
Pyridine	Précipité	Précipité

***Tableau 5**: Liste des solvants étudiés pour leur potentiel pour former des gels de PBI-C8 et PBI-C10.*

Pour les gels de PBI-C8 dans le xylène on observe une synérèse, *i.e.* le relargage d'une partie du solvant par le gel, après 2-3 h. Ce phénomène se stabilise après 24 h. Malgré cela, nous avons choisi le *p*-xylène pour mener une grande partie des études, car celui-ci constitue un bon solvant pour la nucléation du P3HT.[17]

La **Figure 34** montre l'aspect du gel pour une concentration de 0.5 mg/mL dans le *p*-xylène. A titre de comparaison, la précipitation de PBI-L18 dans des conditions identiques est également présentée.

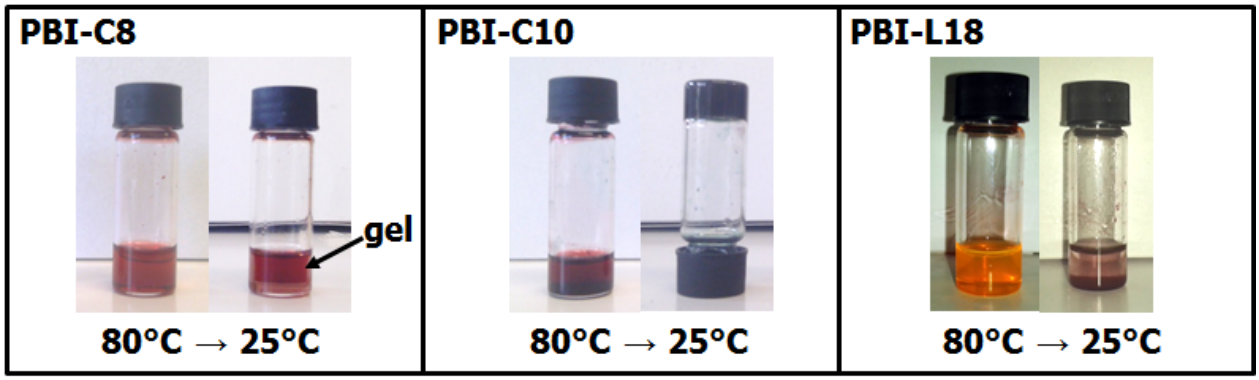


***Figure 34**: Formation de gels de PBI-C8(a) et PBI-C10(b) et précipitation du PBI-L18(c) à une concentration de 0.5 mg/mL dans le p-xylène. Pour PBI-C8 on observe le résultat du processus de synérèse : l'échantillon de gel expulse une partie du solvant et rétréci en volume.*

A l'aide de la DSC nous avons établi les diagrammes de phase de PBI-C8 et PBI-C10 (voir **Figure 35**). Nous observons ainsi que pour une température donnée la gélification a lieu à des concentrations plus basses pour PBI-C8 (0.023%, 0.2 mg/mL) que pour PBI-C10 (0.058%, 0.5 mg/mL). Ceci montre une solubilité plus élevée du composé PBI-C10 qui est sûrement due à la présence des substituants méthyle dans la structure des dendrons.

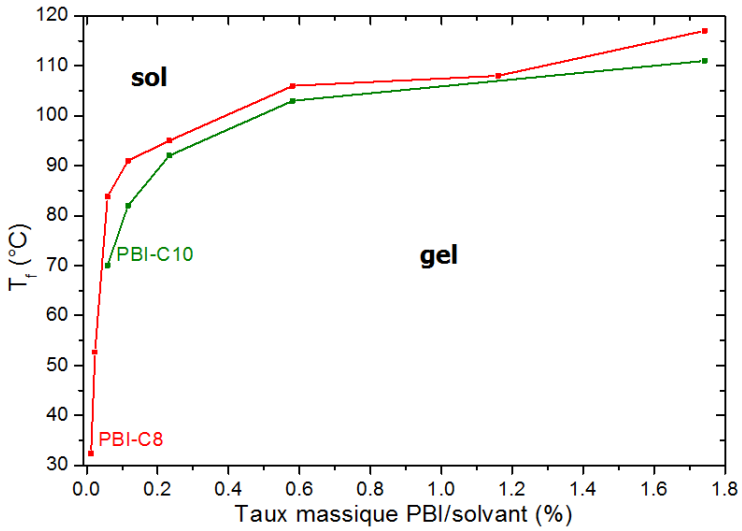


***Figure 35**: Diagrammes de phase pour PBI-C8(a) et PBI-C10(b).*

3.3.2 Formation de liaisons hydrogène au sein des gels : étude par IRTF à température ambiante

Nous avons souhaité déterminer l'implication des liaisons hydrogène dans la formation des gels de PBI-C8 et PBI-C10. La **Figure 36** rappelle la structure des PBI étudiés, l'emplacement des amides (en rouge), des imides (en bleu) ainsi que les liaisons hydrogène susceptibles de s'établir entre deux molécules adjacentes.

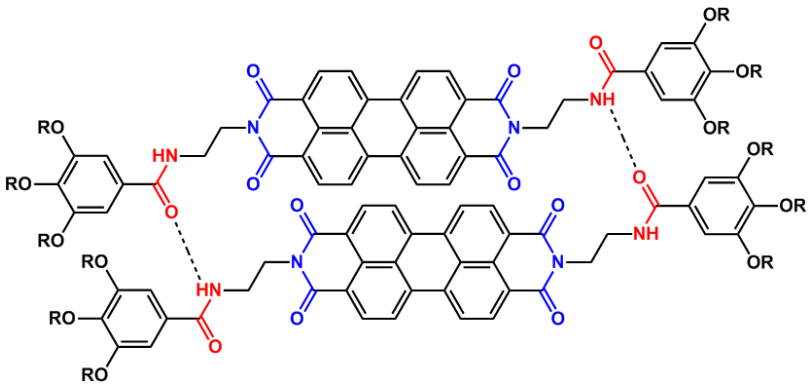


***Figure 36**: Structure générale des PBI étudiés ; les liaisons H possibles sont marquées en pointillé.*

Dans cette étude nous nous sommes focalisés sur les bandes vibrationnelles des amides qui sont le plus sensibles aux changements de régime de liaisons H. Nous rappelons ici les caractéristiques de ces bandes.

La bande amide A, se situe entre 3250 cm^{-1} et 3440 cm^{-1} et correspond à l'élongation de la liaison N-H. La fréquence augmente avec la constante de la liaison N-H. Cette constante diminue lorsque l'amide est engagé dans de liaisons H fortes. Quand les amides sont liés par des interactions très faibles la bande amide A se trouve à 3440 cm^{-1}. Lorsque l'amide est impliqué dans une liaison H forte la bande est fortement décalée vers les plus faibles fréquences qui peuvent descendre jusqu'à 3250 cm^{-1}. La baisse de fréquence est d'autant plus importante que la liaison H est forte. Ce déplacement est un marqueur semi-quantitatif de l'intensité de la liaison H.

La bande Amide I est située entre 1690 et 1630 cm^{-1} et correspond à un mode de vibration composé majoritairement (85 %) de l'élongation de la liaison C=O. La fréquence de cette bande dépend de la force de la liaison H dans laquelle l'amide est impliqué. Pour des liaisons H fortes, elle peut se décaler jusqu'à 50 cm^{-1} vers les plus faibles nombres d'onde.

La bande Amide II, moins intense que l'Amide I, correspond à un mode de vibration couplant la torsion de la liaison N-H (40-60 %) et l'élongation C-N (20-40 %). Dans les amides libres ou liés par des liaisons H très faibles cette bande se trouve vers 1510 cm^{-1} et se déplace vers les hautes valeurs quand l'amide est lié, typiquement à 1540-1550 cm^{-1}.[18,19]

D'autres bandes caractérisent les liaisons H entre amides : la bande amide III qui correspond également à un couplage de la déformation CNH et de l'élongation C-N ou l'amide V qui est une déformation N-H hors du plan ONC. Bien que très sensibles aux liaisons H, ces bandes sont peu intenses ou dans des régions très encombrées et elles n'ont pas été considérés lors de cette étude.

Les spectres des gels de PBI-C8 et PBI-C10 à 3 mg/mL dans le *p*-xylène sont présentés sur la **Figure 37**. Nous nous sommes concentrés sur deux domaines de fréquences (1600-1750 cm^{-1} et 3200-3500 cm^{-1}) où se trouvent respectivement les bandes amides I et amide A. Dans la zone des amides I, on s'attend à trouver également les bandes d'élongation des imides. On peut les identifier à partir du spectre du composé PBI-L18 qui porte les mêmes groupes imide, mais pas d'amide (également porté sur la **Figure 37**).

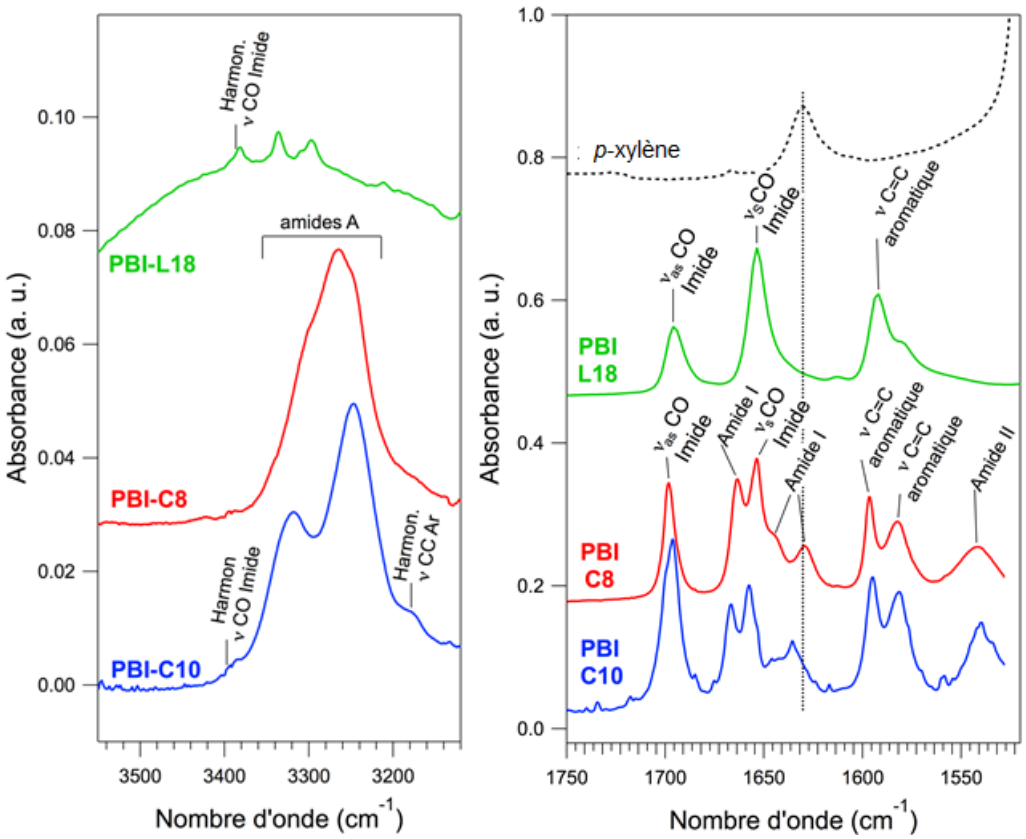


***Figure 37**: Spectres d'absorption IRTF de PBI-L18 (solide, ATR) et de PBI-C8 et PBI-C10 (gels dans le xylène, transmission). Le spectre du p-xylène est représenté dans l'intervalle 1550-1750 cm^{-1} pour montrer son recouvrement avec certaines bandes amides I.*

Le PBI-L18 présente deux bandes très intenses à 1653 cm^{-1} et à 1695 cm^{-1}. Ces bandes sont attribuées à l'élongation des liaisons C=O des groupements imides, en accord avec les déplacements donnés dans la littérature.[20] Les vibrations des deux C=O sont couplées, c'est pourquoi elles donnent lieu à deux modes de vibration symétrique et antisymétrique respectivement à basse et haute fréquence.

Le spectre de PBI-C10 dans la même région montre trois bandes à 1676, 1657 et 1643 cm^{-1}. La bande à 1657 cm^{-1} est identifiée à la bande d'élongation symétrique des imides par comparaison avec le spectre de PBI-L18. Les deux autres bandes correspondent donc aux bandes amides I. Cette interprétation sera confirmée par la suite par les études en température.

Dans la même zone, la bande amide II est à 1550 cm^{-1}. Ce déplacement est cohérent avec des groupes amides liés. Cependant dans cette région, le *p*-xylène absorbe et sature le signal, ce qui ne permet pas de distinguer les éventuelles bandes amides II des amides non-liés. Le spectre du solvant est également reporté sur la **Figure 37**. On voit qu'il absorbe également vers 1630 cm^{-1}, ce qui coïncide avec le domaine des bandes amide I les plus

basses. La soustraction du signal du *p*-xylène peut masquer ou diminuer l'intensité des amides I présents dans cette zone, ce qui rend toute quantification sujette à artefact.

Dans le spectre proche, on trouve une bande intense et large qui peut être résolue en deux bandes : une à 3323 cm^{-1} et une autre à 3247 cm^{-1}. Ces bandes sont les bandes d'élongation N-H ou bandes amide A. La première correspond à un groupe d'amides fortement liés, la seconde à des amides liés mais plus faiblement.

Dans cette région, on observe également une bande vers 3400 cm^{-1} qui aurait pu correspondre à la bande υ N-H pour un amide lié. Mais le spectre de PBI-L18, qui n'a pas d'amide, montre la même bande (3398 cm^{-1}). Ce déplacement est le double de celui de υ_{as} C=O à 1696 cm^{-1} et peut donc être interprété comme son harmonique. La même interprétation peut être faite avec la bande à 3300 cm^{-1} qui représente un harmonique de la bande υ_s C=O à 1551 cm^{-1}.

Enfin on trouve également dans cette zone d'autres bandes un large épaulement vers 3150 cm^{-1} qui est une harmonique des bandes d'élongation C=C aromatiques. On trouve également vers 3070 cm^{-1} une bande, parfois appelée amide A' qui correspond à une bande de composition de la bande amide II. Ces bandes ne présentent pas d'importance particulière dans cette étude.

En conclusion, à température ambiante, les amides sont liés entre eux par des liaisons H. Mais ces spectres sont d'une plus grande complexité que celle attendue. On trouve deux bandes amide I et deux bandes d'élongations N-H. On remarque clairement au moins deux populations d'amides ayant des liaisons H de force différente. Ceci montre que les PBI-C10 ne s'assemblent pas en un seul type d'agrégats symétrique avec les deux amides liés de façon identique.

Le spectre des gels de PBI-C8 présente quelques différences avec celui de PBI-C10. Ainsi on observe trois bandes à 1664, 1654 et 1630 cm^{-1} et un épaulement à 1654 cm^{-1}. La bande à 1654 cm^{-1} représente la bande d'élongation symétrique des imides, déjà décrite précédemment. Les trois autres contributions correspondent à des bandes amide I. Dans le spectre proche (3200 - 3500 cm^{-1}), on trouve la bande amide A intense et large qui peut être résolue en trois bandes à 3244, 3270 et 3305 cm^{-1}. Elles correspondent toutes à des amides engagés dans des liaisons H d'intensités différentes. Le spectre de PBI-C8 est donc encore plus complexe que celui de PBI-C10. Comme pour PBI-C10 tous les amides sont liés, mais il existe trois groupes de liaison H.

Quand on compare les spectres des deux gels on constate que les fréquences des bandes amide I sont plus basses pour PBI-C8 (1664, 1654, 1630 cm^{-1}) que pour PBI-C10

(1676, 1643 cm^{-1}). De même dans la région proche, le poids des amides A est plus réparti vers les basses fréquences pour PBI-C8 que pour PBI-C10. Les liaisons H qui associent les amides de PBI-C8 sont donc plus fortes que celles présentes dans PBI-C10. Ceci peut-être dû à l'encombrement des chaînes en C10 qui offrent moins de possibilités aux amides pour se lier de façon idéale.

En résumé, dans les gels de PBI-C8 et PBI-C10, tous les amides sont fortement associés par des liaisons H. On trouve au moins deux types de liaisons H, ce qui prouve que les empilements ne peuvent pas être symétriques avec deux amides équivalents. La structure est plus complexe que sur la **Figure 36**.

3.3.3 Etude des gels par IRTF en température

Nous avons étudié la manière dont les interactions varient lorsque le gel fond, c.à.d quand les assemblages se dissocient. Pour cela, nous avons enregistré les spectres des gels en faisant varier la température de 25°C à 120°C, pour dépasser la température de fusion du gel. Les spectres du gel de PBI-C10 sont présentés sur **Figure 38**.

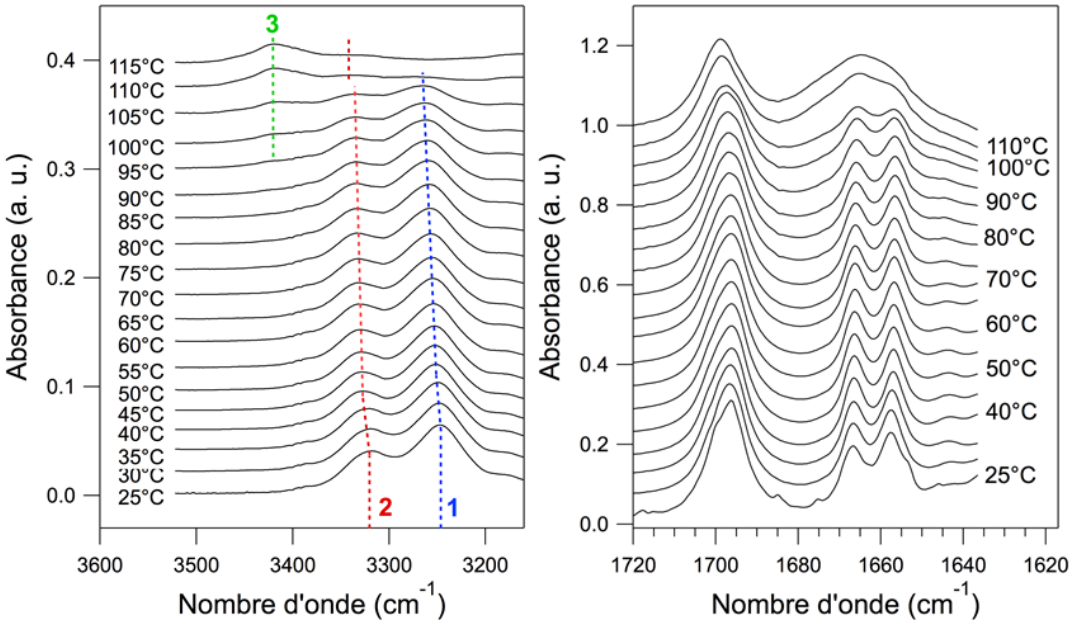


***Figure 38**: Evolution des spectres d'absorption IRTF pour un gel de PBI-C10 à 3 mg/mL dans le p-xylène chauffé de 25°C à 120°C. Les signatures caractéristiques de δ_{N-H} sont notées (pics de 1 à 3).*

Les différentes contributions des bandes d'élongation N-H ont été ajustées par trois gaussiennes. Ces pics sont indiqués et numérotés sur la **Figure 39**. Les ajustements permettent de calculer l'aire des pics qui est proportionnelle au poids de la contribution. La figure reporte les maxima et les aires des pics obtenus pour les ajustements. Pour obtenir des meilleurs résultats, les pics à 3150 cm^{-1} et éventuellement à 3496 cm^{-1} ont été également

ajustés mais ne sont pas reportés : comme il a été mentionné précédemment ces bandes ne correspondent pas à des bandes d'élongation N-H. Elles varient d'ailleurs très peu en intensité.

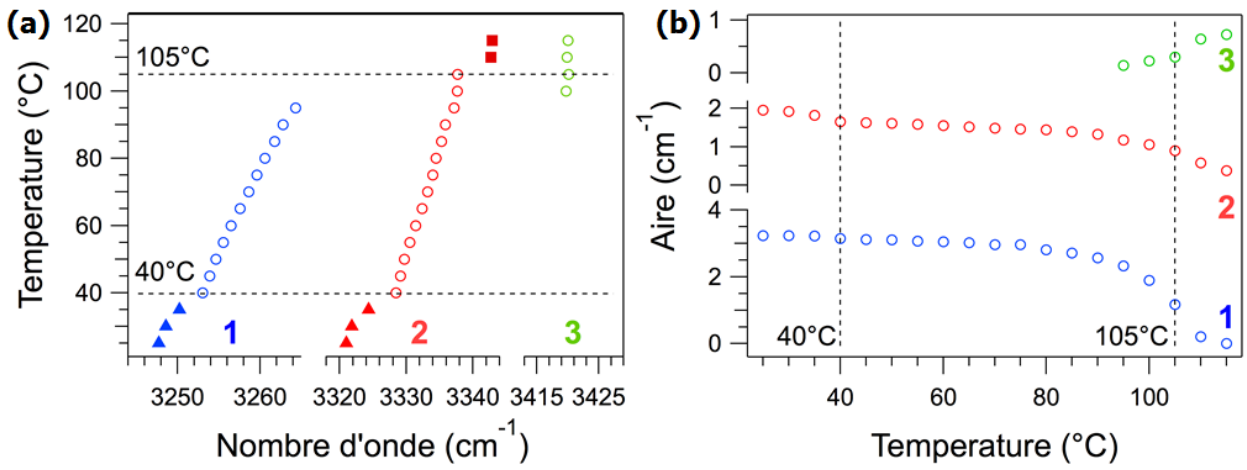


***Figure 39**: Evolution des bandes $\nu_{N\text{-}H}$ (pics 1, 2, 3 en **Figure 38**) en fonction de la température lors de la chauffe d'un gel de PBI-C10 à 3 mg/mL dans le p-xylène. (a) Positions des maxima. (b) Aires des pics.*

Dans une première phase jusqu'à 40°C, lorsque la température augmente, la fréquence des deux bandes majoritaires augmentent. Au-delà de 40°C et jusqu'à 105°C les fréquences augmentent continûment de façon linéaire et leur largeur augmente, ce qui indique un désordre croissant dans le réseau des liaisons H. Les aires restent à peu près constantes jusqu'à 90°C (voir **Figure 39b**). La fréquence des bandes amides I à 1670 et 1643 cm^{-1} ne changent pas dans ce domaine. La fusion du gel commence partir de 90°C. Elle est caractérisée par la diminution puis la disparition de la bande **1** et parallèlement l'apparition d'une bande à 3425 cm^{-1}. Cette bande est attribuée à des amides libres. Dans la région des bands amides I, la bande à 1670 cm^{-1} s'élargit et un épaulement apparaît vers 1680 cm^{-1}, qui est attribué également à des amides libres. Cet épaulement est donc probablement dû à la même population de liaisons H donnant la bande à 3425 cm^{-1}. La bande **2** (à 3323 cm^{-1}) subsiste ; en revanche, son aire est divisée par quatre. Lors de la fusion du gel, on remarque donc un transfert de poids de la bande de basse fréquence vers les hautes fréquences. Ceci correspond à un passage de liaisons H fortes à des liaisons beaucoup plus faibles. Ce passage est simultané avec la fusion du gel. Au-dessus de la température de transition, des bandes amide liés persistent. Les molécules de PBI-C10 restent donc en partie associées, même dans le sol.

Les gels de PBI-C8 ont été étudiés de la même manière et l'évolution des spectres IRTF lors de la chauffe de 25°C à 130°C est présentée sur la **Figure 40**.

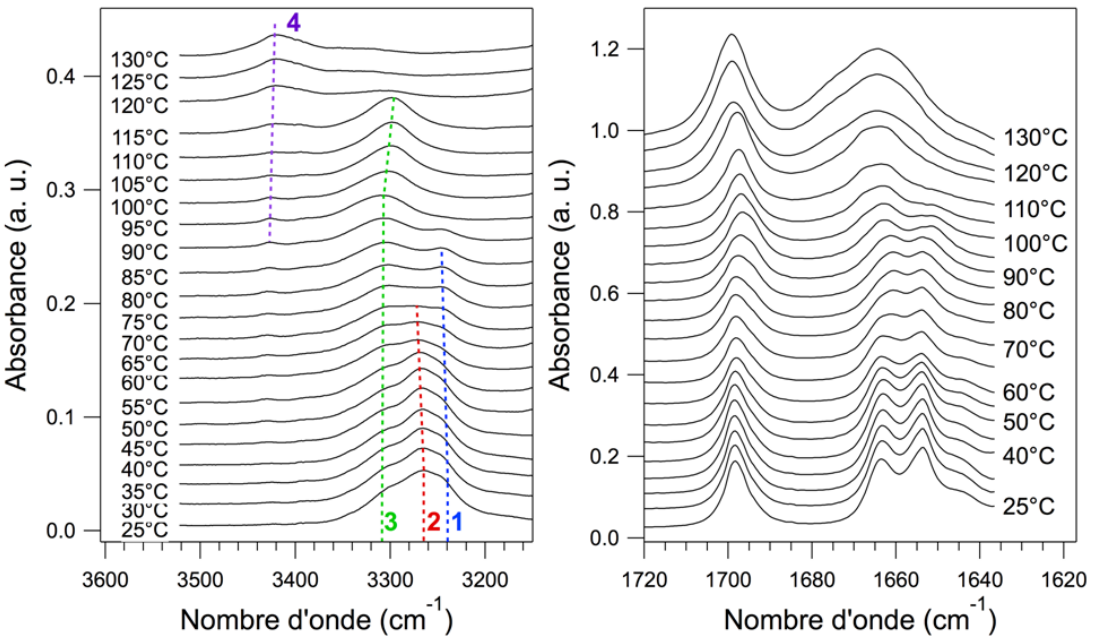


***Figure 40**: Evolution des spectres d'absorption IRTF pour un gel de PBI-C8 à 3 mg/mL dans le p-xylène chauffé de 25°C à 130°C. Les signatures caractéristiques de $\delta_{N\text{-}H}$ sont notées (pics de 1 à 4).*

Les gels de PBI-C8 montrent une évolution plus complexe que les gels de PBI-C10. Les bandes présentent un fort recouvrement et il est relativement difficile d'obtenir des ajustements convergents. On peut néanmoins distinguer trois transitions. La première, observée vers 65°C correspond à une légère baisse de l'intensité intégrée des bandes 1 et 2. La seconde transition vers 85°C correspond à une modification plus profonde des spectres : la disparition des deux bandes **1** et **2** de fréquences les plus basses. Au-delà, les spectres ne présentent qu'une seule contribution vers 3310 cm^{-1}. La dernière transition intervient à 120°C et correspond à la fusion du gel. Durant cette fusion, la bande à 3310 cm^{-1} diminue au profit d'une bande qui apparaît à 3425 cm^{-1} et qui augmente en intensité. Dans le domaine 80-120°C on peut envisager un assemblage où toutes les liaisons H sont équivalentes. Si cette hypothèse est correcte, dans cet assemblage, les liaisons sont moins fortes que dans le domaine précédent où les liaisons H ne sont pas symétriques. Dans ces conditions, lors de sa formation cet assemblage à liaisons H est donc peu favorisé.

Comme précédemment, nous avons tracé l'évolution des positions et des aires pour les contributions caractéristiques de groupements amide lors de la chauffe du gel de PBI-C8 (voir **Figure 41**).

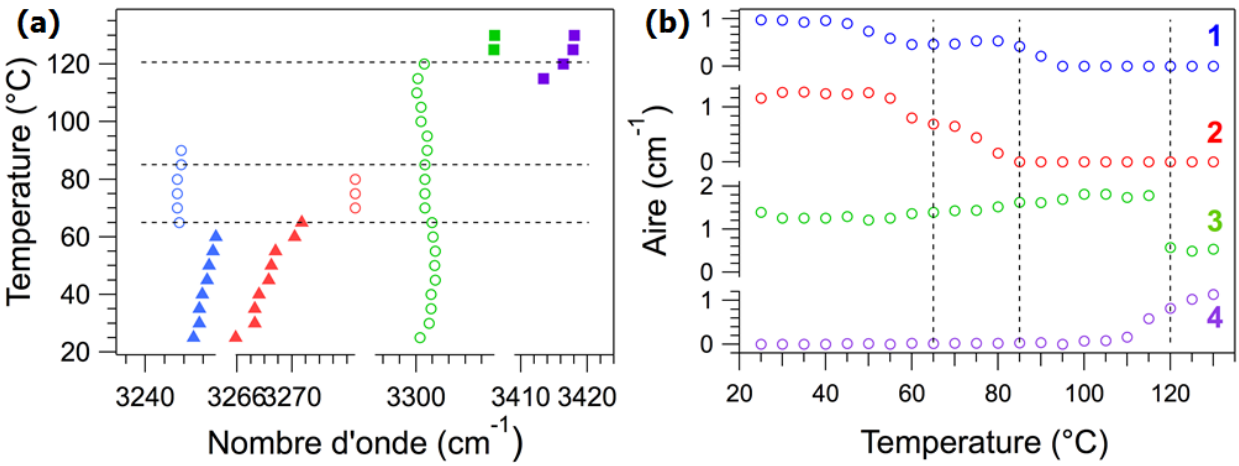


***Figure 41**: Evolution des bandes $\nu_{N\text{-}H}$ (pics 1, 2, 3, 4 en **Figure 40**) en fonction de la température lors de la chauffe d'un gel de PBI-C8 à 3 mg/mL dans le p-xylène. (a) Positions des maxima. (b) Aires des pics.*

Au niveau de la transition à 120°C, seules les contributions **3** et **4** sont présentes, la bande **3** diminuant au profit de la bande **4**. L'aire totale de la bande à 3300 cm^{-1} décroît plus vite que n'augmente celle de la bande à 3425 cm^{-1}. Puisque la concentration totale en N-H est constante, on doit admettre que la différence est due à des coefficients d'extinction molaire différents. On peut estimer le rapport $\varepsilon_3/\varepsilon_4$ des coefficients des contributions **3** et **4**, pour conserver la quantité de N-H. Sa valeur est d'environ 1.5 ce qui correspond à une répartition 80 % d'amides libres et 20 % d'amides liés dans le fondu.

Lors de cette étude par spectroscopie IRTF nous avons prouvé que les amides sont fortement liés au sein des gels de PBI-C8 et PBI-C10 dans le *p*-xylène. Dans les deux cas la fusion des gels s'accompagne d'une transformation des amides fortement liés en amides peu liés ou non-liés. Dans la phase sol (à 3 mg/mL, environ 2 mM), les molécules ne sont pas isolées car il subsiste une forte proportion des amides liés, même si ces liaisons sont plus faibles que dans les gels. Enfin, les liaisons H sont plus fortes dans PBI-C8 que dans PBI-C10, ce qui peut être dû à l'encombrement des chaînes en C10.

3.3.4 Morphologie des gels : étude par cryofracture

Lors de cette étude de la phase gel des PBI N,N'-substitués, nous nous sommes intéressés également à la morphologie au sein d'un échantillon. Pour cela nous avons employé la technique de cryofracture. Elle consiste à congeler des gels avec une vitesse de trempe élevée afin que le solvant ne cristallise pas mais soit vitrifié. Le gel, maintenu à froid est ensuite fracturé, ombré par du platine et recouvert de carbone. Après dissolution et lavage du gel on obtient donc une réplique qui est observée en MET. La mise en œuvre est décrite dans la partie expérimentale. La **Figure 42**, montre plusieurs zones de répliques, et nous

observons que les deux composés présentent des morphologies similaires. Les deux échantillons sont composés de fibrilles des quelques microns de longueur qui s'associent pour former des rubans avec des largeurs de quelques centaines de nanomètres. Ces rubans s'entrelacent pour former un réseau tridimensionnel à l'intérieur duquel le solvant est piégé. Les échantillons présentent également une organisation en terrasses avec des marches. On observe en effet des stries, dont la largeur permet d'obtenir une approximation de la hauteur des marches. Ainsi pour le PBI-C8 on déduit une hauteur des marches de ~4 nm et ~3 nm pour le PBI-C10. Ces valeurs sont calculées à partir des images MET des répliques. Elles ne représentent ainsi qu'une approximation car la géométrie des objets observés dans les répliques dépend de plusieurs paramètres, comme la surface de fracture ou l'angle d'ombrage.[21] Ces observations constituent les premières indications sur la morphologie de l'auto-assemblages des PBI-C8 et PBI-C10. Ces résultats seront confirmés par la suite par des études morphologiques et structurales.

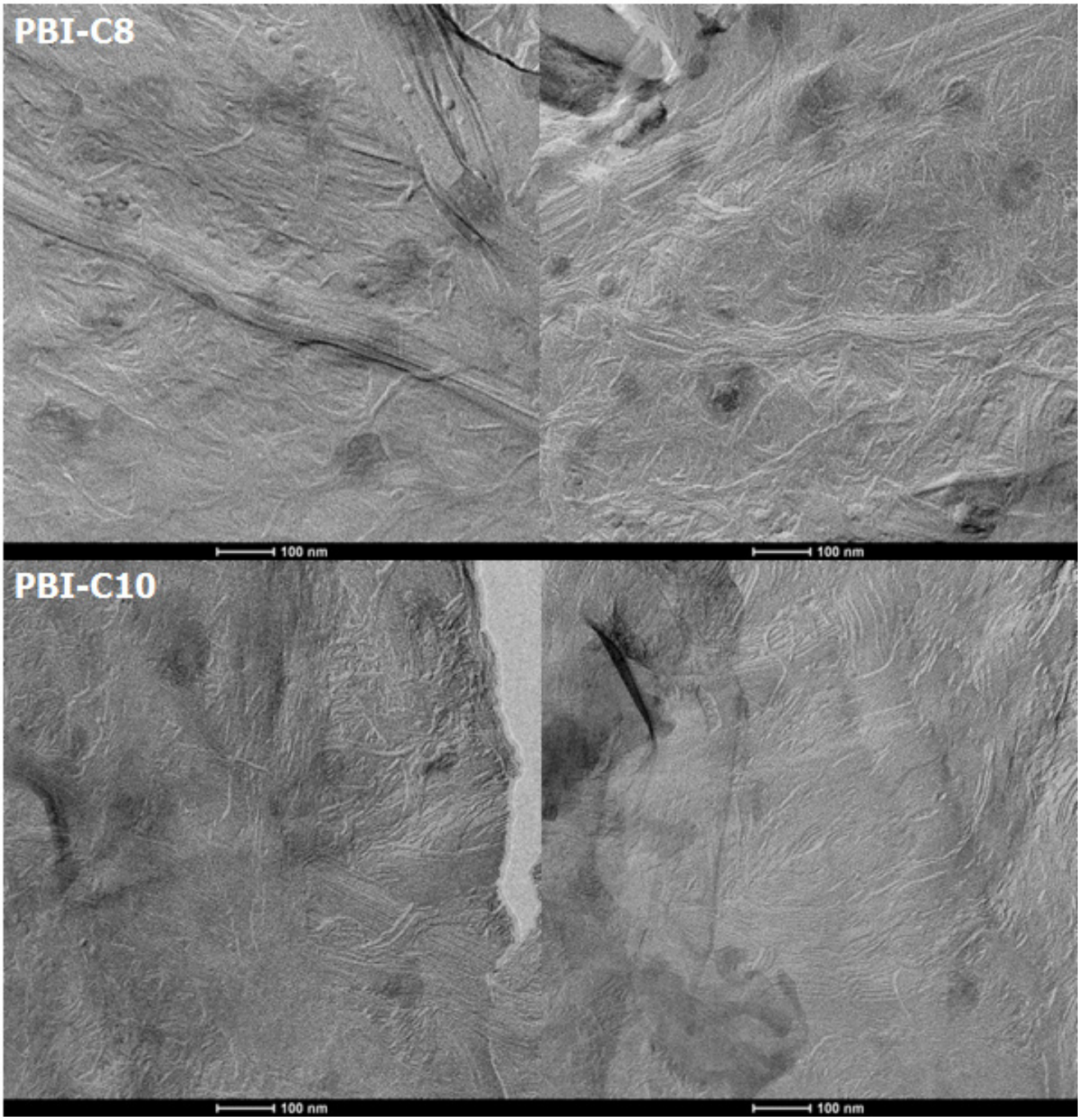


Figure 42*: Clichés de MET des répliques obtenues par cryofracture à partir des échantillons de gel de PBI-C8 et PBI-C10 à 1 mg/mL dans le p-xylène .Les éventuelles taches sombres observées représentent des défauts apparus lors de la congélation de l'échantillon.*

Les gels présentent une densité d'objets trop importante pour l'analyse structurale par MET et diffraction électronique (ED). C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur des agrégats isolés. Pour cela nous avons travaillé avec des solutions de concentration comprise entre 10^{-5} M et 10^{-4} M dans le *p*-xylène.

4. Etudes morphologiques et structurales des objets isolés

4.1 Morphologies des objets isolés de PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18

Nous avons d'abord étudié la morphologie des auto-assemblages de PBI-C8 et PBI-C10. Cette approche a été réalisée à des échelles spatiales de plus en plus fines, par des techniques d'observation variées. La **Figure 43** regroupe l'ensemble de ces observations à ces différents niveaux.

Les premières observations ont été réalisées par microscopie optique polarisée avec des polariseurs croisés (MOP). Les images présentées en **Figure 43a** et **e** ont été prises sous une orientation de 45° sous polariseurs croisés. Les échantillons sont obtenus par diffusion d'un mauvais solvant (décane) dans une solution à 1 mg/mL de PBI dans le *p*-xylène. Nous observons une organisation en fibres sur des longueurs de quelques millimètres. Les fibres de PBI-C8 ont une biréfringence plus élevée que celles de PBI-C10. Ceci dénote une meilleure organisation, ce qui sera confirmée par les expériences de ED.

Nous avons étudié la composition de ces fibres, observées par MOP, à l'aide du MET (*cf.* **Figure 43b**, **f**) et de l'AFM (*cf.* **Figure 43c**,**g**). Les échantillons analysés sont obtenus par *drop casting* de suspensions dans le *p*-xylène obtenues par refroidissement rapide à T_{amb} (10^{-4} M pour la MET et 10^{-5} M pour l'AFM). Les fibres sont composées de rubans avec des longueurs de quelques dizaines de microns et ayant une largeur allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Les rubans sont formés par association de fibrilles. De plus, les rubans s'entrecoupent pour former un réseau. Les domaines de PBI-C8 sont de forme régulière, proche de microcristaux plutôt que de fibrilles flexibles observées dans le cas du PBI-C10. En particulier, les hauteurs des domaines de PBI-C8 de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres suggèrent la superposition de plusieurs couches moléculaires. Néanmoins, l'image AFM révèle dans le fond l'existence d'une monocouche de PBI-C8 avec des hauteurs de domaine d'environ 2.2 nm (voir **Figure 43d**). En revanche pour le PBI-C10, les fibrilles observées en AFM sont fréquemment organisées en monocouche et ont une hauteur d'environ 3.2 nm (voir **Figure 43h**).

L'ensemble de ces observations est en accord avec les informations déduites à partir des clichés des répliques obtenues par cryofracture.

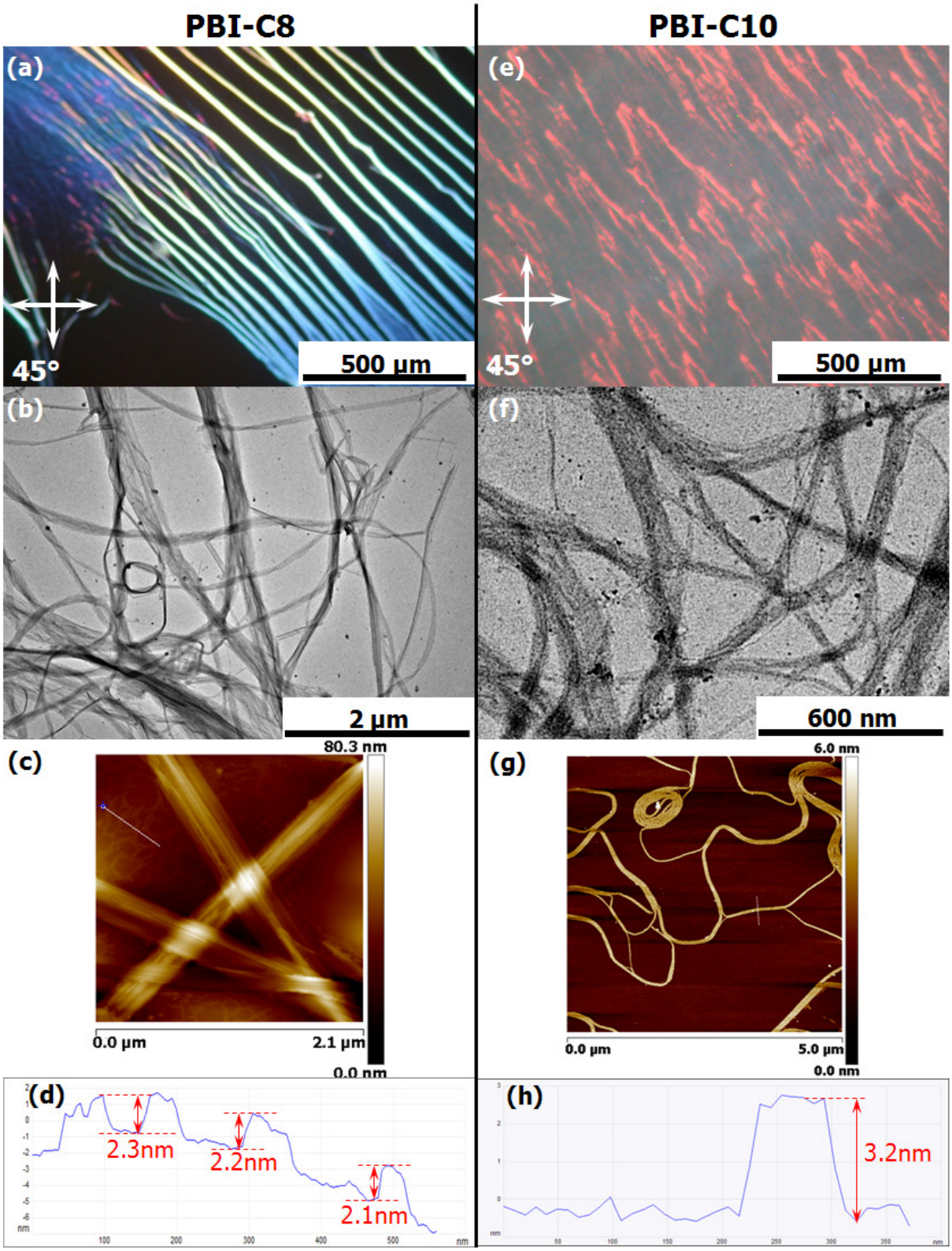


Figure 43: *Comparaison des morphologies pour PBI-C8 (a-d) et PBI-C10 (e-h). (a,e) Image MOP à 45° des films obtenus par diffusion de non-solvant (décane) dans une solution 1 mg/mL de PBI dans p-xylène. (b,f) Images MET des agrégats en suspension (10^{-4} M dans p-xylène). (c,g) Images AFM des agrégats déposés par drop casting sur du mica à partir d'une suspension à 10^{-5} M dans p-xylène. (d,h) Profil d'épaisseur des agrégats observés par AFM.*

A titre de comparaison la **Figure 44** présente les cristaux obtenus par précipitation du PBI-L18 à partir d'une solution de $CHCl_3$. Il s'agit de cristaux aciculaires avec une longueur entre 50 µm et 400 µm.

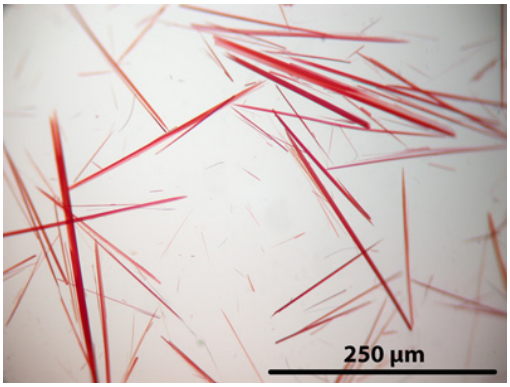


***Figure 44**: Cristaux de PBI-L18 obtenus par précipitation d'une solution à 5 mg/mL dans le $CHCl_3$.*

Pour obtenir des détails sur l'organisation des agrégats de PBI-C8 et PBI-C10 nous avons poursuivi une étude par MET à haute résolution (HR-TEM) en mode *low dose*. Ces résultats viennent compléter les informations obtenus par la technique « classique » de MET, car l'expérience est portée sur les mêmes échantillons.

Dans la **Figure 45** nous observons la structure interne des fibrilles de la **Figure 43b**,**f**. Les molécules de PBI s'organisent pour former des empilements colonnaires sur des distances de quelques centaines de nanomètres. La transformée de Fourier nous permet de déterminer la distance qui sépare deux colonnes voisines. Celle-ci est de 27 Å pour PBI-C8 et de 32 Å pour PBI-C10. On observe une nette différence de contraste au sein de la structure colonnaire. Cette observation soutient l'hypothèse d'une meilleure organisation des molécules de PBI-C8 comparée à PBI-C10 évoquée pour la différence de biréfringence observée en MOP.

Le contraste observé en HR-TEM est attribué à la différence de densité au sein des colonnes entre le cœur dense de PBI en forte interaction π-π et la périphérie moins dense des dendrons AtoPh de structure particulièrement désordonnée (chaînes alkyles « fondues »). L'observation d'un contraste en MET implique également que les colonnes de PBI-C8 et PBI-C10 sont empilées les unes sur les autres dans la direction du faisceau électronique incident. Les zones de pertes de contraste sont sans doute liées à des parties de l'échantillon légèrement inclinées par rapport au faisceau incident.

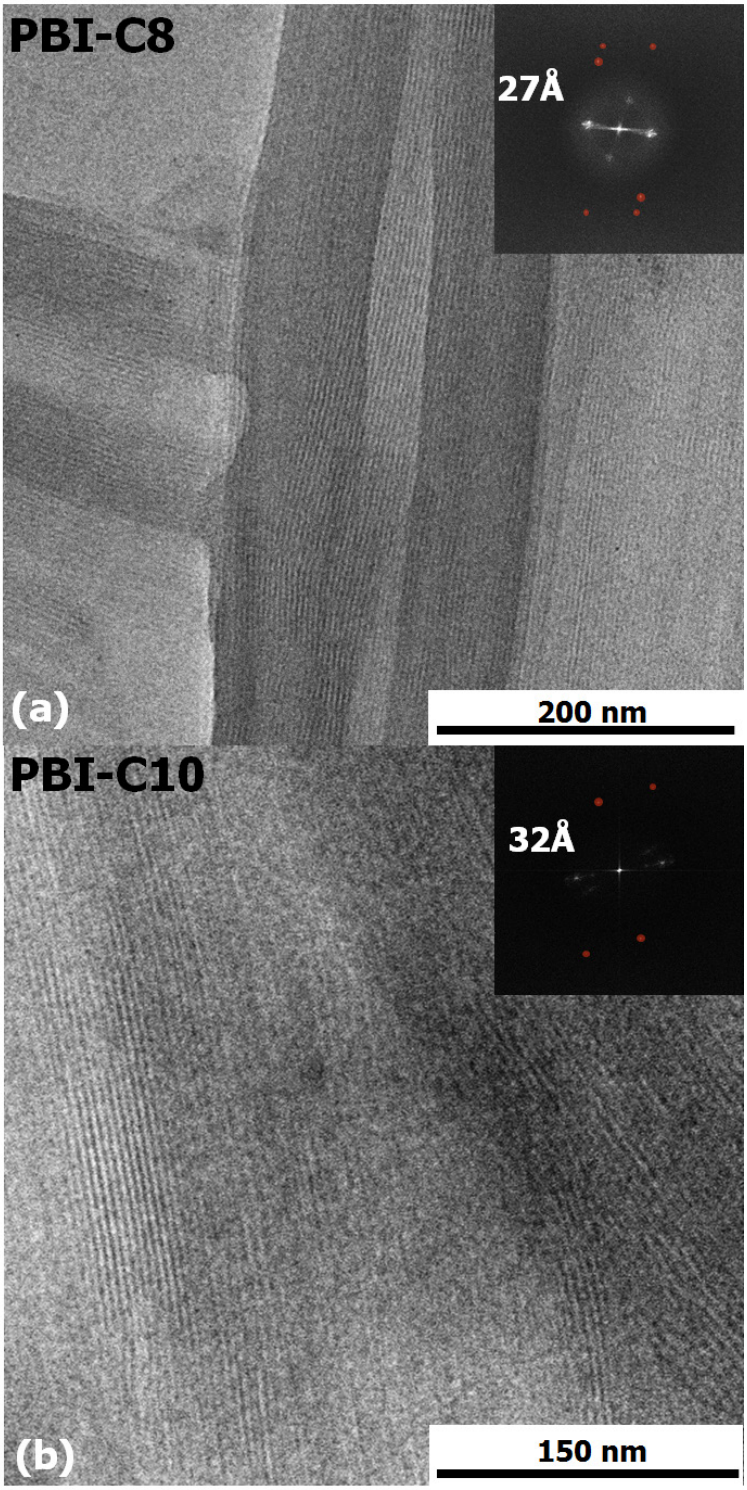


Figure 45*: Images HR-TEM « low dose » des agrégats déposés par drop casting sur une grille de TEM à partir d'une solution à 10^{-5} M dans le p-xylène : PBI-C8 (a) et PBI-C10 (b). (inset) Transformée de Fourier de l'image. L'image HR-TEM est filtrée en appliquant des filtres locaux opaques représentés par les spots rouges pour éliminer les contributions de la trame du CCD.*

Afin de mieux comprendre la manière dont les molécules de PBI s'organisent au sein de l'empilement nous avons fait appel à la diffraction électronique.

4.2 Etude structurale des agrégats de PBI-C8

Dans une première étape il a été nécessaire d'établir les conditions optimales de préparation des échantillons. Pour cela nous avons employé différentes méthodes capables de donner des films aussi ordonnés que possible :

- préparation d'un film par diffusion d'un non-solvant (décane) dans une solution à 1 mg/mL dans le *p*-xylène
- préparation d'un film orienté par cisaillement des germes d'agrégats
- formation des agrégats à partir d'une solution à chaud (80°C) par refroidissement rapide ou lent (7°C/h)

4.2.1 Systèmes peu ordonnés de PBI-C8

Les clichés de diffraction d'échantillons obtenus par chacune des méthodes de préparation sont présentés sur la **Figure 46**. Dans tous les cas nous observons la présence des réflexions sur le plan équatorial ainsi que sur les strates *h 0 ±1*. Le niveau de détail de chaque cliché (nombre et largeurs des réflexions) traduit le degré d'organisation atteint par le PBI-C8 pour chaque méthode de préparation. Ainsi pour la diffusion du décane dans une solution de PBI dans le *p*-xylène on distingue sur l'équateur uniquement la réflexion à d_{hkl} = 27.9 Å correspondant à une distance inter-colonnes accompagnée d'une réflexion plus lointaine à d_{hkl} = 6.8 Å (voir **Figure 46a**). Sur la première strate il est difficile de discerner les réflexions à cause de leur aspect diffus. De plus, le cliché est asymétrique par rapport au méridien. Sur la **Figure 46b** nous distinguons l'apparition de la réflexion d'un ordre supplémentaire sur l'équateur. On remarque également la une région de forte intensité au niveau du méridien et trois réflexions assez larges sur la première strate. Cette fois-ci le cliché obtenu est symétrique. En revanche, on constate que toutes les réflexions sur la première strate ont un aspect arqué et diffus, ce qui suggère un certain désordre structural et orientationnel. La distance entre la première strate et l'équateur, soit 5.1 Å, correspond à la distance d'empilement des molécules au sein des colonnes. Les réflexions à 5.1 Å et 3.2 Å sont majoritairement liées aux plans réticulaires contenant les chaînes alkyles mais également aux plans d'empilement des cœurs de pérylène par π-*stacking* (typiquement à 3.5 Å). Les clichés avec le meilleur niveau de détails sont obtenus pour les agrégats en suspension (*cf.* **Figure 46c**) où les réflexions, en particulier celles sur l'équateur, sont plus nettes. On remarque aussi que la réflexion autour de 4.7 Å proche du méridien est beaucoup plus nette que les autres réflexions de la première strate. La forte intensité de cette réflexion et la périodicité observée sont en accord avec les informations existantes sur les systèmes formant des liaisons H entre

brins amide tels que par exemple le nylon. On a donc la preuve que l'auto assemblage au sein des colonnes implique un empilement colonnaire des molécules imposé par les liaisons H intermoléculaire. Ceci est aussi en accord avec les résultats de spectroscopie IRTF. On distingue plusieurs ordres sur la strate *h 0 0* et une variation d'intensité de la large réflexion sur la première strate autour du méridien. En effet, les réflexions sont décalées par rapport au méridien, fait qui n'était pas mis en évidence pour les autres échantillons (**Figure 46b**).

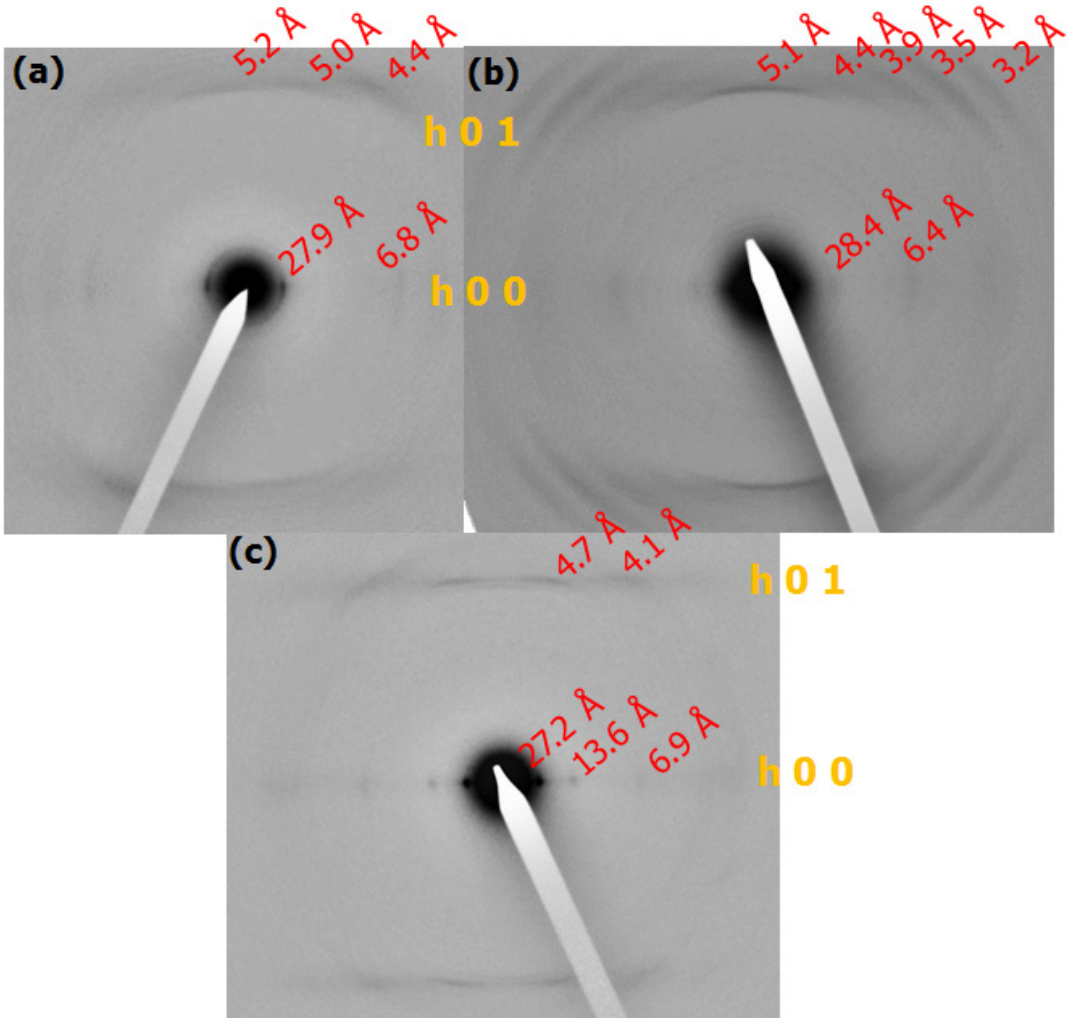


***Figure 46**: Clichés de diffraction électronique obtenus pour PBI-C8 pour différents types d'échantillons. (a) Film obtenu par la diffusion du décane (non-solvant) dans une solution de PBI-C8 dans le p-xylène. (b) Film obtenu par cisaillement mécanique sur une lame de verre. (c) Agrégats obtenus en solution à 10^{-5} M dans le p-xylène après refroidissement rapide.*

Pour souligner l'équivalence entre les différents échantillons nous avons regroupé les distances caractéristiques de la première réflexion sur l'équateur ($d_{1\ 0\ 0}$), la périodicité transversale (p) ainsi que le rapport de forme d/p dans le **Tableau 6**. D'après ce tableau, on a une bonne correspondance entre les d_{hkl} obtenues pour les systèmes préparés selon les différentes méthodes. Toutefois, il faut noter que la position purement méridionale de la raie

à 5.1 Å pour le film obtenu par cisaillement distingue ces films des échantillons obtenus par les autres méthodes.

Réflexion	**A**	**B**	**C**
d_{100} (Å)	27.9±0.8	28.4±0.8	27.2±0.8
p (Å)	5.2±0.1	5.1±0.1	4.9±0.1
d_1/p (Å)	5.36±0.25	5.57±0.25	5.55±0.25

***Tableau 6**: Valeurs des distances réticulaires dans les clichés de PBI-C8 présentés en **Figure 46**. Le rapport d_1/p est calculé pour vérifier la similarité des structures observées.*

4.2.2 Cristaux de PBI-C8 obtenus par refroidissement lent d'une solution à 10^{-5} M

Pour affiner les résultats précédents, nous avons cherché à améliorer la qualité structurale des échantillons. Pour ce faire, nous avons réussi à faire croître des « cristaux » de PBI-C8 par refroidissement contrôlé d'une solution de PBI-C8 dans *p*-xylène à 10^{-5} M. Les solutions sont amenées à l'état isotrope dans un bain d'huile à 80°C pour être ensuite refroidies à T_{amb} à une vitesse lente de 7°C/h.

Le cliché de diffraction obtenu pour les agrégats ainsi préparés est présenté sur la **Figure 47a**, accompagné d'une image de la zone diffractante. Ceci détermine que la vitesse de refroidissement possède un impact majeur sur la qualité des domaines cristallins de PBI-C8 formés par auto-assemblage. On remarque que ce cliché est similaire au cliché présenté en **Figure 46c**, mais avec un niveau de détail supérieur. On aperçoit pour la première fois des réflexions bien distinctes sur la première strate (réflexions *h 0 1*).

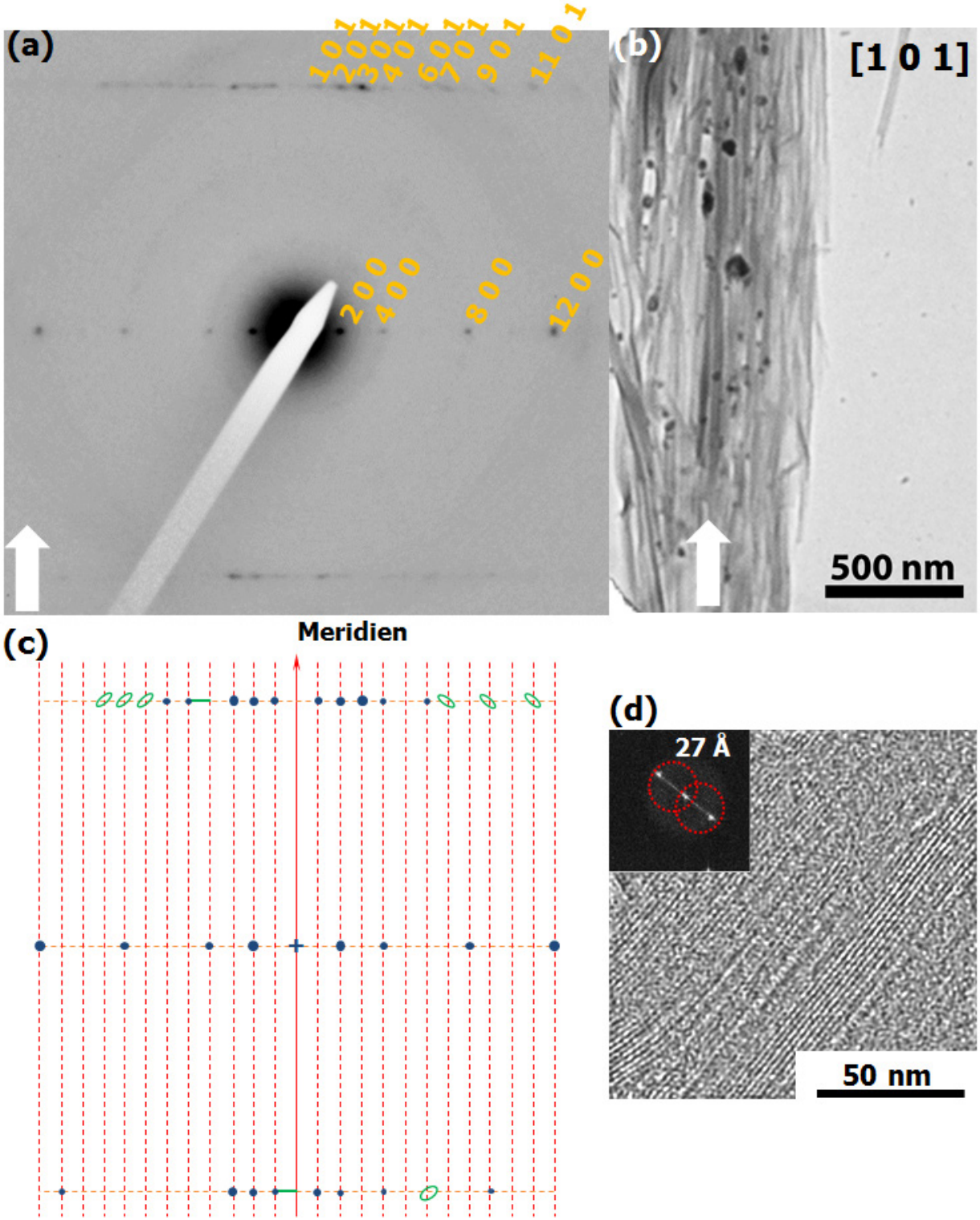


***Figure 47**: (a) Cliché de diffraction électronique des agrégats de PBI-C8 obtenus en solution à 10^{-5} M dans le p-xylène après refroidissement lent (7°C/h). (b) Image en champ clair de la zone diffractante. (c) Schéma descriptif du cliché de diffraction. (d) Image HR-TEM « low dose » d'un échantillon de PBI-C8 ; (inset) Transformée de Fourier de l'image. L'image HR-TEM est filtrée en appliquant des filtres circulaires représentés en rouge pour éliminer les contributions de la trame du CCD.*

4.2.3 Détermination des paramètres de maille pour le PBI-C8

Ce cliché de diffraction (**Figure 47a**) confirme les observations en HR-TEM (*cf.* **Figure 47d**). Il montre que la structure des agrégats de PBI-C8 comprend une organisation sous forme colonnaire. La **Figure 47b** montre que les molécules s'empilent dans la direction de l'axe de croissance rapide des fibrilles de PBI-C8. A l'intérieur de ces colonnes les molécules sont organisées avec une distance d'empilement de 4.9 Å et la période latérale inter-colonnes est de 27.6 Å.

Les observations de MET en champ clair du PBI-C8 ont montré une organisation en rubans, ce qui est en accord avec les résultats de la ED. Il faut noter que l'ensemble des réflexions observées sont du type *h 0 l*, suggérant que les domaines diffractants possèdent un plan de contact unique (0 1 0).

Le cliché de la **Figure 47a** est très détaillé. En particulier, il permet de résoudre des réflexions très rapprochées de la première strate qui avaient tendance à être confondues sur les autres clichés de diffraction. En analysant ce cliché de près, on note que l'espacement des réflexions de la première strate est égal à la moitié de l'espacement entre la première et la deuxième réflexion de l'équateur. De plus en considérant toutes les réflexions on peut les placer sur un réseau rectangulaire avec a = 2x27.6 Å, c = 4.9 Å et β = 90° (voir **Figure 47c**). Donc, sur l'équateur on n'observe que les réflexions d'ordre pair de type *h 0 0* (h = 2n) ce qui indique l'existence d'un élément de symétrie de type 2_1 dans la direction **a**. Ceci peut s'expliquer par l'existence des colonnes alternativement positives et négatives d'un point de vue de l'inclinaison des molécules dans les colonnes. Ceci ressemble à la structure de type *herring bone* que l'on retrouve couramment dans les empilements colonnaires des phtalocyanines[22] par exemple.

Indexation réflexion	d_{hkl} (Å)
2 0 0	27.6±0.8
4 0 0	13.7±0.4
8 0 0	7.1±0.2
12 0 0	4.7±0.1
1 0 1	4.9±0.1
2 0 1	4.8±0.1
3 0 1	4.8±0.1
9 0 1	3.9±0.1

***Tableau** 7: Valeurs des distances réticulaires dans les clichés de PBI-C8 présents en **Figure** 47.*

Pour le paramètre *b* des analyses par diffraction électronique avec un porte-échantillon permettant l'inclinaison ont été réalisées, mais malheureusement aucun résultat concluant n'a été obtenu. Pour cela les observations par AFM peuvent nous donner des informations complémentaires intéressantes. Nous avons observé une couche fine avec une épaisseur de l'ordre de 2.2 nm. En revanche, cette dimension semble trop importante pour une seule couche de molécules de PBI-C8.

4.2.4 Modèle structural pour PBI-C8

La **Figure 48** rappelle la structure de la molécule de PBI-C8, en indiquant les dimensions des différents fragments de la molécule.

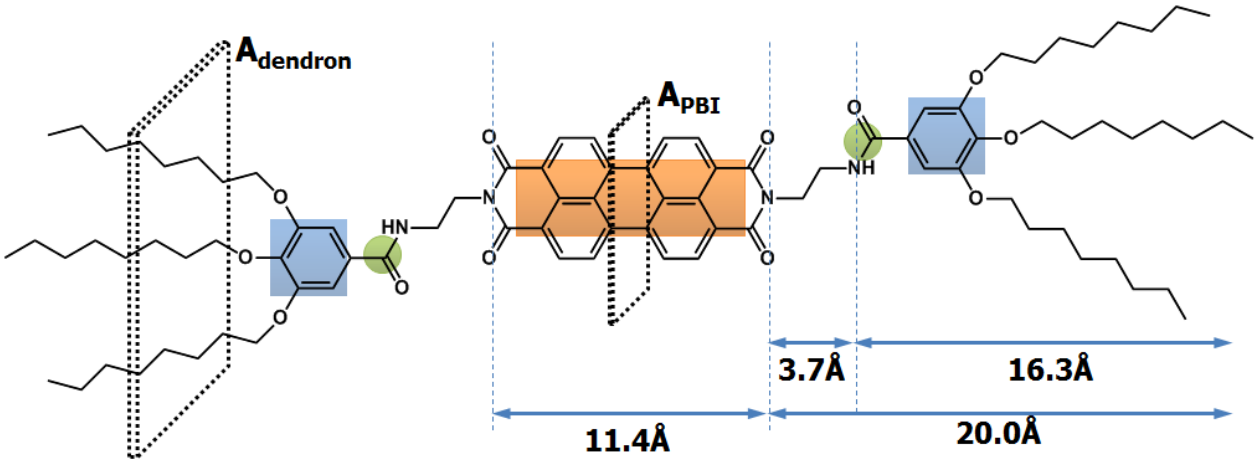


***Figure 48**: Schéma de la molécule de PBI-C8 indiquant les dimensions et les symboles des fragments qui la composent.*

La longueur totale de la molécule de PBI-C8 calculée dans son extension maximale est de 51.4 Å, presque deux fois supérieure à la période inter-colonnes déterminée par ED et HR-TEM (27.6 Å). Ceci peut être expliqué par deux hypothèses : i) les molécules de PBI-C8 sont inclinées au sein de l'empilement ; ii) les dendrons des colonnes adjacentes s'interdigitent. Afin de trancher entre les deux possibilités, on peut faire une analyse en termes d'aire des sections des fragments PBI (A_{PBI}) et des dendrons portant trois chaînes alkoxy ($A_{dendron}$). D'après la littérature, on sait que $A_{PBI} \approx 29$ Å^2 et $A_{alkoxy} \approx 20$ Å^2, soit $A_{dendron} \approx 60$ Å^2. Ceci montre que l'interdigitation entre les dendrons est peu probable car on aurait un désaccord d'empilement entre les cœurs de pérylène et les dendrons.

L'hypothèse la plus probable est celle d'un empilement réalisé par des molécules inclinées par rapport à l'axe des colonnes. Au sein de ce système il existe une compétition entre le π-*stacking* des cœurs de pérylène et les liaisons hydrogène entre les groupements amide. Cette dernière interaction est dominante, en imposant la périodicité d'empilement des

molécules dans les colonnes. Les systèmes de type PBI sans amide et dont l'association n'est induite que par les interactions π-π entre les pérylènes, présentent des distances d'empilement de l'ordre de 3.5 Å[2,9], alors que pour PBI-C8 la distance d'empilement est de 4.9 Å. Notre système doit donc s'ajuster pour satisfaire ces deux contraintes d'empilement (π-*stacking* à 3.5 Å et liaisons H entre amides à 4.9 Å).

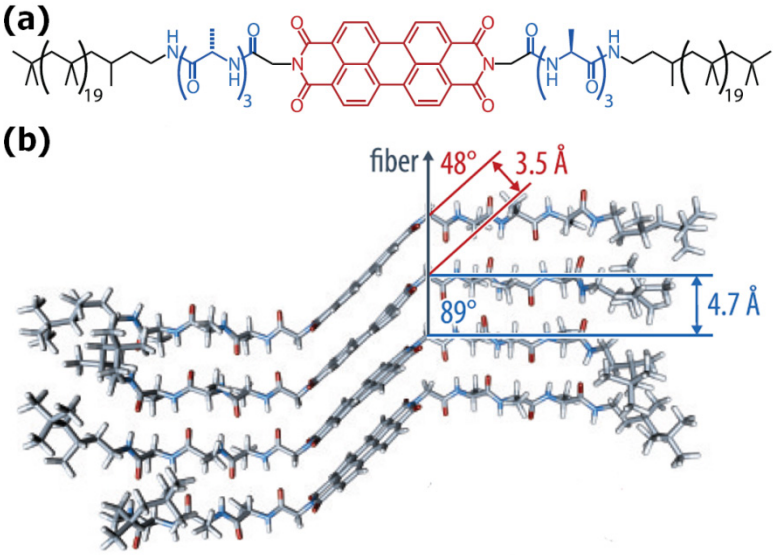


***Figure 49**: (a) Schéma moléculaire du système PBI substitué par des oligopeptides et oligoisobutylène étudié par Frauenrath et al. (b) Modèle hélicoïdal proposé par Frauenrath et al. pour le système PBI en (a).La croissance des fibre est induite par les liaisons H entre les chaînes oligopeptides, la distance d'empilement intermoléculaire dans cette direction étant de 4.7 Å. Les cœurs de pérylène sont inclinés par rapport à la direction de croissance avec une distance d'empilement π-π de 3.5 Å.*[23]

Un système PBI formant également des liaisons H a été récemment étudié par Frauenrath *et al.* Il s'agit d'un composé PBI N,N'-substitué par des oligopeptides et des oligoisobutylène (voir **Figure 49a**) dont la morphologie et la structures sont décrites.[23] A partir des expériences de diffraction des rayons X, une distance d'empilement caractéristique au π-*stacking* est observée à 3.5 Å ainsi qu'une distance de 4.7 Å qui est la distance entre deux chaînes d'oligopeptides associée par des liaisons H. En se basant sur ces observations, sur des expériences de spectroscopie IRTF polarisée et de la simulation, les auteurs proposent un modèle d'empilement moléculaire de ce système (*cf.* **Figure 49b**). Les unités pérylène sont inclinées par rapport à l'axe des fibres, sans perdre la distance caractéristique des interactions π-π, et la direction de croissance est imposée par les liaisons H. Cette structure satisfait à la fois les distances nécessaires pour avoir le π-stacking et la distance nécessaire entre les peptides pour établir les liaisons H.

Pour avoir une idée de l'organisation 3D des colonnes, on peut aussi se servir des informations en HR-TEM. Le fait de voir les colonnes en HR-TEM lorsque le faisceau incident est perpendiculaire au substrat indique que les colonnes sont empilées les unes sur les autres selon la direction du faisceau électronique. Par conséquent on peut raisonnablement penser que la structure du PBI-C8 est orthorhombique voire faiblement monoclinique.

Dans le cas du PBI-C8 nous avons déjà suggéré que les molécules doivent être inclinées par rapport à l'axe des fibrilles. La distance d'empilement observée, 4.9 Å est proche de celle de 4.7 Å et nous avons également déterminé des distances réticulaires excentrées par rapport au méridien d'environ 3.5 - 4.0 Å. En absence d'interdigitation importante des chaînes alkyles on peut estimer l'angle d'inclinaison des molécules de PBI-C8 par rapport à l'axe **a**, $\alpha \approx 45$ ($\cos \alpha = 27.6/51.4$). En prenant en compte ces éléments similaires avec le système étudié par Frauenrath *et al.* nous proposons en **Figure 50** un schéma de l'empilement des molécules des PBI-C8.

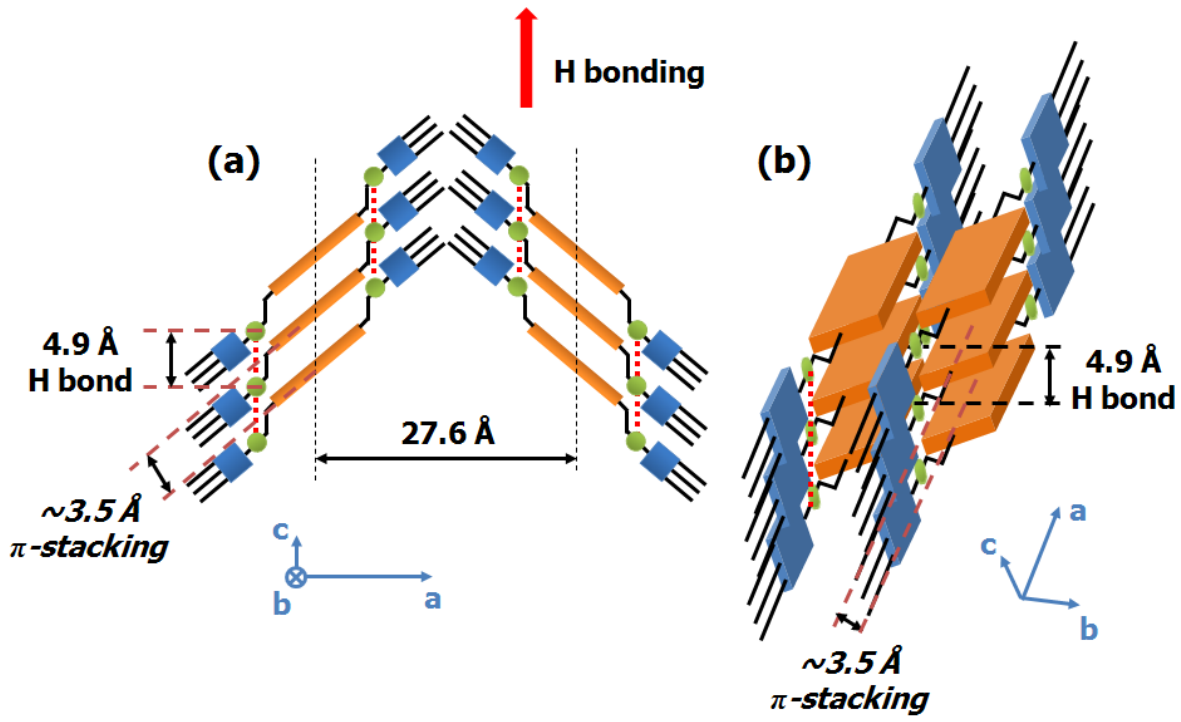


Figure 50 *Modèle proposé pour l'empilement lamellaire de molécules de PBI-C8 au sein des agrégats. Le plan des dendrons est perpendiculaire au plan du pérylène. (a) Vue selon l'axe* ***b****. Organisation en colonnes parallèles dans une structure de type herring bone. La distance entre deux colonnes est de 27.6 Å, et la distance d'empilement de 4.9 Å. (b) Vue selon l'axe* ***a****. Superposition des colonnes pour former une alternance de domaines pérylène/dendrons.*

Ainsi les molécules de PBI-C8 forment des empilements en colonnes parallèles dans la direction de croissance rapide des fibrilles induite par les liaisons H. Ainsi, l'inclinaison des cœurs de pérylène par rapport à l'axe des colonnes permet de satisfaire les interactions de

type π-*stacking* entre PBI. Nous ne détenons pas d'informations précises sur l'organisation des substituants. Pour cela, l'identification des réflexions reliées au π-*stacking* ainsi que des mesures en spectroscopie IR polarisée serait nécessaire pour apporter des clarifications.

Selon les résultats de HR-TEM nous savons uniquement que les colonnes de molécules sont empilées les unes au-dessus des autres selon la normale du plan (a,c). Par ailleurs, il conviendrait de faire des expériences de GIXD sur des films orientés de PBI-C8. Ceci permettrait d'obtenir des informations structurales importantes hors du plan du film.

En conclusion, le PBI-C8 forme une structure lamello-colonnaire avec des couches de chaînes alkyles désordonnées et des couches denses de PBI π-empilés au sein des colonnes avec une forte inclinaison des molécules par rapport à l'axe des colonnes.

4.3 Etude structurale des agrégats de PBI-C10 forme I

Une étude similaire à celle menée sur PBI-C8 a été conduite pour comprendre l'organisation des agrégats de PBI-C10 en forme I, obtenus à partir de solvant, sans recuit. Les mêmes techniques pour générer une organisation supérieure des agrégats ont été testées :

- cisaillement des agrégats
- diffusion de non-solvant (décane) dans une solution de PBI-C10 dans le *p*-xylène
- obtention d'une suspension par refroidissement rapide ou contrôlé d'une solution de PBI-C10

La première méthode n'a abouti à aucun résultat satisfaisant. Pour les autres méthodes les clichés d'ED accompagnés des images en champ clair des zones de diffraction sont représentés en **Figure 51**.

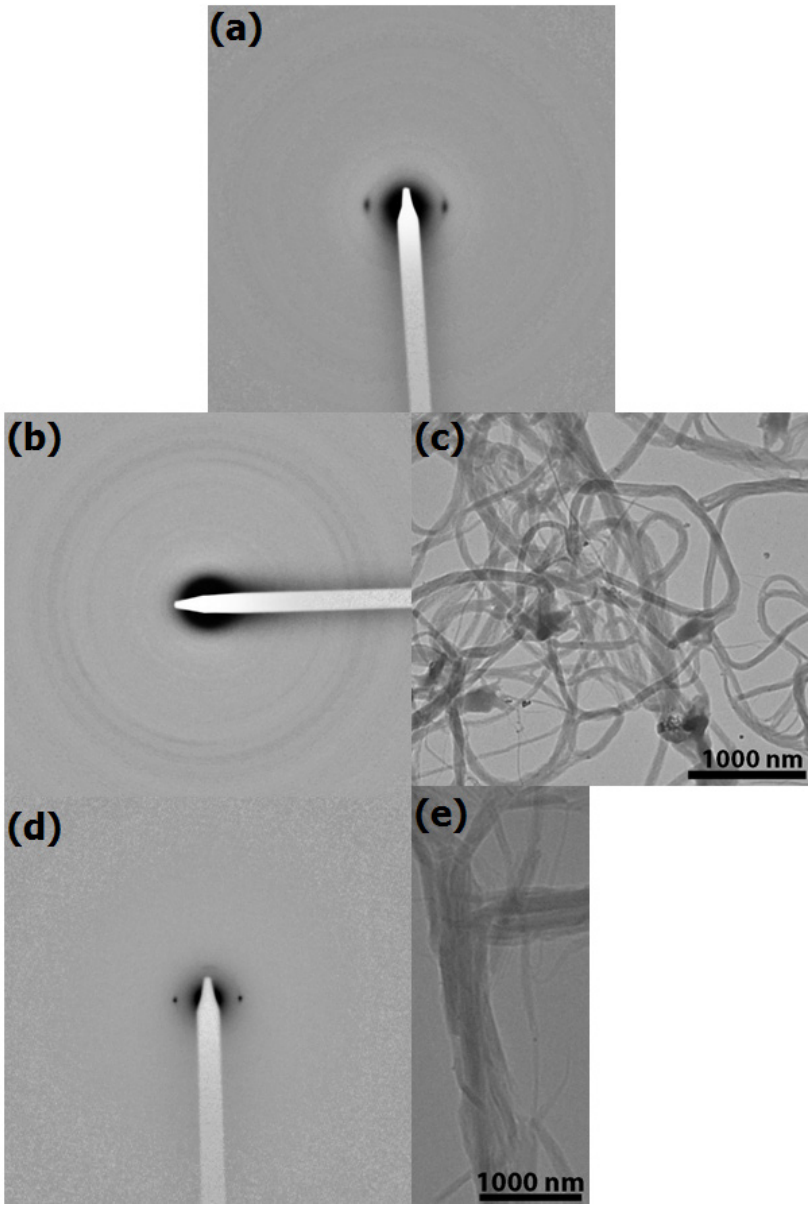


Figure 51*: Clichés de diffraction électronique obtenus pour PBI-C10 pour différents types d'échantillons. (a) Film obtenu par la diffusion du décane (un non-solvant) dans une solution de PBI-C10 dans le p-xylène. (b) Agrégats obtenus par drop casting d'une suspension à 10^{-5} M dans le p-xylène obtenue par refroidissement rapide, zone de diffraction en (c). (d) Agrégats obtenus par drop casting d'une suspension à 10^{-5} M dans le p-xylène obtenue par refroidissement lent (7°C/min), zone de diffraction en (e).*

A première vue, les clichés sont moins riches en détails que ceux obtenus pour PBI-C8. Deux éléments se distinguent dans le contenu de ces clichés :

- la réflexion *1 0 0* à une distance réticulaire de 32 Å
- un ou plusieurs anneaux de Scherrer correspondant à des d_{hkl} d'environ 5 Å.

Ce nombre de détails limité prouve un faible niveau d'organisation des agrégats de PBI-C10 forme I et un désordre élevé. Nous avions déjà invoqué ce fait comme explication possible pour la biréfringence et le contraste en HR-TEM moins élevés pour PBI-C10 que

pour PBI-C8. La comparaison entre les clichés de ED de PBI-C8 et PBI-C10 apporte la preuve définitive.

Si on compare les images en **Figure 51b** et **d** on observe que la différence est donnée par la présence des réflexions annulaires dans le premier cas. Ces réflexions sont reliées aux distances d'empilement des molécules imposées par les liaisons H entre brins amide de molécules successives. Dans la **Figure 51b,** leur intensité est faible, malgré le nombre important des agrégats présents dans la zone de diffraction. Ceci explique l'absence de l'anneau de Scherrer dans la **Figure 51d** où nous avons effectué une sélection de zone pour observer une seule orientation des agrégats et ainsi diminuer le nombre d'objets présents dans la zone de diffraction.

En appliquant un raisonnement analogue au PBI-C8 et en utilisant les informations déduites des images de HR-TEM, nous suggérons que les molécules de PBI-C10 (forme I) forment des empilements colonnaires avec une périodicité inter-colonnes de 32 Å et une distance d'empilement de ~5 Å. Cette distance d'empilement de ~5 Å indique que les liaisons H entre brins amide sont responsables de l'auto-assemblage des molécules sous forme de colonnes mais avec un degré d'ordre intra-colonnaire très faible.

4.4 Discussion sur la structure des agrégats de PBI

Würthner et coll. ont étudié l'organisation d'organogélateurs de type PBI N,N'-substitués au sein des fibrilles qui forment des gels dans un certain nombre de solvants organiques.[5] La morphologie de fibrilles obtenues pour les molécules PBI-C8 et PBI-C10 a été étudiée par AFM. On observe en **Figure 52c** des fibrilles qui sont décrites par les auteurs comme étant hélicoïdales, avec une hélicité P ou M aléatoire. Ces résultats ont été corroborés avec les informations obtenues par spectroscopie UV-Vis et en dichroïsme circulaire pour suggérer un schéma de l'empilement moléculaire pour les agrégats de type H de PBI-C8 (*cf.* **Figure 52a**) ainsi que pour les agrégats de type J de PBI-C10 (*cf.* **Figure 52b**). Pour un composé similaire, portant des chaînes alkyle linéaires à 12 atomes de carbone, les observations AFM à haute résolution ont également montré la formation de fibrilles composées de structures hélicoïdales (voir **Figure 52d-f**). A partir de ces résultats les auteurs suggèrent l'empilement moléculaire présenté en **Figure 52e**.[24]

Toutefois, les observations AFM sont à prendre avec précautions. Il est en effet possible de former des objets d'allure hélicoïdale simplement par torsion des rubans. Des rubans torsadés peuvent ainsi rendre compte des morphologies observée par Würthner *et al.* Des rubans torsadés sont par exemple formés dans la cas de molécules auto-assemblés du

type BHPB (decyl 3,5-bis-(5-héxylcarbamoyl-pentyloxy)-benzoate).[25] Seules les analyses structurales permettent de démontrer la formation d'hélices.

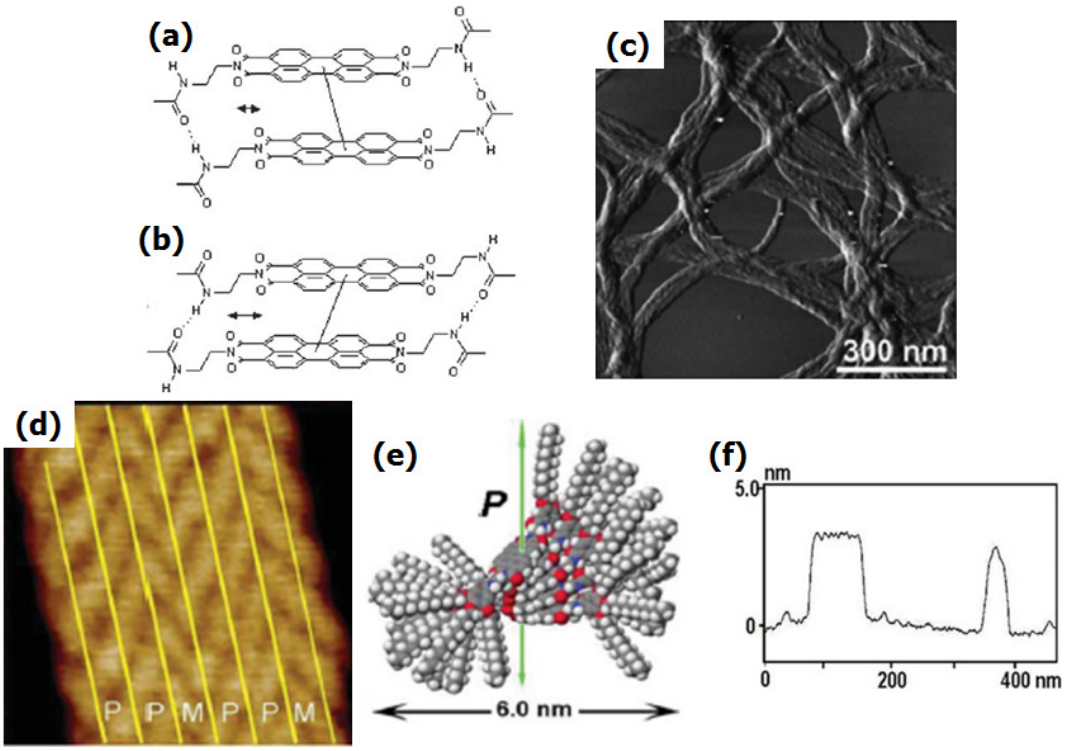


***Figure 52**: Systèmes PBI étudiés par Würthner et coll. (a,b) Schémas de l'empilement moléculaire proposés par Würthner et coll. pour les molécules de PBI-C8 (a) et PBI-C10 (b) au sein de fibrilles dans les gels.[5] (c) Image AFM des fibrilles de PBI-C8 obtenues à partir d'une solution de gel à $3x10^{-4}$ M dans le toluène déposée sur du mica. (d) Image AFM d'une fibrille d'un analogue de PBI-C8 avec des dendrons à 12 atomes de carbone obtenue à partir d'une solution de gel à 10^{-4} M dans le toluène. (e) Schéma de l'empilement moléculaire proposé pour les fibrilles dans (d) avec une largeur de 6 nm. M et P désignent l'orientation gauche, respectivement, droite, des hélices proposées pour former la structure des fibrilles. (f) Profil d'hauteur de l'image AFM des fibrilles.[24]*

Nous avons montré à l'issue des études de microscopie (MET, AFM) et de diffraction électronique que les agrégats des systèmes PBI-C8 et PBI-C10 sont générés par un empilement colonnaire des molécules avec une ségrégation en domaines de PBI et de dendrons. L'axe de croissance rapide des objets correspond à la direction de formation de liaisons H plus ou moins fortes. Lors de nos études structurales aucune preuve d'organisation hélicoïdale n'a été observée pour PBI-C8 et PBI-C10 (forme I). Comme la structure des agrégats isolés doit être proche de celle des rubans formant les gels, les différences remarquées peuvent être induites par les variations du processus de préparation. L'étude de Würthner et coll. traite des films déposés par *spin-coating* sur du mica ou du graphite orienté à partir des échantillons de gel dilué préparé dans le toluène. Initialement nous avons écarté la méthode de préparation par *spin-coating* à cause des difficultés d'observation par MET des échantillons hautement agrégés.

4.5 Etude structurale des cristaux de PBI-L18

Nous avons montré en section **III.4.1** que le composé PBI-L18 forme des cristaux aciculaires par précipitation en refroidissement contrôlé à partir d'une solution dans le chloroforme. En revanche, nous n'avons pas réussi à obtenir un monocristal de PBI-L18 pour une analyse en diffraction des rayons X. Dans ces conditions nous avons combiné une analyse en DRX d'un échantillon de poudre et une analyse en ED, afin de modéliser la structure de ce composé.

4.5.1 Détermination des paramètres de maille pour PBI-L18

Les résultats de l'analyse DRX sur un échantillon de poudre ont été traités à l'aide du logiciel Topas et nous avons déterminé que les molécules de PBI-L18 s'organisent à température ambiante dans une maille triclinique a = 4.6 Å, b = 8.6 Å, c = 32.2 Å, α = 82.1°, β = 84.9°, γ = 81.9°. Pour compléter les informations reliées à l'empilement moléculaire, nous avons analysé les cristaux obtenus par ED.

Le **Tableau 8** regroupe l'ensemble des paramètres de maille pour PBI-L8, PBI-L18, ainsi que pour PBI-L13 déterminés par Tatemichi et coll.[26] En analysant ces données, nous pouvons remarquer une tendance dans l'évolution des valeurs des paramètres de maille avec la taille des chaînes alkyl dans la série PBI-L8, PBI-L13 et PBI-L18. Ainsi le paramètre a décroît avec la longueur des chaînes latérales (4.675 Å < 4.662 Å < 4.61 Å), alors que le paramètre b (8.5 Å < 8.593 Å < 8.6 Å) et c (19.72 Å < 25.31 Å < 32.2 Å) croient avec la longueur des chaînes latérales.

Paramètres	PBI-L18	PBI-L13[26]	PBI-L8[27]
a	4.61 Å	4.662 Å	4.675 Å
b	8.6 Å	8.593 Å	8.5 Å
c	32.3 Å	25.31 Å	19.72 Å
α	82.1°	86.38°	86.0°
β	84.9°	85.79°	88.4°
γ	81.9°	82.47°	82.8°
d	4.68 Å	-	3.53 Å

***Tableau 8**: Tableau comparatif des dimensions caractéristiques à l'empilement des molécules de PBI-L18, PBI-L13[26] et PBI-L8[27].*

4.5.2 Modèle structural pour PBI-L18

Un cliché de diffraction électronique en sélection d'aire est obtenu (voir **Figure 53**) et les distances réticulaires caractéristiques des réflexions sont données dans le **Tableau 9**.

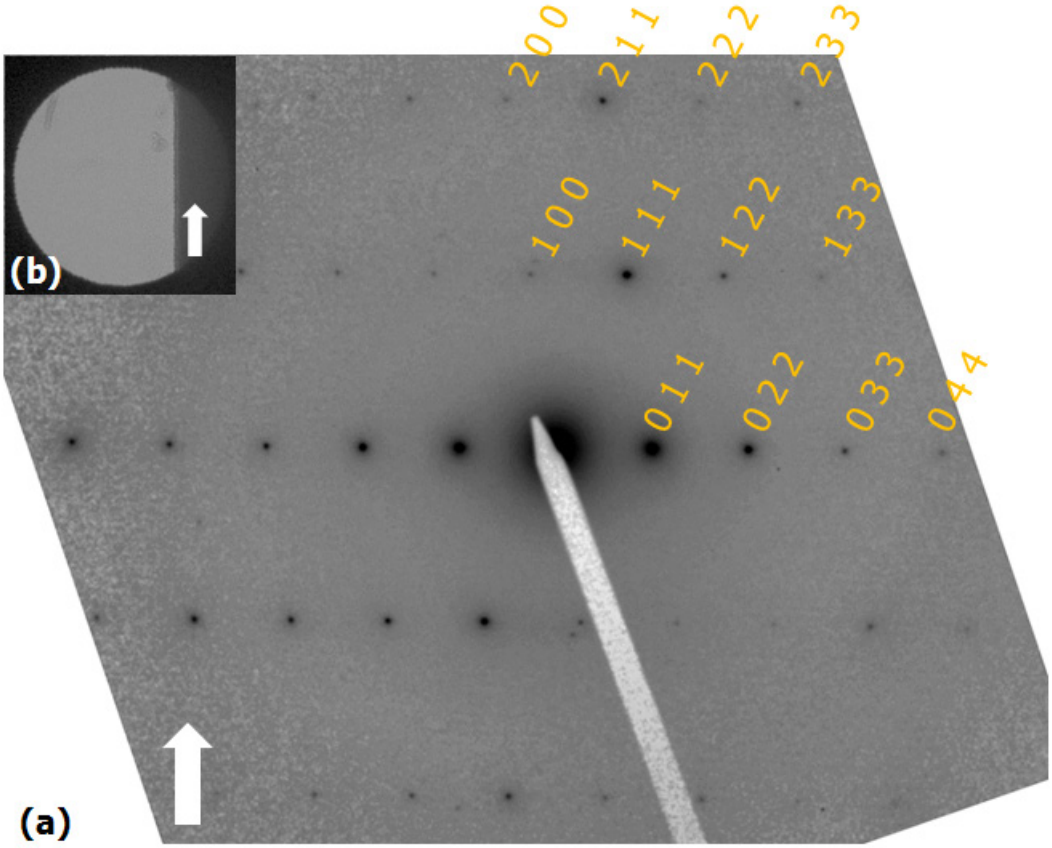


***Figure 53**: Cliché de diffraction électronique d'un cristal de PBI-L18 avec un axe de zone [0 -1 1]. (inset : l'image en diffraction défocalisée de la zone de diffraction montrant l'orientation relative du cristal par rapport au cliché de diffraction).*

Nous remarquons une disposition par strates, qui suggère un cristal avec un plan de contact déterminé à (0 0 1). Sur l'équateur, la réflexion la plus intense est *0 1 1* (d_{011} = 8.4 Å), les intensités des ordres suivants diminuant graduellement. Sur la première strate, les intensités des réflexions ne sont pas symétriques par rapport au méridien.

En se basant sur ces informations, nous avons utilisé le logiciel Cerius2 pour affiner les caractéristiques de l'empilement moléculaire du PBI-L18. Nous sommes partis de la structure moléculaire proposée par Briseno et coll., pour le PBI-L8[27], dans laquelle nous avons considéré des chaînes alkyles en C18 en conformation *all trans* à la place des chaînes en C8 « incurvées ». Cette hypothèse est justifiée par les mesures en IRTF qui montrent les contributions des modes de vibrations symétriques des méthyles à 2846 cm^{-1} et de leurs modes de vibration asymétriques à 2919 cm^{-1}.

Indexation réflexion	d_{hkl} (Å)
0 1 1	8.4±0.2
0 2 2	4.2±0.1
0 3 3	2.8±0.1
0 4 4	2.1±0.1
1 0 0	4.7±0.1
1 1 1	4.4±0.1
1 2 2	3.4±0.1
1 3 3	2.6±0.1
2 0 0	2.4±0.1
2 1 1	2.3±0.1
2 2 2	2.2±0.1
2 3 3	1.9±0.1

***Tableau 9**: Distances réticulaires déterminées à partir du cliché de ED pour le cristal de PBI-L18 en **Figure 53**.*

Pour affiner la structure, une méthode par essai-erreur a été appliquée. Elle consiste à faire varier des paramètres définissant l'orientation et la géométrie moléculaire du PBI-L18 (voir **Figure 54**) et à comparer les clichés de diffraction électronique et des rayons X aux clichés expérimentaux. Une distance entre les plans de pérylène d'environ 3.5 Å a été fixée comme contrainte. Ceci est une constante qui revient fréquemment dans les empilements de PBI. Les paramètres que nous avons fait varier sont les suivants :

- Les angles de rotation de l'ensemble de la molécule par rapport à ses trois axes : $\boldsymbol{\theta_x}$, $\boldsymbol{\theta_y}$, $\boldsymbol{\theta_z}$
- L'angle de rotation de la chaîne alkyle par rapport à son axe **r** : **ρ**
- L'angle d'inclinaison entre l'axe de la chaîne alkyle, **r,** et l'axe **x** : **φ**.

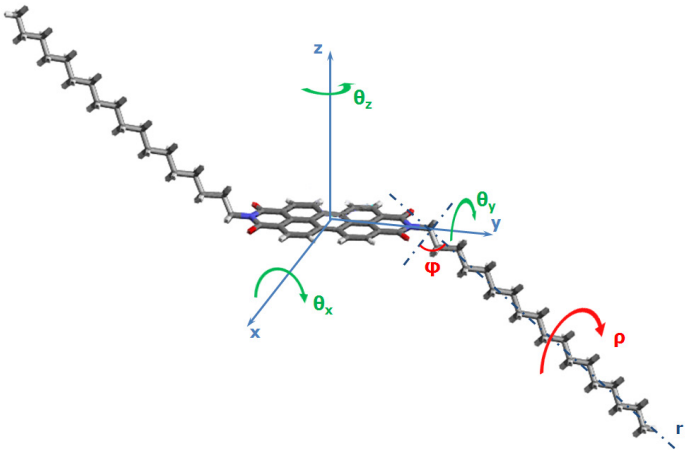


***Figure 54**: Schéma de la molécule de PBI-L18 avec les paramètres pris en compte pour la modélisation. $\boldsymbol{\theta_x}$, $\boldsymbol{\theta_y}$, $\boldsymbol{\theta_z}$: angles de rotation de l'ensemble de la molécule par rapport aux axes x, y, z. **ρ** : angle de rotation du substituant alkyle par rapport à son axe, **r**. φ : angle d'inclinaison du substituant alkyle par rapport à l'axe **x**.*

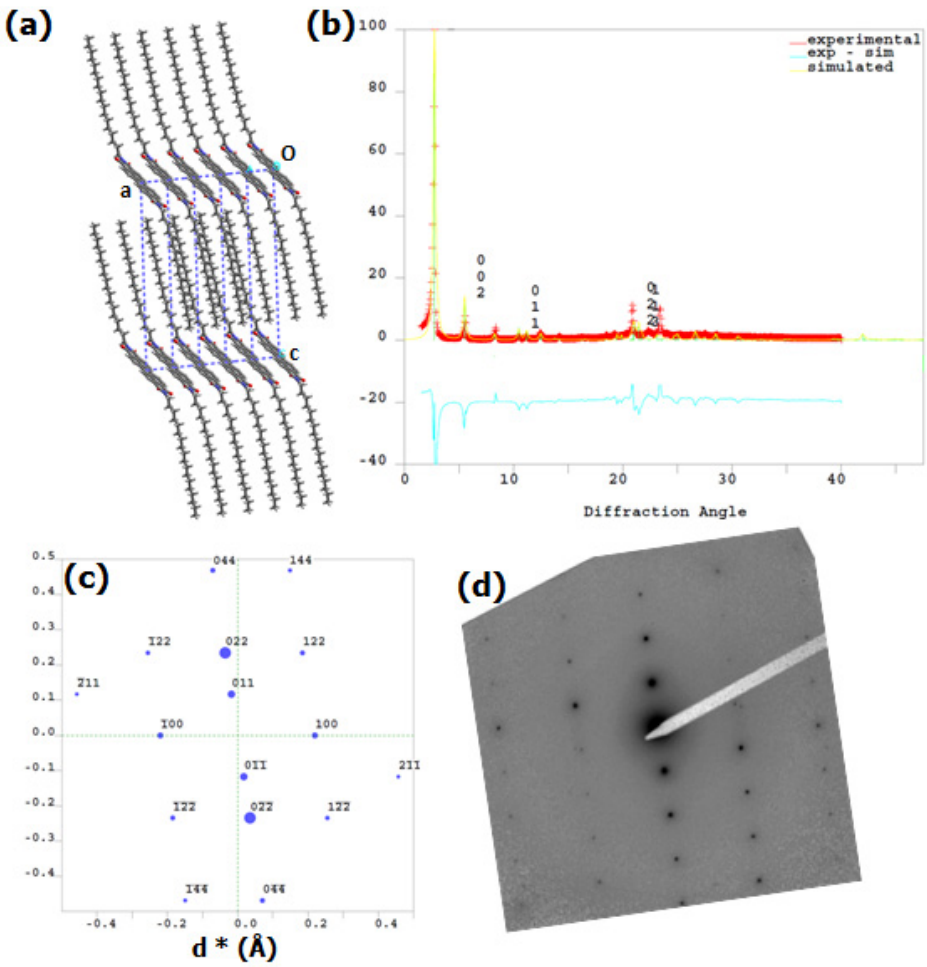


***Figure 55**: Modèle obtenu par ajustement sur les données expérimentales pour PBI-L18. (a) Schéma de l'empilement moléculaire. (b)Diffractogramme RX d'un échantillon de poudre : rouge – données expérimentales, jaune – diffractogramme calculé, bleu – différence entre les digractogrammes expérimentale est calculé. Une orientation préférentielle selon le vecteur [0 -1 1] est appliquée aux données expérimentales. (c) Cliché de diffraction électronique calculé pour le modèle proposé. (d) Cliché expérimental pour un cristal de PBI-L18.*

La structure schématisée **Figure 55a** présente le meilleur accord pour les résultats de diffraction des rayons X (*cf.* **Figure 55b**). On observe que le niveau d'accord n'est pas très élevé. Néanmoins nous arrivons à rendre compte de manière satisfaisante de l'ensemble des premiers pics de diffraction. Il faut noter qu'une orientation préférentielle selon le vecteur [0 -1 1] a été appliquée pour corriger les données expérimentales. Cette correction a été effectuée selon le modèle de March-Dollase.[28] Le choix du vecteur [0 -1 1] est raisonnable étant donné la forme en aiguilles des cristaux de PBI-L18. Les clichés de diffraction électronique calculés (**Figure 55c** et **d**) présentent des disparités par rapport au cliché expérimental. En particulier, l'intensité de la réflexion 0 2 2 est largement surestimée *a priori*. Il faut toutefois rester prudent dans l'analyse des intensités de réflexion en ED car des

effets dynamiques et de diffraction multiple peuvent altérer l'intensité réelle des réflexions du cliché.

Dans la **Figure 55a** on remarque une forte intérdigitation des chaînes latérales. On obtient ainsi une structure qui présente une alternance des domaines composés de cœurs de pérylène et des chaînes alkyles.

Le modèle proposé atteint la limite des informations accessibles à travers la technique de modélisation employée. On a obtenu ainsi un accord « grossier » avec les données expérimentales. Néanmoins nous avons déduit que le PBI-L18 forme une structure en couches comportant des plans de pérylène avec un fort π-*stacking* et des couches « denses » des chaînes en C18 fortement interdigitées. Ce modèle de la structure du PBI-L18 pourrait servir d'un point de départ pour l'obtention d'un modèle complet par diffraction d'un monocristal.

5. Propriétés électroniques de PBI-C8 et PBI-C10

5.1 Détermination des niveaux énergétiques des PBI-C8 et PBI-C10

Pour les deux composés organogélateurs (PBI-C8 et PBI-C10 forme I) une étude de l'affinité électronique en solution ainsi qu'à l'état solide (en film mince) a été effectuée. Ceci est nécessaire pour éviter des éventuels problèmes d'injection des charges à cause d'une incompatibilité des niveaux énergétiques entre la couche active et les électrodes. Cette étude a été réalisée par la méthode de voltampérométrie cyclique. Le système de mesure est composé de trois électrodes : une électrode de travail en platine, une contre-électrode (fil de platine) et une électrode de référence Ag/AgCl. L'électrolyte utilisé dans les deux cas est une solution de 0.1 mol/L de perchlorate de tetrabutylammonium dans le dichlorométhane anhydre pour les échantillons en solution, et dans l'acétonitrile anhydre pour les films. Le film est déposé directement sur l'électrode de travail par *drop casting*. Les PBI étant des semi-conducteurs de type n, nous nous sommes intéressés uniquement au domaine de réduction aux potentiels négatifs représentés en **Figure 56**. A partir de ces résultats, nous avons déterminé les potentiels de réduction au point *onset,* intersection entre la tangente à la vague et la tangente à la ligne de base.

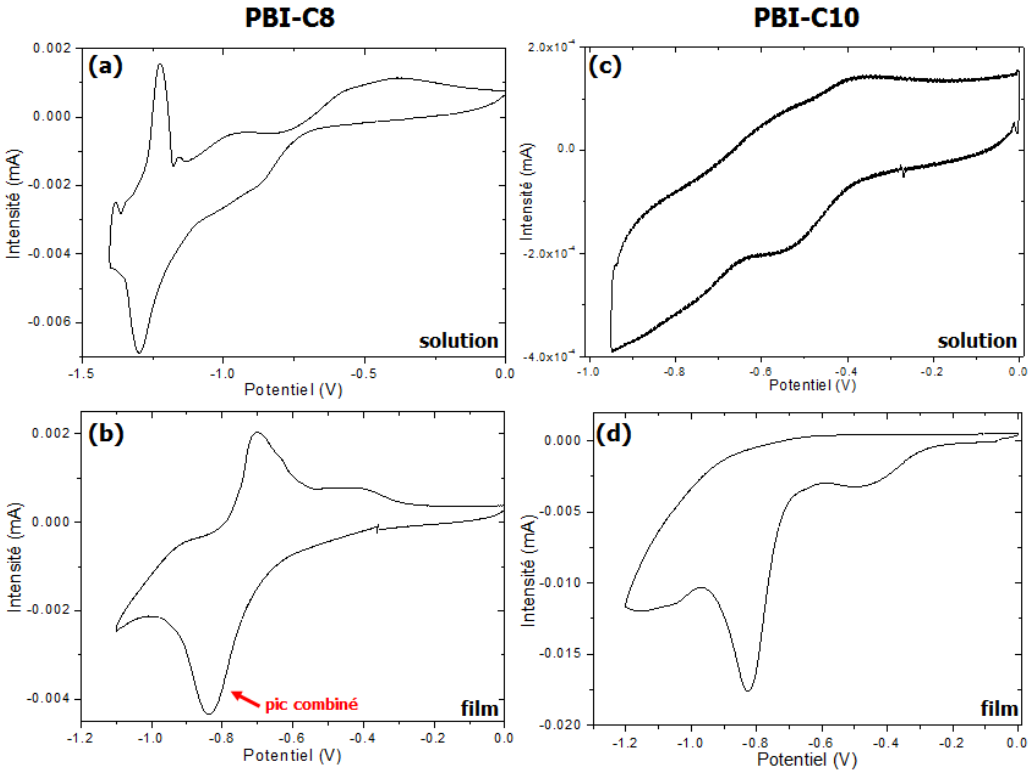


***Figure 56**: Courbes de voltampérométrie cyclique pour PBI-C8 en solution de 10^{-5} M dans le CH_2Cl_2 (a) et en film (b) et pour PBI-C10 en solution de 10^{-5} M dans le CH_2Cl_2 (c) et en film (d).*

Pour l'échantillon de PBI-C8 en solution on distingue deux vagues de réduction à -0.7 V et à -1.2 V. En revanche pour l'échantillon de PBI-C8 en film, un seul pic de réduction est observé à -0.7 V. L'oxydation des espèces réduites (voir **Figure 56b**) nous indique que ce pic de réduction est probablement une combinaison des deux vagues de réduction observées en solution. Dans le cas du PBI-C10, les deux vagues sont observées aussi bien en solution à -0.4 V et -0.7 V, que pour le film à -0.3 V et -0.7 V. Sur l'ensemble de la **Figure 56**, on observe que les échantillons de PBI-C8 ont un comportement plus réversible que le PBI-C10. On peut noter que les films de PBI-C10 avaient tendance à se détacher de l'électrode lors des cycles de réduction. Il semblerait donc que le PBI-C10 soit moins stable d'un point de vue électrochimique que le PBI-C8. Ceci peut expliquer l'allure des courbes de PBI-C10 en solution (voir **Figure 56c**). Néanmoins, nous n'avons pas, à ce stade, d'autres éléments pour renforcer cette constatation. Les valeurs des potentiels de réduction obtenues sont relativement proches des différents composés à base de PBI N,N'-substitué qui présentent pour la première vague de réduction de valeurs entre -0.3 V et -0.6 V et pour la deuxième vague de réduction des valeurs entre -0.7 et -1.2 V.[29–32]

A partir des potentiels de la première vague de réduction mesurés en film, c.à.d. quand le composé accepte un électron, les valeurs de l'énergie de la bande LUMO peuvent être déterminées à l'aide de l'équation suivante[33] :

$$E_{LUMO} = -(e_{red}^{onset} + 4.4)\,eV \qquad (4)$$

Composé	E_{red} (V)	E_{LUMO} (eV)
PBI-C8 film	-0.6	-3.8.
PBI-C10 film	-0.3	-4.1

***Tableau 10**:Valeurs des potentiels de la première vague de réduction et du niveau LUMO pour PBI-C8 et PBI-C10 en solution et en film mince.*

On observe en **Tableau 10** que les valeurs en film sont comparables à -4.2 eV, la valeur de LUMO du PCBM, l'un des accepteurs les plus utilisés dans les applications en électronique organique.[34,35] La différence de niveau énergétique obtenue pour les deux composés en films minces est probablement due à la différence d'empilement moléculaire. Finalement, on peut noter que les niveaux énergétiques des deux composés sont bien adaptés pour une bonne injection des charges au niveau de l'électrode d'or du transistor (-4.7 eV).[36]

5.2 Propriétés de transport de charges de PBI-C8 et PBI-C10.

Pour évaluer le potentiel d'application de ces composés dans le domaine de l'électronique organique, nous avons effectué des mesures préliminaires de transport de charges. Ces mesures ont été réalisées sur des transistors à effet de champ (OFET) dans une configuration *bottom gate – bottom contact.* Les échantillons ont été déposés en boîte-à-gants à partir de solutions de concentration de 3 mg/mL dans le 1,2-dichlorobenzène par *spin coating* sur des substrats de SiO_2 avec des électrodes en or selon le protocole décrit dans la partie expérimentale. Les substrats sont recouverts au préalable par une couche d'octadécyl-trimethoxysilane (OTMS). Ce traitement rend la surface de SiO_2 hydrophobe en éliminant les groupements hydroxyles, ce qui permet d'améliorer le transport des électrons entre la couche active et l'électrode.[36]

Dans un premier temps, on s'intéresse aux courbes V_{ds} - I_d pour vérifier l'existence d'un effet de champ et pour déterminer les domaines linéaires et saturés. Les courbes V_{ds} - I_d pour PBI-C8 et PBI-C10 forme I sont présentées en **Figure 57**.

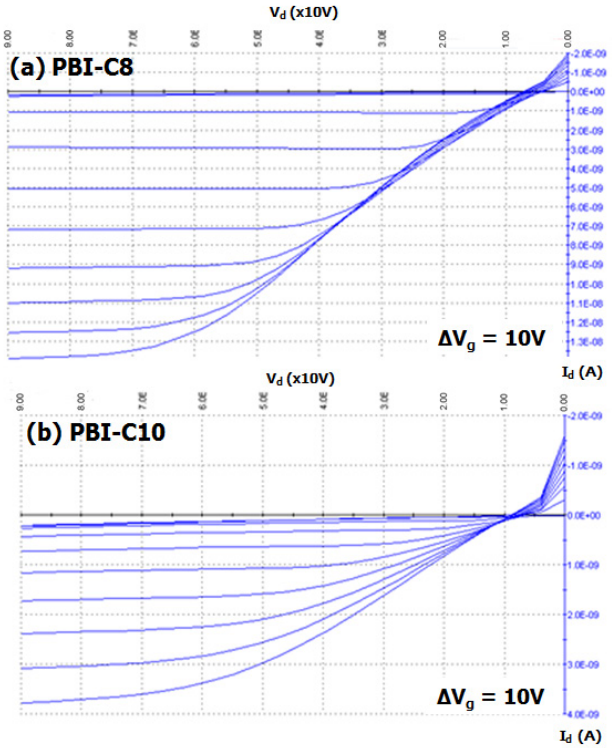


***Figure 57**: Courbes V_{ds} – I_d pour les transistors préparés par spin-coating : (a) PBI-C8, (b) PBI-C10.*

Les courbes sont composées de deux régions : i) la région linéaire, à pente constante, et ii) la région saturée représentée par un plateau. Pour chaque région la mobilité des charges peut être calculée (une mobilité en régime linéaire et une mobilité en régime saturé). On remarque également l'augmentation des courants I_{ds} avec l'augmentation graduelle du V_g ce qui est caractéristique d'un effet de champ (la quantité des porteurs de charges dans le canal entre source et drain est modulée par V_g).[37] Des valeurs de I_d légèrement plus élevées sont obtenues pour PBI-C8 comparé à PBI-C10 ce qui donnera des mobilités (μ_s) supérieures pour le composé PBI-C8.

Pour calculer la mobilité en régime saturé (μ_s) nous avons appliqué l'équation[37] :

$$\mu_s = \frac{2Lp^2}{CW}$$

où L représente la longueur du canal (20 µm), W sa largeur (10 mm), C_i la capacité de l'isolant (1.5×10^{-4} As/Vcm²) et p la pente de la courbe $\sqrt{I_{ds}} = f(V_g)$ à V_{ds} = 80 V.

Les valeurs des mobilités d'électrons en régime saturé (μ_s) sont présentées en **Tableau 11**.

Composé	μ_s (cm²/Vs)
PBI-C8	1.8×10^{-6}
PBI-C10	3.1×10^{-7}

***Tableau 11**: Valeurs de la mobilité en régime saturé pour PBI-C8 et PBI-C10 déposés par spin coating en configuration bottom gate – bottom contact.*

Nous avons également souhaité mesurer les propriétés de transport de charge du PBI-C10 forme II. Pour cela un transistor portant un film de PBI-C10 forme I a été recuit pendant 30 min à 190°C. Aucun effet de champ n'a été observé. Ceci peut être dû à des mauvaises propriétés de transport du PBI-C10 forme II ou plus probablement à une dégradation des films de OTMS et PBI-C10 après traitement thermique.

On trouve dans la littérature des exemples variés d'études sur les propriétés de transport de charges des PBI N,N'-substitués. Des nanofils de PBI substitué par un groupement 2-phényle-éthyle ont une mobilité de 0.62 cm^2/Vs sur un substrat SiO_2 rendu hydrophobe par un traitement de surface.[38] Pour le substituant tridodecyl-phenyl des mesures de conductivité par microondes (PR-TRMC) sur la phase cristalline ont donné des valeurs de mobilité isotrope de 0.14 cm^2/Vs et de mobilité unidimensionnelle de 0.42 cm^2/Vs.[39] Le diphényle-PBI évaporé sur un substrat SiO_2 montre une mobilité de $3x10^{-5}$ cm^2/Vs mesurées en configuration *top-contact*.[40]

Les deux systèmes étudiés ont des mobilités inférieures à tous ces exemples de la littérature, pour plusieurs raisons. Premièrement, la configuration *bottom gate – bottom contact* ne constitue pas une configuration idéale pour les mesures de transport d'électrons. Il serait plus approprié d'effectuer ces mesures en configuration *bottom gate – top contact* et dans une autre mesure *top gate – bottom contact*.[41,42] Deuxièmement, la technique de dépôt pourrait être améliorée en remplaçant le dépôt par *spin coating* par un dépôt par évaporation solide.[43] Finalement, les systèmes que nous traitons possèdent des structures plus complexes que ceux de la littérature. Ainsi, il est très probable que la présence des dendrons de grande taille et « isolants » diminue les propriétés de transport, qui doit être essentiellement unidimensionnel (le long des colonnes de pérylène). Par ailleurs, les distances d'empilement déterminées par ED (4.9 Å) sont largement supérieures aux distances observées généralement pour les systèmes conjugués organisés par π-*stacking* (3.5 Å) ce qui peut défavoriser le transport intermoléculaire. Toutefois, des contacts courts entre les cœurs de pérylène sont certainement présents dans PBI-C8 et PBI-C10 d'après nos études en ED. Quant à la différence de mobilité entre les deux composés, elle est probablement due à la différence du degré d'organisation de leurs empilements. En effet, comme il a été montré par les études structurales en section **III.4.**, le PBI-C8 présente une structure beaucoup plus organisée qui facilite le transport des charges le long des colonnes de pérylène que le PBI-C10.

6. Conclusion de l'étude sur l'influence des substituants latéraux sur les propriétés des PBI

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de la nature des substituants latéraux dans les composés de type PBI N,N' symétriquement substitués. Il s'agit des composés PBI-C8 et PBI-C10 dont les substituants comportent des groupements amide et des dendrons alkyl linéaires dans le cas du PBI-C8 et ramifiés dans le cas du PBI-C10, et du composé PBI-L18 qui est substitué par une chaîne octadécyl linéaire.

L'étude DSC montre l'existence de plusieurs transitions nettes pour PBI-L18 comparé aux composés PBI-C8 et PBI-C10 qui sont caractérisés par une seule transition de premier ordre et deux transitions secondaires à faible enthalpie.

A travers une étude en spectroscopie UV-Vis nous avons montré que les molécules de PBI-C8 et PBI-C10 s'auto-assemblent pour former des agrégats. La différence entre les chaînes latérales engendre une variation dans l'organisation interne des agrégats : le PBI-C8 forme des agrégats de type H alors que le PBI-C10 forme des agrégats de type J (forme I). Dans les deux cas, nous avons déduit que le processus d'association est coopératif. Il est ainsi nécessaire d'atteindre une concentration seuil en espèces isolées avant de commencer l'agrégation. A des concentrations supérieures à 0.2 mg /mL pour PBI-C8 et 0.5 mg/mL pour PBI-C10 les agrégats forment des gels. Une étude IRTF à température variable montre que l'association des molécules est générée par les liaisons hydrogène qui se forment entre les groupements amide. Ainsi les molécules s'auto-organisent pour former des fibrilles. Une étude structurale par HR-TEM et ED nous a permis de déduire une structure colonnaire au sein de ces fibrilles. Les colonnes sont composées de molécules de PBI selon un empilement co-facial décalé, avec un angle d'inclinaison entre l'axe colonnaire et l'axe des centres des molécules. La distance d'empilement est d'environ 5 Å ce qui suggère que l'organisation de l'empilement moléculaire est majoritairement influencée par les liaisons H. L'inclinaison des plans de PBI par rapport à l'axe des colonnes permet des contacts courts favorisant le π-*stacking* des PBI. Pour le PBI-C8 nous avons proposé un modèle structural lamello-colonnaire avec une alternance de couches de pérylène π-*stacké* en colonnes et des couches des chaînes alkyles. Au sein de ce modèle les colonnes de PBI avec des inclinaisons positives et négatives s'alternent pour former une structure de type *herring bone*. Nous avons également déterminé certains paramètres de cet empilement : a = 55.2 Å, c = 4.9 Å, β = 90°. L'organisation moléculaire au sein des agrégats de PBI-C10 forme I est moins bien définie. Ainsi nous avons uniquement déterminé une périodicité inter-colonnes à 32 Å et une distance d'empilement de 5 Å. Dans l'ensemble, le composé PBI-C8 présente une meilleure

organisation moléculaire comparé à son analogue. Ceci est surement dû au degré supérieur d'encombrement stérique engendré par les chaînes ramifiées du PBI-C10. Les niveaux LUMO ont été déduits pour des films de PBI-C8 à -3.8 eV et pour PBI-C10 à -4.1 eV. Nous avons également déterminé la mobilité des électrons dans une configuration OFET *bottom gate – bottom contact* : 1.8×10^{-6} cm^2/Vs et 3.1×10^{-7} cm^2/Vs pour PBI-C8, respectivement PBI-C10. Nous avons attribué ces faibles valeurs de mobilité à des grandes distances d'empilement des molécules (5 Å) comparé aux valeurs obtenues pour le π-*stacking* des PBI (3.5 Å), à la présence des substituants trop encombrants et « isolants » et à la technique de préparation et l'architecture des dispositifs non-optimales pour la caractérisation du transport des électrons.

Le processus d'association des molécules de PBI-L18 se manifeste par la formation de précipités composés de cristaux aciculaires. Nous avons mené des études structurales par ED et DRX qui nous ont permis de proposer un modèle rendant compte de l'empilement moléculaire du PBI-L18 selon une maille triclinique a = 4.6 Å, b = 8.6 Å, c = 32.2 Å, α = 82.1°, β = 84.9°, γ = 81.9°. Dans cette étude le composé PBI-L18 a servi de référence pour mieux mettre en évidence les variations des propriétés physico-chimiques des organogélateurs PBI-C8 et PBI-C10. Ainsi il ne sera pas considère pour les études qui seront présentées par la suite.

Bibliographie

(1) Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials. *Chem. Mater.* **2013**.

(2) Klebe, G.; Graser, F.; Hädicke, E.; Berndt, J. Crystallochromy as a Solid-State Effect: Correlation of Molecular Conformation, Crystal Packing and Colour in Perylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide) Pigments. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1989**, *45*, 69–77.

(3) Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J.; Zang, L. Effect of Side-Chain Substituents on Self-Assembly of Perylene Diimide Molecules: Morphology Control. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 7390–7398.

(4) Langhals, H. Cyclic Carboxylic Imide Structures as Structure Elements of High Stability. Novel Developments in Perylene Dye Chemistry. *HETEROCYCLES* **1995**, *40*, 477.

(5) Ghosh, S.; Li, X.-Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Control of H- and J-Type Π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 11343–11357.

(6) Struijk, C. W.; Sieval, A. B.; Dakhorst, J. E. J.; van Dijk, M.; Kimkes, P.; Koehorst, R. B. M.; Donker, H.; Schaafsma, T. J.; Picken, S. J.; van de Craats, A. M.; et al. Liquid Crystalline Perylene Diimides: Architecture and Charge Carrier Mobilities. *J Am Chem Soc* **2000**, *122*, 11057–11066.

(7) Würthner, F.; Bauer, C.; Stepanenko, V.; Yagai, S. A Black Perylene Bisimide Super Gelator with an Unexpected J-Type Absorption Band. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1695–1698.

(8) Chesterfield, R. J.; McKeen, J. C.; Newman, C. R.; Ewbank, P. C.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J.-L.; Miller, L. L.; Mann, K. R.; Frisbie, C. D. Organic Thin Film Transistors Based on N-Alkyl Perylene Diimides: Charge Transport Kinetics as a Function of Gate Voltage and Temperature. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19281–19292.

(9) Würthner, F. Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular Architectures. *Chem. Commun.* **2004**, *40*, 1564–1579.

(10) Mizuguchi, J.; Tojo, K. Electronic Structure of Perylene Pigments as Viewed from the Crystal Structure and Excitonic Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 767–772.

(11) Kaiser, T. E.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Fluorescent J-Aggregates of Core-Substituted Perylene Bisimides: Studies on Structure−Property Relationship, Nucleation−Elongation Mechanism, and Sergeants-and-Soldiers Principle. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6719–6732.

(12) Chen, Z.; Fimmel, B.; Würthner, F. Solvent and Substituent Effects on Aggregation Constants of Perylene Bisimide Π-Stacks – a Linear Free Energy Relationship Analysis. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5845.

(13) Shao, C.; Grüne, M.; Stolte, M.; Würthner, F. Perylene Bisimide Dimer Aggregates: Fundamental Insights into Self-Assembly by NMR and UV/Vis Spectroscopy. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 13665–13677.

(14) Würthner, F.; Thalacker, C.; Diele, S.; Tschierske, C. Fluorescent J-Type Aggregates and Thermotropic Columnar Mesophases of Perylene Bisimide Dyes. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2245–2253.

(15) Hunter, C. A.; Anderson, H. L. What Is Cooperativity? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488–7499.

(16) Smulders, M. M. J.; Nieuwenhuizen, M. M. L.; de Greef, T. F. A.; van der Schoot, P.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. How to Distinguish Isodesmic from Cooperative Supramolecular Polymerisation. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 362–367.

(17) Malik, S.; Nandi, A. K. Influence of Alkyl Chain Length on the Gelation Mechanism of Thermoreversible Gels of Regioregular poly(3-Alkyl Thiophenes) in Xylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2528–2537.

(18) Pretsch, E.; Simon, W.; Seibl, J.; Clerc, T. *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*; Springer-Verlag: New York, 1989.

(19) Gellman, S. H.; Adams, B. R.; Dado, G. P. Temperature-Dependent Changes in the Folding Pattern of a Simple Triamide. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 460–461.

(20) *An Introduction to Spectroscopic Methods of the Identification of Organic Compounds*; Scheinmann, F., Ed.; Pergamon Press; Vol. 1.

(21) Camerel, F.; Donnio, B.; Bourgogne, C.; Schmutz, M.; Guillon, D.; Davidson, P.; Ziessel, R. Tuning the Thermotropic and Lyotropic Properties of Liquid-Crystalline Terpyridine Ligands. *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 4261–4274.

(22) Auger, A.; Burnham, P. M.; Chambrier, I.; Cook, M. J.; Hughes, D. L. X-Ray Crystallographic Studies of Three Substituted Indium(iii) Phthalocyanines: Effect of Ring Substitution and the Axial Ligand on Molecular Geometry and Packing. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 168.

(23) Marty, R.; Szilluweit, R.; Sánchez-Ferrer, A.; Bolisetty, S.; Adamcik, J.; Mezzenga, R.; Spitzner, E.-C.; Feifer, M.; Steinmann, S. N.; Corminboeuf, C.; et al. Hierarchically Structured Microfibers of "Single Stack" Perylene Bisimide and Quaterthiophene Nanowires. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8498–8508.

(24) Li, X.-Q.; Stepanenko, V.; Chen, Z.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Wurthner, F. Functional Organogels from Highly Efficient Organogelator Based on Perylene Bisimide Semiconductor. *Chem. Commun.* **2006**, 3871.

(25) Simon, F.-X.; Nguyen, T. T. T.; Díaz, N.; Schmutz, M.; Demé, B.; Jestin, J.; Combet, J.; Mésini, P. J. Self-Assembling Properties of a Series of Homologous Ester-Diamides – from Ribbons to Nanotubes. *Soft Matter* **2013**, *9*, 8483–8493.

(26) Tatemichi, S.; Ichikawa, M.; Koyama, T.; Taniguchi, Y. High Mobility N-Type Thin-Film Transistors Based on N,N′-Ditridecyl Perylene Diimide with Thermal Treatments. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 112108–112108–3.

(27) Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Reese, C.; Hancock, J. M.; Xiong, Y.; Jenekhe, S. A.; Bao, Z.; Xia, Y. Perylenediimide Nanowires and Their Use in Fabricating Field-Effect Transistors and Complementary Inverters. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2847–2853.

(28) Dollase, W. A. Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, *19*, 267–272.

(29) Lee, S. K.; Zu, Y.; Herrmann, A.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Bard, A. J. Electrochemistry, Spectroscopy and Electrogenerated Chemiluminescence of Perylene, Terrylene, and Quaterrylene Diimides in Aprotic Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513–3520.

(30) Xu; Xiao; Yang, X.; Zang, L.; Tao. Large Gate Modulation in the Current of a Room Temperature Single Molecule Transistor. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2386–2387.

(31) Singh, T. B.; Erten, S.; Günes, S.; Zafer, C.; Turkmen, G.; Kuban, B.; Teoman, Y.; Sariciftci, N. S.; Icli, S. Soluble Derivatives of Perylene and Naphthalene Diimide for N-Channel Organic Field-Effect Transistors. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 480–489.

(32) Segura, J. L.; Gómez, R.; Blanco, R.; Reinold, E.; Bäuerle, P. Synthesis and Electronic Properties of Anthraquinone-, Tetracyanoanthraquinodimethane-, and Perylenetetracarboxylic Diimide-Functionalized Poly(3,4-Ethylenedioxythiophenes). *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2834–2847.

(33) Li, Y.; Cao, Y.; Gao, J.; Wang, D.; Yu, G.; Heeger, A. J. Electrochemical Properties of Luminescent Polymers and Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. *Synth. Met.* **1999**, *99*, 243–248.

(34) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58–77.

(35) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.

(36) Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers. *Science* **1998**, *280*, 1741–1744.

(37) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296–1323.

(38) Yu, H.; Bao, Z.; Oh, J. H. High-Performance Phototransistors Based on Single-Crystalline N-Channel Organic Nanowires and Photogenerated Charge-Carrier Behaviors. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *23*, 629–639.

(39) Chen, Z.; Stepanenko, V.; Dehm, V.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Seibt, J.; Marquetand, P.; Engel, V.; Würthner, F. Photoluminescence and Conductivity of Self-Assembled Π–π Stacks of Perylene Bisimide Dyes. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13*, 436–449.

(40) Lehmann, D.; Zahn, D. R. T. The Electrical and Dielectrical Behavior of N-Conducting Perylene Tetracarboxylic Diimide Derivatives. *Appl. Phys. A* **2009**, *95*, 203–207.

(41) McCulloch, I.; Holliday, S.; Donaghey, J. Advances in Charge Carrier Mobilities of Semiconducting Polymers Used in Organic Transistors. *Chem. Mater.* **2013**.

(42) Scholz, R.; Lehmann, D.; Müller, A.-D.; Müller, F.; Zahn, D. R. T. Potentiometry on Pentacene OFETs: Charge Carrier Mobilities and Injection Barriers in Bottom and Top Contact Configurations. *Phys. Status Solidi A* **2008**, *205*, 591–599.

(43) Würthner, F.; Stolte, M. Naphthalene and Perylene Diimides for Organic Transistors. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5109.

Chapitre IV : Polymorphisme du PBI-C10

Résumé

Dans ce chapitre, nous allons décrire les moyens d'obtenir deux polymorphes du PBI-C10, appelés **Forme I** et **Forme II** ainsi que les signatures structurales et spectroscopiques (UV-Vis, IRTF) de chaque polymorphe. La forme I est obtenue par *casting* à partir d'une solution de PBI-C10 dans différents solvants organiques (*p*-xylène, chloroforme, orthodichlorobenzène). La forme II est obtenue par fusion-refroidissement de la forme I. La forme II est la forme thermodynamiquement stable.

La forme II est convertie en forme I par l'action d'un solvant. Deux cas ont été mis en évidence. Avec des « bon solvants » (chloroforme, *p*-xylène…) un traitement en vapeur est suffisant pour accomplir la transition après une phase de dissolution-cristallisation en film mince. Avec certains « non-solvants » (acétone, éthanol…) il est nécessaire de mettre les films en contact avec les solvants en phase liquide pour initier la transformation forme II – forme I en surface afin qu'elle se propage de proche en proche dans l'épaisseur du film. Nous avons également déterminé que la transformation par « voie liquide » suit une cinétique d'ordre I.

Pour la forme II, nous avons obtenu des films très orientés par brossage et recuit thermique. Ces films orientés nous ont permis d'établir un modèle structural sur la base des données de diffraction électronique.

Grâce à une représentation « mathématique » nous montrons que les molécules de PBI-C10 s'associent en dimères côte-à-côte pour former une structure hélicoïdale colonnaire du type $21_{/1}$. L'arrangement de ces hélices dans le cristal implique un empilement d'hélices dans une maille trigonale « frustrée » $a = b = 62$ Å, $c = 96.6$ Å et $\gamma = 120°$.

1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux polymorphes du composé PBI-C10, ainsi qu'aux relations propriétés-structure qui s'y rapportent. Dans les chapitres précédents, nous avons présenté la méthode de synthèse ainsi que les variations de propriétés physico-chimiques, en particulier l'agrégation, la morphologie et la structure des systèmes à base de pérylène bisimide N,N'-substitué en fonction des substituants : PBI-C8, PBI-C10 et PBI-L18.

Lors de l'étude des propriétés thermiques des systèmes PBI, nous avons fait référence au polymorphisme manifesté par le composé PBI-C10 (*cf.* **Schéma 14**). En effet, PBI-C10 se présente sous deux formes avec des propriétés optiques et des structures différentes. L'étude de ce phénomène de polymorphisme fait l'objet de ce chapitre. Dans un premier temps nous allons présenter les preuves spectroscopiques de l'existence des formes I et II, qui ont motivé l'étude du polymorphisme du PBI-C10. Par la suite nous allons détailler les conditions nécessaires pour induire les transitions forme I → forme II et forme II → forme I, ainsi que les études spectroscopiques (UV-Vis, IRTF) qui caractérisent ces transitions. Des études structurales des deux formes du PBI-C10 par microscopie électronique à transmission et diffraction électronique seront ensuite réalisées. Dans le cas du PBI-C10 forme II, ces études structurales mèneront à la proposition d'un modèle d'empilement ainsi que d'une maille cristallographique.

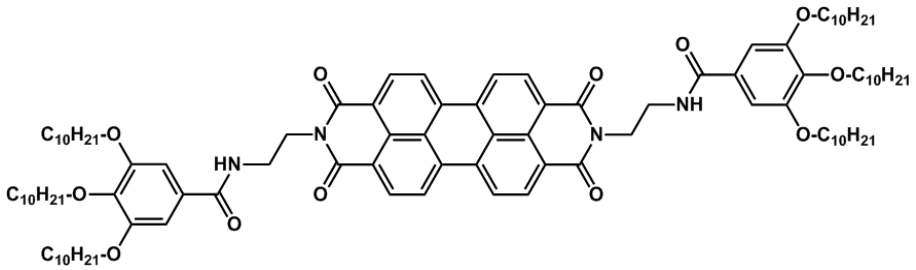


***Schéma 14**: Schéma de la molécule de PBI-C10.*

2. Evidences du polymorphisme du composé PBI-C10.

2.1 Evidences spectroscopiques du polymorphisme

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le composé PBI-C10 en masse ou bien en film mince obtenu à partir de solvant particulier (p-xylène, orthodichlorobenzène) est de couleur verte. Le spectre d'absorption UV-Vis des films minces est identique à celui des agrégats en solution : caractéristique d'agrégats de type J, avec une bande d'absorption dominante à 623 nm.

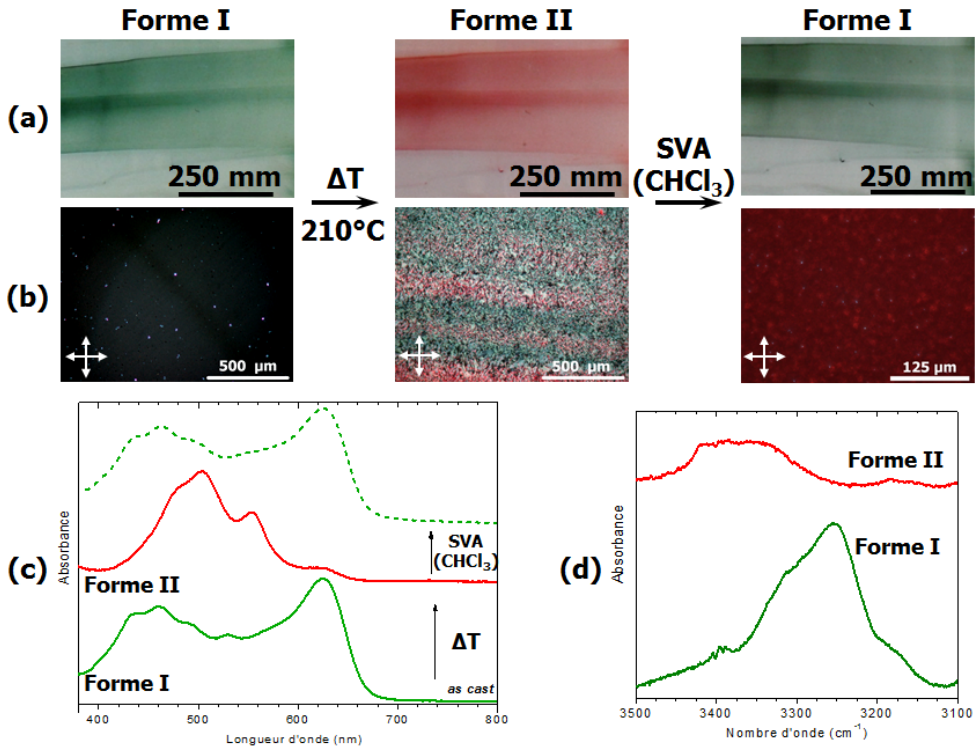


Figure 58 *: Transition Forme I (as cast) → Forme II par recuit (à 210°C)-refroidissement et Forme II → Forme I par vapeurs de $CHCl_3$. (a) Images du film ; (b) Images en MOP. (c) Spectres d'absorption UV-Vis des films de PBI-C10 ; (d) Spectres IRTF des films de PBI-C10 en formes I et II.*

Après fusion et refroidissement lent, les films changent de couleur et deviennent rouges (voir **Figure 58**). L'observation en MOP montre un changement de texture très nette avec l'apparition d'une biréfringence très forte contrairement au film initial très faiblement biréfringent. Le spectre UV-Vis de ces films est très différent du spectre initial (voir **Figure 58c**) avec une structure vibronique présentant une contribution dominante à 505 nm. Ce spectre est caractéristique de composés à base de PBI formant des agrégats de type H. Ceci démontre une transition agrégats J $\xrightarrow{\Delta T}$ agrégats H c.à.d. un changement de l'empilement des molécules de PBI-C10 après recuit. Nous sommes donc à priori en présence de deux formes structurales différentes : une forme I constituée d'agrégats de type J obtenue à partir d'un certain nombre de solvants organiques, et une forme II constituée d'agrégats de type H obtenue par recuit à une température proche de la température de fusion. La forme I est totalement et irréversiblement convertie par recuit thermique en forme II. Ceci suggère que la forme II est la forme thermodynamiquement stable.

	Forme I (Agrégats J)	**Forme II (Agrégats H)**
UV-Vis	623 nm – *majoritaire (bien défini)* 463 nm – *maximum local* 434 nm – *épaulement*	553 nm – *secondaire* 504 nm – *majoritaire* 479 nm – *épaulement*
IRTF	3250 cm^{-1} – *amides liés 1* 3311 cm^{-1} – *amides liés 2*	3280 cm^{-1} – *amides liés 1* 3324 cm^{-1} – *amides liés 2* 3420 cm^{-1} – *amides non-liés*
Période inter-colonnaire	53 Å	34 Å

Tableau 12 *: Tableau des signatures spécifiques des Formes I et II*

La caractérisation de ces échantillons par spectroscopie IRTF permet de valider l'existence de deux formes distinctes. En effet, dans le domaine 3100 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} on observe des différences spectroscopiques importantes entre les deux formes (voir **Figure 58d**). Dans ce domaine de nombres d'onde on observe essentiellement les raies caractéristiques des modes d'élongation N-H des liaisons amide. Etant donné que ces liaisons interviennent dans les interactions H intermoléculaires, les différences spectrales traduisent des différences d'empilement moléculaire. Ainsi dans la forme I on observe deux bandes correspondant à des amides liés par des liaisons hydrogène (3255 et 3324 cm^{-1}) alors que pour la forme II le spectre est dominé par une seule famille d'amides liés. Le **Tableau 12** regroupe les principales signatures spectroscopiques qui permettent d'identifier les deux formes de PBI-C10.

De plus, nous avons observé que la transition forme II → forme I est possible en présence de certains solvants organiques. Ce traitement peut être réalisé de deux manières :

- par contact avec des « vapeurs » de solvants. Cette méthode a été appliquée avec des « bons solvants » ($CHCl_3$, *p*-xylène…), on parle de traitement par « voie vapeur ». Dans ce cas le film subit un processus de dissolution-agrégation.
- par contact direct avec le solvant. Cette méthode a été appliquée avec des « non solvants » (acétone, éthanol…), on parle de traitement par « voie liquide ». Dans ce cas, la transformation est initiée à la surface du film et elle se propage dans l'épaisseur.

Ces changements de propriétés optiques sont induits soit par des vapeurs de certains solvants organiques soit thermiquement. Ceci est intéressant d'un point de vue applicatif pour l'élaboration de détecteurs de solvants spécifiques et/ou de film témoin d'histoire thermique.

2.2 Evidences microscopiques du polymorphisme.

Lors d'une étude préliminaire nous avons observé l'aspect à plus petite échelle des échantillons présentant les caractéristiques spectroscopiques de la forme I et de la forme II. Pour la forme I, les échantillons sont obtenus par *casting* d'une suspension d'agrégats de PBI-C10 obtenus dans le *p*-xylène (10^{-4} M), et pour la forme II les films obtenus par *casting* sont recuits à 190°C pour induire la transformation de phase.

La **Figure 59** présente les morphologies caractéristiques des deux formes observées en champ clair et en microscopie AFM. Dans les deux cas, il s'agit de structures fibrillaires en « rubans » à haut facteur d'aspect (longueur/largeur), de plusieurs micromètres de longueur et de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de largeur. Les rubans de la forme II sont en général plus larges que ceux de la forme I. Les images AFM montrent la présence au sein des rubans des terrasses avec des hauteurs variables. La forme I présente des terrasses de hauteurs préférentielles de 2.7 nm et 3.3 nm. Pour la forme II, ces terrasses ont des hauteurs de 2.5 nm, 3.1 nm et 5.2 nm. Nous verrons que ces valeurs sont cohérentes avec les dimensions des mailles de la forme II.

Ces échantillons présentent en diffraction électronique un nombre assez limité de réflexions (voir **Figure 59**). En particulier comme on l'a déjà vu dans le chapitre précédent, la forme I ne présente qu'une réflexion correspondant à une distance de 33 Å que nous pouvons attribuer à une distance caractéristique entre les colonnes de molécules. Le cliché de diffraction de la forme II est beaucoup plus riche est présente des réflexions caractéristiques avec des distances réticulaires de 26.2 Å, 17.5 Å, 13.0 Å, 10.6 Å, 8.9 Å, 7.6 Å et 4.6 Å. Le modèle structural établi dans la Section **IV.5.5** permettra d'indexer ces réflexions à l'aide d'une maille trigonale.

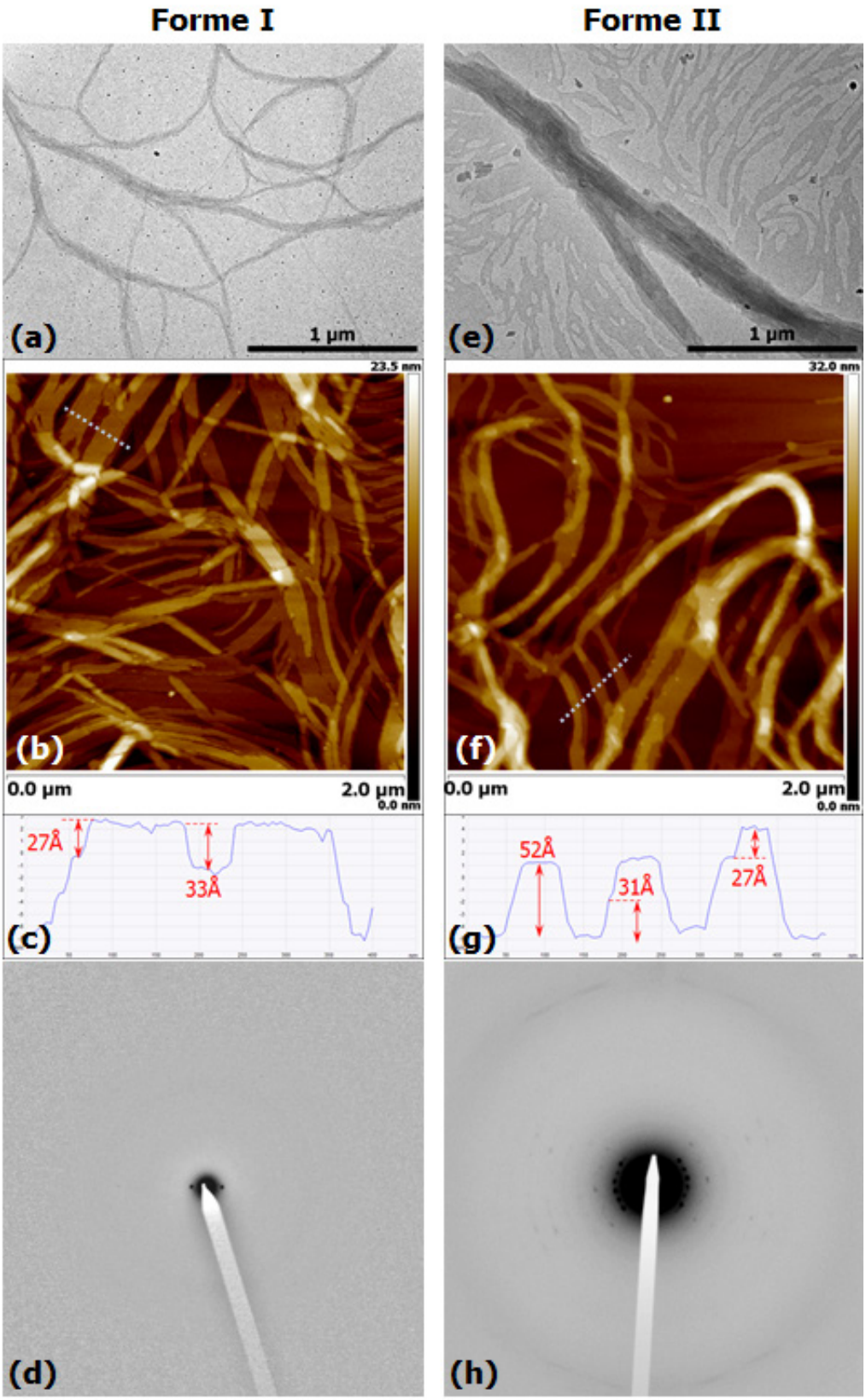


Figure 59 *: Morphologie et structure des « rubans » de PBI-C10, déposés par casting sur grille de TEM (Forme I : a-d) suivi d'un recuit à 190°C (Forme II : e-h) ; (a,e) Images MET en champ clair des rubans ; (b,f) Images AFM des rubans ; (c,g) Profil des hauteurs de profil dans les images AFM pour les films de PBI-C10 obtenus par casting (d,h) Cliché de diffraction électronique des rubans de PBI-C10.*

Forme I	Forme II
33±1 Å	26.2±0.8 Å
	17.5±0.6 Å
	13.0±0.6 Å
	10.6±0.4 Å
	8.9±0.4 Å
	7.6±0.4 Å
	4.6±0.1 Å

Tableau 13 *: Distances réticulaires pour les agrégats de PBI-C10 forme I (Figure 2d) et forme II (Figure 2h) calculées à partir des clichés de diffraction électronique (**Figure 59**).*

En comparant notre composé et ceux présentés dans la littérature nous avons remarqué que les études de spectroscopie en film mince relèvent le plus souvent des spectres proche de celui de la Forme II, avec une absorbance maximale aux alentours de 500 nm. Cela est observé pour différents substituants : des chaînes alkyl linéaires[1], des cycles aromatiques[2] (voir **Figure 60**) ou des groupements plus complexes générateurs de liaisons H tels que les esters ou les amides.[3]

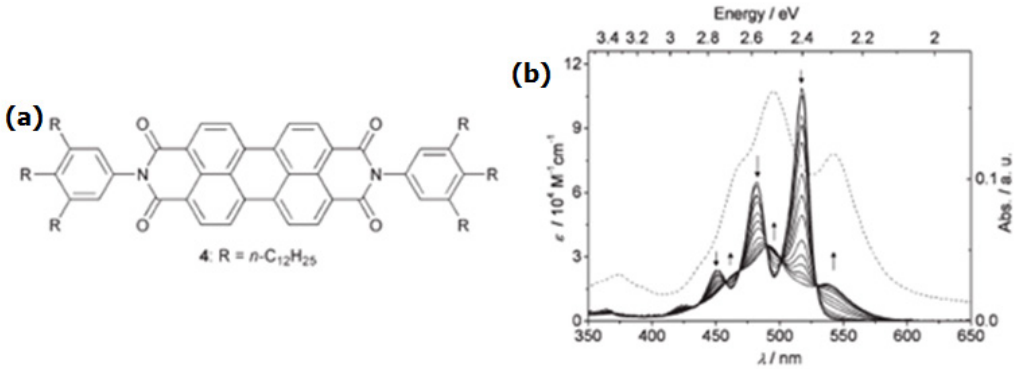


Figure 60*: (a) Schéma d'une molécule de PBI étudiée Würthner et al.[2] ; (b) Spectre d'absorption UV-Vis typique des agrégats H de la molécule de composés à base de PBI en film mince (trait en pointille).*

Un exemple de polymorphisme entre deux formes de propriétés spectroscopiques différentes a été rapporté par Cormier et Gregg[4]. Le composé étudié et le PBI est substitué avec un oligomère du polyoxyde d'éthylène (**Figure 61a**). Il forme deux polymorphes: le premier présente une absorption typique d'un agrégat de type H et un degré d'ordre faible alors que la deuxième forme (thermodynamiquement stable), présente un spectre d'absorption caractéristique d'agrégats de type J et semble présenter une structuration mieux définie. Toutefois, les auteurs de cette étude n'ont pas établi de corrélation structure-propriétés pour ces systèmes à base de PBI.

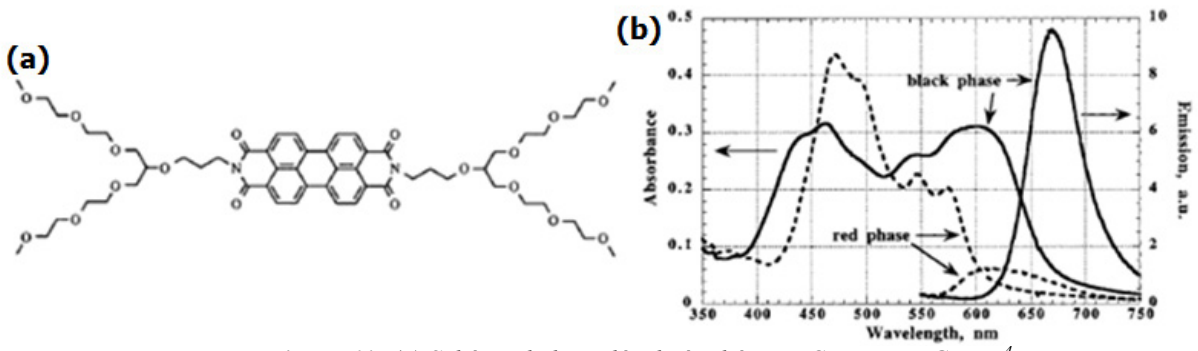


***Figure 61**: (a) Schéma de la molécule étudiée par Cormier et Gregg.*[4]
(b) Spectre d'absorption UV-Vis et d'émission en film mince du système PBI-PEO

Pour résumer, les études par MOP, DSC, IRTF, AFM et MET ont montré l'existence d'un polymorphisme spécifique du composé PBI-C10 induisant des variations des propriétés optiques. Par la suite, nous allons caractériser les transitions forme I → phase isotrope et phase isotrope → forme II en fonction de la température.

3. Caractérisation physico-chimique de la transition Forme I → Forme II

3.1 Comportement thermique

Des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées sur des échantillons solides de PBI-C10 initialement en forme I pure pour différentes rampes de température. Celles obtenues à 10°C/min sont présentées en **Figure 62**.

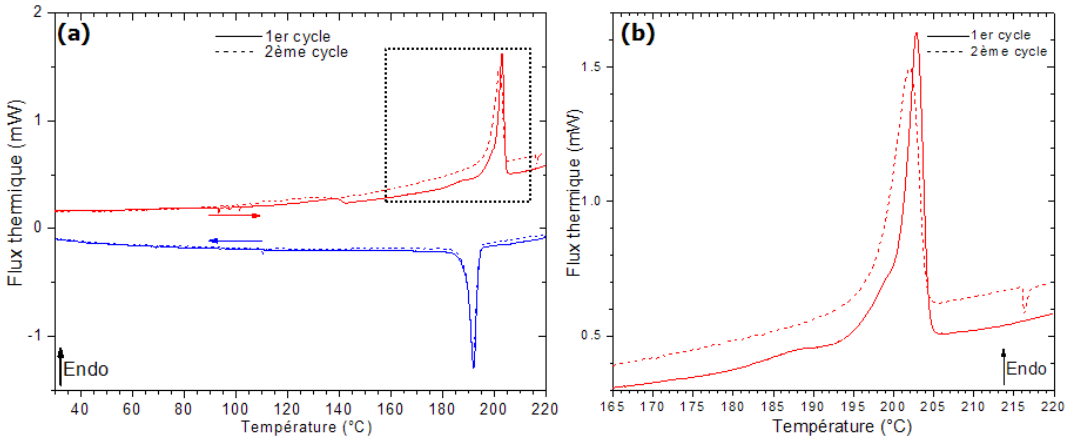


***Figure 62** :(a)Thermogramme DSC du composé PBI-C10 réalisé à une rampe de 10°C/min pour la chauffe (en rouge) et le refroidissement (en bleu) ;(b) Détail de la courbe de chauffe entre 155°C et 220°C.*

L'échantillon initialement sous la forme I présente un pic exotherme vers 203°C (ΔH = 18.3 J/g = 32.8 kJ/mol), qui correspond à la fusion. Au refroidissement un pic de cristallisation de même aire apparaît à 192°C. Le pic correspond à la transition phase isotrope → forme II.

Toutefois, une transition est observée avant le pic de fusion, à une température de 188°C (ΔH = 0.63 J/g = 1 kJ/mol). Ce pic n'est plus visible lors du deuxième cycle de chauffe à 10°C/min. En accord avec l'étude UV-Vis en fonction de la température, ce résultat suggère que les deux épaulements sont liés à la transformation Forme I → Forme II. Cette transition n'est pas nette mais étalée en température. Elle est difficile à voir soit pour des raisons cinétiques, soit parce qu'elle met en jeu des enthalpies faibles Cette transition n'intervient que lors de la première étape de chauffe, donc la forme II obtenue après le premier cycle est la forme thermodynamiquement stable.

3.2 Etude par spectroscopie UV-Vis de la transition Forme I $\xrightarrow{\Delta T}$ Forme II

Les propriétés spectrales sont étudiées dans un premier temps en couplant la microscopie optique avec des mesures d'absorption UV-Vis *in situ* dans une platine chauffante. Des films de PBI-C10 ont été préparés par Doctor Blade à partir d'une solution à 3 mg/mL dans le *p*-xylène sur un substrat de verre. Le film de forme I a été chauffé de 25°C jusqu'à l'état fondu à 220°C et a été ensuite refroidi jusqu'à 30°C avec une vitesse de 5°C/min, sous flux d'azote. L'évolution de l'aspect de ces films et de leur spectre d'absorption UV-Vis en fonction de la température a été suivie à l'aide d'un microscope optique équipé d'un spectromètre (voir **Figure 63**).

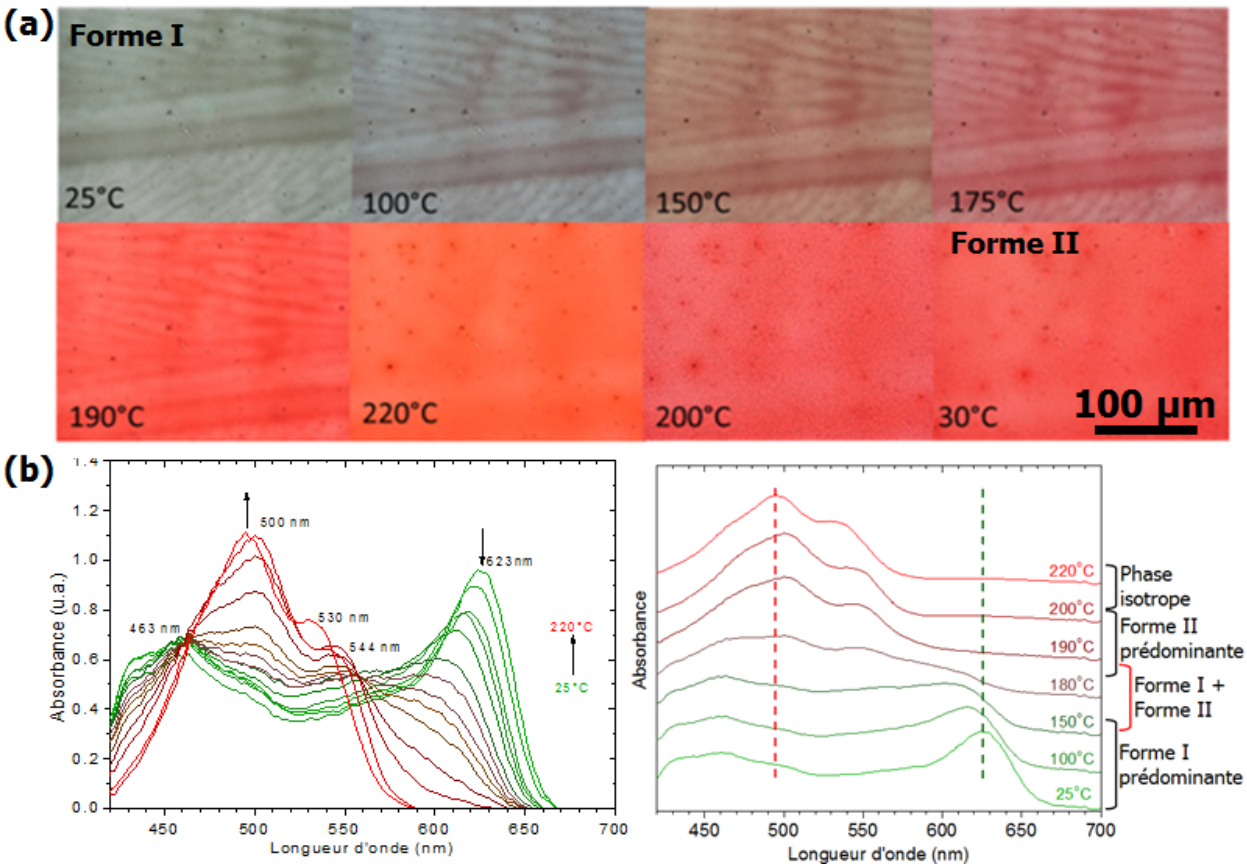


***Figure 63**: Evolution d'un film de PBI-C10 chauffé de 25°C à 220°C (5°C/min) (a) en morphologie par MO (b) en spectroscopie d'absorption UV-Vis.*

Des changements importants des propriétés d'absorption sont observés. Le spectre initial, en vert, présente deux bandes d'absorption, à 463 nm et 623 nm, respectivement. Le spectre du film à l'état solide avant la fusion, à 200°C, présente un pic à 503 nm et un épaulement à 542 nm. A l'état fondu, à 220°C, le pic majoritaire se décale à 495 nm et l'épaulement à 530 nm.

Nous avons vu par DSC qu'il n'existe pas de transition nette entre la Forme I et la Forme II. Les expériences de spectroscopie UV-Vis en fonction de la température confirment cette observation. En effet, on observe une évolution assez continue de la couleur des films, *i.e.* du spectre d'absorption UV-Vis en fonction de la température (voir **Figure 63**).

L'étude UV-Vis en fonction de la température permet de repérer quatre domaines de températures :

- 25°C $\leq$ T $\leq$ 150°C : la forme I est prédominante
- 150°C $\leq$ T $\leq$ 190°C : le spectre UV-Vis est la somme de deux contributions liées aux formes I et II
- 190°C $\leq$ T $\leq$ 200°C : spectre UV-Vis est celui de la forme II
- 200°C $\leq$ T : spectre UV-Vis caractéristique de l'état isotrope

La transformation forme I → forme II se fait sans passer par la fusion. Toutefois, il est nécessaire d'atteindre une température minimale de 190°C pour induire cette transition. En effet des recuits prolongés (12 h) à 180°C n'induisent pas la transition forme I → forme II.

Afin de mieux visualiser la transformation forme I → forme II, nous avons tracé l'évolution de l'absorbance des pics à 503 nm et 623 nm, caractéristiques des formes II et I, respectivement, en fonction de la température (voir **Figure 64**). On voit bien que la baisse de l'absorbance à 623 nm, caractérisant la forme I, coïncide avec l'augmentation de l'intensité du pic à 503 nm, caractérisant la forme II. Malgré la coexistence entre les deux formes dans le domaine 150°C-190°C nous ne mettons pas en évidence clairement l'existence d'un point isosbestique (voir **Figure 63**). Ceci indique que la transition forme I → forme II n'est pas du premier ordre mais semble procéder par réarrangement moléculaire progressif *i.e.* passe par des états d'agrégats intermédiaires.

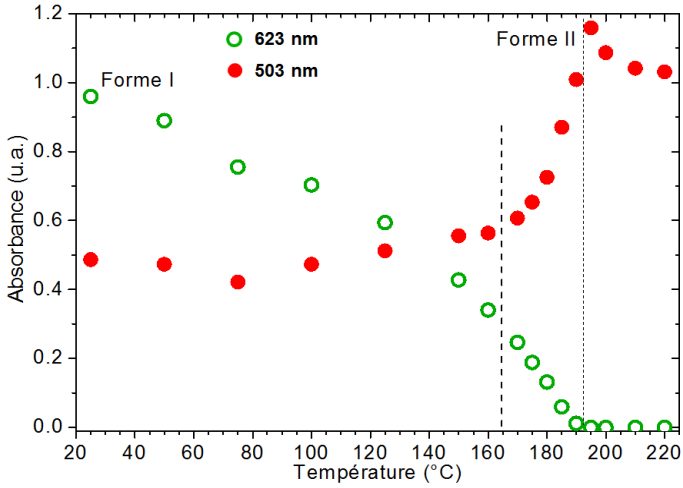


***Figure 64**: Evolution en fonction de la température de l'absorbance UV-Vis à 503 nm (cercles pleins) et 623 nm (cercles creux) d'un film de PBI-C10 préparé par Doctor Blade.*

Le refroidissement a également été suivi par spectroscopie d'absorption. Les spectres sont présentés sur la **Figure 65**. L'évolution du spectre UV-Vis en fonction de la température lors du refroidissement démontre bien le caractère irréversible de la transition vers la forme II. En effet, l'allure des courbes évolue très peu lors du refroidissement, ce qui est en accord avec les images obtenues en microscopie optique.

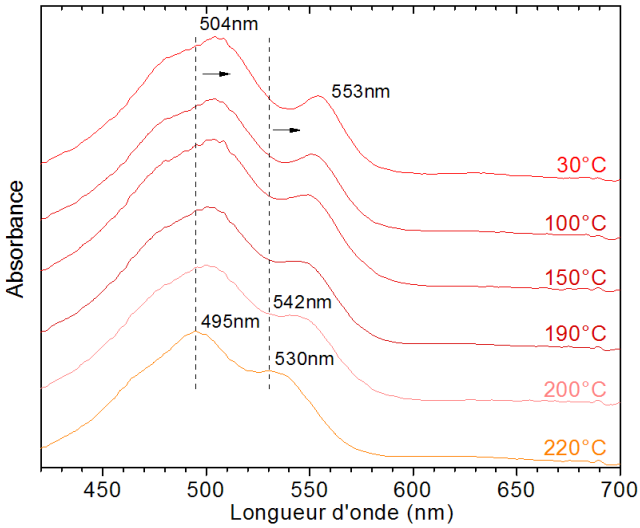


***Figure 65**: Evolution du spectre d'absorption UV-Vis du film de PBI-C10 préparé par Doctor Blade refroidi de 220°C à 30°C.*

Dans l'état fondu (220°C), le spectre d'absorption présente deux contributions à 495 nm et à 530 nm associés aux composantes vibroniques $S_{0\text{-}1}$ et $S_{0\text{-}0}$, respectivement. Lors du refroidissement le pic à 495 nm se décale vers le rouge d'environ 10 nm ; il en est de même pour l'épaulement à 530 nm qui se décale de 30 nm à 30°C. De plus, l'épaulement évolue en intensité pour donner lieu à un pic bien défini à 30°C. Globalement l'évolution de la structure vibronique du spectre d'absorption lors du refroidissement est probablement associée à une amélioration de degré d'ordre dans la structure (cristallisation des chaînes en C10).

3.3 Etude par spectroscopie IRTF de la transition Forme I $\xrightarrow{\Delta T}$ Forme II

La transition forme I → forme II a été également étudiée par spectroscopie infrarouge (IR). Le film de PBI-C10 est déposé par Doctor Blade sur une fenêtre de NaCl. L'étude a été réalisée entre 30°C et 220°C (chauffe et refroidissement). Nous avons cherché à déterminer la présence et la nature des liaisons hydrogène dans la structure moléculaire et leur évolution lors de la transition forme I → phase isotrope et phase isotrope → forme II. Le **Schéma 15** rappelle la structure du PBI-C10 en notant, l'emplacement des amides (rouge), des imides (en bleu) ainsi que les liaisons hydrogène susceptibles de s'établir entre deux molécules voisines.

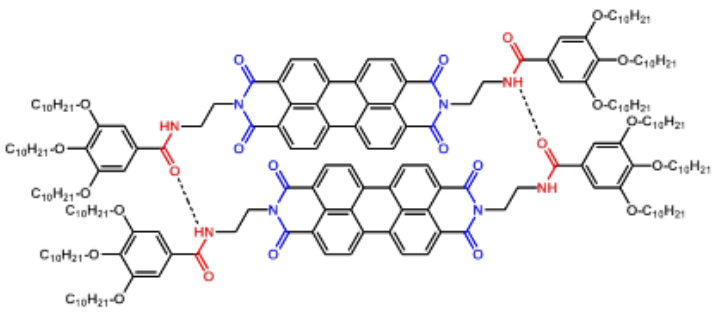


***Schéma 15**: Structure du PBI-C10 ; les liaisons H possibles sont marquées en pointillé.*

3.3.1 Interprétation des spectres à température ambiante

Comme dans le chapitre précédent, nous nous sommes focalisés sur les bandes vibrationnelles des amides qui sont les plus sensibles aux changements de régime de liaisons H. On rappelle ici leurs déplacements (voir **Tableau 14**).

Fréquences des contributions (cm^{-1})	Identification de la bande	Mode de vibration
3250-3440	Amide A	élongation liaison N-H
1690-1630	Amide I	85 % élongation liaison C=O
1550-1510	Amide II	40-60 % déformation N-H 20-40 % élongation C-N

***Tableau 14**: Identification des bandes vibrationnelles des groupements amide.*

Le spectre de films de PBI-C10 dans les domaines de fréquences 1450-1750 cm^{-1} et 3200-3500 cm^{-1} est présenté sur la **Figure 66**.

Comme dans le chapitre précédent, on peut identifier la plupart des bandes et par comparaison avec le spectre du composé PBI-L18, on peut distinguer les contributions du pérylène de celles des dendrons (voir **Figure 66**).

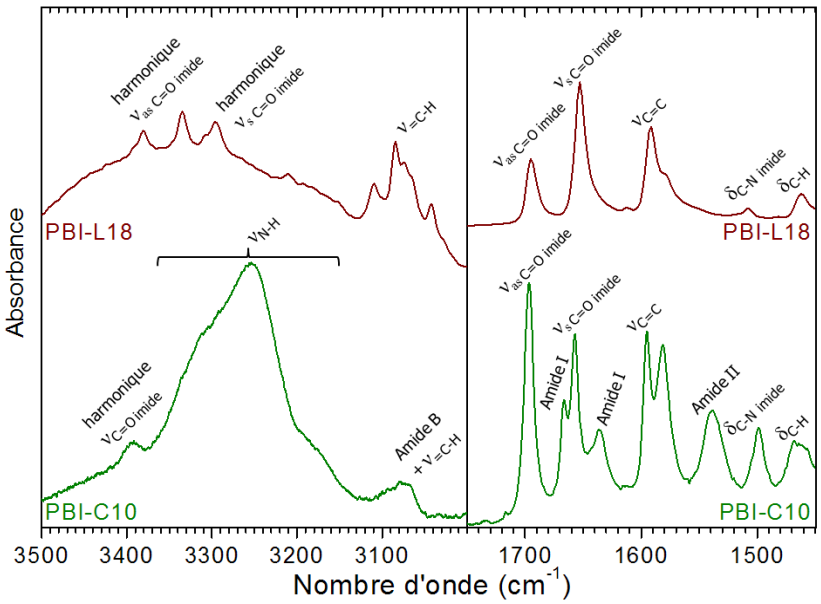


***Figure 66**: Spectres d'absorption IRTF à T_{amb} à l'état solide pour PBI-L18 par ATR et pour un film de PBI-C10 en transmission.*

On retrouve principalement les bandes d'élongation des liaisons C=O des groupements imides à 1657 et 1696 cm^{-1}.

Les deux bandes amide I situées à 1667 et 1636 cm^{-1}. La première correspond à un groupe d'amides faiblement liés, la seconde à des amides liés plus fortement.

Les bandes d'élongation NH formant un pic intense et large qui peut être résolu en deux bandes : l'une à 3310 cm^{-1} et l'autre à 3250 cm^{-1}. La première correspond à un groupe d'amides fortement liés, la seconde à des amides liés mais plus faiblement.

Les bandes 3400 cm^{-1} et 3070 dont l'origine a déjà été discutée dans le chapitre précédent et qui sont respectivement une harmonique de la bande $\upsilon_{as\ C=O}$ des imides à 1696 cm^{-1} et la bande amide A'.

Par rapport aux gels, l'absence du *p*-xylène nous permet de mieux distinguer d'autres contributions dans l'intervalle 1450 – 1750 cm^{-1}. En particulier la bande amide II est clairement visible à 1550 cm^{-1}. Ce déplacement est cohérent avec des groupes amides liés. On remarque également les bandes vers 1600 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation C=C dans les cycles aromatiques, aussi bien pérylène que benzéniques, et la bande à 1467 cm^{-1} correspondant aux cisaillement H-C-H des méthylènes.

Comme pour le gel, une première analyse de ces spectres à température ambiante montre donc que les amides sont liés entre eux par des liaisons H. Comme dans le cas du gel on voit clairement au moins deux populations d'amide. Dans le film non plus, les PBI ne s'assemblent pas être organisés dans un seul type d'agrégats symétrique avec les deux amides liés de façon identique.

Les spectres de PBI-C10 dans le gel et dans les films sont très proches (voir **Figure 67**). Le nombre de bandes amide I et de bandes amide A est le même. Les rapports d'intensité sont également les mêmes. Les fréquences des bandes amides I sont identiques. La seule différence est un léger déplacement des bandes d'élongation NH (3255 et 3314 cm^{-1} contre 3247 et 3325 cm^{-1}) ce qui conduit à une moins bonne résolution des pics. On a donc probablement une structure très voisine des auto-assemblages dans le gel et dans le film.

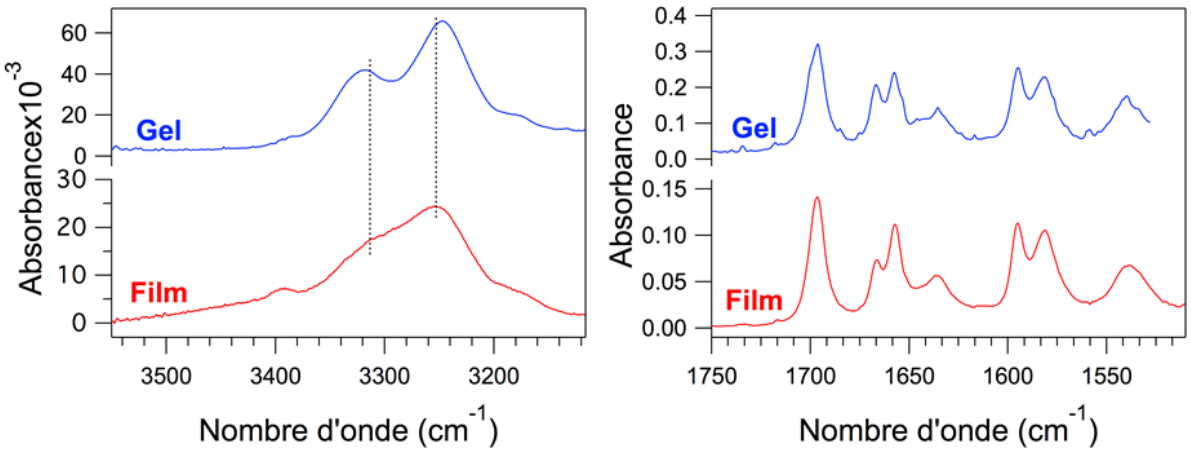


***Figure 67**: Comparaison des spectres IRTF de PBI-C10 dans les gels et dans les films.*

3.3.2 Etude en température pendant la chauffe

Comme dans le cas de la spectroscopie UV-Vis, nous avons suivi l'évolution de l'absorption IRTF en fonction de la température. Cette expérience a été réalisée en mode transmission sur un film de PBI-C10 déposé par *drop casting* sur une fenêtre de NaCl.

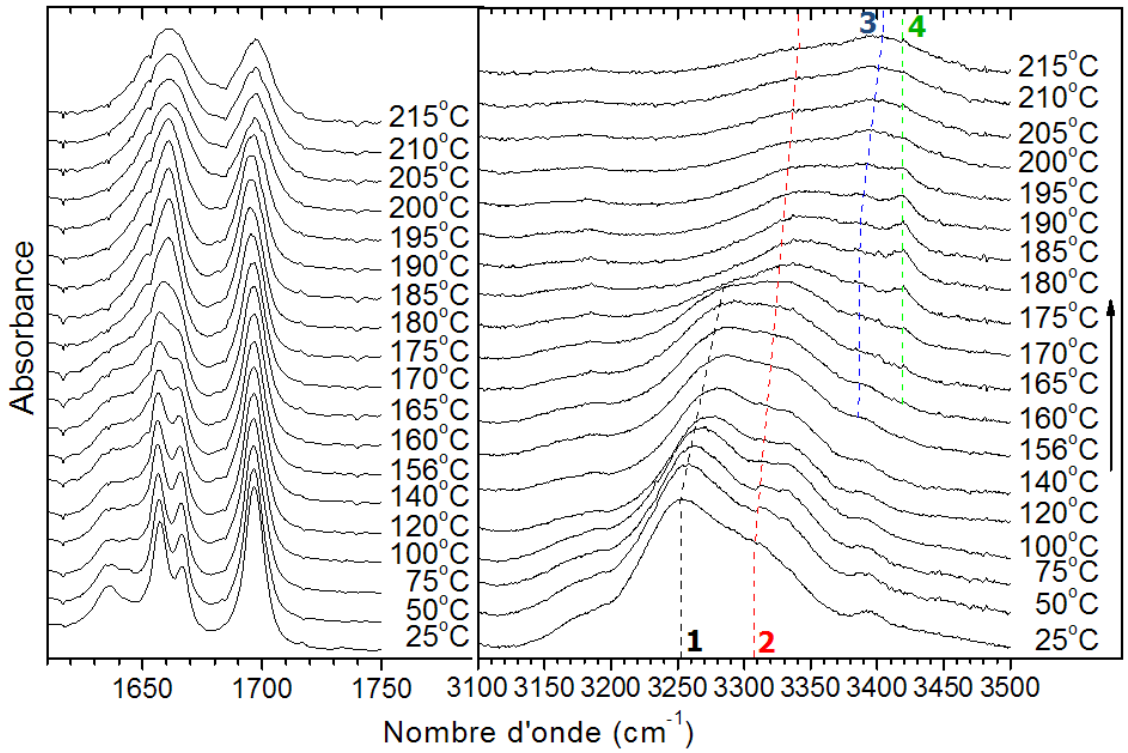


***Figure 68**: Evolution des spectres d'absorption IRTF pour un film de PBI-C10 chauffé de 25°C à 215°C. Les signatures caractéristiques de δ_{N-H} sont annotées (pics de 1 à 4)*

Comme pour le suivi en absorbance UV-Vis, l'évolution des spectres IRTF en fonction de la température est continue (voir **Figure 68**). Dans l'intervalle 3100-3500 cm^{-1}, on remarque de manière qualitative, que le spectre se décale vers les plus hautes fréquences

avec la température. Ce décalage indique un affaiblissement global des liaisons H entre amides. Une analyse plus quantitative de ces spectres a été faite en recherchant les maximas des bandes (détection par dérivée seconde). Dans cette région, on a également pu estimer les amplitudes de différents pics (notés 1 – 4 en **Figure 68**) en ajustant ces courbes par des pics correspondant aux maxima observés. Ces ajustements sont à prendre avec précautions car ils comportent beaucoup de paramètres, mais ils rendent compte de ce qui est observé qualitativement et permettent de mieux caractériser les changements. Ces résultats sont synthétisés sur la **Figure 69**.

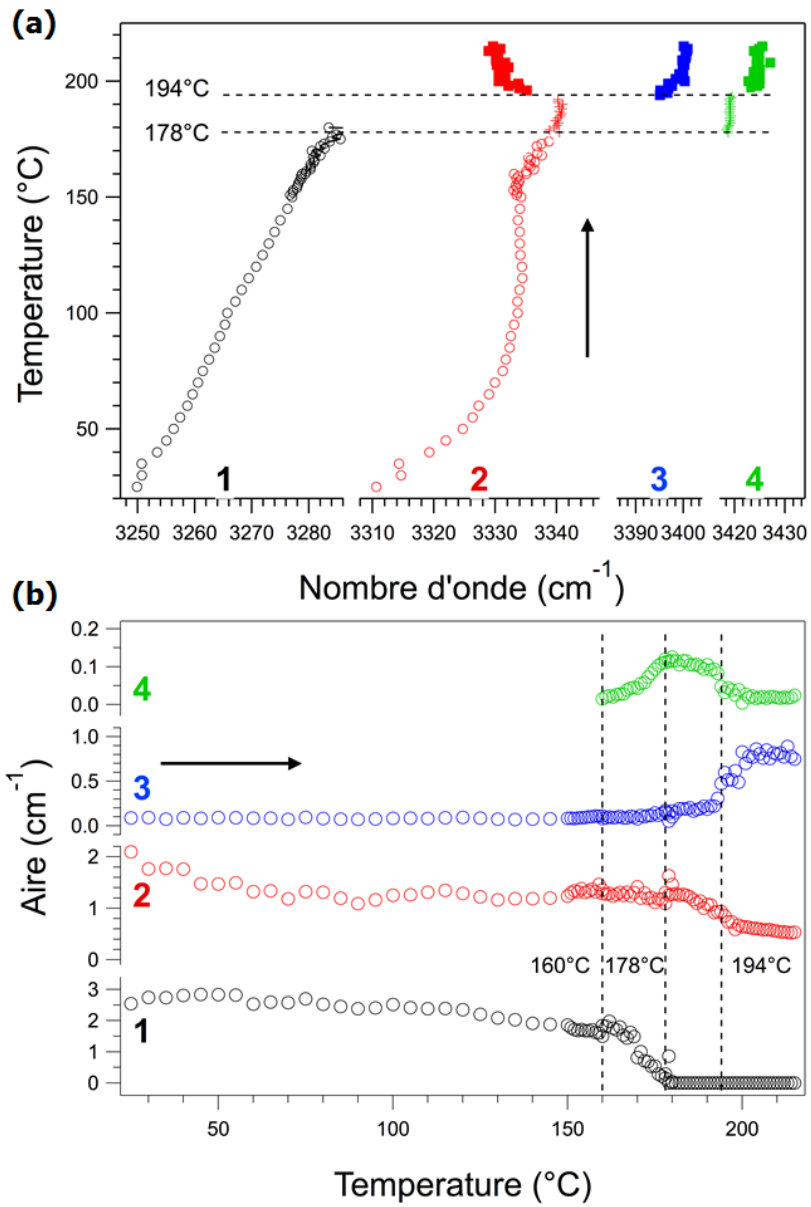


***Figure 69**: Evolution des bandes $\nu_{N\text{-}H}$ (pics 1, 2, 3, 4 en **Figure 68**) en fonction de la température lors de la chauffe d'un film de PBI-C10. (a) Evolution de la position des maxima. (b) Evolution des aires des pics.*

On peut ainsi décrire plus précisément l'évolution des échantillons. On observe principalement 4 domaines de température :

- 25°C ≤ T ≤ 178°C

On a deux bandes, à 3250 cm^{-1} et à 3311 cm^{-1}. La première, majoritaire, et est due à des liaisons H fortes entre amides; la seconde de moindre intensité, indique des liaisons H plus faibles. Quand la température augmente, la fréquence de ces bandes augmente continûment et elles s'élargissent, ce qui montre un affaiblissement et un désordre croissant. La première se décale de façon linéaire jusqu'à 3283 cm^{-1}, la seconde augmente jusqu'à 90°C pour atteindre un palier à 3330 cm^{-1}. Cette bande ne montre pas un comportement pseudo-harmonique mais très atypique. Il pourrait être expliqué soit par une transition intermédiaire, soit parce que cette bande peut avoir une structure plus complexe, par exemple avoir plusieurs contributions. Ces ajustements sont de toute façon à prendre avec des précautions car le signal de l'eau, le bruit de fond et une ligne de base instable les ont rendus difficiles. Les amides I au début de ce régime montrent deux pics marqués : l'un à 1636 cm^{-1} représente des amides fortement liés et l'autre à 1666 cm^{-1} représente des amides liés mais plus faiblement.

- 160 °C ≤ T ≤ 178°C

L'amplitude de la première bande diminue pour s'annuler à 176°C. La seconde bande augmente de 3335 cm^{-1} à 3340 cm^{-1}, en fréquence et garde une amplitude à peu près constante. La bande amide I à 1636 cm^{-1} diminue pour laisser place à un épaulement vers 1650 cm^{-1}. L'intensité de la première évolue parallèlement à celle de la bande ν_{NH} à 3250 cm^{-1}. L'autre bande amide I vers 1667 cm^{-1} varie peu en fréquence et en déplacement comme la bande ν_{NH} à 3330 cm^{-1}.

- 178°C ≤ T ≤ 194°C

Ce domaine est caractérisé par la présence d'une bande amide A à 3426 cm^{-1} qui correspond à des groupements amide très peu liées. Cette bande à une largeur de 16 cm^{-1} ce qui est inférieur à celle des autres bandes. Cette étroitesse montre que l'on a une distribution étroite des constantes de force de la liaison N-H. Cette faible largeur avec une fréquence élevée montre que cette bande représente des élongations N-H d'amides vraiment isolés et non pas simplement très faiblement liés par des liaisons H. Cette bande commence à apparaître dès le régime précédent mais avec une faible intensité. Dans ce régime, il s'agit d'une bande ν_{NH} qui recouvre l'harmonique des imides. Dans ce domaine, les bandes amides I se confondent à 1661 cm^{-1} et recouvrent la bande imide à 1658 cm-1.

- 194°C ≤ T

La bande à 3396 cm^{-1}, jusque-là très minoritaire, s'accroît et devient majoritaire. On avait attribué cette bande à température ambiante à une bande harmonique de l'élongation C=O des imides, mais son poids augmente de deux ordres de grandeur. Cette bande représente dans ce régime des amides très faiblement liés. Dans cet état on a donc majoritairement des amides très faiblement liés. Cependant on trouve encore la bande à 3335 cm^{-1}, qui représente des amides moins faiblement liés. Les bandes amides I et $\upsilon_{C=O}$ des imides se recouvrent encore largement même si elles sont un peu plus résolues que dans le régime précédent (1658, 1661 et1664 cm^{-1}). On peut donc à nouveau détecter deux bandes amide I. Dans ce régime qui est le fondu, tous les amides ne sont donc pas équivalents et on trouve encore au moins deux groupes d'amides distincts.

Les transitions observées par IRTF coïncident avec les transitions que l'on a déjà rencontrées en DSC et en spectroscopie UV-Vis.

- 25°C ≤ T ≤ 160°C : région où la forme I est dominante
- 160°C ≤ T ≤ 178°C : région de transition forme I + forme II
- 178°C ≤ T ≤ 194°C : région où la forme II est dominante
- 194°C ≤ T : région à l'état isotrope

Ces résultats prouvent que le passage d'une forme à l'autre s'accompagne d'une réorganisation du réseau de liaisons H. La forme I est celle dont les liaisons H sont les plus fortes avec des bande amide A à 3250 et 3320 cm^{-1}. La forme II est caractérisée par la perte des amides liés donnant la bande de fréquence la plus basse vers 3250 cm^{-1} et par l'apparition d'amides non liés dont la bande apparaît à 3426 cm^{-1}. La forme II qui est plus stable est paradoxalement formée par la perte de liaisons H. Sa formation nécessite une certaine température pour détruire les liaisons H de la forme I.

Dans la forme II on trouve deux bandes à 3340 et à 3419 cm^{-1}. Les aires de ces deux bandes sont dans un rapport de 90/10 en faveur de la bande à 3340 cm^{-1}. Au chapitre précédent, nous avons pu estimer le rapport d'extinction entre ces bandes de 1.5. Ainsi il peut être appliqué ici, ce qui permet d'obtenir un rapport des fractions en amides I liés et libres de 85/15.

3.3.3 Etude en température pendant le refroidissement

La variation d'absorption IR a été également suivie lors du refroidissement du film de PBI-C10 à T_{amb}, ces résultats étant résumés en **Figure 70**.

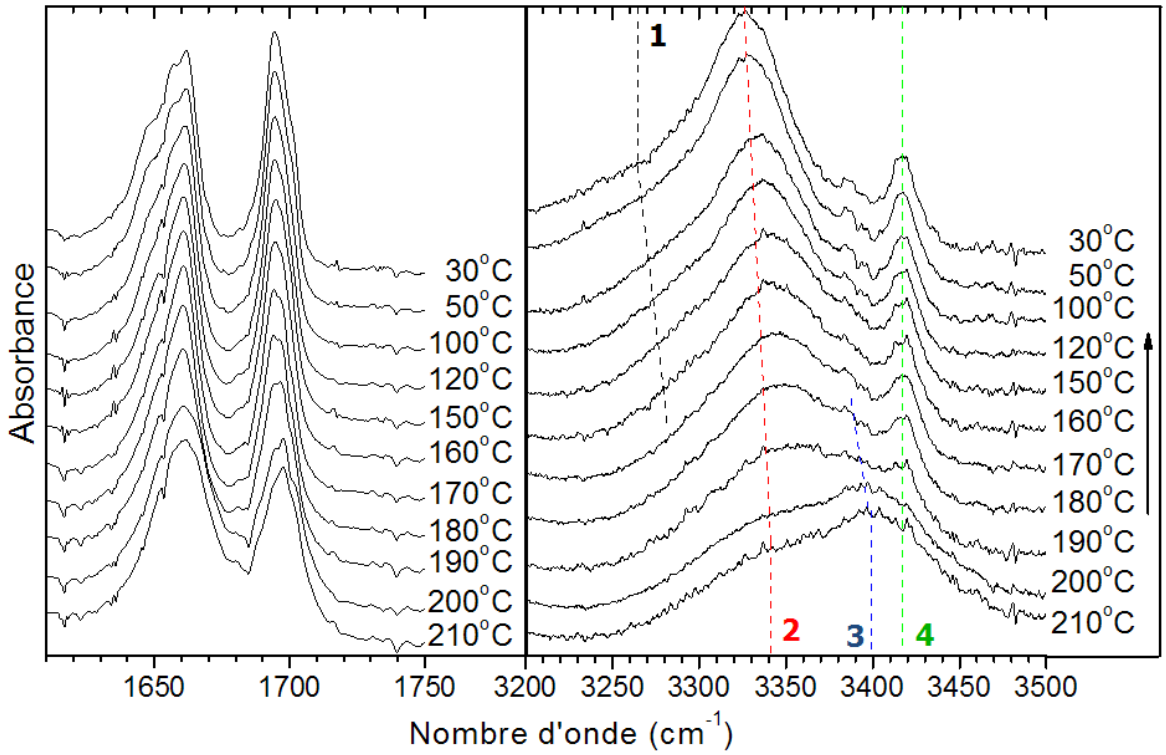


***Figure 70**: Evolution des spectres d'absorption IRTF pour un film de PBI-C10 refroidi de 215°C à 25°C Les signatures caractéristiques de δ_{N-H} sont annotées (pics de 1 à 4).*

On part du fondu à 215°C avec des spectres identiques à ceux observés en fin de chauffe. Dans la première phase de refroidissement, jusqu'à 170°C, les spectres évoluent de façon inverse et réversible à ce qui est observé pendant la chauffe :

- T > 191°C : pic majoritaire à 3393 cm^{-1} ; pic important mais de moindre amplitude à 3330 cm^{-1}
- T = 191°C : apparition d'un bande minoritaire à 3420 cm^{-1} correspondant à une population minoritaire d'amides non-liés. Diminution de la bande vers 3393 cm^{-1} au profit de la bande à 3330 cm^{-1}. Le passage en phase solide induit une augmentation du nombre de liaisons H (3330 cm^{-1}) alors qu'une partie reste libre (3420 cm^{-1}).

Le spectre à 170°C en refroidissement est identique à celui obtenu à 175°C pendant la chauffe. Quand la température baisse encore les caractéristiques de ce spectre sont conservées. A partir de 156°C il apparaît une bande à 3270 cm^{-1}, qui reste minoritaire. Par ailleurs, la bande à 3420 cm^{-1} persiste jusqu'à T_{amb}, c.à.d. en dessous de la température à laquelle elle apparaît lors de la chauffe.

Le spectre final de PBI-C10 forme II à 25°C est nettement différent de celui du PBI-C10 forme I du début de l'expérience. On a un spectre qui est proche de ce qui a été observé

entre 170°C et 192°C pendant la chauffe et qui a été attribué à la forme II. Ce qui montre une nouvelle fois que cette transition, forme I → forme II est irréversible.

En examinant plus précisément, le spectre de la forme II qui apparaît à 191°C est rigoureusement identique à celui de la forme II obtenue pendant la chauffe entre 178°C et 194°C. Il présente la même répartition NH liés/NH libres de 85/15. Le spectre reste identique jusqu'à 172°C, puis des différences légères apparaissent. En dessous de cette température on a une apparition d'une bande à 3270 cm^{-1} qui est proche de celle observée dans la forme I, mais avec une intensité plus faible. L'aire de ce pic augmente jusqu'à 0.58 et parallèlement l'aire du pic **2** diminue de 1.21 à 1 alors que celle du pic **4** reste constante. Cette transformation est donc une conversion des amides ayant une bande νNH à 3340 cm^{-1} en amides à νNH à 3270 cm^{-1}, c.à.d plus fortement liés. Cette conversion est relativement faible et ne concerne que 15 % des amides II même si l'aire du pic 1 représente 30 % des aires totales, ce pic ne représente que 15 % des amides. Ces estimations sont évidemment grossières mais fixent les ordres de grandeur.

La bande qui apparaît à 3270 cm^{-1} lors du refroidissement est proche de la bande à basse fréquence observée pour la forme I. Mais elle ne peut pas être due à la reformation d'une fraction de forme I, car l'UV permet d'exclure cette hypothèse. Il s'agit donc d'une relaxation normale de la forme II à basse température.

Comme pour la chauffe, lors du refroidissement on remarque une évolution des spectres IR très semblable à celle des spectres UV-Vis.

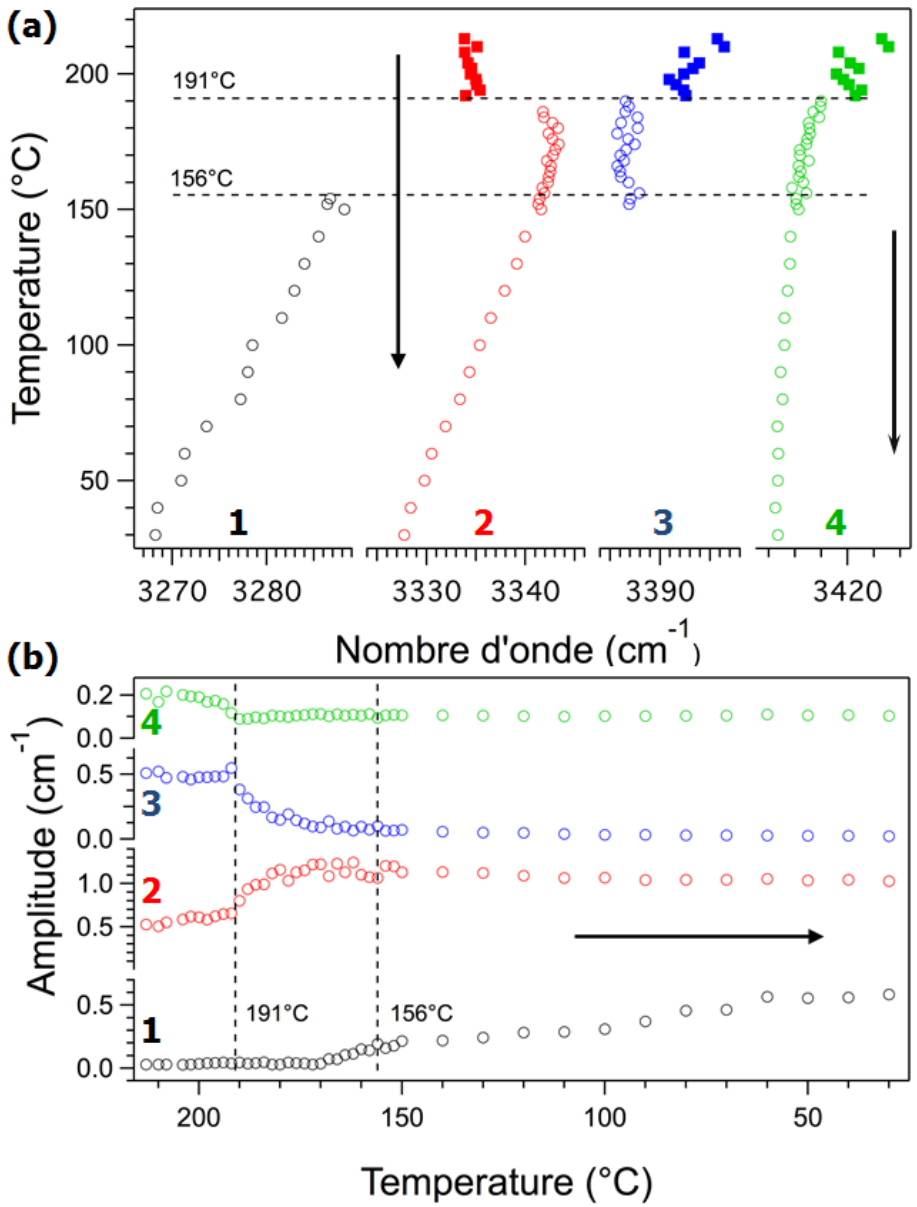


***Figure 71**: Evolution des fréquences des $\delta_{N\text{-}H}$ en fonction de la température lors du processus de refroidissement d'un film de PBI-C10 phase isotrope → forme II. (a) Evolution de la position du maximum du pic. (b) Evolution de l'amplitude de la contribution estimée par le calcul de la surface des pics.*

On peut estimer que les bandes 3 et 4 (à 3440 et 3327 cm^{-1}) de la forme II dans les films ont le même rapport d'extinction molaire que les bandes 3 et 4 dans les gels (à 3330 et 3432 cm^{-1}). Cette approximation grossière permet d'estimer le poids relatifs des différentes bandes correspondant à différents types de liaisons H.

Fréquences de contribution $\delta_{N\text{-}H}$ (cm^{-1})	Nature des liaisons H entre groupements amide	Proportion (%) d'amide
3268	amides liés - liaisons H fortes	15
3328	amides liés - liaisons H faibles	70
3420	amides non-liés	15

***Tableau 15**: Nature et proportions estimées pour les liaisons H présentes dans la forme II du PBI-C10.*

Ces pourcentages sont très approximatifs mais montrent que la forme II à température ambiante est très complexe. Seulement un tiers des amides forment des liaisons H fortes, plus de la moitié des liaisons H plus lâches et une minorité restent libres. On voit donc que le refroidissement ne produit ni un renforcement de toutes les liaisons H ni une connexion de tous les amides. On a donc une structure qui est « frustrée » du point de vue de ses interactions H.

Ceci est en accord avec la proportion d'une structure frustrée de la forme II. Nous verrons dans la Section **IV.5.5** que cette dernière hypothèse est étayée par la modélisation structurale de la forme II.

Si on compare l'ensemble de ces résultats avec la spectroscopie UV-Vis, nous détenons une preuve supplémentaire de l'existence d'une transition évolutive entre 160°C et 190°C. En plus nous savons que cette transition est reliée aux interactions intermoléculaires, de type liaison H associant les unités amide, et peut engendrer une réorganisation structurale.

4. Transition structurale Forme II → Forme I

Comme nous l'avons vu précédemment, la transition forme I → forme II est induite par un recuit thermique à T≥190°C. Nous avons aussi établi que ce processus est thermiquement irréversible. Toutefois, nous allons montrer qu'il est possible de réaliser la transition inverse en plaçant un échantillon de film de PBI-C10 forme II en présence de différents solvants organiques. Nous pouvons effectuer des recuits en vapeurs de solvants pour induire la transition inverse forme II – forme I. La méthode de recuit en vapeurs de solvants a été largement employée pour induire des modifications structurales et morphologiques de matériaux polymères[8], moléculaires[9] et auto-assemblés[10] en films minces.[11] En particulier dans le cas des systèmes conjuguées telles les phtalocyanines des transformation de structure de type forme α → forme β sont induites en présence de solvants organiques du type alcool ou acétone.[12,13] Nous avons considéré deux classes de solvants organiques : ceux qui solubilisent le PBI-C10 à froid ou à chaud ($T < T_{éb}$ et maximum 100°C), que nous définissons comme « bons solvants », et les solvants qui ne permettent pas de dissoudre les PBI-C10 même à chaud que nous définissons comme « non solvants ». Nous allons montrer que cette transition peut également être induite par ces « non-solvants » par contact direct à l'état liquide, pour lesquelles nous avons pu suivre des cinétiques de transition en fonction de leur nature chimique.

4.1 Influence des vapeurs des « bons solvants »

Les films des PBI-C10 de forme II ont été placés dans des cristallisoirs fermés et saturés en vapeurs de différents solvants organiques. On observe au cours du temps que les films de forme II (rouges) se transforme en forme I (verts) lors de l'exposition aux vapeurs des solvants figurant dans le **Tableau 16**. Les transformations de phase ont des temps caractéristiques variables en fonction de la nature chimique du solvant. On note en particulier que ces temps caractéristiques augmentent lorsqu'on diminue le pouvoir solubilisant des solvants. Pour un bon solvant comme le chloroforme la transformation se fait en 2 min alors que pour un mauvais solvant comme le cyclohexane, la transition nécessite 24 h.

Solvant	Temps
chloroforme	2 min
dichlorométhane	5 min
p-xylène	15 min
ODCB	15 min
o-xylène	30 min
Propylamine	1 h
Diméthylformamide	1.5 h
trans-décaline	6 h
cis-décaline	12 h
Hexanol	12 h
Cyclohexane	24 h

***Tableau 16**: Temps nécessaire pour chaque solvant pour induire la transition forme II – forme I.*

Dans ce cas, le mécanisme de transformation implique une étape de « redissolution » du film en présence d'un film de solvant adsorbé et à l'état liquide. Ainsi, on a en réalité une transformation en deux étapes : 1) forme II → phase isotrope (état dissous) ; 2) phase isotrope → forme I (recristallisation) (lors du séchage de l'échantillon).

4.2 Influence des « non solvants »

La deuxième catégorie de solvants étudiés concerne les solvants qui ne peuvent pas induire la solubilisation, même à chaud, du PBI-C10. Pour ces solvants, les films de forme II en présence de vapeurs ne sont pas transformés en forme I. Toutefois, nous avons observé qu'en mettant les films de forme II en contact avec les non-solvants en phase liquide, la transition vers la forme I est observée. La **Figure 72** montre l'évolution au cours du temps du spectre d'absorption UV-Vis d'un film de PBI-C10 forme II plongé dans l'éthanol.[14] Un changement de couleur, de rouge au vert, est observé alors que ce phénomène ne s'est pas produit pour ces solvants en phase vapeur.

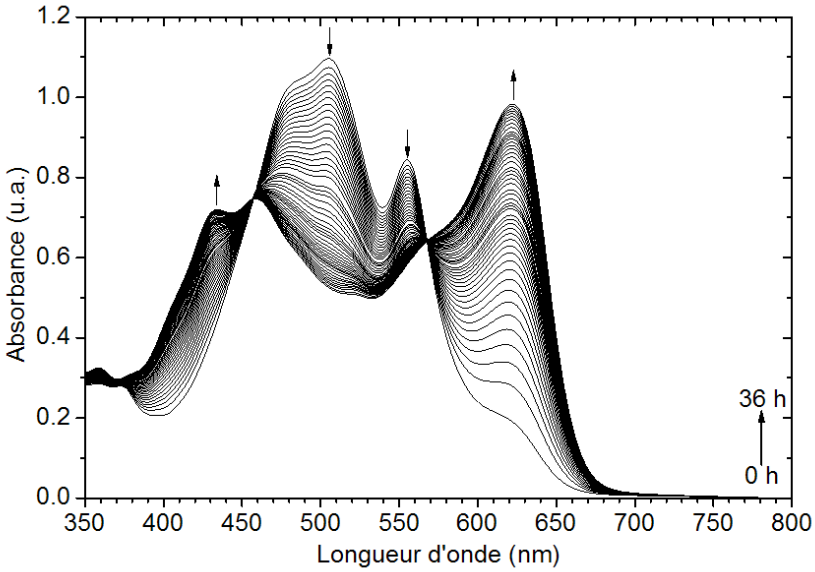


***Figure 72**: Evolution au cours du temps du spectre d'absorption UV-Vis d'un film de PBI-C10 forme II en contact avec de l'éthanol.*

Le spectre initial est caractéristique de la forme II du PBI-C10, avec une légère contribution de la forme I. En effet le premier spectre ne correspond pas à t=0, une faible proportion de forme I étant déjà générée. Au cours du temps l'intensité du pic caractéristique de la forme I (623 nm) augmente et l'intensité des pics de la forme II (505 nm et 555 nm) diminue. Dans le cas présenté, celui de l'éthanol, on observe une saturation du pic à 623 nm au bout de 36 h. Pendant cette durée, la forme II a été totalement convertie en forme I. Deux points isosbestiques sont observés à 456 nm et à 567 nm. Leur présence indique une réaction de transformation simple Forme II → Forme I sans passer par des états intermédiaires. Ceci est différent de la transformation Forme I → Forme II par voie thermique : cette dernière ne montrait aucun point isosbestique, suggérant l'existence d'états intermédiaires entre la forme I et la forme II.

Afin de déterminer les cinétiques de transformation pour différents solvants, nous avons mesuré l'absorbance des films à 623 nm en fonction du temps. En effet, l'absorption à 623 nm est typique de la forme I. Elle est donc proportionnelle à la concentration en forme I dans les films et que les seules espèces présentes sont les deux formes I et II nous pouvons donc tracer la variation de la concentration relative de forme II dans le film de PBI-C10 au cours du temps (voir **Figure 73**). L'ajustement des courbes de cinétique montre une décroissance exponentielle simple, caractéristique d'une cinétique d'ordre I.

$$\frac{[FormeII]}{[FormeII]_0} = e^{-kt}$$

Ce comportement indique que la cinétique observée n'est pas limitée par la diffusion du non-solvant dans le film de la forme II, car pour un processus de diffusion on s'attend à une cinétique qui varie en $\frac{1}{\sqrt{t}}$.[15]

Nous avons calculé les constantes de vitesse pour plusieurs non-solvants, regroupées dans le **Tableau 17**.

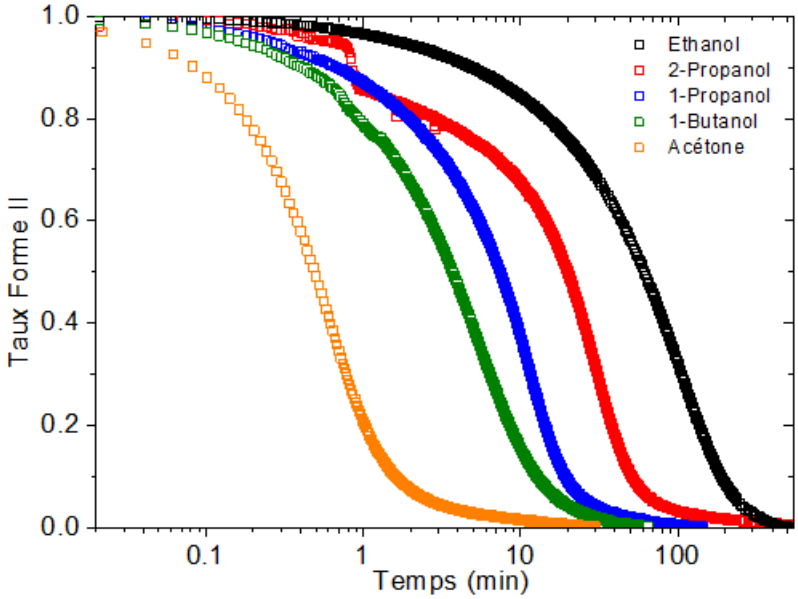


***Figure 73**: Evolution en fonction du temps de la concentration en forme II dans les films de PBI-C10 plongés dans différents « non-solvants ».*

Non-solvant	Constante de vitesse (min^{-1})
Acétone	1.433
1-Butanol	0.185
1-Propanol	0.105
2-Propanol	0.038
Ethanol	0.013
Méthanol	<0.001

***Tableau 17**: Constantes de vitesse de la transformation forme II → forme I pour des films de PBI-C10 plongés dans différents « non-solvants ».*

La cinétique de transition forme II → forme I avec l'acétone est environ 10 fois plus rapide qu'avec le 1-butanol et le 1-propanol et 30 fois plus rapide qu'avec le 2-propanol.

Concernant les traitements en vapeurs d'alcools on observe une dépendance de la constate de vitesse avec la longueur de la chaîne alkyl de l'alcool. Ainsi, on n'enregistre quasiment aucune transformation pour le méthanol même après 8 h alors que pour le 1-butanol la forme II est entièrement transformée en forme I en une heure. Par conséquent,

même si la présence d'une fonction –OH est nécessaire pour induire la transformation forme II → forme I, la longueur de la chaîne alkyl conditionne la vitesse de transformation.

4.3 Analyse du mécanisme de transformation de phase Forme II $\xrightarrow{non-solvant}$ Forme I

Cet effet des « non-solvants » sur une transition entre deux formes polymorphes d'un composé conjugué a été déjà observé dans le cas des phtalocyanines.[12,13] Dans leur étude Iwatsu *et al.* ont également mis en évidence l'influence des alcools de petite taille sur la transition forme α → β du ZnPc. Deux explications ont été proposées. Selon un premier modèle, ils suggèrent la possibilité d'un faible transfert de charge entre les doublets non-liants de l'oxygène de l'alcool et l'atome métallique au sein de la phtalocyanine. Il en résulte une faible modification de la densité π-électronique du macrocycle des phtalocyanines qui pourrait induire une réorganisation structurale des molécules. Cette réorganisation à lieu à la surface des domaines cristallins et se propagent vers l'intérieur.

Iwatsu a proposé un deuxième type de mécanisme rendant compte de la transition α → β en présence de non-solvant en termes de mûrissement d'Ostwald.[16] Si on considère un ensemble de domaines cristallins de tailles différentes, on peut définir pour chaque domaine une concentration d'ad-molécules en équilibre avec le domaine. Cette concentration est fonction du rapport surface/volume des domaines. Ainsi, en présence d'un non-solvant conférant aux ad-molécules suffisamment de mobilité, on aura un transfert de masse des petits domaines vers les grands.[17,18] Or, Iwatsu a montré que la stabilité des formes α et β dépend de la taille des cristaux : au-delà d'une taille critique la forme β devient plus stable que la forme α. Ainsi le mûrissement d'Ostwald est à l'origine de la transition de α → β.

Néanmoins, contrairement aux observations d'Iwatsu, le PBI-C10 subit une transition de la forme thermodynamiquement stable à la forme métastable par traitement avec un non-solvant. De plus, le PBI-C10 présente très clairement la formation d'agrégats stabilisés par des liaisons H. Or, les seuls « non-solvants » induisant la transition forme II → forme I sont des solvants pouvant interagir par liaisons H avec le PBI-C10. Toutefois, concernant la série des alcools en position 1, la vitesse de réaction de transformation forme II → forme I augmente avec la taille de la chaîne alkyl. Par ailleurs, dans les cas extrêmes de MeOH et H_2O la réaction semble très lente voire impossible. Ces exemples indiquent que l'affinité chimique entre le PBI-C10 et les « non-solvants » joue un rôle important sur la transition forme II → forme I. En revanche les cinétiques de transformation ne semblent *a priori* pas être affectées par un phénomène de diffusion du non-solvant dans la matrice de PBI. Les

cinétiques ne présente pas d'évolution en $\frac{1}{\sqrt{t}}$ telle qu'on l'attend pour une diffusion 1D à partir de l'interface plane d'un film.[15] L'ensemble de ses observations suggère un mécanisme de transformation initié par le non-solvant en surface du film et qui se propage vers l'intérieur du film. Ainsi la nucléation de domaines de forme I se ferait à la surface des films en contact directe avec le non-solvant. La croissance des domaines de forme I se propagerait ensuite de proche en proche à travers le film. A ce niveau de notre étude, nous ne pouvons pas exclure un effet de gonflement du film de PBI-C10 par les non-solvants tel qu'observé dans le cas des films amorphes de polycarbonate en présence d'acétone.[19] Pour vérifier la rétention en solvants d'un film de PBI-C10 après traitement à l'acétone, nous avons réalisé une expérience d'analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats ne montrent aucune perte de masse reliée à un relargage potentiel d'acétone. Par conséquent, au contact de « non-solvants » en phase liquide, PBI-C10 n'est pas solvaté. Si l'acétone diffuse dans le film, son interaction avec le PBI-C10 reste suffisamment faible pour que sa désorption soit quasi instantanée lors du séchage en atmosphère ambiante.

5. Etude structurale des polymorphes du PBI-C10

Afin de mieux comprendre l'organisation structurale au sein des deux polymorphes du PBI-C10, nous avons cherché à préparer des systèmes très orientés et le mieux structurés possible pour une étude structurale poussée. La préparation des monocristaux s'est avérée impossible, ce qui nous a incités à trouver des méthodes d'orientation de ces deux structures en films minces pour une étude structurale par microscopie électronique à transmission (MET). Les méthodes d'orientation qui ont été testées sont :

- Epitaxie sur des substrats orientés de PTFE
- Brossage mécanique des films minces
- Croissance par fusion de zone

La première méthode n'ayant pas donné de résultats probants, nous allons montrer les principaux résultats obtenus pour des films orientés par brossage mécanique et croissance par fusion de zone.

5.1 Préparation de films orientés de PBI-C10

5.1.1 Préparation des films orientés de PBI-C10 forme I

Le brossage mécanique est une méthode d'orientation très efficace majoritairement employée sur des polymères conjugués.[20,21] Des études récentes ont montré que le contrôle de

la température de l'échantillon lors du brossage permet d'améliorer dans certains cas l'orientation des films.[22] L'utilisation de températures élevées permet en général d'atteindre un état désorganisé des chaînes latérales alkyles sur le squelette conjugué, ce qui facilite grandement l'orientation des molécules et macromolécules lors du brossage. Pour cette raison nous avons déterminé les conditions optimales de brossage des films de PBI-C10 dans la forme I. Le niveau d'orientation atteint a été visualisé par spectroscopie polarisée UV-Vis.

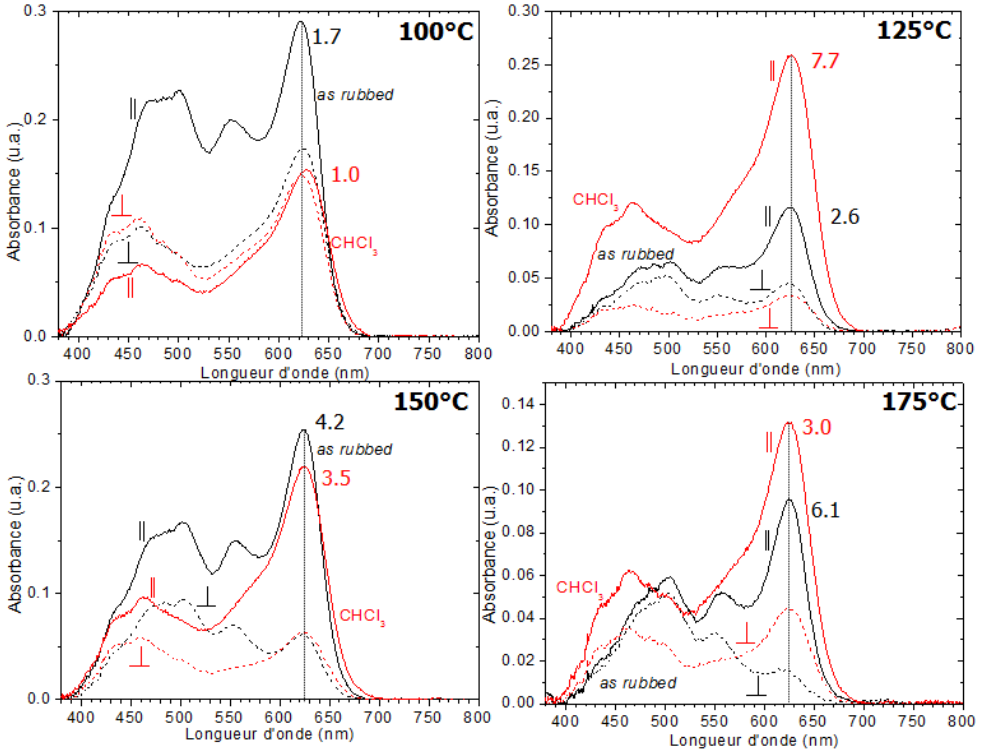


***Figure 74**: Spectres d'absorption UV-Vis en fonction de l'orientation par rapport au brossage d'un film de PBI-C10 orienté par brossage à différentes températures à l'état brut (après brossage) et après un traitement aux vapeurs de $CHCl_3$ (durée 30 min); les nombres indiquent les rapports dichroïques (spectres corrigés pour éliminer la contribution reliée à la diffusion).*

La **Figure 74** présente l'évolution du spectre UV-Vis en fonction de la température de brossage du film. Comme nous l'avons montré dans les sections précédentes nous avons restreint l'étude à des températures de brossage inférieures à 175°C, pour ne pas induire la transition vers la Forme II. Afin de quantifier le niveau d'orientation atteint nous avons tracé le rapport dichroique (DR) à 623 nm en fonction de la température de brossage (voir **Figure 75**). Comme pour les polymères conjugués, du type P3HT ou pBTTT, la température de brossage permet de contrôler l'orientation des films : le rapport dichroïque augmente avec la température de brossage, entre 1.7 pour T=100°C et 7.9 pour T=175°C. Pour tous les échantillons, l'absorption maximale est observée lorsque la polarisation incidente est parallèle au sens du brossage. Sachant que les transitions impliquées dans l'absorption du PBI-C10 sont essentiellement polarisées selon le grand axe moléculaire, ceci suggère que ce

grand axe moléculaire fait un angle à 90° avec la direction de brossage. Il est à noter toutefois que le spectre des films brossés présente des différences importantes avec celui des films avant le brossage dans le domaine 400 nm et 550 nm. Il est connu que le brossage à haute température peut induire une certaine « amorphisation » du matériau, ce qui explique très probablement la modification du spectre d'absorption dans le domaine 400-550 nm. De plus le fait qu'on observe un rapport dichroïque à environ 450 nm plus faible qu'à 623 nm semblerait aller dans le sens d'un amorphisation partielle des films. De manière alternative, nous ne pouvons pas exclure une conversion partielle forme I → forme II sous l'effet de la pression lors du brossage. En effet l'apparition d'une composante caractéristique de la forme II à 550 nm pour tous les films brossés semble soutenir cette hypothèse. Afin de vérifier ce point nous avons soumis les films brossés à un traitement en vapeurs de $CHCl_3$ de 30 min à T_{amb}. En effet nous avons montré dans la Section **IV.4** que les films peuvent être parfaitement reconvertis de la forme II en forme I en présence de ce solvant. Quelle que soit la température de brossage nous observons que le traitement en vapeurs de $CHCl_3$ modifie le spectre d'absorption dans le domaine 400-550 nm alors que la composante caractéristique de la forme I (à 623 nm) reste inchangée. Toutefois parmi tous les échantillons soumis à une vapeur de $CHCl_3$, seuls les films brossés initialement à 125°C présentent une amélioration notable de l'orientation avec une augmentation du DR de 2.6 à 7.7. Pour toutes les autres températures de brossage, on observe une perte de l'orientation après exposition aux vapeurs de $CHCl_3$. Nous avons donc obtenu une méthode de préparation reproductible de films minces orientés de forme I :

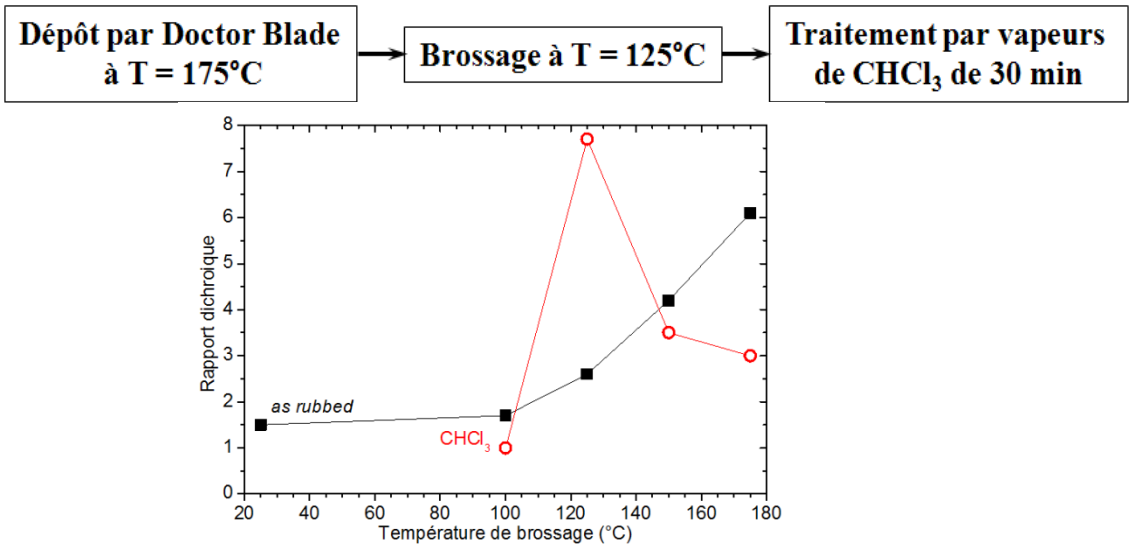


***Figure 75**: Evolution du rapport dichroïque en fonction de la température pour des films de PBI-C10 brossés (carrés pleins), et après un traitement aux vapeurs de $CHCl_3$ (durée 30 min) (cercles creux).*

5.1.2 Préparation des films orientés de PBI-C10 forme II

Dans un premier temps nous avons essayé d'obtenir directement des films orientés de la forme II par brossage à 190°C. Malheureusement le brossage à 190°C induit une perte de matière très importante. Par conséquent nous avons plutôt essayé de convertir un film orienté de forme I en forme II, par un traitement thermique. Ce traitement a été réalisé de deux manières différentes, soit par un recuit simple à 190°C pendant 5 h (durée pour laquelle la meilleure orientation est observée), suivi d'un refroidissement lent, soit par une méthode de fusion de zone avec un recuit local à 230°C. Les **Figure 76** et **Figure 77** présentent les résultats de MO obtenues pour les films de forme II préparés par ces protocoles. En MOP, on voit très bien une très forte biréfringence des films dans les deux cas. En spectroscopie d'absorption polarisée on mesure un rapport dichroïque de l'ordre de 2.1-2.2 pour les deux types d'échantillons de forme II. A nouveau le maximum d'absorption est observé lorsque la polarisation incidente est parallèle au sens du brossage.

Mizugushi *et al.* ont étudié la polarisation de l'absorption d'un cristal de N,N'-di-bis(2-(4-pyridyl)ethyl)perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) donnant des agrégats de type J.[23] Le maximum d'absorption vers 622 nm est polarisé dans le sens du grand axe moléculaire du PBI. Ceci implique que dans nos films orientés de forme I, le grand axe de PBI possède une composante non nulle selon l'axe de brossage. Selon des études sur les monocristaux de PTCDA qui présentent un spectre d'absorption typique d'agrégat de type H, l'absorption est polarisée dans le plan moléculaire.[24] Donc, pour les films orientés de forme II, le plan moléculaire des PBI-C10 doit posséder une composante non nulle selon l'axe de brossage. Cette observation sera nécessaire pour la compréhension de l'organisation supra-moléculaire du PBI-C10 forme II (voir Section **IV.5.4.**).

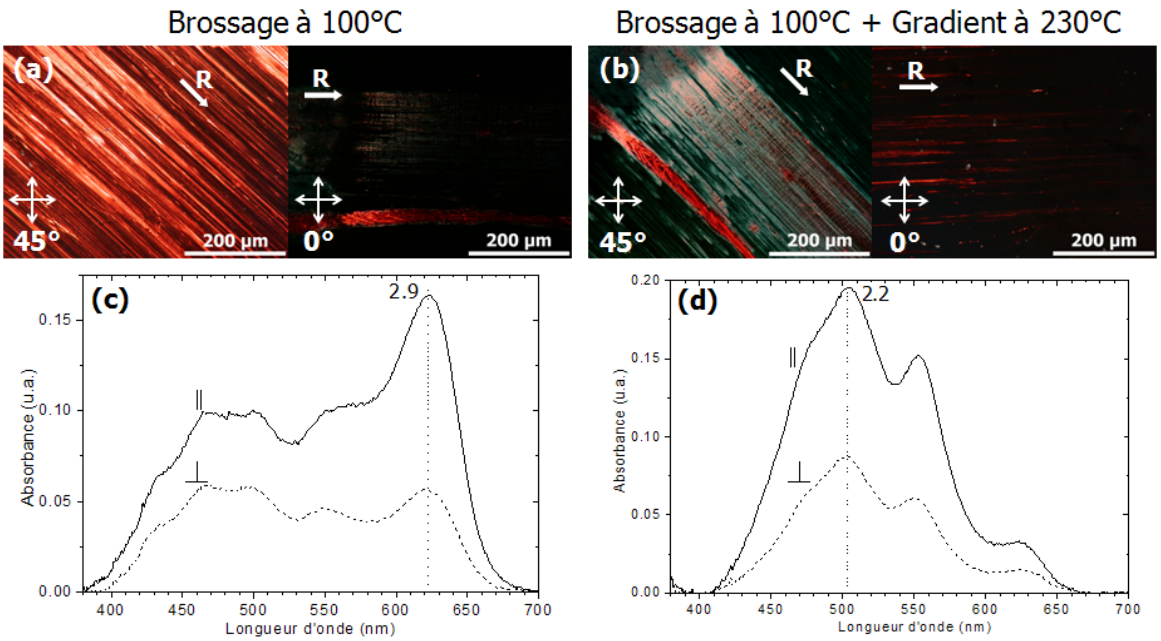


***Figure 76**: Propriétés optiques d'un film de PBI-C10 orienté par brossage à 100°C (a,c), suivi d'un traitement par gradient local à 230°C (b,d) à une vitesse de 4 µm/s : (a,b) Images du film en MOP (c,d) Spectres d'absorption UV-Vis en fonction de l'orientation par rapport au brossage ; les nombres indiquent les rapports dichroiques (spectres corrigés pour éliminer la contribution reliée à la diffusion). L'axe R indique la direction de brossage.*

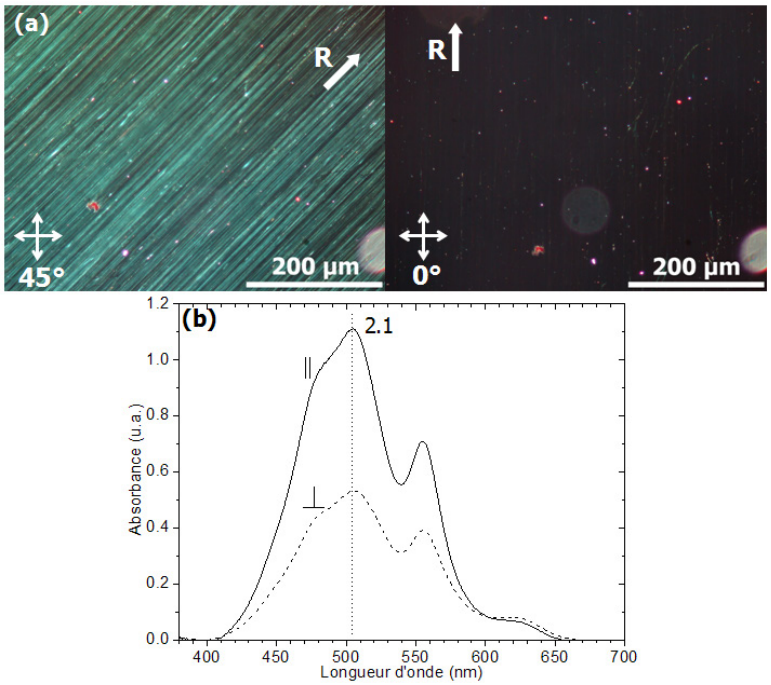


***Figure 77**: Propriétés optiques d'un film de PBI-C10 orienté par brossage à 125°C suivi d'un recuit à 190°C pendant 5 h et refroidi à 0.5°C/min : (a) Images du film en MOP (b) Spectres d'absorption UV-Vis en fonction de l'orientation par rapport au brossage ; le nombre indique le rapport dichroique (spectres corrigés pour éliminer la contribution reliée à la diffusion). L'axe R indique la direction de brossage.*

5.2 Etude structurale de la forme I du PBI-C10 par diffraction électronique

Pour comprendre l'organisation moléculaire ainsi que les différences entre les formes I et II, nous avons fait une étude approfondie à l'aide de la diffraction électronique sur des échantillons de films orientés de PBI-C10 en forme I et forme II.

La **Figure 78** présente le cliché obtenu dans le cas des films orientés de PBI-C10 sous forme I (films brossés à 125°C et soumis à fusion de zone à 120°C). Le cliché contient une réflexion très intense sur l'équateur avec une distance réticulaire de 34 Å. Cette distance représente l'écart entre deux colonnes de molécules voisines empilées. Les colonnes sont orientées dans le sens du brossage (*cf.* **Figure 78c**). D'autres réflexions plus diffuses sont observées sur le cliché. Une réflexion très fortement arquée et diffuse est observée pour d_{hkl} = 4.8 Å, au niveau du méridien dans le sens du brossage. Cette raie est sûrement attribuée à la distance d'empilement intermoléculaire imposé par les liaisons H le long de la colonne. En effet, cette distance d'empilement est proche de celle obtenue pour le PBI-C8 (4.9 Å). La faible intensité et le caractère diffus de la raie suggèrent un degré d'ordre très faible contrairement à l'organisation des colonnes de PBI-C8 qui donne une raie très intense et peu arquée. Un autre arc de cercle est visible à 40° du méridien et correspond à une distance réticulaire de 3.4 Å, qui pourrait être attribuée à la distance d'empilement π-π entre deux cœurs de PBI dans une colonne.[25] Globalement le cliché de diffraction de la forme I est très peu détaillé avec un nombre très restreint de réflexions ce qui traduit un degré d'ordre assez faible et ce malgré la formation des fibrilles très étendues (longueur > 5 µm).

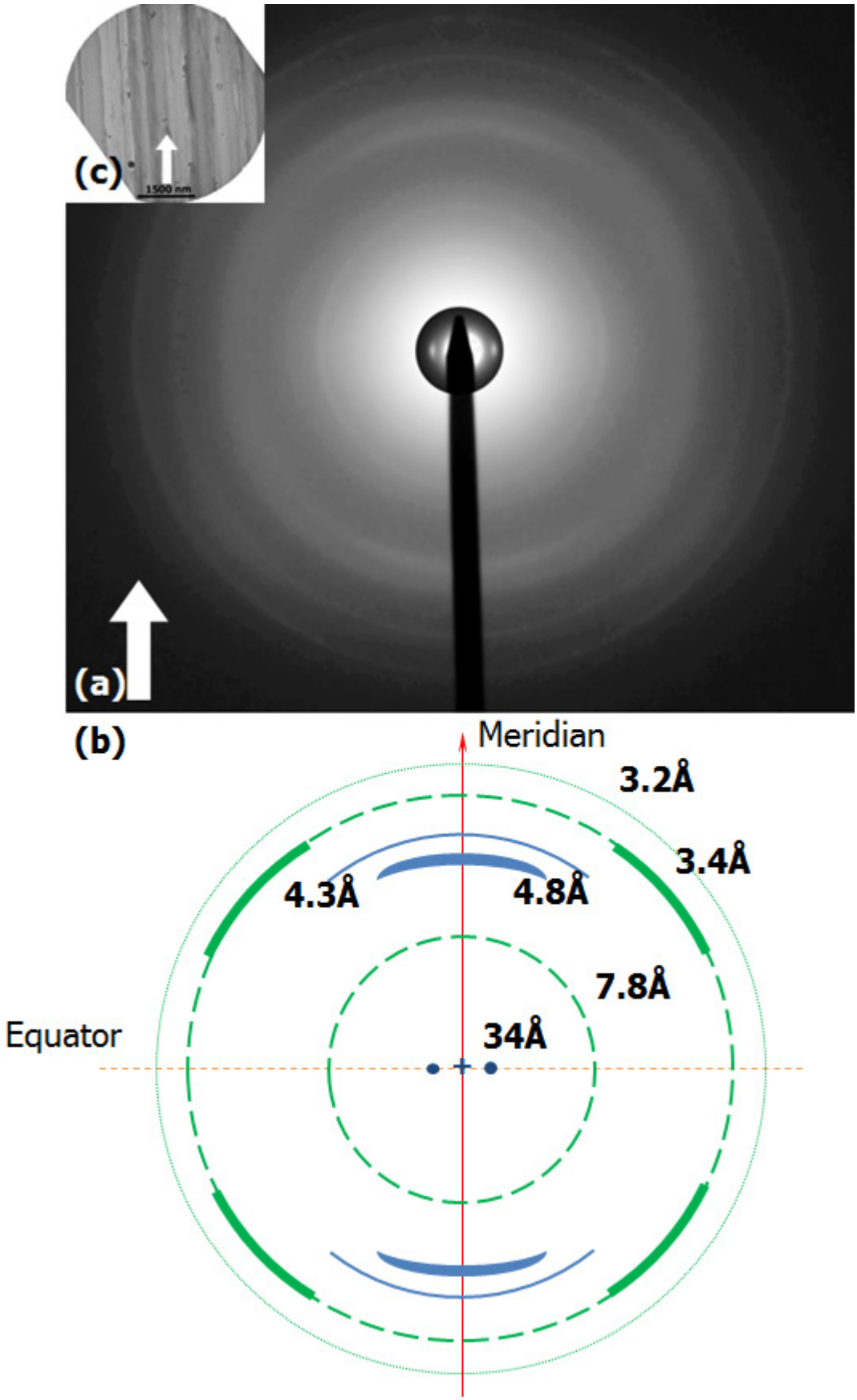


Figure 78: *(a) Cliché de diffraction du film orienté de PBI-C10 forme I ; (b) Schéma descriptif du cliché de diffraction ; (c) Image en champ clair de la zone de diffraction.*

Discussion :

Nous avons retrouvé dans la littérature des études qui portent sur des systèmes similaires à base de PBI. Dans un premier cas il s'agit des PBI N,N' substitués par des dendrons de type alkoxyphényle, qui ne forment pas de liaisons H étudiés par Percec *et al* (voir **Figure 79a**).[5] Pour ces systèmes, les auteurs ont mis en évidence la transition irréversible entre une phase lamellaire (stable à basse température) et une phase hélicoïdale (stable à haute température). En fonction de la taille des chaînes alkyle la transition se fait à des températures entre 118°C et 121°C, accompagnée par des enthalpies de l'ordre de 100 kJ/mol. La phase lamellaire est obtenue uniquement dans les films déposés par *drop casting* à partir d'une solution dans le chloroforme. A partir des études par diffraction des rayons X, Percec *et al.* ont proposé une maille de symétrie $P2_1$ pour ce système lamellaire avec les paramètres a = 51.7 Å, b = 24.6 Å, c = 4.8 Å, β = 116.5°. Un schéma de l'empilement moléculaire est illustrée en **Figure 79b**. On observe qu'il est composé de colonnes parallèles de molécules inclinées par rapport à l'axe de la colonne. On distingue également deux distances caractéristiques : une distance d'empilement le long de l'axe **c** de 4.8 Å et une distance de π-*stacking* de 4.3 Å.

Un autre système PBI, qui cette fois-ci présente la possibilité d'établir des liaisons H entre les substituants, a été étudié par Frauenrath *et al.*[26] et a été précédemment évoqué lors de l'étude de la structure des agrégats de PBI-C8 obtenus à partir des solutions dans le *p*-xylène. Nous rappelons que les substituants en position imide sont composés d'un bloc oligo-peptide, responsable de la formation de liaisons H, et d'un bloc de polyisobutylène (voir **Figure 79c**). Le modèle proposé par les auteurs comprend un empilement des molécules de PBI dans l'axe imposé par les liaisons H avec une période entre les blocs oligo-peptide de 4.7 Å. Dans ce cas les cœurs de pérylène sont aussi inclinés par rapport à l'axe de croissance, mais contrairement aux systèmes étudiés par Percec *et al.* la distance reliée au π-*stacking* est de 3.5 Å (*cf.* **Figure 79d**).

Pour le composé PBI-C10 de forme I, nous sommes également dans une situation de compétition entre l'influence des liaisons H et l'influence des interactions π-π au sein de l'empilement moléculaire. A partir du cliché de diffraction électronique nous avons identifié trois types de réflexions clés :

- les réflexions sur l'équateur à 34 Å qui correspondent à une périodicité inter-colonnes
- les réflexions larges et arquées sur le méridien à 4.8 Å qui seraient caractéristiques des liaisons H
- les réflexions arquées latérales avec un angle d'environ 40° avec le méridien à 3.4 Å, qui pourraient être attribuées aux interactions π-π

Comme dans le cas du PBI-C8, la distance inter-colonnes (34 Å) est inférieure à la longueur de la molécule en extension totale (environ 51 Å). On rappelle également qu'une interdigitation des chaînes alkyle n'est pas envisageable à cause de la différence entre l'aire de la section du cœur de pérylène (de l'ordre de 30 $Å^2$) et l'aire de la section des dendrons (de l'ordre de 60 $Å^2$). En associant ces observations aux exemples traités dans la littérature nous proposons un modèle d'empilement proche de celui de Percec et coll. pour la forme I du PBI-C10 (voir **Figure 79f**). Dans ce modèle, les liaisons H entre les groupements amide induisent un empilement des molécules dans le sens du brossage pour former des colonnes parallèles avec une distance d'empilement de 4.8 Å. Au sein des colonnes, les molécules sont inclinées avec une distance de π-*stacking* entre les plans de pérylène de 3.4 Å. On remarque que cette réflexion à 3.4 Å ainsi que la majorité des réflexions observées en **Figure 78a** présentent un aspect arqué, voire circulaire. Ceci associé à la présence de plusieurs populations d'amides liés, évoquée en Section **IV.3.3**, pourrait être expliqués par la formation à la fois des liaisons H intra-colonnaire et inter-colonnaire.

Néanmoins, étant donné que ces structures sont formées par auto-assemblage des molécules dans un solvant (*p*-xylène, chloroforme), nous ne pouvons pas exclure un collapse de la structure des fibrilles lors du séchage. Afin de s'affranchir de cet effet il conviendrait d'étudier le système dans l'état de gel en évitant le séchage, ce qui pourrait se faire en mode Cryo-TEM sur un échantillon de gel en film mince, congelé rapidement. La technique de Cryo-TEM en solvant organique est actuellement en développement et n'a pas pu être utilisée dans le cadre de cette thèse.

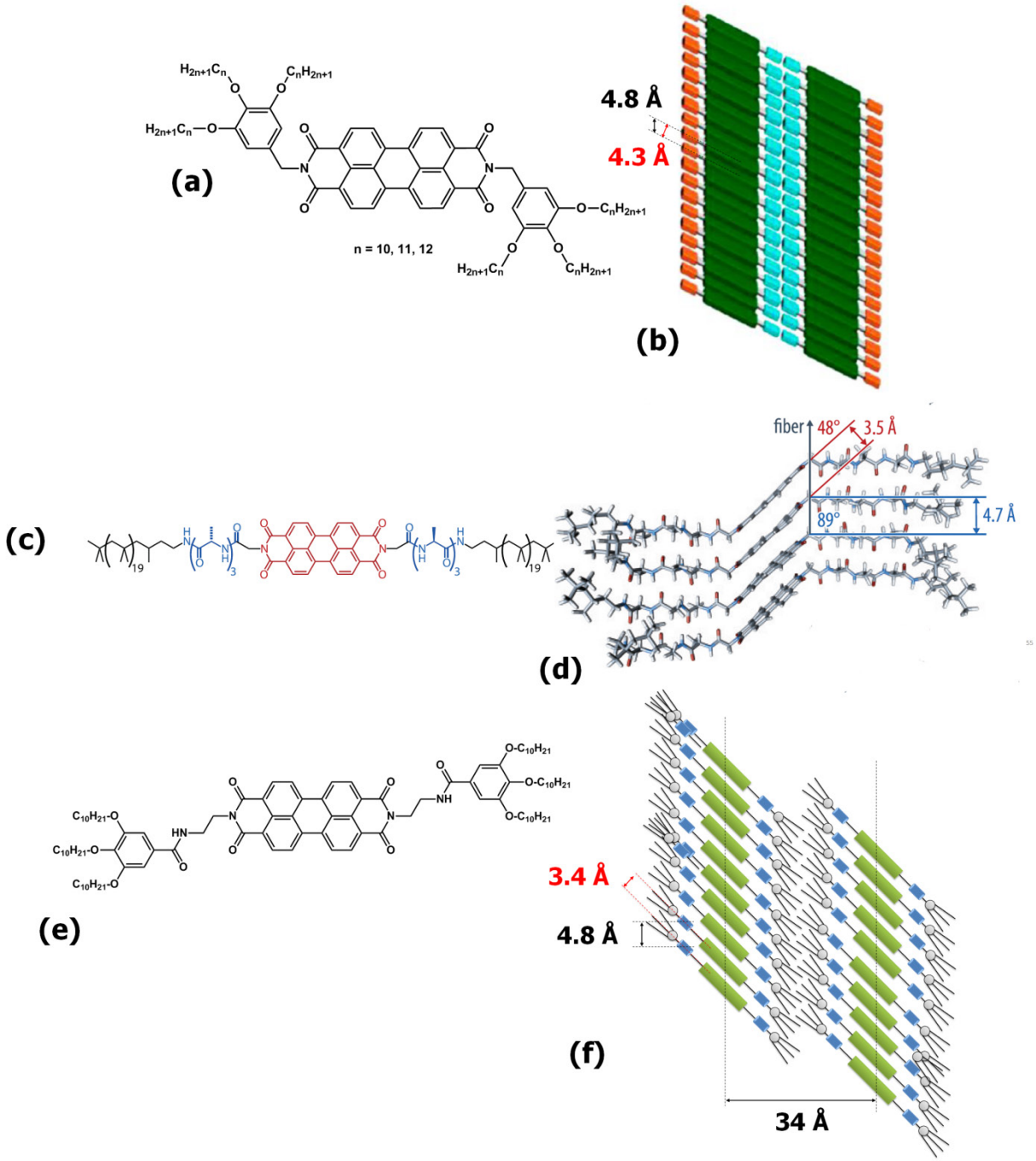


Figure 79: *(a) Schéma du système PBI étudié par Percec et al. (b) Schéma de l'empilement moléculaire lamellaire proposé par Percec et al.*[5] *(c) Schéma du système PBI étudié par Frauenrath et al. (d) Schéma de l'empilement moléculaire colonnaire proposé par Frauenrath et al.*[26] *(e) Schéma du PBI-C10. (f) Schéma de l'empilement colonnaire proposé pour PBI-C10 forme I.*

5.3 Etude structurale de la forme II du PBI-C10 : Mise en évidence d'une structure supramoléculaire hélicoïdale par diffraction électronique.

La **Figure 80** regroupe des clichés de diffraction typiques des films orientés de PBI-C10 de forme II (films brossés à 125°C et recuits à 190°C pendant 5 h). Contrairement à la forme I, les films de forme II présentent des clichés de diffraction très détaillés et riches. Les différents clichés de la **Figure 80** représentent différentes zones des échantillons. Ils montrent des clichés légèrement différents, en particulier au niveau des réflexions équatoriales correspondant à des grandes périodes. Ces clichés présentent néanmoins un élément commun, à savoir une réflexion méridienne intense et caractéristique de l'empilement des molécules au sein de colonnes avec une distance réticulaire typique de 4.6 Å. Pour cette raison les différences entre ces clichés ne traduisent pas la coexistence de plusieurs structures différentes, mais l'existence de domaines cristallins avec des plans de contact différents selon les zones observées, comme nous allons le montrer par une expérience de rotation-inclinaison.

Dans la région centrale, de part et d'autre de l'équateur, des variations sont observées. Les principales distances réticulaires sont répertoriées dans le **Tableau 18**.

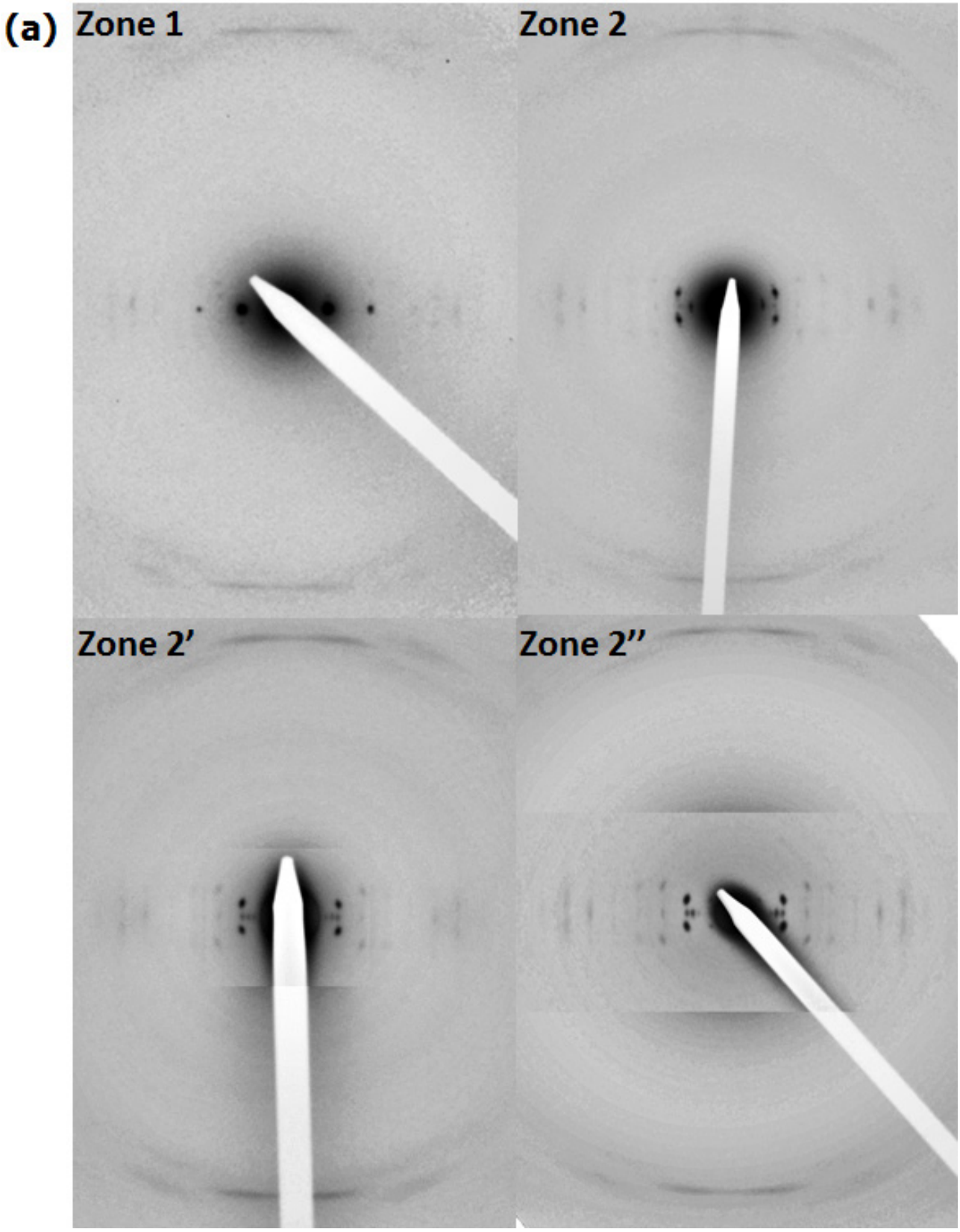


Figure 80: *(a) Clichés de diffraction électronique observés pour un film orienté de PBI-C10 en forme II. La direction de brossage est verticale pour tous les clichés représentatifs de diffraction. Plus de détails sur les réflexions équatoriales sont visibles sur la* ***Figure 80b***.

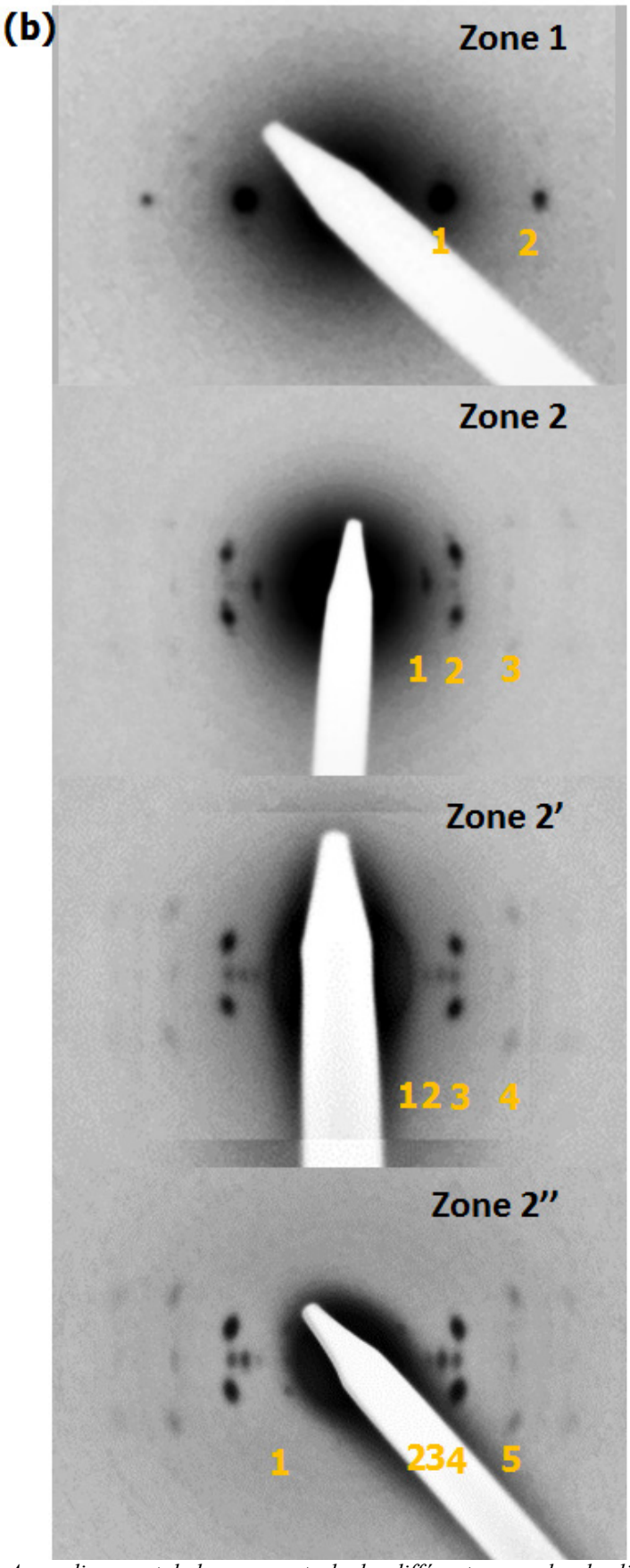


Figure 80: *(b) Agrandissement de la zone centrale des différents exemples de clichés de diffraction électronique observés pour un film orienté de PBI-C10 en forme II.*

	Distances réticulaires (Å)			
	1	**2**	**2'**	**2''**
1	*31*±1	*35±1*	*36*±1	*52*±2
2	15±1	*26±1*	*31*±1	*36*±1
3		18±1	*26*±1	*31±1*
4			18±1	*27±1*
5				18±1
p	4.6			

Tableau 18*: Principales distances réticulaires sur l'équateur pour différentes zones d'un film orienté de PBI-C10 en forme II.*

Les clichés de diffraction observés peuvent être classés en deux familles. Pour les zones de type 1, le cliché de diffraction est dominé par deux réflexions équatoriales très intenses pour d_{hkl}= 31 Å et 15.5 Å. En revanche les zones de type 2, 2` et 2`` présentent un cliché plus complexe au niveau de l'équateur avec en particulier une première strate sub-équatoriale montrant une réflexion très intense pour d_{hkl}=26 Å. Pour l'ensemble de ces trois zones, on observe plusieurs réflexions équatoriales aux très petits angles correspondant à des d_{hkl} de 52 Å, 37 Å et 31 Å.

En moyenne, les zones de type 1 sont fortement minoritaires, on observe avant tout des clichés du type 2, 2`, et 2``. Toutefois, afin de mieux comprendre la structure de la forme II, nous avons cherché à obtenir des clichés « purs » c.à.d. ne présentant qu'une série de réflexions du type *h 0 0* sur l'équateur. La **Figure 81** présente ainsi un cliché remarquable montrant des caractéristiques proches d'un monocristal, pour ce qui est des réflexions proches de l'équateur. En revanche, comme pour la forme I, on observe que les réflexions méridiennes à 4.6 Å sont très fortement arquées contrairement aux réflexions correspondant à la distance inter-colonnaire. Ceci suggère la présence de désordre dans les empilements moléculaires au sein des colonnes (à faible distance) alors que l'empilement des colonnes (à longue distance) est très bien défini. Les expériences de rotation-tilt sur des zones de ce type seront utilisées pour affiner la structure de la forme II et confirmer l'existence de différents plans de contact dans les films minces obtenus par brossage.

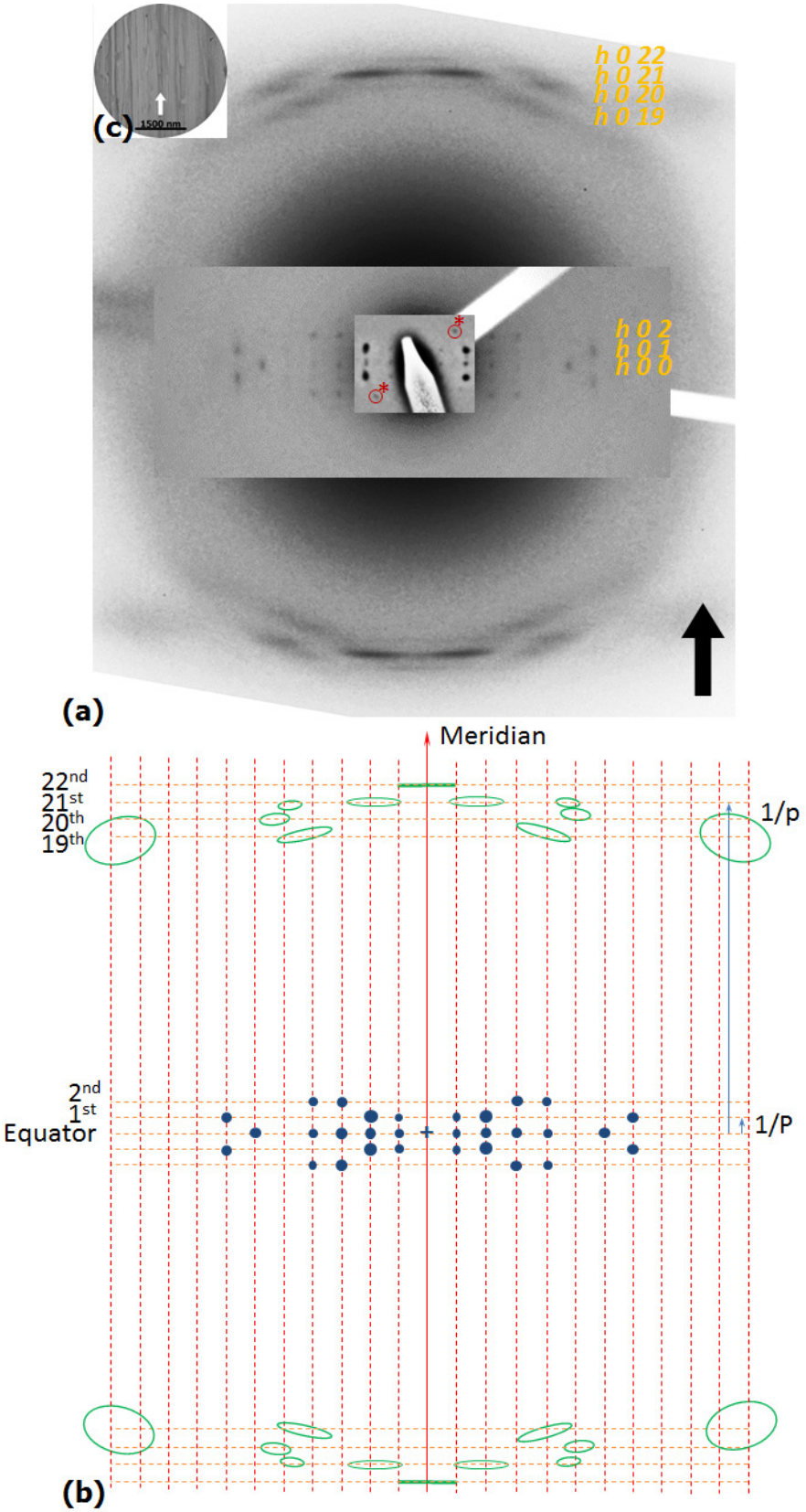


Figure 81: *(a)Cliché de diffraction du film orienté de PBI-C10 forme II (*réflexion due à une orientation minoritaire provenant d'une zone de type 1) ; (b) Schéma descriptif du cliché avec indexation des réflexions ; (c) Image en champ clair de la zone de diffraction.*

En considérant le cliché dans sa globalité, on peut placer l'ensemble des réflexions sur un réseau rectangulaire, tel que le montre le schéma de la **Figure 81b**. Ceci signifie qu'on a bien identifié une zone correspondant à un seul plan de contact unique sur le substrat. Nous identifions ainsi deux dimensions clés du réseau d'organisation du PBI-C10 : 96.6 Å et 53.6 Å. La première strate de réflexion méridionale intense correspond à la distance d'empilement des molécules dans des colonnes. Elle se situe sur la 21ième strate du réseau rectangulaire. A noter que ces deux réflexions intenses ne sont pas strictement situées sur le méridien mais, légèrement décalées. En revanche, sur la 22ième strate on remarque une réflexion faible sur l'axe méridional. En d'autres termes le cliché de diffraction montre l'existence de deux périodes caractéristiques : une période d'empilement moléculaire de 4.6±0.1 Å (p), et une grande période de répétition d'une unité très grande correspondant à P = 96.4±2.0 Å. Ces caractéristiques du cliché de diffraction sont bien connues pour des systèmes formant des hélices.[27,28] Ce qui caractérise l'hélice, c'est le rapport P/p. Dans ce cas on observe P/p = 20.95±0.5. Les distances caractéristiques que nous avons pu mesurer à partir de ce cliché sont résumées dans le **Tableau 19**.

Indexation réflexion	**d_{hkl} (Å)**
1 0 0	53.6±1.2
2 0 0	26.8±0.8
3 0 0	17.7±0.6
4 0 0	13.2±0.4
6 0 0	8.8±0.2
1 0 1	47.0±1.0
2 0 1	25.4±0.8
3 0 1	17.4±0.6
7 0 1	7.5±0.2
3 0 2	16.6±0.5
4 0 2	12.6±0.3
4 0 19	4.7±0.1
5 0 20	4.7±0.1
0 0 21	4.6±0.1
2 0 21	4.6±0.1
5 0 21	4.3±0.1
0 0 22	4.4±0.1
10 0 19	3.6±0.1

***Tableau 19**: Distances calculées pour les réflexions du cliché d'un film orienté de PBI-C10 forme II.*

On observe que les réflexions intenses se localisent sur des strates $21n\pm m$, où m et n sont des entiers. Cette distribution d'intensité est caractéristique d'une hélice $21_{/1}$. Donc pour conclure nous mettons en évidence une organisation supramoléculaire des molécules de PBI-

C10 en hélice $21_{/1}$ avec une période d'empilement entre molécules de 4.6 Å. Un tour complet au sein de cette hélice comporte 21 molécules, ce qui génère une grande période de 96.6 Å. Le degré d'organisation de la forme II est supérieur à celui de la forme I, ce qui est en accord avec le fait que la forme II est la structure thermodynamiquement stable.

Une structure hélicoïdale ayant une période de près de 100 Å favorise la propagation de l'ordre à très grande échelle. En utilisant la technique de HR-TEM en mode *low dose*, on est en mesure d'observer des domaines parfaitement ordonnés sur des surfaces de plus de 200x200 nm^2 (voir **Figure 82**). Ceci illustre l'efficacité de l'auto-assemblage des molécules de PBI-C10 à grande échelle.

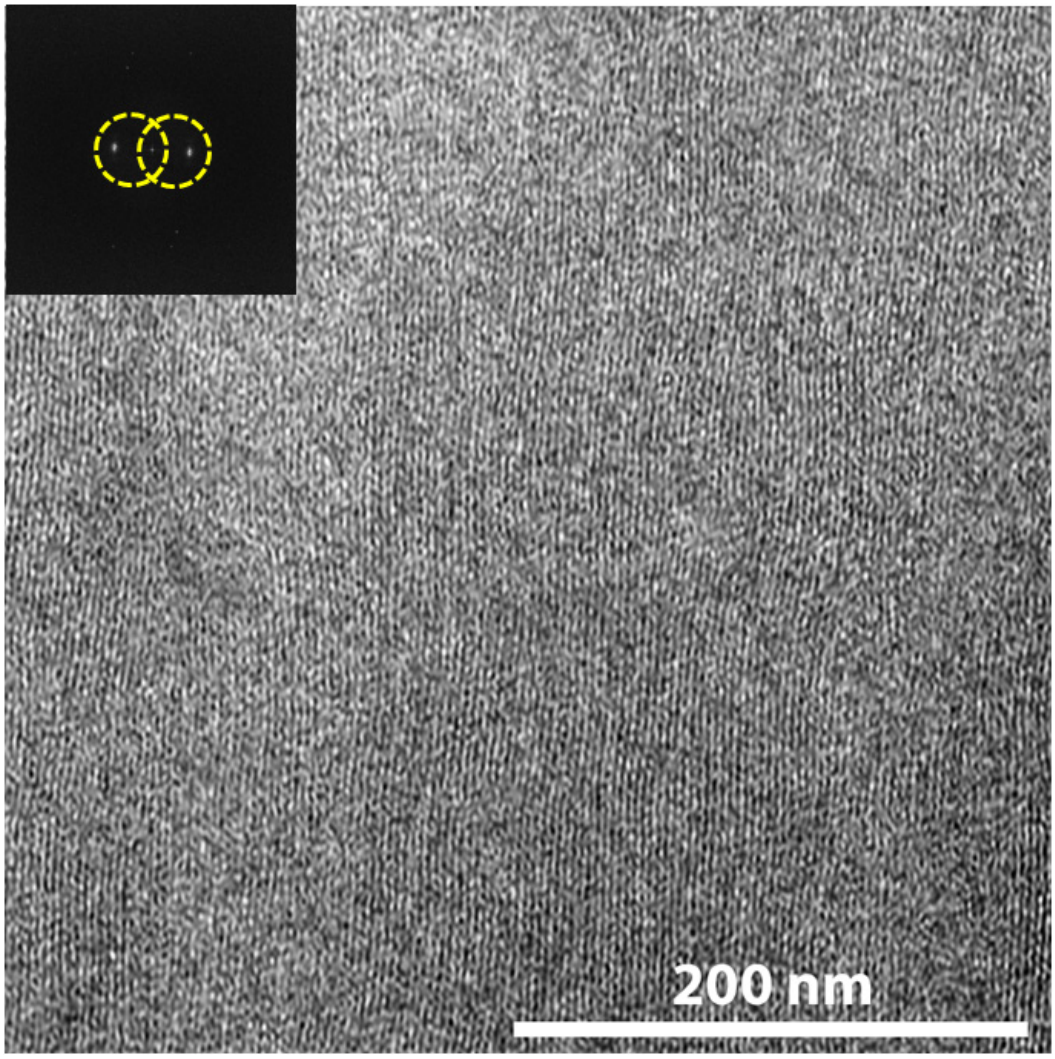


***Figure 82**: Image HR-TEM « low dose » d'un domaine fortement ordonné de PBI-C10 forme II ; (inset) Transformée de Fourier de l'image. Le filtre appliqué représente le contenu de la zone délimitée par le contour jaune.*

Il faut noter que ces résultats ont été possibles grâce à l'obtention des films très orientés de PBI-C10. La technique de SAED sur des fibrilles individuelles n'ayant pas donné de clichés de diffraction détaillés.

D'autres composés à base de PBI forment des structures hélicoïdales ou des rubans torsadés.[30] Ainsi Würthner *et al.* ont observé par AFM de fibrilles hélicoïdales ayant de grandes périodes d'environ 15 nm. Dans notre cas, les hélices forment un « cristal » et ne sont pas des objets individuels formés en solution. Dans la section suivante, nous allons déterminer la maille cristalline qui décrit l'empilement des hélices de PBI-C10.

5.4 Détermination de la maille de la forme II.

L'ensemble des données structurales (diffraction et HR-TEM *low dose*) ne permettent pas directement de définir la maille élémentaire de la forme II. Pour définir cette maille nous avons eu recours à la méthode de rotation-inclinaison (*Rotation-Tilt*). En pratique, on part d'une projection précise telle que celle donnant le cliché de la **Figure 81a**, et on cherche à obtenir d'autres projections caractéristiques pour des angles d'inclinaison précis autour d'axes bien définis. La **Figure 83** montre l'évolution du cliché de diffraction en fonction de l'angle d'inclinaison autour d'un axe correspondant à l'axe des hélices. On observe pour des angles de +32° et -33° un cliché caractérisé par deux réflexions équatoriales dont la première, pour d_{hkl} = 31 Å, est très intense. Nous avions déjà observé cette réflexion pour certaines zones de l'échantillon pour une inclinaison nulle (*cf.* **Figure 80** zone 1). Ceci démontre bien que ces réflexions proviennent aussi de la forme II, mais de domaines cristallins ayant un plan de contact différent. Connaissant l'angle d'inclinaison et la distance réticulaire de la nouvelle réflexion intense on peut remonter au paramètre de maille selon la normale au plan du film.

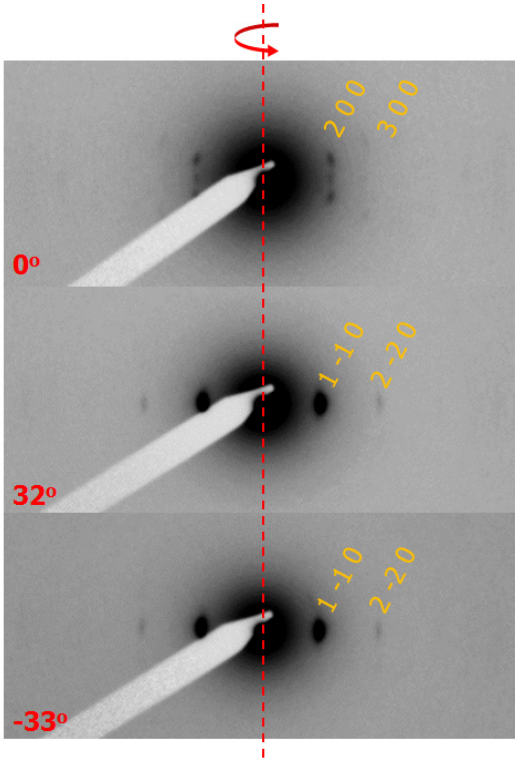


Figure 83: *Evolution d'un cliché de diffraction d'un film orienté de PBI-C10 en fonction de l'angle d'inclinaison sous le faisceau*

Inclinaison	Réflexion	Distance (Å)
0°	**2 0 0**	26.5±0.8
	3 0 0	17.5±0.6
32°	**2 -1 0**	30.8±1.0
	4 -2 0	15.5±0.5
-33°	**2 -1 0**	30.4±1.0
	4 -2 0	15.1±0.5

Tableau 20: *Distances calculées pour les clichés de diffraction sous inclinaison*

Dans un premier temps nous avons cherché à rendre compte de l'ensemble des réflexions en utilisant une maille orthorhombique avec les paramètres a = 54 Å, b = 34 Å et c = 96.6 Å. Toutefois cette modélisation ne permettait pas d'expliquer l'apparition d'une raie à 31 Å pour un *tilt* de ±30°. En fin de compte, l'ensemble des résultats par rotation-inclinaison nous permet de proposer une maille trigonale pour la forme II du PBI-C10 avec : $a = b =$ 62 Å, c = 96.6 Å et γ = 120°. En effet, à l'aide de cette maille nous pouvons indexer l'ensemble des réflexions observées et rendre compte des angles de *tilt*.

En particulier, on peut expliquer les clichés de diffraction de la zone 1 en invoquant un plan de contact des cristaux du type (1 -2 0) sur le substrat de verre (voir **Figure 84**).

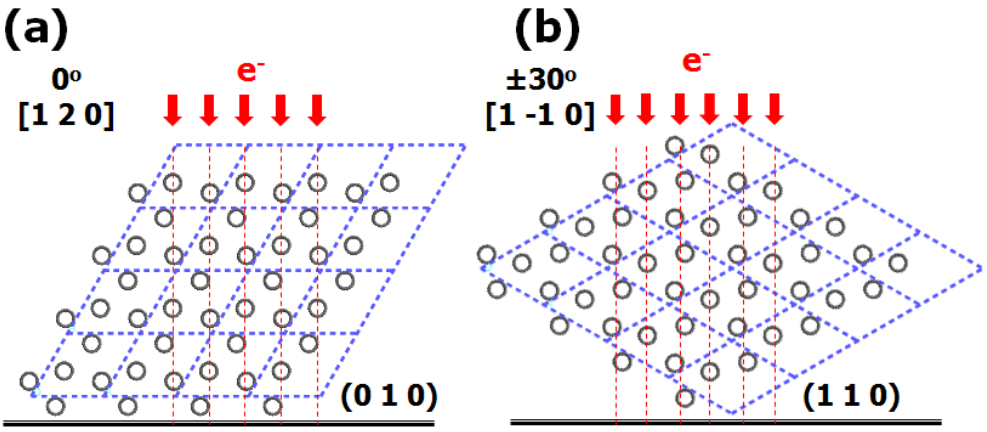


***Figure 84**: Schémas de mailles des PBI-C10 forme II illustrant les plan de contact en fonction des orientations : (a) 0° - plan de contact (1 0 1) ; (b) ±30° - plan de contact (1 -2 0).*

5.5 Modèle structural pour PBI-C10 Forme II

Afin de construire un modèle structural pour le PBI-C10, nous nous sommes inspirés de modèles obtenus pour des systèmes proches à base de PBI.

Dans la littérature, une étude poussée sur l'organisation des PBI N,N'-symétriquement substituées a été réalisée par Percec et co[5,6,31]. La **Figure 85a** présente la molécule étudiée avec la structure la plus rapprochée des systèmes traités dans notre étude. La molécule étudiée par Percec ne contient pas de groupement amide dans la structure de l'espaceur, donc la formation des liaisons H est impossible, contrairement au PBI-C10.

Des expériences de diffraction des rayons X à petits et grands angles ont été réalisées sur des échantillons de fibres orientées. Celles-ci sont complétées par des simulations des clichés de fibres dans le logiciel Cerius2. La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation sont présentés en **Figure 85b**.

Le cliché expérimental observé montre une organisation de type hélicoïdale d'entités élémentaires de type « tétramère ». Un maximum d'intensité est observé proche du méridien (*h k 5*) à une distance réticulaire de 7.9 Å. Cette réflexion est associée à l'empilement des unités. Ce tétramère est constitué de deux paires de molécules. Dans chaque paire de molécules deux PBI sont associés « côte-à-côte ». Les deux paires sont empilées l'une sur l'autre avec les plans conjugués parallèles tétramères. Mais le grand axe moléculaire est tourné de 36° par rapport à celui de l'autre paire (voir **Figure 85a** et **c**). De plus les dendrons latéraux sont rejetés de part et d'autre de la paire de PBI, soit vers le haut, soit vers le bas (*cf.* **Figure 85c**).

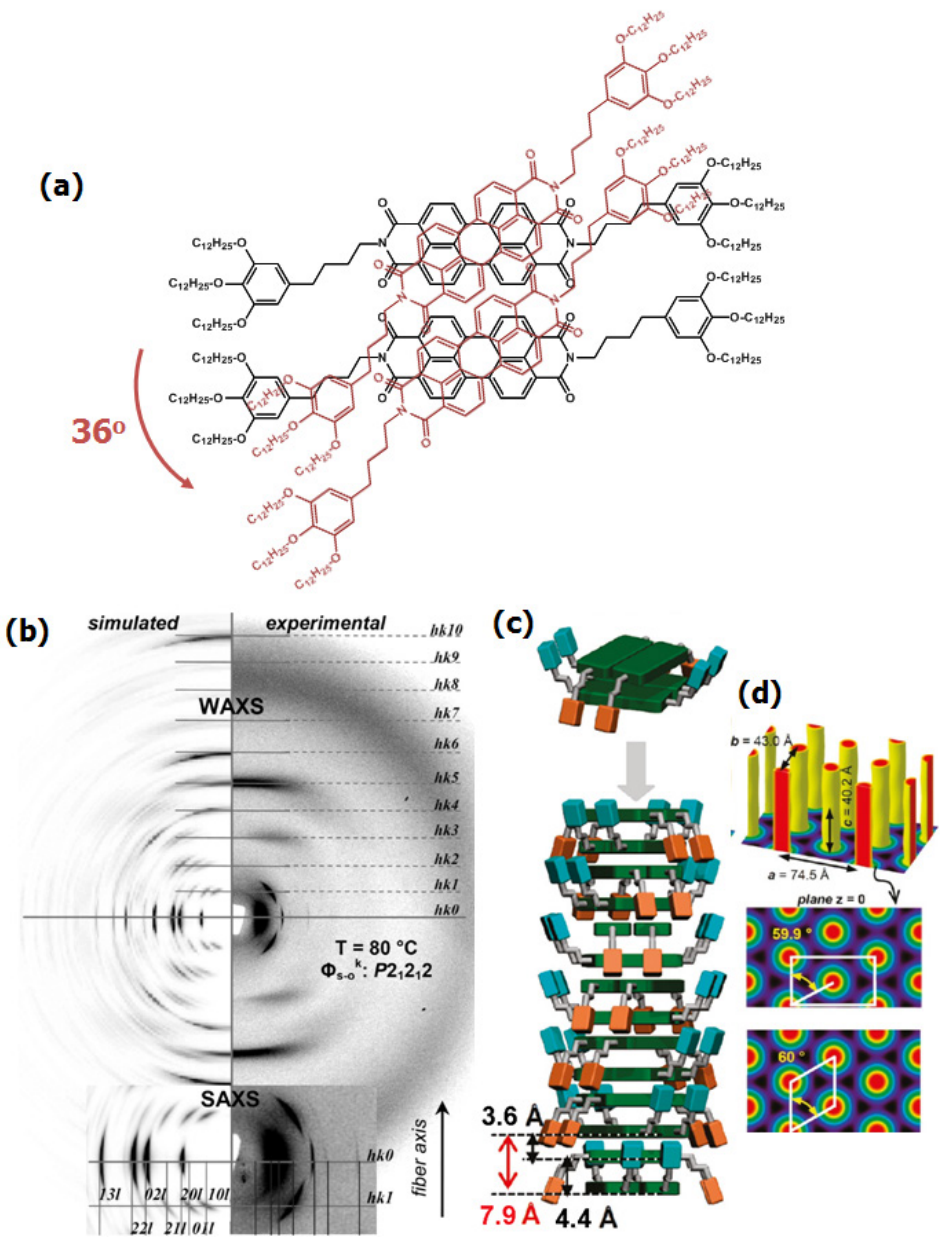


***Figure 85**: (a) Schéma de la structure du système étudié par Percec et al. en illustrant la structure d'un tétramère obtenu en empilant deux paires de molécules côte-à-côte avec un angle de rotation au tour de l'axe du plan de pérylène de 36°.[6] (b) Comparaison des clichés de diffraction simulés et expérimentaux des rayons X ; (c) Schéma de l'empilement hélicoïdal des tétramères de PBI ; (d) Reconstruction de la distribution électronique dans la maille de PBI*

Une organisation hélicoïdale a été suggérée par Würthner et coll. pour d'autres systèmes de type PBI, grâce à des observations par AFM de rubans torsadés ou enroulés (voir **Figure 86**.[30]

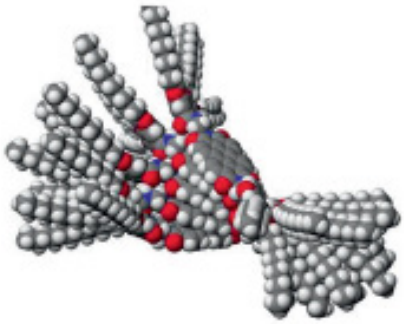


***Figure 86**: Modèle de l'empilement hélicoïdal suggéré par Würthner et coll. pour l'organisation des molécules de PBI.*[30]

Dans le cas de la forme II du PBI-C10 l'existence des hélices de type $21_{/1}$ a été démontrée. Le cliché de diffraction ne montre pas d'évidence de formation de tétramère (pas de réflexion méridionale à 9.2 Å). Nous proposons donc des hélices formées par des paires de PBI-C10 côte-à-côte. Ces paires s'empilent avec une période de 4.6 Å. Cette distance est vraisemblablement dictée par les liaisons H entre deux paires successives. En effet, le π-stacking des unités PBI seules devrait induire une distance d'empilement d'environ 3.5 Å. Pour une hélice $21_{/1}$ le grand axe moléculaire de chaque paire est tourné de 17.14° par rapport à la paire précédente (voir **Figure 87**), contrairement aux 36° observés dans les systèmes sans liaisons H.

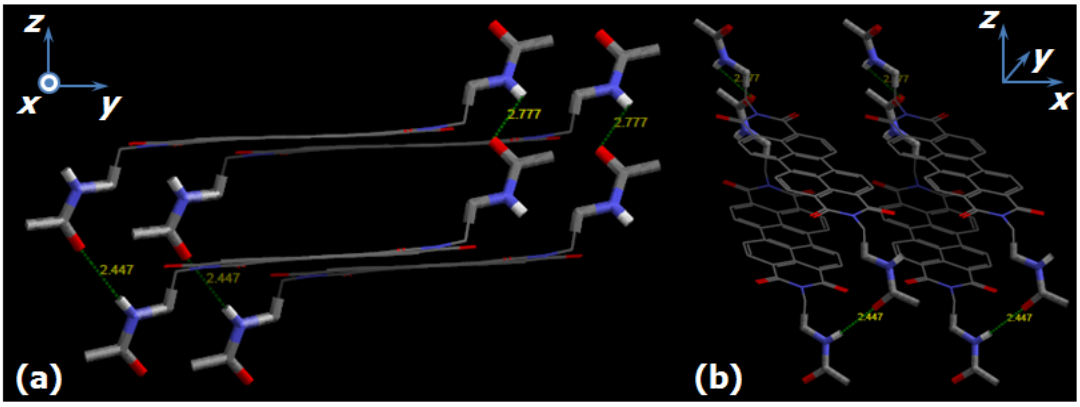


***Figure 87**: Illustration de deux paires de molécules de PBI-C10 dont les grands axes moléculaires sont tournés de 17.14° l'une par rapport l'autre. Les deux paires sont liées par une liaison H uniquement d'un côté de la paire de molécules. Pour rendre la figure plus claire les dendrons ne sont pas représentés (a) Vue selon l'axe moléculaire court ; (b) Vue selon l'axe moléculaire long.*

Nous avons construit un modèle moléculaire simple permettant de visualiser l'arrangement de deux paires de PBI-C10 au sein d'une hélice. En tournant une paire par rapport à l'autre de 17.14° on constate qu'on ne peut pas satisfaire l'ensemble des liaisons H entre les groupements amides entre les deux paires. En effet la coplanarité des liaisons C=O et N-H entre molécules successives ne peut être assurée que d'un côté de l'hélice. De l'autre

côté de l'hélice, les groupements amide ne peuvent pas être coplanaires et les distances C=O···H-N entre deux amides consécutifs sont plus grandes. Selon ce modèle, on a donc deux types de liaisons H et ceci est en accord avec les spectres IR que nous avons mesurés (voir Section **IV.3.3**). La proportion de liaisons fortes dans ce modèle est de 50 % au maximum. D'après les spectres IR, nous avons estimé que le poids relatif des contributions est d'environ 15 % pour les amides fortement liés, 70 % pour des amides plus faiblement liés et 15 % pour les non liés. Même si cette estimation est très approximative, L'IRTF donne donc une distribution des amides plus complexe que dans notre modèle. Ce modèle est de toute façon approximatif car les cœurs de pérylène ne présentent pas d'inclinaison. Or nous rappelons que ces derniers devraient être inclinés pour garder l'accord avec les résultats de MOP. L'ensemble de ces observations suggère une organisation plus complexe des molécules de PBI-C10 à courte distance au sein de l'empilement hélicoïdal de la forme II.

Si on considère qu'une hélice est formée par 21 paires de molécules de PBI-C10, nous pouvons montrer que la maille trigonale doit contenir trois hélices, ce qui conduit à une densité du cristal de 1.05 g/cm^3. Cette valeur est en parfait accord avec la densité mesurée pour l'analogue de PBI-C10 étudié par Percec (voir **Figure 85a**).

Afin de comprendre l'empaquetage des trois hélices $21_{/1}$ au sein de la maille trigonale, nous n'avons pas cherché à construire un modèle moléculaire comportant des détails des chaînes atomiques car un modèle de ce type est beaucoup trop complexe à traiter (11000 atomes/hélice). Nous avons plutôt construit un modèle « mathématique » de l'hélice du type *bead and string* en remplaçant chaque paire de molécules par une unité atomique. Cette méthode a été employée par Brinkmann *et al.* pour modéliser la structure en hélice $21_{/4}$ du poly[9,9-di-(2'-ethylhexyl)-fluorenyl-2,7-diyl] (PF2/6).[32] Pour fixer le diamètre de l'hélice nous avons pris la distance entre les atomes d'azote des deux groupements imide symétriques du cœur PBI. Cette partie de la molécule est entièrement planaire, contrairement à l'espaceur alkyl et aux dendrons qui présentent plus de flexibilité et moins de certitude relativement à leur organisation. Ainsi, l'hélice « mathématique » possède un rayon probable de 8 Å, avec un angle de 17.14° entre chaque élément et un pas selon *z* de 4.6 Å.

Pour comprendre l'arrangement des trois hélices au sein de la maille trigonale de PBI-C10 forme II, nous avons cherché à calculer le cliché de diffraction pour l'axe de zone [0 1 0] afin de le comparer au cliché expérimental en fonction d'un certain nombre de paramètres qui sont définis sur la **Figure 88**. Premièrement, nous n'avons considéré que des empilements d'hélices isochirales et isoclines (hélices qui « montent »).

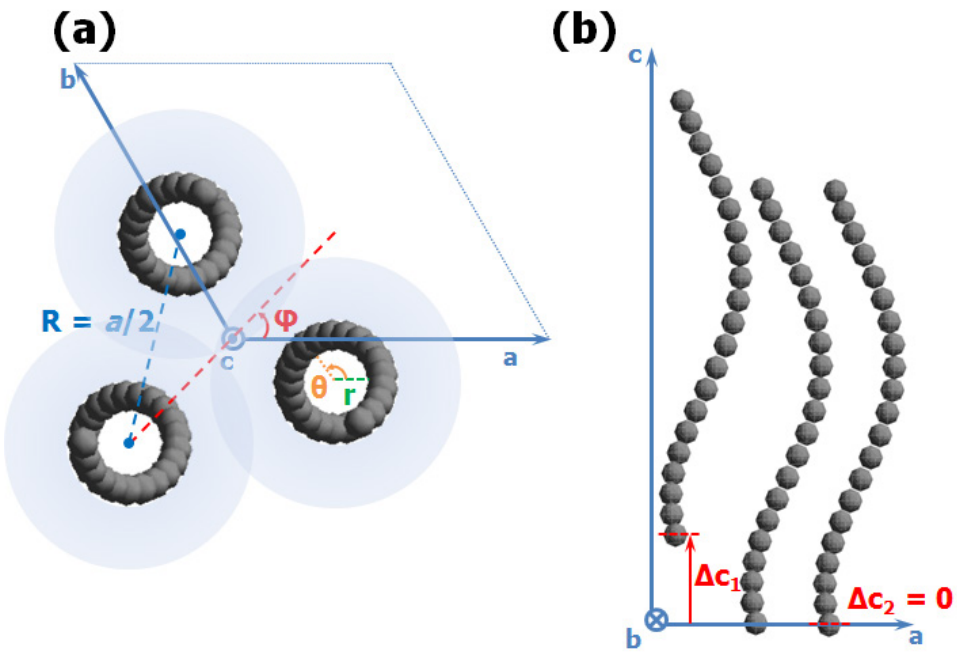


***Figure 88**: (a) Projection selon l'axe de l'hélice de la maille de PBI-C10. Les hélices sont représentées sur la forme « bead and string », pour délimiter le volume occupé par le cœur conjugué. L'orientation azimutale du triplet est donnée par l'angle φ, l'orientation azimutale des hélices par l'angle θ. Le halo représente la couronne des dendrons. (b) Projection selon l'axe **b** de la maille de PBI-C10.*

Les trois hélices de PBI-C10 sont représentées sous la forme d'un triplet disposé sous la forme d'un triangle équilatéral. Les degrés de liberté reliés au dimensionnement et au positionnement du triplet sont les suivants :

- **R** : représente la distance entre les centres de deux hélices (longueur du côté du triangle) ;
- **r** : représente le rayon d'une hélice (fixé à 8 Å) ;
- **φ** : représente l'angle d'orientation azimutale de l'ensemble du triplet par rapport à l'axe **a**;
- **θ** : représente l'angle d'orientation azimutale de chaque hélice individuelle par rapport à l'axe **a** ;
- $\mathbf{\Delta c_i}$: représente le décalage selon l'axe **c** des hélices d'un triplet.

Par ajustement progressif des clichés calculés pour se rapprocher du cliché expérimental[33], nous avons fait varier l'ensemble de ces paramètres dans la maille trigonale précédemment proposée (*cf.* **Figure 81**) ($a = b = 62$ Å, $c = 96.6$ Å et $\gamma = 120°$). Dans cette étude, nous avons établi comme critère de validation les intensités relatives observées sur les clichés simulés pour les réflexions *1 0 0, 1 0 ±1, 2 0 0* et *2 0 ±1* et pour celle de la raie intense voisine au méridien sur la 21ème strate. En effet, le modèle simple « *bead-and-string* » des

hélices ne contient aucune information des arrangements à l'échelle atomique au sein des hélices. Seules les réflexions pour les grandes périodes sont accessibles par cette modélisation. Cela est réalisée pour un triplet avec une valeur de la distance **R** de 31 Å, qui représente la moitié du paramètre *a,* et un angle **φ** de 45°. Au sein de ce triplet, deux hélices sont en « phase » (**Δθ** = 0°) et la troisième possède un « décalage azimutal » **Δθ** ≈ 67°. De plus, la troisième hélice est décalée selon l'axe **c** de $\mathbf{\Delta c_1}$ = 18 Å (~*c*/5), par rapport aux deux autres ($\mathbf{\Delta c_2}$ = 0 Å). Le cliché calculé est présenté en **Figure 90** en comparaison avec le cliché expérimental. Un bon accord est observé pour les réflexions clé de la structure hélicoïdale. Pour les distances restantes, la complexité élevée des systèmes étudiés empêche d'affiner le modèle proposé par cette approche.

Ce résultat a été obtenu en utilisant un groupe d'espace P 1. Nous avons souhaité comparer ce modèle avec des analogues présentant une symétrie plus élevée, comme P 3 et P 3_2. Une modélisation a été effectuée pour chacune de ces mailles en comparant le cliché de diffraction calculé avec celui obtenu expérimentalement. La comparaison entre les meilleurs résultats de modélisation pour chaque maille est résumée en **Figure 89**. Par ailleurs, la **Figure 89** visualise les triplets d'hélices pour les groupes d'espace P 1, P 3 et P 3_2

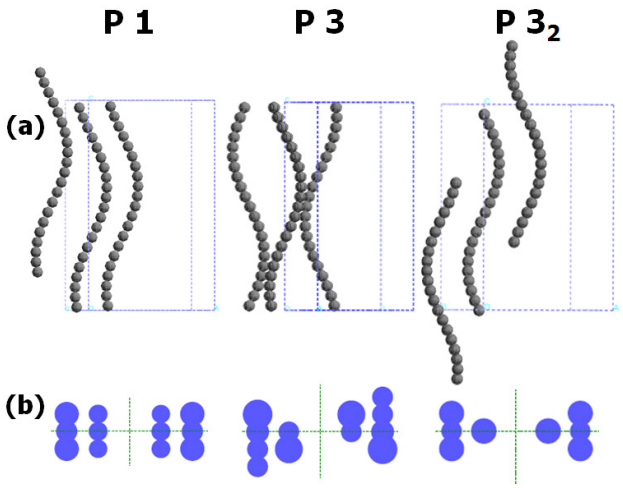


Figure 89*: Schéma comparatif des modèles obtenus pour trois types de maille trigonale pour le PBI-C10 : P 1, P3, P3$_1$: (a) Illustration des mailles contenant trois hélices de type « bead and string » ; (b) Clichés de diffraction calculés par Cerius2 pour les trois mailles.*

Les caractéristiques du cliché expérimental sont les suivantes :

-une réflexion *2 0 1* très intense et dominante

-une réflexion *2 0 0* plus intense que la *1 0 0*

-des réflexions *1 0 1* d'assez faible intensité.

Si on considère le meilleur cliché simulé pour le groupe d'espace P 3, on voit que la réflexion *1 0 1* est beaucoup trop intense, et le cliche est nettement asymétrique. Dans le cas de la structure en P 3_2, c'est la réflexion *1 0 0* dont l'intensité est très fortement surestimée. Le meilleur accord est clairement obtenu pour la structure en P 1.

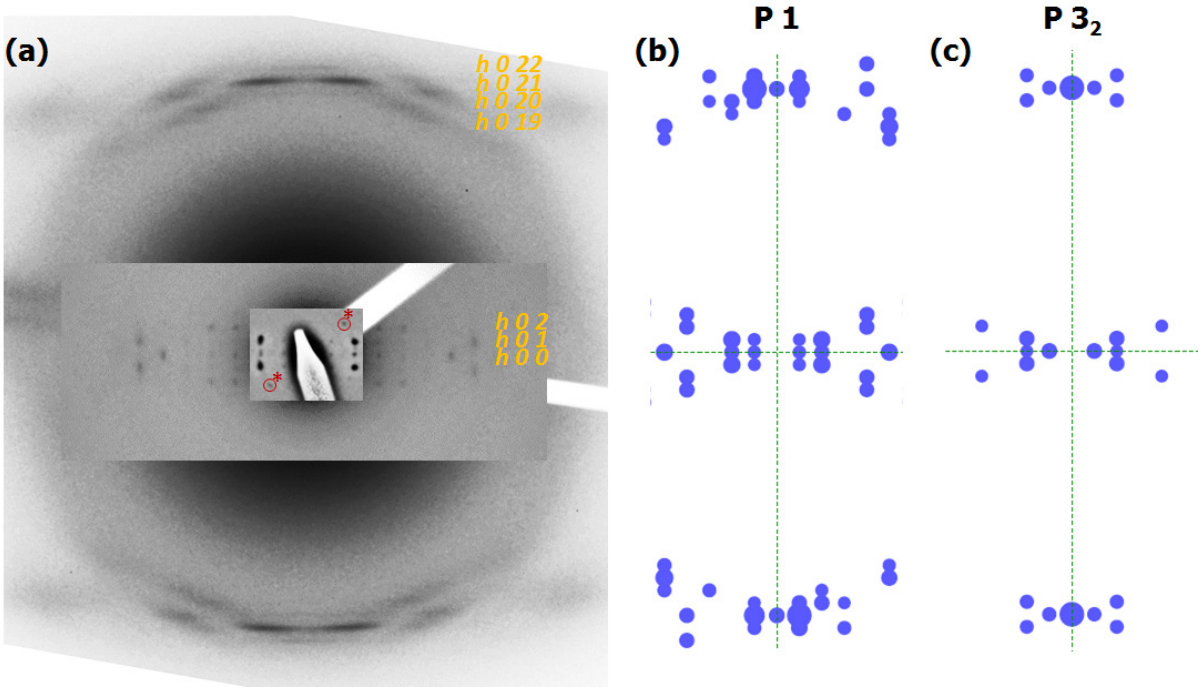


***Figure 90**: (a) Cliché expérimental de diffraction électronique d'un film orienté de PBI-C10 forme II. Clichés calculés pour deux modèles structuraux pour une hélice de type $21_{/1}$ en groupe d'espace P 1 (b) et P 3_2 (c).*

Une autre manière de discriminer entre les modèles des structures P 1 et P 3_2 consiste à observer les intensités des réflexions de la 21ème strate. Le cliché expérimental montre que l'intensité dominante n'est pas sur l'axe méridional. Or la simulation avec le groupe d'espace P 3_2 implique nécessairement d'avoir une réflexion *0 0 21* très intense, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Un meilleur accord est obtenu avec la structure en P 1 qui prédit une réflexion *1 0 21* plus intense que la réflexion *0 0 21*. Ceci est directement lié au décalage de l'une des hélices selon l'axe **c** par rapport aux deux autres hélices.

Le modèle structural établi pour la forme II de PBI-C10 qui est illustré en **Figure 88** nous permet *a posteriori* de réinterpréter les résultats de diffraction électronique et de HR-TEM de l'expérience de rotation-inclinaison. La **Figure 91** présente l'orientation d'un domaine cristallin par rapport au faisceau électronique lors de l'expérience de rotation-inclinaison, ainsi que les clichés de diffraction, la FFT d'une image de HR-TEM représentative et les cliches de diffraction calculés à partir de la structure modélisée. Pour les

réflexions équatoriales et de la première strate, les clichés de diffraction observés et calculés, ainsi que la transformée de Fourier des images à haute résolution sont en très bon accord.

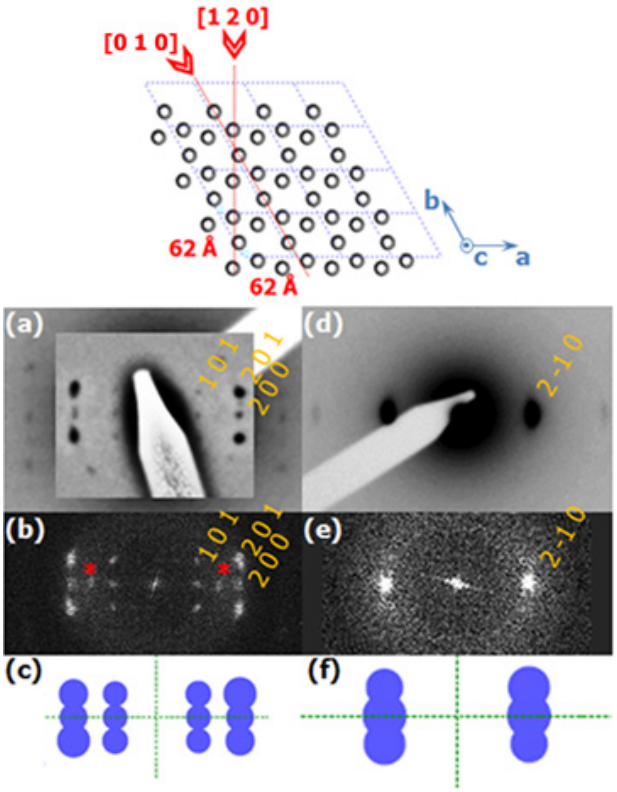


***Figure 91**: Modélisation de la structure du PBI-C10 forme II par des hélices mathématiques $21_{/1}$ en projection selon **c** et des observations en rotation-inclinaison suivant deux angles de tilt: 0° (a-c) et 30° (d-f) ; (a,d) Clichés de diffraction électronique du PBI-C10 ; (b,e) Transformée de Fourier des images HR-TEM (*réflexion provenant d'une zone avec un plan de contact (0 1 0)) ; (c,f) Simulations de clichés de diffraction pour les deux orientations.*

Le passage d'une inclinaison de 0° à 30° permet de passer d'un axe de zone [1 -1 0] à [1 2 0] et ainsi d'obtenir des clichés représentatifs de ces deux orientations, qui correspondent à des plans de contact (1 -2 0) et (0 1 0) respectivement. Nous observons que la réflexion *-2 1 0* ainsi que sa représentation en FFT sont très intenses lorsque l'échantillon est incliné de 30° (axe de zone [1 2 0]) (voir **Figure 91a**, **b**, **d**, **e**). L'observation simultanée des réflexions équatoriales *-2 1 0* et *1 0 0* sur les clichés 2, 2', 2'' de la **Figure 80** s'explique par la coexistence de domaines ayant des plans de contact (1 1 0) et (0 1 0). Comme nous l'avons déjà observé, il est très difficile d'obtenir des clichés purs avec un plan de contact (1 1 0).

Les deux différentes projections correspondant aux plans de contact (1 1 0) et (0 1 0) ont été également observées par HR-TEM. Dans la **Figure 92** nous avons regroupé les images en HR-TEM pour les deux angles d'inclinaison, 0° et 30°. Elles sont accompagnées de leurs transformées de Fourier respectives. Nous avons représenté à la fois les images HR-TEM non-filtrées (**Figure 92a**,**e**) et filtrées (**Figure 92c**,**g**). Le filtre utilisé est un filtre

circulaire qui coupe les hautes fréquences au-delà qu'une fréquence de coupure correspondant à 1 nm^{-1}. Ce filtre permet en particulier de supprimer la contribution de la trame du CCD présente dans les transformées de Fourier. Les images HR-TEM pour les deux projections se distinguent à la fois par leurs périodicités (27 Å pour 0° et 31 Å pour 30°) et par le contraste des images. En effet à 0° les images HR-TEM sont très peu contrastées contrairement aux images obtenues pour 30°. A titre de comparaison, nous avons représenté en **Figure 92d** et **Figure 92h** les projections de structures modélisées correspondant aux axes de zone [1 -1 0] et [1 2 0] respectivement. On comprend aisément le contraste important observé pour l'axe de zone [1 2 0], car les triplets d'hélices se superposent parfaitement dans la direction du faisceau électronique. En revanche, pour l'axe de zone [1 -1 0], les triplets d'hélices ne se superposent pas de manière aussi nette dans la direction du faisceau électronique. L'origine du contraste traduit l'empilement relativement dense des PBI formant le cœur des hélices par rapport aux zone périphériques formées des chaînes alkyl désordonnées et peu denses. Par conséquent, les substituants latéraux s'organisent autour des cœurs de pérylène sous la forme d'une gaine « isolante ». Une partie de cette gaine est composée des chaînes alkyl des dendrons qui ont tendance à se retrouver dans un état moins ordonné, « fondu ».[6] Ceci engendre la présence des réflexions diffuses dans les strates supérieures (*l* de 19 à 22, dans **Figure 81a**) pour des périodicités d'environ 3.2 Å – 3.4 Å, typiques des chaînes de PE fondues.

L'ensemble de ces résultats concernant la modélisation des hélices et de leur empilement dans la maille ont été obtenus à partir des réflexions aux petits angles (périodicité supérieure à 20 Å). Comme il a été déjà observé sur les polyfluorènes, ce type d'information est suffisant pour proposer un modèle cohérent des systèmes s'organisant en hélices.[32] Pour le PBI-C10, le cœur de cette organisation hélicoïdale est imposé par le bloc conjugué de pérylène. Le reste des réflexions observées sont générées par les substituants. Malheureusement, les informations que nous détenons jusqu'à présent ne nous permettent pas de proposer un modèle de l'organisation exacte de ces systèmes complexes. En particulier, le cliché calculé pour une hélice « mathématique » ne peut pas rendre compte de l'intensité des réflexions des strates 20, 21 et 22, qui impliquent des périodicités inferieures à 4.6 Å, et qui dépendent des empilements précis des unités PBI et amides. Afin d'obtenir un vrai modèle moléculaire de l'organisation en hélices, il conviendrait de réaliser une simulation par mécanique moléculaire que nous n'avons pas pu aborder dans le cadre de cette thèse.

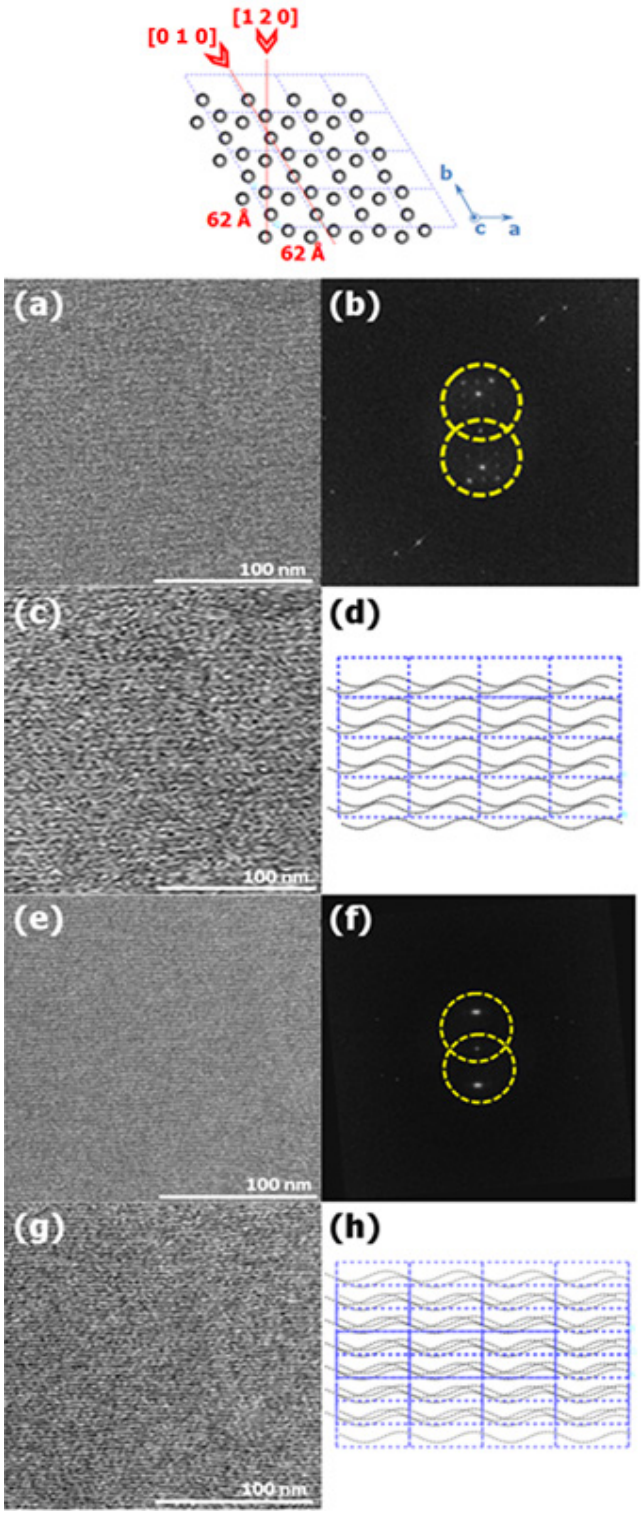


Figure 92**: Observations en HR-TEM des films orientés de PBI-C10 forme II en rotation-inclinaison suivant deux angles de tilt: 0° (a-d) et 30° (e-h). (a,e) Images HR-TEM en champs clair non-filtrées ; (b,f) Transformées de Fourier de l'image et représentation du filtre circulaire utilisé ; (c,g)Images HR-TEM filtrées ; (d,h) Modélisations des hélices en projection selon l'axe **b.

L'une des limitations de cette modélisation concerne l'inclinaison potentielle des plans PBI par rapport à l'axe hélicoïdale. En effet, si le plan PBI était strictement perpendiculaire à l'axe hélicoïdal, on ne devrait pas observer de dichroïsme en absorption

UV-Vis pour les films orientés, contrairement à ce qui a été observé (*cf.* Section **IV.5.b**). Il est donc fort probable que le plan PBI soit incliné par rapport à l'axe hélicoïdal comme dans la structure du PBI-C8.

Discussion :

Pour résumer, le modèle cristallographique proposé comprend une maille trigonale du groupe d'espace P 1 qui contient trois hélices isochirales de type $21_{/1}$, dont l'une présente un décalage de 18 Å selon l'axe **c** par rapport aux deux autres. Dans notre modélisation, le rayon de l'hélice correspond aux dimensions du cœur PBI. Ces caractéristiques ressemblent en détail à celles retrouvées dans le cas d'une maille « frustrée ».[34]

Le concept de frustration a été introduit par le physicien Toulouse pour décrire des structures désordonnées de verre de spin.[35] Sur un réseau hexagonal, il est impossible de satisfaire tous les spins en termes de couplage avec leurs plus proches voisins. On peut parler également de frustration géométrique lorsque les interactions en compétition à courte distance induisent une configuration locale de molécules qui ne peut pas être reproduite à grande échelle et qui génère de ce fait des défauts (disclinaison), fait qui se manifeste fréquemment dans l'organisation des cristaux liquides. Considérons l'exemple d'un empilement hexagonal compact formé de deux populations d'hélices isochirales ayant une symétrie d'ordre 3 présenté en **Figure 93**.[36] En supposant que les hélices de la même population ne peuvent pas former des interactions favorables il est clair que ces interactions ne peuvent concerner qu'une partie des hélices (en noir). Les hélices « en blanc » sont dans un état frustré en gardant une organisation d'empilement compact mais en effectuant trois interactions favorables sur les six possibles au total.

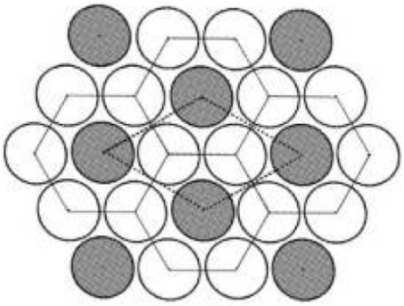


***Figure 93**: Exemple de frustration géométrique dans un système trigonal 2D. Les deux conditions (maille hexagonale compacte et voisins uniquement de couleurs différentes) ne peuvent pas être remplies.*[36]

Dans le cas des polymères, la notion de structure frustrée a été introduite par Lotz *et al.* Des structures frustrées ont été déterminées pour des polymères dont les chaînes présentent une symétrie d'ordre 3 et forment des hélices. C'est le cas notamment de polyoléfines isotactiques, telles que le polypropylène[37], le poly(1-butène)[38] et le

polystyrène.[39] La structure standard proposée pour ces polymères comprend des hélices isochirales d'ordre 3 organisées selon une maille P 3_1 pour les hélices droites, ou P 3_2 pour les hélices gauches. Dans le cas du polypropylène isotactique (iPP), dû au groupement méthyle, la projection selon l'axe **c** d'une hélice d'iPP peut être représentée sous la forme d'un triangle avec le méthyle au sommet.[40] Cette représentation a été employée pour schématiser un réseau d'hélices d'iPP dans une maille P 3_1 (voir **Figure 94a**). Il est à noter que deux hélices voisines interagissent favorablement si le sommet de l'une est orienté vers la base de l'autre. On observe que les groupements méthyle d'une hélice sont placés à mi-chemin entre les groupements méthyle des hélices voisines. Cet arrangement est modélisé dans la **Figure 94b**. Or l'interaction qu'on déduit de cette représentation n'est pas favorable. Si une rotation d'un pas autour de l'axe de l'hélice et un décalage de *c*/6 selon ce même axe sont introduites, nous retrouvons une interaction qui est plus favorable (voir **Figure 94b**). En revanche, cette opération serait interdite si le groupe d'espace P 3_1 était maintenu pour la maille. Cette règle de symétrie est ainsi perdue pour favoriser l'apparition de cette interaction préférentielle pour le plus grand nombre des hélices. Si on considère les sept hélices mises en évidence dans la **Figure 94c**, sur les six hélices externes trois vont adopter une position permettant l'interaction favorable avec l'hélice centrale. Cette interaction se propage de proche en proche sur l'ensemble des hélices. Toutefois, une hélice sur trois (représentés en gris) ne sera pas prise en compte par ces changements dans l'empilement. Ces hélices « isolées » s'adaptent à leur environnement « moins favorable » en se repositionnant, soit par une rotation autour de leurs axes, soit par un décalage selon l'axe **c** ou par des petits ajustements dans le plan **ab**, mais indépendamment des leurs voisins impliqués dans des interactions « favorables ». Dans l'empaquetage ainsi obtenu, dont la maille trigonale est représentée en **Figure 94d**, les hélices sont cristallographiquement indépendantes les unes des autres. Sur trois hélices deux sont impliquées dans une interaction préférentielle, alors que la troisième hélice, qui est « frustrée » est contrainte à s'adapter à son environnement.

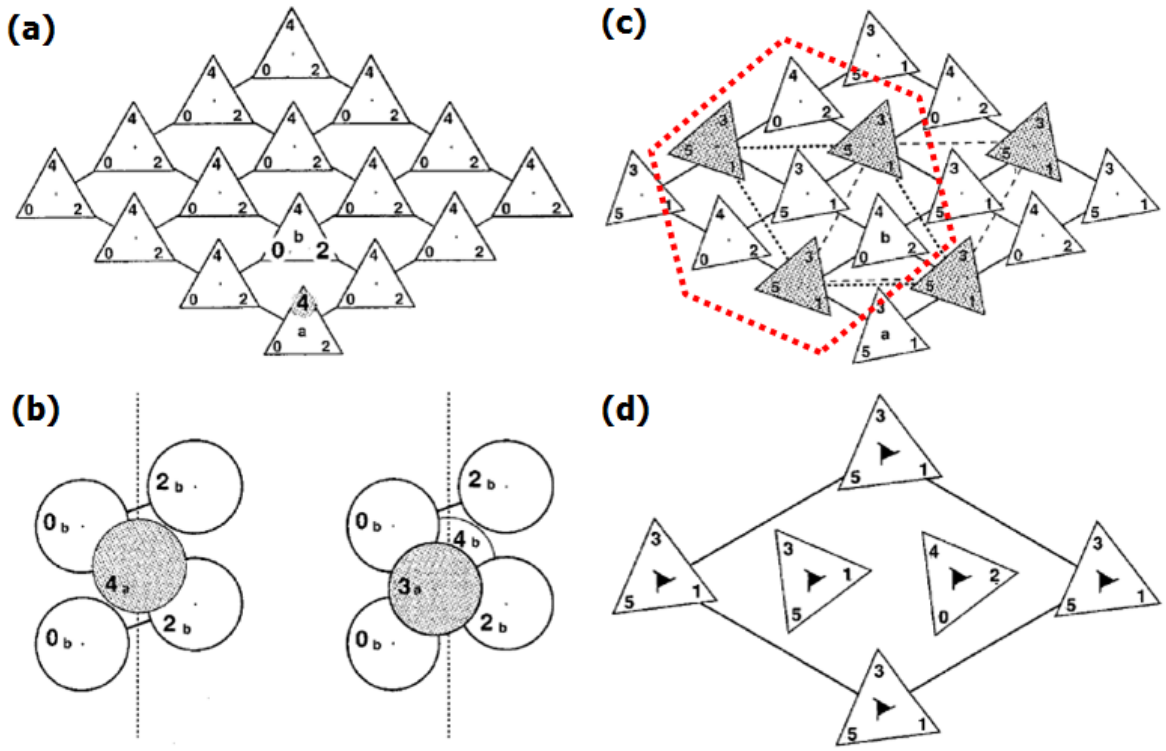


Figure 94*: Exemple de l'apparition de la frustration dans l'empaquetage hexagonal P 3_1 des hélices de symétrie 3 du iPP.(a) Représentation en projection selon l'axe **c**. Les groupements méthyle sont placés aux sommets des triangles et leur position en hauteur le long de l'axe **c** est indiquée en fractions de c/6. (b) Positionnement des groupements méthyle. Gauche: dans une maille P 3_1 le groupement méthyle en position 4 de l'hélice **a** se trouve à mi-chemin entre les groupements aux niveaux 2 et 0(6) de l'hélice **b**; Droite: résultat du déplacement de l'hélice **a** de c/6 ; le groupement méthyle se trouve au niveau 3 dans une interaction plus favorable avec l'hélice **b**. (c) Propagation de l'interaction favorable. Dans la zone délimitée, trois hélices sur six (en blanc) se replacent pour retrouver une interaction favorable avec l'hélice centrale. Les trois hélices restantes (en gris) seront contraintes à adapter leur position par rapport à leur environnement. (d) Représentation de la maille trigonale finale qui garde l'apparence d'une maille P 3_1 sans que les hélices qui la composent soient reliées par des éléments de symétrie.*[40]

Dans le cas de la forme α du polystyrène syndiotactique (sPS), les chaînes sont organisées par triplets, avec le cœur benzénique vers l'extérieur.[41] Du coup, même si les hélices du sPS ne sont pas d'ordre 3, le triplet obtenu possède une symétrie C 3. Ainsi les groupements phényle interagissent soit avec leurs voisins appartenant à la même chaîne, soit avec ceux d'une chaîne voisine. Le triplet qui résulte ainsi possède une forme proche d'un hexagone et présente une alternance de surfaces planes et des « encoches ». Un empilement optimisé comprend une interdigitation des « encoches » (voir **Figure 95**). Dans cette figure on observe également que les deux triplets marginaux ne peuvent pas adopter cette organisation favorable par interdigitation, ce qui explique leur positionnement azimutal différent. Ces deux triplets sont à l'origine de la nature « frustrée » de la maille de sPS.

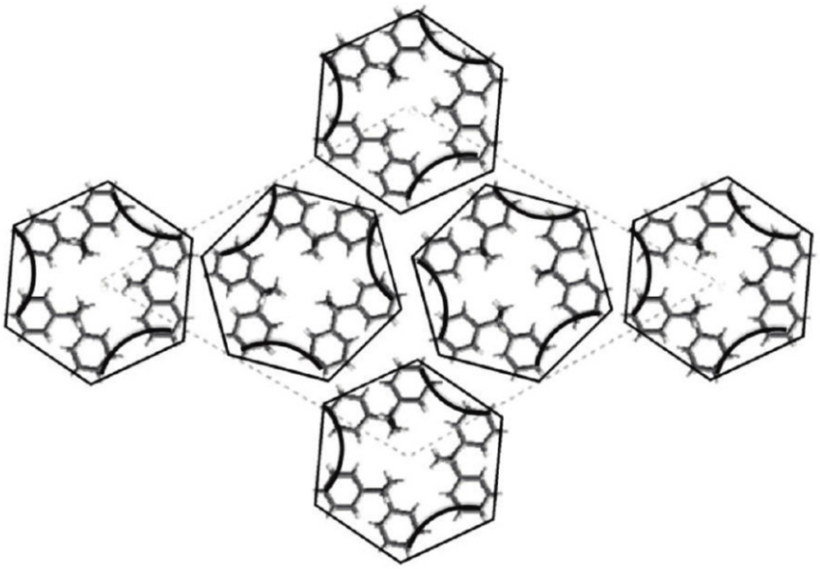


***Figure 95**: Représentation de la structure frustrée de la forme α'' du sPS. Les triplets centraux retrouvent une position favorable par l'interdigitation des encoches créées entre les groupements phényle. Les triplets marginaux adoptent un ajustement azimutal et se retrouvent dans une position « frustrée ».*[34]

Un cas encore plus complexe est celui des double-hélices de l'ADN, en solution aqueuse. En fonction de la concentration des solutions, plusieurs phases cristallines et liquide-cristallines sont observées. Les niveaux de concentration peuvent être caractérisés par les distances inter-hélices. Pour des valeurs de distances inter-hélices de 29 Å à 31.5 Å, l'empilement du système est tridimensionnel avec une maille trigonale contenant trois double-hélices (voir **Figure 96**).[42,43] Au sein de cette maille « frustrée », les hélices centrales, identifiés *m2 et m3* dans la **Figure 96**, sont décalées de ±*c*/6 par rapport aux hélices qui se retrouvent aux nœuds (*m1*).

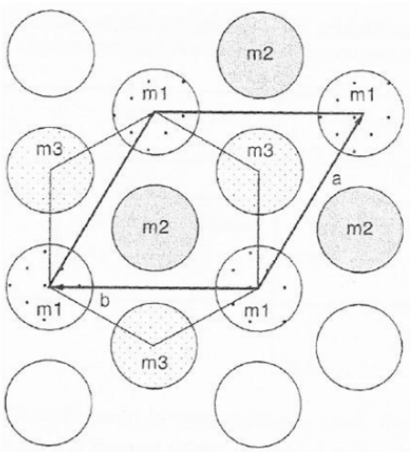


***Figure 96**: Représentation schématique de la maille de la phase trigonale 3D de pour une solution de l'ADN dans l'eau. Les double-hélices centrales m2 et m3 présentent un décalage de c/6 selon l'axe **c** par rapport aux double-hélices marginales m1.*[42]

A partir de ces exemples les caractéristiques récurrentes observées pour les mailles « frustrées » ont été déduites :

- une maille élémentaire trigonale contenant un triplet d'entités hélicoïdales isochirales
- les hélices présentent une symétrie interne d'ordre 3
- au sein du triplet, les hélices ne sont pas reliées par des éléments de symétrie à cause d'un décalage d'environ *c*/6 entre les hélices selon le grand axe de l'hélice et/ou de la présence d'un « déphasage » dû à une variation de l'angle azimutal

Par comparaison, la maille P 1 proposée pour la forme II du PBI-C10 est composée d'un triplet d'hélices $21_{/1}$, l'une d'entre elles étant décalée de ~*c*/5 selon l'axe **c** et de $\mathbf{\Delta\theta} \approx 67°$, en décalage azimutal. Comme les hélices présentent une symétrie d'ordre 3 et qu'aucun élément de symétrie ne les relie dans la composition d'un triplet, les conditions qui caractérisent une maille « frustrée » sont remplies. Néanmoins, une différence est observée pour la valeur du décalage selon le grand axe de l'hélice, qui est de *c*/5 au lieu de *c*/6. Cela se traduit par une distance d'environ 2 Å, et pourrait être généré par les limitations du modèle qui ne prend pas en compte l'effet des substituants latéraux.

6. Conclusion générale de l'étude du polymorphisme du PBI-C10

Dans le cadre de ce chapitre nous avons étudié les formes I et II du PBI-C10 ainsi que les processus de transformation entre ces deux formes. Leur existence a été mise en évidence sur un film de PBI-C10 déposé par Doctor Blade initialement de couleur verte et devenu rouge lors d'un recuit au-dessus de 150°C. Lors du refroidissement jusqu'à T_{amb} nous avons remarqué que le changement de couleur était irréversible.

Dans un premier temps nous avons utilisé des méthodes spectroscopiques (UV-Vis et IRTF) pour établir les caractéristiques des deux formes et pour déterminer les conditions nécessaires pour la transition forme I → forme II. Ainsi la forme II, qui est la forme thermodynamiquement stable, est obtenue lors d'un recuit à une température d'environ 190°C. Le changement de spectre d'absorption UV-Vis montre que le PBI-C10 forme I est composé d'agrégats de type J, alors que la forme II est composé d'agrégats de type H. La spectroscopie infrarouge relève une variation des interactions de type liaisons hydrogène entre les groupements amide au sein du matériau. La forme I montre l'existence de deux populations de ces groupements, une population d'amides fortement liés et une population

d'amides liés plus faiblement. Alors que pour la forme II, les populations d'amides se réorganisent pour former trois populations : 15 % amides fortement liés, 70 % amides plus faiblement liés et 15 % amides libres. Nous avons également déterminé les conditions nécessaires pour réaliser la transformation forme II → forme I. Une première voie consiste à placer la forme II en présence de vapeurs de « bons solvants » comme le chloroforme ou le *p*-xylène. Les films de forme II subissent une dissolution-recristallisation. La deuxième voie de transformation implique un contact direct des films de forme II avec des « non-solvants » comme l'acétone ou l'éthanol en phase liquide. Dans ce cas, une nucléation de la forme I se fait en surface et celle-ci se propage de proche en proche dans l'épaisseur du film ; ce processus suit une cinétique d'ordre I.

Pour mener une étude structurale par diffraction électronique du polymorphisme nous avons réalisé des expériences d'orientation de films par brossage à chaud pour des échantillons à 125°C, combinés avec des recuits thermiques et/ou en vapeurs de solvants.

La diffraction électronique sur des films orientés de PBI-C10 forme I montre l'existence d'un système très peu organisé. La forme I implique un système colonnaire avec une périodicité inter-colonnes de 34 Å et une période d'empilement d'environ 4.8 Å, mais avec un ordre inter-colonne très peu développé.

Les clichés des films orientés de PBI-C10 de forme II montrent l'existence d'une organisation supramoléculaire avec un ordre à grande distance visible en diffraction électronique et en HR-TEM. Nous avons pu établir que les molécules de PBI-C10 s'organisent selon une structure hélicoïdale de type $21_{/1}$ formée par l'empilement de paires de molécules disposées côte-à-côte.

Ayant obtenu des clichés de diffraction correspondant à des plans de contact purs de type (0 1 0), des expériences de rotation-inclinaison ont permis de déterminer la maille de la forme II. Celle-ci est trigonale avec $a = b = 62$ Å , $c = 96.6$ Å et $\gamma = 120°$. Cette maille est de symétrie P 1 et comporte comme motif un triplet d'hélices isochirales. Cet empilement est caractéristique des systèmes de structure « frustrée », c.à.d. qu'aucun élément de symétrie ne lie les trois hélices du triplet. L'une des hélices est décalée d'environ $c/5$ par rapport aux deux autres hélices.

Bibliographie

(1) Balakrishnan, K.; Datar, A.; Naddo, T.; Huang, J.; Oitker, R.; Yen, M.; Zhao, J.; Zang, L. Effect of Side-Chain Substituents on Self-Assembly of Perylene Diimide Molecules: Morphology Control. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 7390–7398.

(2) Würthner, F.; Chen, Z.; Dehm, V.; Stepanenko, V. One-Dimensional Luminescent Nanoaggregates of Perylene Bisimides. *Chem. Commun.* **2006**, 1188–1190.

(3) Jancy, B.; Asha, S. K. Hydrogen-Bonding-Induced Conformational Change from J to H Aggregate in Novel Highly Fluorescent Liquid-Crystalline Perylenebisimides. *Chem Mater* **2008**, *20*, 169–181.

(4) Cormier, R. A.; Gregg, B. A. Self-Organization in Thin Films of Liquid Crystalline Perylene Diimides. *J Phys Chem B* **1997**, *101*, 11004–11006.

(5) Percec, V.; Sun, H.-J.; Leowanawat, P.; Peterca, M.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Zeng, X.; Ungar, G.; Heiney, P. A. Transformation from Kinetically into Thermodynamically Controlled Self-Organization of Complex Helical Columns with 3D Periodicity Assembled from Dendronized Perylene Bisimides. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4129–4148.

(6) Percec, V.; Peterca, M.; Tadjiev, T.; Zeng, X.; Ungar, G.; Leowanawat, P.; Aqad, E.; Imam, M. R.; Rosen, B. M.; Akbey, U.; et al. Self-Assembly of Dendronized Perylene Bisimides into Complex Helical Columns. *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 12197–12219.

(7) *An Introduction to Spectroscopic Methods of the Identification of Organic Compounds*; Scheinmann, F., Ed.; Pergamon Press; Vol. 1.

(8) Lu; Li; Yang. Morphology and Crystalline Transition of Poly(3-Butylthiophene) Associated with Its Polymorphic Modifications. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2062–2070.

(9) Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N.; Sironi, A. Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of *Mer* -Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5147–5157.

(10) De Luca, G.; Treossi, E.; Liscio, A.; Mativetsky, J. M.; Scolaro, L. M.; Palermo, V.; Samorì, P. Solvent Vapour Annealing of Organic Thin Films: Controlling the Self-Assembly of Functional Systems across Multiple Length Scales. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2493.

(11) Gu, C.-H.; Young, V.; Grant, D. J. W. Polymorph Screening: Influence of Solvents on the Rate of Solvent-Mediated Polymorphic Transformation. *J. Pharm. Sci.* **2001**, *90*, 1878–1890.

(12) Iwatsu, F.; Kobayashi, T.; Uyeda, N. Solvent Effects on Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 3223–3230.

(13) Brinkmann, M.; Wittmann, J. C.; Chaumont, C.; André, J. J. Effects of Solvent on the Morphology and Crystalline Structure of Lithium Phthalocyanine Thin Films and Powders. *Thin Solid Films* **1997**, *292*, 192–203.

(14) Mizuguchi, J. Polymorph of N,N′-Di-N-Butylperylene-3,4:9,10-Bis(dicarboximide) and Their Electronic Structure. *Dyes Pigments* **2006**, *70*, 226–231.

(15) Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*; Oxford University Press: London, 1967.

(16) Iwatsu, F. Size Effects on the .alpha.-.beta. Transformation of Phthalocyanine Crystals. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1678–1681.

(17) Marqusee, J. A.; Ross, J. Kinetics of Phase Transitions: Theory of Ostwald Ripening. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 373.

(18) Voorhees, P. W. The Theory of Ostwald Ripening. *J. Stat. Phys.* **1985**, *38*, 231–252.

(19) Vergnat, C. Elaboration of Nanostructured and Oriented Polymer Surfaces for the Orientation of Conjugated Molecular Malerials. Thesis, Université de Strasbourg: Strasbourg, 2010.

(20) Brinkmann, M.; Pratontep, S.; Chaumont, C.; Wittmann, J.-C. Oriented and Nanostructured Polycarbonate Substrates for the Orientation of Conjugated Molecular Materials and Gold Nanoparticles. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9420–9426.

(21) Hartmann, L.; Tremel, K.; Uttiya, S.; Crossland, E.; Ludwigs, S.; Kayunkid, N.; Vergnat, C.; Brinkmann, M. 2D Versus 3D Crystalline Order in Thin Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Oriented by Mechanical Rubbing and Epitaxy. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4047–4057.

(22) Biniek, L.; Leclerc, N.; Heiser, T.; Bechara, R.; Brinkmann, M. Large Scale Alignment and Charge Transport Anisotropy of pBTTT Films Oriented by High Temperature Rubbing. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4014–4023.

(23) Mizuguchi, J.; Hino, K.; Tojo, K. Strikingly Different Electronic Spectra of Structurally Similar Perylene Imide Compounds. *Dyes Pigments* **2006**, *70*, 126–135.

(24) Hennessy, M. H.; Soos, Z. G.; Pascal Jr., R. A.; Girlando, A. Vibronic Structure of PTCDA Stacks: The Exciton–phonon-Charge-Transfer Dimer. *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 199–212.

(25) Zhao, H.-M.; Pfister, J.; Settels, V.; Renz, M.; Kaupp, M.; Dehm, V. C.; Würthner, F.; Fink, R. F.; Engels, B. Understanding Ground- and Excited-State Properties of Perylene Tetracarboxylic Acid Bisimide Crystals by Means of Quantum Chemical Computations. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15660–15668.

(26) Marty, R.; Szilluweit, R.; Sánchez-Ferrer, A.; Bolisetty, S.; Adamcik, J.; Mezzenga, R.; Spitzner, E.-C.; Feifer, M.; Steinmann, S. N.; Corminboeuf, C.; et al. Hierarchically Structured Microfibers of "Single Stack" Perylene Bisimide and Quaterthiophene Nanowires. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8498–8508.

(27) Lotz, B.; Wittmann, J. C. *Structure of Polymer Single Crystals, Material Science and Technology*; Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E. J., Eds.; Structure and Properties of Polymers; Weinheim, 1993.

(28) Atkins, E. D. T.; Parker, K. D.; Preston, R. D. The Helical Structure of the Beta-1,3-Linked Xylan in Some Siphoneous Green Algae. *Proc. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **1969**, *173*, 209–221.

(29) Díaz, N.; Simon, F.-X.; Schmutz, M.; Rawiso, M.; Decher, G.; Jestin, J.; Mésini, P. J. Self-Assembled Diamide Nanotubes in Organic Solvents. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3260–3264.

(30) Stepanenko, V.; Li, X.-Q.; Gershberg, J.; Würthner, F. Evidence for Kinetic Nucleation in Helical Nanofiber Formation Directed by Chiral Solvent for a Perylene Bisimide Organogelator. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 4176–4183.

(31) Percec, V.; Hudson, S. D.; Peterca, M.; Leowanawat, P.; Aqad, E.; Graf, R.; Spiess, H. W.; Zeng, X.; Ungar, G.; Heiney, P. A. Self-Repairing Complex Helical Columns Generated via Kinetically Controlled Self-Assembly of Dendronized Perylene Bisimides. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18479–18494.

(32) Brinkmann, M.; Charoenthai, N.; Traiphol, R.; Piyakulawat, P.; Wlosnewski, J.; Asawapirom, U. Structure and Morphology in Highly Oriented Films of Poly(9,9-Bis(*N* -Octyl)fluorene-2,7-Diyl) and Poly(9,9-bis(2-Ethylhexyl)fluorene-2,7-Diyl) Grown on Friction Transferred Poly(tetrafluoroethylene). *Macromolecules* **2009**, *42*, 8298–8306.

(33) Kayunkid, N.; Uttiya, S.; Brinkmann, M. Structural Model of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Obtained by Electron Diffraction Analysis. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4961–4967.

(34) Lotz, B. Frustration and Frustrated Crystal Structures of Polymers and Biopolymers. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2175–2189.

(35) Toulouse, G. Theory of the Frustration Effect in Spin Glasses: I. *Commun Phys* **1977**, *2*, 115–119.

(36) Cartier, L.; Lotz, B. Frustrated Crystal Structure of Poly(L-Hydroxyproline). *Macromolecules* **1998**, *31*, 3049–3054.

(37) Natta, G.; Corradini, P. Structure and Properties of Isotactic Polypropylene. *Il Nuovo Cimento Ser. 10* **1960**, *15*, 40–51.

(38) Corradini, P.; Natta, G.; Ganis, P.; Temussi, P. Crystal Structure of Syndiotactic Polypropylene. *J Polym Sci C* **1967**, *16*, 477.

(39) Corradini, P.; Ketley, A. The Stereochemistry of Macromolecules. *Dekker N. Y. Part* **1968**, *3*, 1–60.

(40) Cartier, L.; Spassky, N.; Lotz, B. Crystal Structure of Poly(*tert*-Butylethylene Sulfide): A Reappraisal in the Light of Frustration. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3040–3048.

(41) Cartier, L.; Okihara, T.; Lotz, B. The A‘‘ “Superstructure” of Syndiotactic Polystyrene: A Frustrated Structure. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3303–3310.

(42) Livolant, F.; Leforestier, A. Condensed Phases of DNA: Structures and Phase Transitions. *Prog. Polym. Sci.* **1996**, *21*, 1115–1164.

(43) Strey, H.; Wang, J.; Podgornik, R.; Rupprecht, A.; Yu, L.; Parsegian, V.; Sirota, E. Refusing to Twist: Demonstration of a Line Hexatic Phase in DNA Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3105–3108.

Chapitre V : Nucléation hétérogène des P3AT par le PBI-C8

Résumé

Au sein de ce chapitre nous avons étudié la possibilité de générer des superstructures de type *shish-kebab* par la nucléation hétérogène des nano-fibrilles de poly(3-alkylthiophene)s sur des rubans de PBI.

Dans un premier temps nous avons étudié l'effet nucléant sur le P3BT et le P3HT d'un agent de nucléation, le 1,3:2,4-dibenzylidene sorbitol (DBS), utilisé couramment pour la cristallisation des polyoléfines. Ceci nous a servi de point de référence pour étudier dans un deuxième temps l'effet nucléant des PBI (PBI-C8 et PBI-C10) sur les P3ATs. Une étude par spectroscopie d'absorption UV-Vis a été menée pour démontrer l'existence de l'effet de nucléation du PBI-C8 pour le P3HT et le P3BT. Pour le P3HT, le DBS exerce un effet nucléant plus prononcé que le PBI-C8, alors que pour le P3BT la tendance est inversée.

Dans une deuxième partie une étude par MET, AFM et ED, nous a permis de montrer que le résultat du processus de nucléation hétérogène du P3BT par du PBI-C8 est une superstructure de type *shish-kebab*. La diffraction électronique a permis de déterminer l'orientation relative des nano-fibrilles de P3BT par rapport aux colonnes de PBI-C8. On obtient les relations suivantes : $\mathbf{c}_{P3AT}$ // $\mathbf{c}_{PBI\text{-}C8}$ et $(1\ 0\ 0)_{P3AT}$ // $(0\ 1\ 0)_{PBI\text{-}C8}$. En effet, les nanofibrilles de P3BT nucléeent et croissent perpendiculairement à l'axe des cristaux (rubans) de PBI-C8. L'effet de nucléation orientée a été analysé en termes d'épitaxie et de nucléation par des sites particuliers (terrasses) des cristaux de PBI-C8. Ce phénomène a lieu sur différents niveaux de la morphologie en terrasses caractéristique du PBI-C8.

.

1. Introduction

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les PBI représentent une classe de matériaux pouvant être utilisés comme accepteurs d'électrons au sein de la couche active d'une cellule solaire organique. En effet, ils possèdent une bonne stabilité thermique et chimique, ainsi que des propriétés optiques et électroniques typiques d'accepteurs d'électrons.[1,2] Quelques exemples de la littérature sont basés sur des mélanges entre le poly(3-héxylthiophène) et les PBI.[3,4] Les résultats obtenus ont soulevé différents problèmes liés à l'utilisation de ces systèmes au sein des cellules solaires, tels que l'incompatibilité des morphologies entre les polymères et les PBI en mélange direct ou bien le piègeage des excitons au sein des agrégats de grande taille des PBI. Ceci est directement lié au fait que les systèmes à base de PBI utilisés précédemment sont des cristaux moléculaires donnant des microcristaux de grande taille au sein des mélanges avec le P3HT. Ce type de morphologie n'est pas adapté à des applications en photovoltaïque organique. Pour cette raison, l'utilisation des nano-fibrilles auto-assemblées peut être avantageuse pour la morphologie d'une hétérojonction volumique D/A. Afin d'améliorer le processus de dissociation de l'exciton et le transport des porteurs de charges vers les électrodes, il est nécessaire de contrôler la nature et la taille de l'interface ainsi que les tailles des domaines des matériaux donneur et accepteur d'électrons. Ainsi, il serait intéressant d'arriver à réaliser une jonction nano-structurée entre domaines donneur D et accepteur A tout en assurant une continuité de ces domaines afin de permettre un bon transport des charges. La dernière partie de cette thèse vise à atteindre ce type d'hétérojonction volumique nano-structurée par un procédé physico-chimique simple : il s'agit de nucléer les nanofibriles d'un polymère conducteur du type poly(alkylthiophène) grâce à un organogélateur jouant ultérieurement le rôle matériaux électron-accepteur.

Le processus de nucléation hétérogène des polymères a été largement étudié et ainsi différents types d'agents nucléants ont été envisagés, comme le 1,3,5-trichlorobenzène[5], les complexes métalliques[6], les organogélateurs[7,8] ou les nanotubes de carbone (CNT).[9]

Nous avons souhaité obtenir des superstructures de type *shish-kebab* PBI/P3AT à partir des systèmes synthétisés au cours de cette thèse *i.e.* PBI-C8 et PBI-C10. Dans ce cas, le processus de nucléation des fibrilles de polymère aurait lieu directement en solution grâce à l'auto-assemblage des systèmes à base de PBI.[10] Ainsi l'hétérojonction p-n serait générée intrinsèquement de manière continue en volume et un mélange intime entre les domaines donneur de P3AT et accepteur de PBI pourrait être obtenu. Il existe également une étude

parue au cours de cette thèse traitant la nucléation des P3AT par des composés cristallins commerciaux de type PBI.[11]

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats préliminaires obtenus pour le processus de nucléation des polymères conjugués, de type P3AT, par l'organogélateur PBI-C8. En première partie, nous décrirons le processus de nucléation des P3AT par un agent nucléant déjà utilisé pour les polyoléfines, le 1,3:2,4-dibenzylidene sorbitol (DBS).[12] Par la suite, nous allons effectuer l'étude sur la nucléation induite par les PBI. Dans les deux cas, le suivi de l'évolution du processus d'agrégation a été réalisé par spectroscopie UV-Vis. L'étude a été complétée par des observations en microscopie électronique à transmission et par diffraction électronique.

2. Nucléation par le DBS

Dans un premier temps nous avons souhaité évaluer l'effet nucléant d'un agent de nucléation utilisé couramment pour induire la cristallisation des polymères, le DBS.[12,13] Les approches spectroscopiques UV-Vis sont couramment utilisées pour réaliser des suivis de l'évolution du processus de cristallisation en solution des P3AT. Les travaux de Liu *et al.* sont un exemple récent pour caractériser l'effet des nanotubes de carbone sur la nucléation/cristallisation du P3HT.[9]

Nous avons également implémenté ce type d'étude pour évaluer les propriétés d'agent nucléant des organogélateurs synthétisés au cours de cette thèse. Le *p*-xylène a été utilisé comme solvant pour l'ensemble des expériences de nucléation. En effet, des études de Malik *et al.* ont montré qu'il était un bon solvant pour induire la gélification des P3AT.[14–16] Par ailleurs, nous avons montré qu'il était un bon solvant pour la gélification du PBI-C8 et du PBI-C10 (voir section **III.3.3.**).

2.1 Etude spectroscopique de l'effet nucléant du DBS sur les P3ATs

Des solutions à chaud (80°C) à 0.5 mg/mL de P3AT (P3HT à 43 kDa et P3BT à 50-70 kDa) dans le *p*-xylène avec des proportions variables de DBS sont préparées. La concentration en P3AT choisie est largement inférieure à la concentration nécessaire pour l'obtention des gels, qui est d'environ 30 mg/mL[14–16], pour des raisons liées aux limitations techniques à cause de la saturation du détecteur du spectromètre UV-Vis.

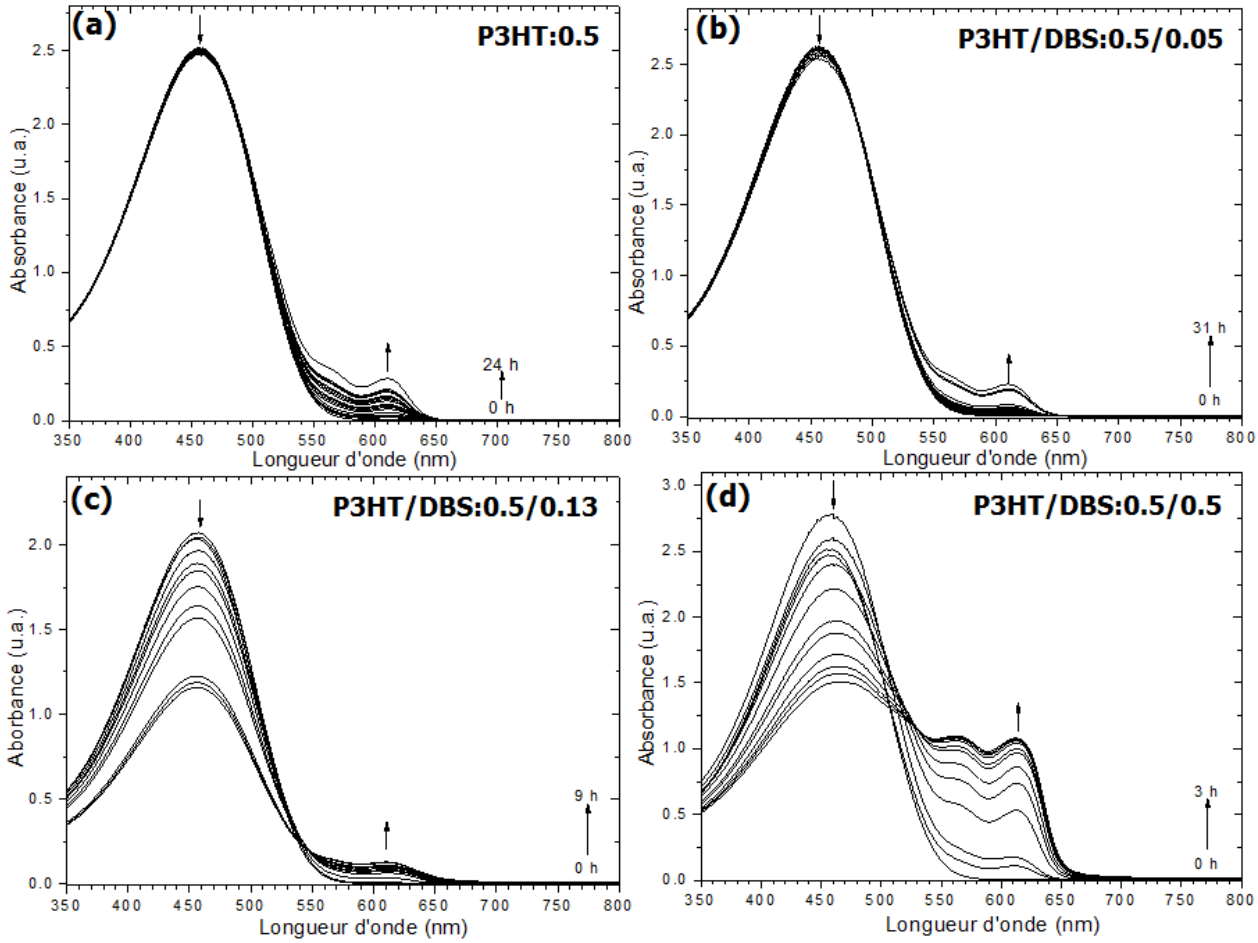


***Figure 97**: Evolution du spectre d'absorption UV-Vis d'une solution de P3HT à 0.5 mg/mL dans le p-xylène avec différentes concentrations de DBS : (a) 0 mg/mL ; (b) 0.05 mg/mL ; (c) 0.13 mg/mL ; (d) 0.5 mg/mL.*

En **Figure 97** on présente l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis pour différentes solutions de P3HT (43 kDa) à 0.5 mg/mL dans le *p*-xylène. On cherche à évaluer l'influence de la présence du DBS en différentes proportions par rapport au P3HT, P3HT : DBS = 10:1 ;4:1 ; 1:1. Sur les spectres on observe l'existence de deux contributions principales centrées sur les valeurs de 610 nm et 456 nm, ainsi que d'une contribution secondaire à 563 nm. Au cours du temps la contribution à 456 nm liée aux chaînes de P3HT non-agrégés en solution diminue alors que les deux autres contributions augmentent en intensité. Les contribution à 563 nm et 610 nm correspondent à une combinaison des transitions électroniques π-π* et à une vibration du réseau dans les domaines cristallins de P3HT.[17] La bande à 610 nm représente la transition $S_{0\text{-}0}$ du P3HT à l'état agrégé, alors que la bande à 563 nm représente la transition $S_{0\text{-}1}$. Les deux bandes sont donc des indicateurs « quantitatifs » de l'agrégation/cristallisation du P3HT en solution. On remarque que la vitesse d'augmentation des contributions à 610 nm et 563 nm devient plus importante lorsque la concentration en DBS en solution augmente. Concernant l'influence de la proportion de

DBS, on observe que l'effet est minimal pour le rapport P3HT:DBS = 10:1 (voir **Figure 97b**). Comme la proportion de DBS par rapport au polymère présente une valeur supérieure à celle habituellement utilisée dans le fondu avec des polyoléfines (< 1%)[7], on suggère deux possibles raisons pour ce faible effet de nucléation : i) une concentration trop basse en DBS pour générer la formation des fibrilles (le DBS forme des gels à 1 mg/mL)[12] ; ii) l'effet statistique des faibles concentrations des deux composantes dans le système qui diminuerait le nombre de « rencontres favorables » entre polymère et fibrilles auto-assemblées de DBS. En revanche pour les rapports 4:1 et 1:1 on observe une augmentation du niveau d'absorption UV-Vis qui prouve l'effet nucléant du DBS.

La présence d'un point isosbestique est observée, qui suggère une transition directe chaînes de P3HT en solution → espèces agrégées sans passer par des états intermédiaires. On remarque que la valeur de la longueur d'onde du point isosbestique varie en fonction de la proportion de DBS. Ceci est probablement lié à la différence entre les coefficients d'extinction des agrégats de différentes tailles.[18]

Nous avons également étudié le cas d'un polymère conjugué avec une chaîne latérale plus courte : le poly(3-butylthiophène) (P3BT) (voir **Figure 98**). La présence d'une chaîne en C4 à la place de la chaîne en C6, diminue la « compatibilité » chimique avec le solvant. Ceci augmente les propriétés d'agrégation du P3BT à partir d'une solution, par rapport au P3HT.

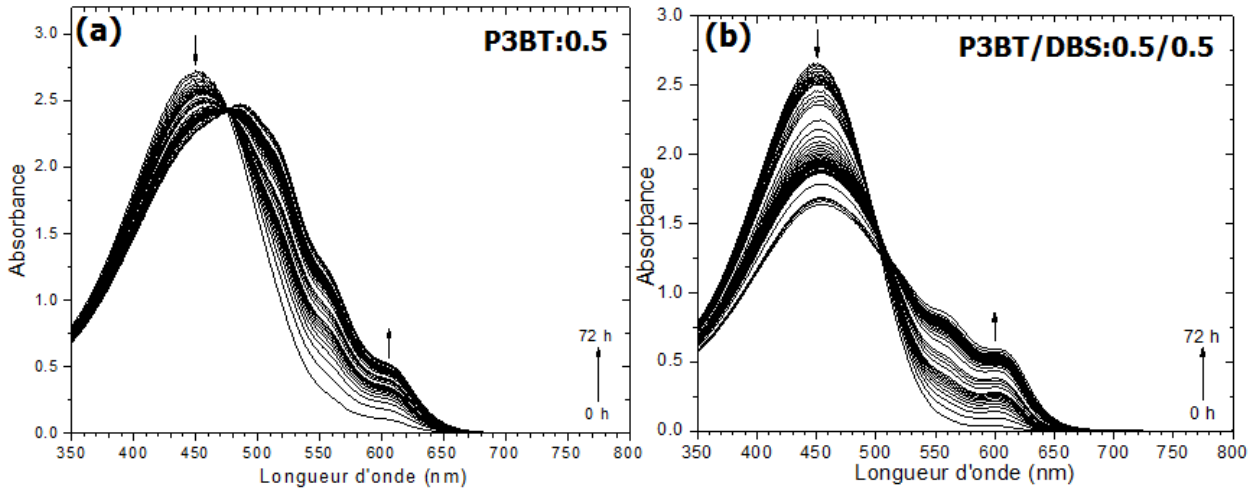


***Figure 98**: Evolution du spectre d'absorption UV-Vis d'une solution de P3BT à 0.5 mg/mL dans le p-xylène avec différentes concentrations de DBS : (a) 0 mg/mL ; (b) 0.5 mg/mL.*

On observe des différences entre l'évolution des deux spectres UV-Vis. Ainsi dans le cas de l'échantillon de référence de P3BT (50-70 kDa) à 0.5 mg/mL dans le *p*-xylène, un décalage du pic maximal est observé de 450 nm à 476 nm. Le pic à 450 nm est caractéristique des chaînes non-agrégés en solution et les pics à 600, 560, 500 et 476 nm sont associés à la

structure vibronique du P3BT agrégé. En parallèle, on remarque une augmentation dans le temps de la contribution à 600 nm qui présente un comportement similaire au P3HT, en étant la bande caractéristique de la transition S_{0-0} dans le cas du P3BT à l'état agrégé. Dans le cas du mélange avec le DBS, aucun décalage du maximum d'absorption n'est enregistré. On voit toutefois une baisse importante du pic à 430 nm, provenant des chaînes non-agrégées alors que la contribution S_{0-0} des agrégats augmente nettement. En revanche, après 72 h, le niveau d'absorption à 600 nm est plus élevé en présence du DBS. On a donc un effet d'agrégation « accéléré » par la présence du DBS. Ceci est un indice d'un effet nucléant du DBS sur le P3BT.

2.2 Etude par microscopique de l'effet nucléant du DBS sur le P3HT

Afin d'obtenir plus de détails sur l'effet nucléant du DBS, nous avons effectué des observations par microscopie électronique en transmission après 12 h d'agrégation. L'échantillon préparé est un mélange P3HT:DBS en rapport massique 1:1 avec une concentration totale de 1 mg/mL dans le *p*-xylène déposé par *drop casting* sur une grille de MET (voir **Figure 99**).

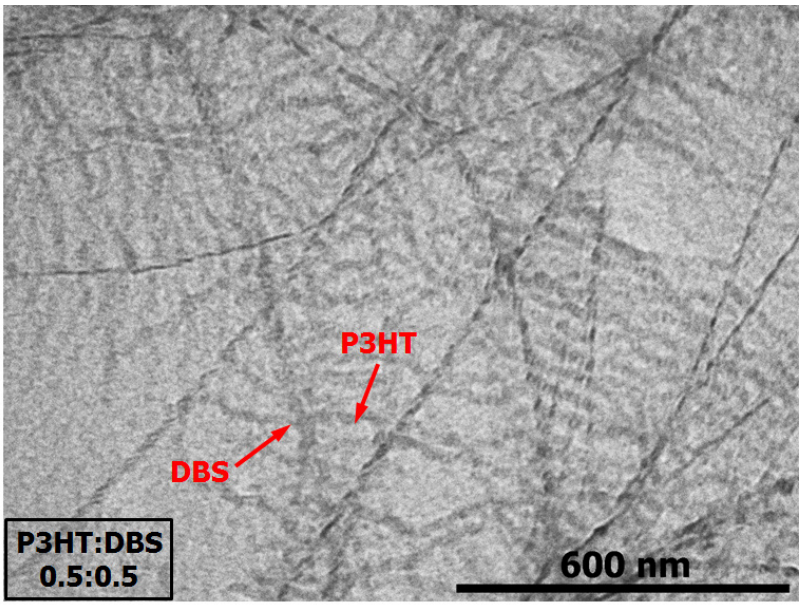


***Figure 99**: Image MET des fibrilles de P3HT qui cristallisent sur des fibrilles de DBS pour former une structure de type shish-kebab. Echantillon obtenu à partir d'une solution à 0.5 mg/mL de DBS et 0.5 mg/mL de P3HT dans le p-xylène à 80°C et déposée par drop casting sur un grille de MET*

En **Figure 99** on observe la formation des fibrilles de DBS d'une largeur d'environ 10 nm et des longueurs de quelques micromètres. On remarque que ces fibrilles sont décorées avec de nanofibrilles de P3HT dont la direction de croissance est perpendiculaire à la direction de croissance des fibres de DBS. Les fibrilles de P3HT possèdent des épaisseurs

d'une vingtaine de nanomètres et des longueurs de quelques centaines de nanomètres. Cette largeur est en accord avec celle rapportées dans la littérature pour le P3HT agrégé en solution.[19] Berson *et al* ont observé des fibres avec des largeurs de 30-50 nm pour un échantillon agrégé pendant 48 h. Ainsi nous avons obtenu une superstructure de type *shish-kebab* comparable à celle obtenue pour la croissance des fibrilles de P3HT sur des CNTs ou des fibres *shish-kebab* de P3HT pur obtenues par épitaxie en tricholorobenzène/pyridine.[9,20] Cette observation par MET confirme l'effet nucléant du DBS sur le P3HT mis en évidence par spectroscopie UV-Vis.

3. Nucléation par les PBI

Après avoir suivi le phénomène d'agrégation induit par l'agent nucléant de référence, le DBS, nous avons réalisé une étude sur l'influence des PBI sur la cristallisation des P3AT.

3.1 Etude spectroscopique de l'effet nucléant du PBI-C8 sur les P3AT

3.1.1 Nucléation du P3HT

Pour cette étude des mélanges P3HT:PBI-C8 en proportion de 10:1 et 1:1 dans le *p*-xylène en masse ont été utilisés, la concentration du P3HT étant fixée à 0.5 mg/mL. Les évolutions des spectres UV-Vis en fonction du temps sont présentées en **Figure 100**.

On observe en **Figure 100a** que le spectre de la solution de PBI-C8 présente deux pics à des longueurs d'onde de 540 nm et 468 nm et un épaulement à 490 nm. On remarque également que la variation au cours du temps de ce spectre UV-Vis peut être considérée comme négligeable sur une échelle de temps de 0 – 60 h. On rappelle que pour cette concentration de 0.5 mg/mL (3.4×10^{-4} M), le PBI-C8 forme un gel *i.e.* des fibrilles cristallines et que la cinétique du processus de gélification est rapide, avec prise en masse de moins de 5 min (*cf.* section **III.3.**). Concernant une concentration 10 fois inférieure, 0.05 mg/mL, il a été également montré dans la section **III.3.** que le PBI-C8 est présent majoritairement dans la forme de fibrilles agrégées. Un autre élément important est représenté par le niveau d'absorption à 610 nm qui possède une valeur quasiment nulle invariable au cours du temps pour le PBI-C8. Dans ces conditions l'évolution au cours du temps de la contribution à 610 nm observée en **Figure 100b**,**c**,**d** caractérise uniquement le processus de nucléation/croissance du P3HT. On remarque également que la présence du PBI-C8 induit une accélération de ce processus de nucléation/croissance même à basse concentration en organogélateur (0.05 mg/mL). Dans le cas du mélange P3HT:PBI-C8, en rapport massique 1:1, (voir **Figure 100d**) on remarque un aspect général du spectre qui ressemble à une

association des spectres des deux composés à l'état pur (**Figure 100a** et **b**). En effet, le pic majoritaire est centré à 465 nm, valeur intermédiaire dans l'intervalle délimité par les valeurs des longueurs d'onde des maxima d'absorption en solutions de P3HT (456 nm) et PBI-C8 (468 nm). En plus le pic présente également une largeur intermédiaire entre les deux solutions pures. Nous allons analyser l'évolution des autres contributions, dans l'intervalle 470 – 600 nm en fonction du temps pour le mélange P3HT:PBI-C8 en rapport massique 1:1 :

- 0 h < t < 24 h : deux épaulements sont observés à 490 nm (moins prononcé) et 540 nm, les deux étant caractéristiques du PBI-C8.
- t > 24 h : l'épaulement caractéristique du PBI-C8 à 490 nm s'accentue, alors que la contribution de l'épaulement à 540 nm devient graduellement inférieure à celle du pic qui apparait à 560 nm, et qui est caractéristique au P3HT.

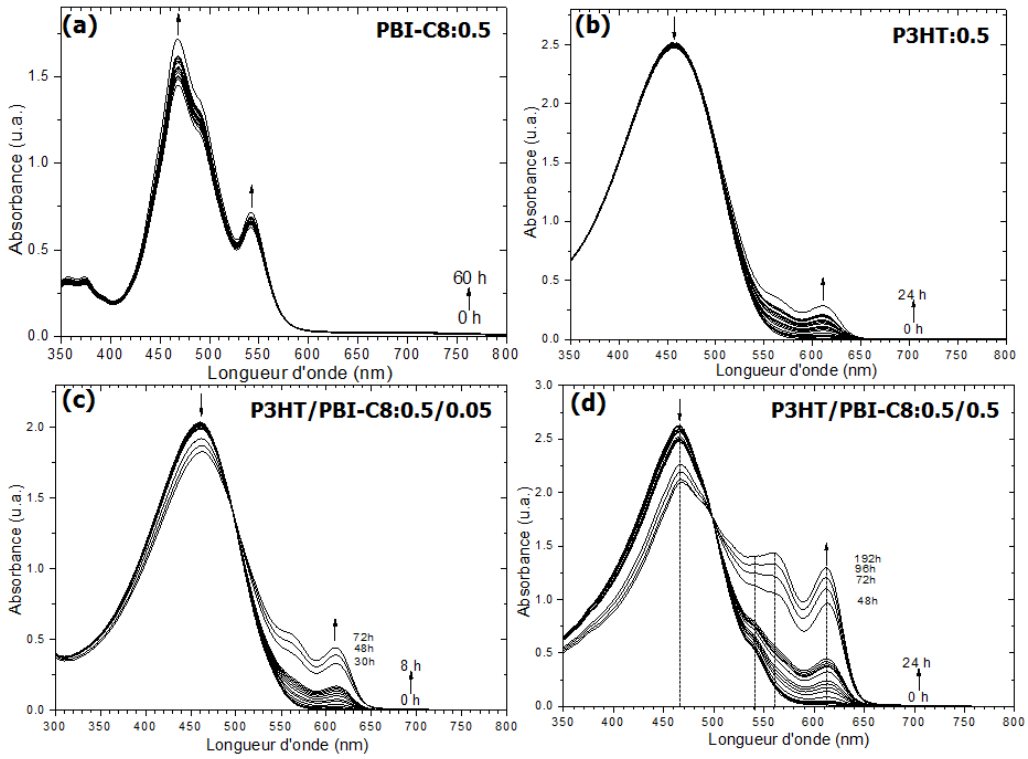


***Figure 100**: (a) Evolution du spectre d'absorption UV-Vis d'une solution de PBI-C8 à 0.5 mg/mL dans le p-xylène. Evolution du spectre d'absorption UV-Vis d'une solution de P3HT à 0.5 mg/mL dans le p-xylène avec différentes concentrations de PBI-C8 : (b) P3HT pur ; (c) 0.05 mg/mL ; (d) 0.5 mg/mL.*

On en déduit que les processus d'agrégation du P3HT et PBI-C8 se superposent partiellement dans le temps. En revanche cette superposition ne recouvre pas l'ensemble de la durée de l'expérience. En fait, l'agrégation du PBI-C8 démarre instantanément au début de l'expérience et se finalise après quelques minutes. Comme pour le DBS, l'agrégation du P3HT implique un processus plus lent sur quelques dizaines d'heures. De plus l'absorbance

atteinte après 72 h indique que seule une fraction des chaînes de P3HT a subi une agrégation, la majorité des chaînes restant en solution dans l'état non-agrégé. Par conséquent, le PBI-C8 n'induit qu'un effet nucléant faible sur le P3HT, inférieur à celui provoqué par le DBS dans les mêmes conditions.

3.1.2 Nucléation du P3BT

Nous avons cherché à savoir si le PBI-C8 avait un effet nucléant plus marqué sur le P3BT.

Comme dans le cas de l'étude sur l'influence du DBS, nous avons également suivi par spectroscopie UV-Vis le comportement d'un mélange de P3BT:PBI-C8 à 1 mg/mL dans le *p*-xylène avec un ratio 1:1 en masse (voir **Figure 101**).

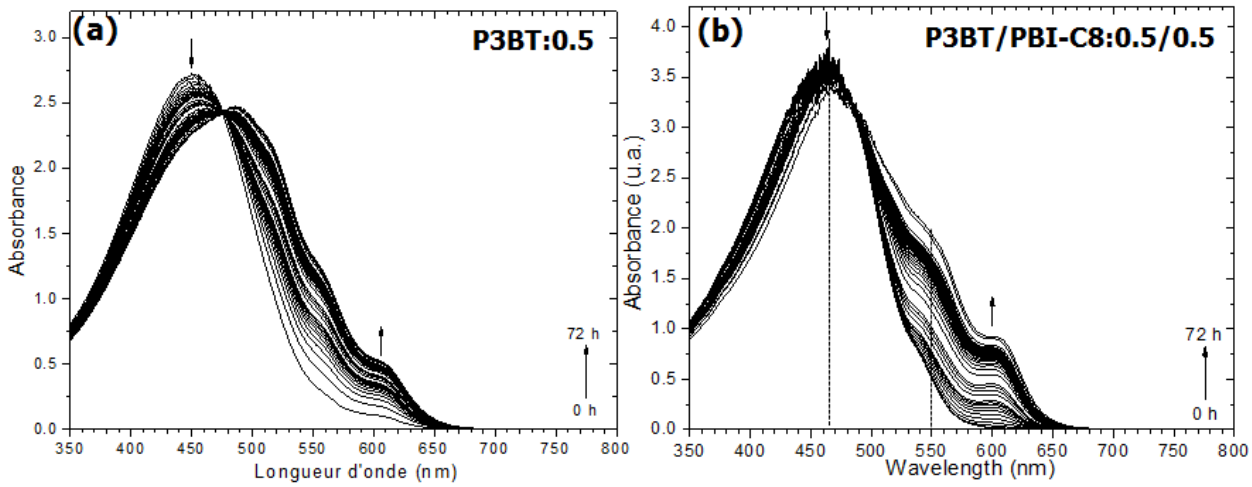


***Figure 101**: Evolution du spectre d'absorption UV-Vis d'une solution de P3BT à 0.5 mg/mL dans le p-xylène avec différentes concentrations de PBI-C8 : (a) 0 mg/mL ; (b) 0.5 mg/mL.*

Comme pour le mélange P3HT:PBI-C8 l'évolution du spectre UV-Vis comporte des contributions caractéristiques des deux composants. Dans le domaine autour de 450-470 nm, les spectres du PBI-C8 et du P3BT se recouvrent fortement. La position du maximum d'absorption se situe à 466 nm, valeur intermédiaire des maxima d'absorption des composants à l'état pur. Le reste des contributions spécifiques du PBI-C8 (490 nm et 540 nm) sont masqués par les contributions S_{0-1} et S_{0-2} du P3BT agrégé (554 nm et 508 nm). On observe une saturation du signal au niveau du maximum des spectres (le facteur ε du P3BT est plus élevé que celui du P3HT). Le niveau élevé de l'absorbance dans cette région empêche de visualiser entièrement la diminution du taux des espèces isolées. Néanmoins, la nucléation du P3BT par le PBI-C8 est prouvée par le pic caractéristique S_{0-0} à 600 nm, dont l'intensité augmente au cours du temps en fonction de l'agrégation du P3BT. En effet, pour le P3BT pur on enregistre un maximum d'absorbance à 600 nm d'environ 0.5 alors que le

mélange avec le PBI-C8 atteint un maximum d'absorption de 0.9, donc un taux de conversion du P3BT en forme agrégée plus important. Ceci traduit l'effet nucléant du PBI-C8 sur le P3BT qui sera démontré par des études de morphologie en microscopie électronique à transmission.

Malheureusement cette étude n'a pas pu être réalisée avec le composé PBI-C10 car on rappelle que le spectre d'absorption UV-Vis des espèces agrégées présente une forte contribution centrée à 626 nm.

3.2 Comparaison des suivis spectroscopiques des effets nucléants du DBS et du PBI-C8

Pour évaluer les propriétés de nucléation du P3HT caractérisant le composé PBI-C8 nous avons comparé les résultats obtenus pour cet organogélateur aux résultats obtenus pour l'agent de nucléation DBS. Pour cela nous avons tracé les courbes de l'évolution du niveau d'absorbance à 610 nm en fonction du temps à partir de l'ensemble des données obtenues pour les mélanges précédemment étudiés (voir **Figure 102**).

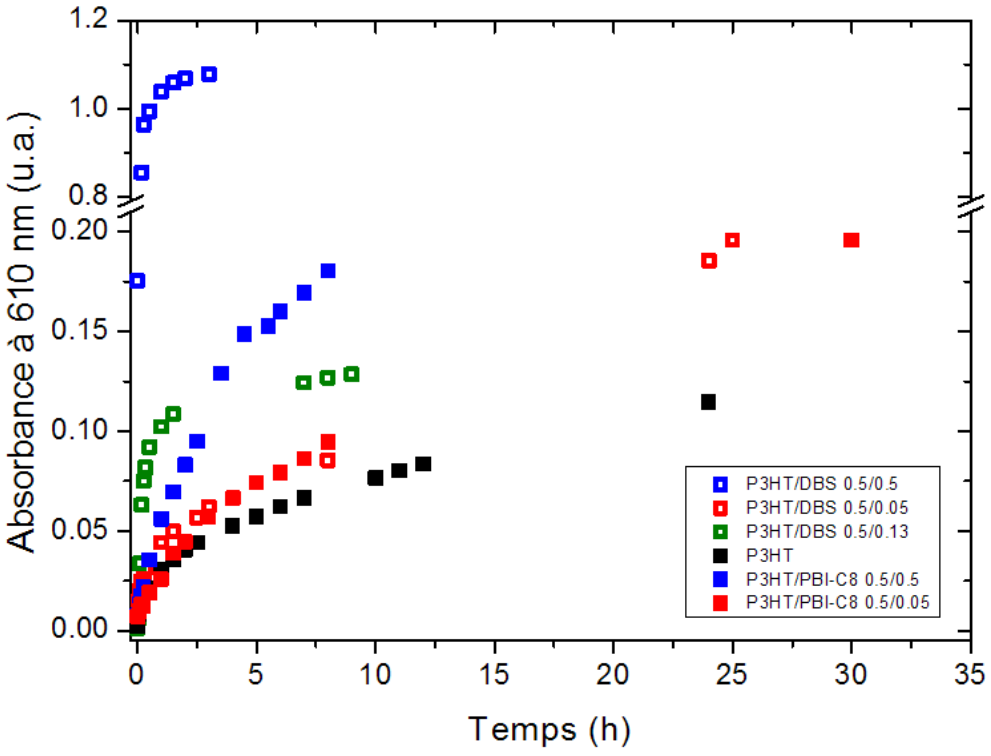


***Figure 102**: Etude comparative de l'évolution de la valeur de l'absorption en fonction du temps pour la contribution à 610 nm entre des solutions de P3HT à 0.5 mg/mL en présence de DBS (carrées vides) et PBI-C8 (carrés pleins) pour différentes proportions P3HT : agent nucléant.*

On rappelle que l'absorbance à 610 nm du P3HT est proportionnelle à la quantité d'agrégats formés à un instant *t*. Nous avons donc un moyen de suivre l'évolution de la cinétique de formation des agrégats de P3HT au cours du temps.

En première approche, on observe en **Figure 102** que la présence de DBS ou de PBI-C8 même à basse proportion augmente le taux de P3HT agrégé comparé à l'échantillon de référence (courbe en noir). Nous allons comparer les deux composants par paires de proportion identique. Dans le cas des mélanges en proportion P3HT:agent nucléant = 10:1 (courbes en rouge) on observe un effet comparable entre la présence du DBS et du PBI-C8. En revanche pour les mélanges en rapport massique 1:1 (courbes en bleu), on remarque que le DBS montre des propriétés de nucléation nettement plus élevées que le PBI-C8 car l'augmentation du niveau d'absorbance est très rapide. Typiquement on atteint un pallier d'absorbance de 1.1 après environ 3 h. Pour PBI-C8, l'absorbance atteint une valeur d'environ 0.12 dans le même intervalle de temps, la valeur maximale étant d'environ 0.62 enregistrée après 192 h. L'échantillon de P3HT:DBS à taux intermédiaire 4:1 (courbe en vert), présente une pente initiale supérieure à celle obtenue pour le mélange en rapport massique de 1:1 de P3HT et PBI-C8. En revanche une comparaison entre les niveaux d'absorption à 610 nm montre qu'après 8 h l'échantillon avec le PBI-C8 présente une valeur supérieure de 0.18, comparé à 0.13 pour l'échantillon nucléé par le DBS en rapport 4:1.

On déduit que le PBI-C8 induit un effet nucléant qui permet aussi d'accélérer la cristallisation des fibrilles de P3HT. En revanche, son effet de nucléation est inférieur à celui de l'agent nucléant de référence choisi, le DBS, car des ratios supérieurs, comme 1:1, sont nécessaires pour observer cet effet. Finalement ceci ne devrait pas constituer un inconvénient car l'application envisagée pour ces mélanges est dans le domaine du photovoltaïque organique où on retrouve couramment des proportions égales entre les domaines donneur, P3HT, et les domaines accepteurs, PBI-C8.

Dans le cas du P3BT, on observe un effet inversé du PBI-C8 comparé au DBS pour des mélanges avec des ratios massiques de 1:1 (voir **Figure 103**). Dans ce cas, pour suivre le taux de polymère agrégé nous avons pris en compte la contribution spectrale centrée sur 600 nm.

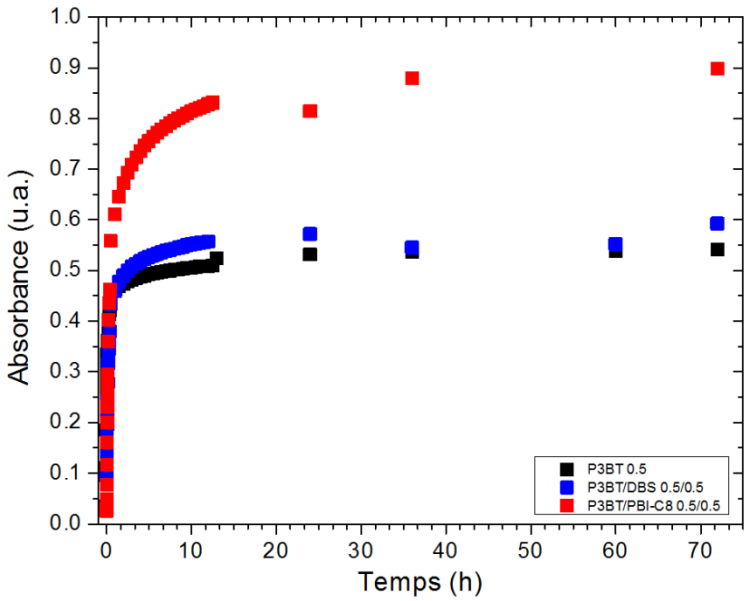


***Figure 103**: Etude comparative de l'évolution de la valeur de l'absorption en fonction du temps pour la contribution à 600 nm entre des solutions de P3BT à 0.5 mg/mL pour évaluer l'effet nucléant des composés DBS et PBI-C8.*

En **Figure 103** on observe que le trois courbes présentent une pente initiale quasi-identique. Ceci montre que la vitesse de nucléation du P3BT n'est pas influencée par la présence d'aucun des deux composés. En effet, le P3BT est un polymère conjugué avec une solubilité inférieure au P3HT, et comme nous l'avons observé précédemment l'échantillon de référence P3BT à 0.5 mg/mL dans le *p*-xylène présente un effet de nucléation homogène efficace. En revanche, on observe clairement que la présence du PBI-C8 permet d'obtenir des taux plus élevés de P3BT agrégé (absorbance de 0.84 à 10 h contre 0.5 avec le DBS). Les raisons qui justifient cet effet inversé comparé au P3HT restent à clarifier. Ainsi les études morphologiques et structurales pourraient apporter plus d'informations.

3.3 Etude microscopique de l'effet nucléant des PBI sur les P3AT

Nous avons effectué un premier essai de nucléation du P3HT par le PBI-C8 dans des conditions identiques à celles déterminées précédemment : mélange P3HT:PBI-C8 à concentration totale de 1 mg/mL dans le *p*-xylène avec un rapport massique de 1:1. Après refroidissement à T_{amb} une goutte du mélange est déposée par *drop casting* sur une grille de MET. Le résultat obtenu est présenté en **Figure 104** où on observe majoritairement la formation d'un réseau de rubans micrométriques de PBI-C8. Un phénomène qui ressemble à la nucléation est remarqué aux nœuds du réseau de rubans de PBI-C8 où les fibrilles de P3HT forment des « ponts » pour relier des agrégats de PBI-C8 qui s'intersectent. Cette structure

ressemble à une phase initiale de la nucléation qui pourrait conduire à l'obtention des structures de type *shish-kebab*.

Toutefois, ces morphologies doivent être considérées avec recul, car elles peuvent aussi traduire des effets de séchage lors de la préparation de la grille de MET.

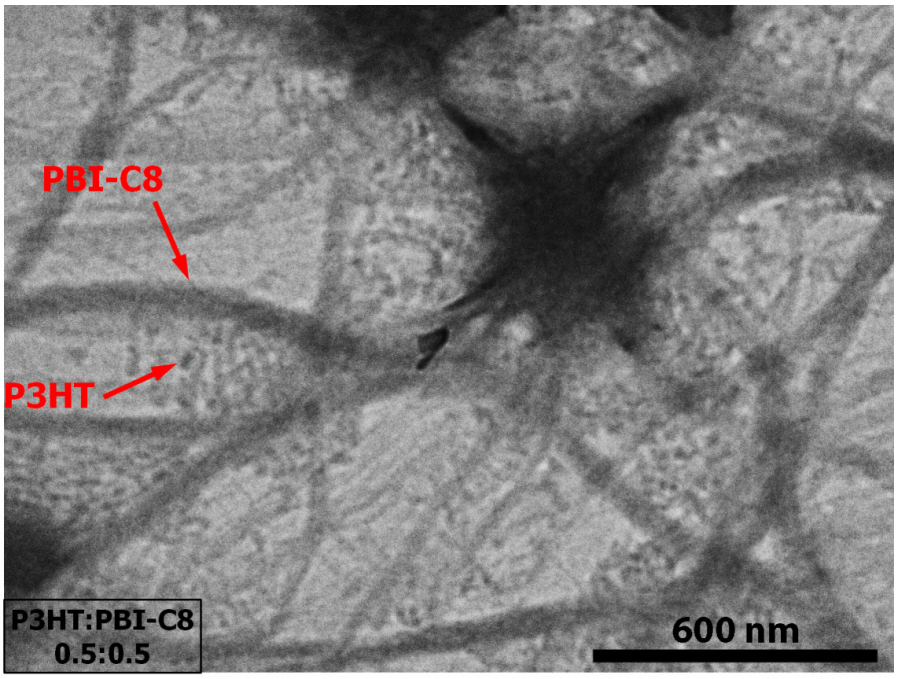


Figure 104*:Image MET obtenue pour un échantillon de P3HT:PBI-C8 en rapport massique de 1:1 à une concentration totale de 1 mg/mL déposée par drop casting à 80°C. La nucléation du P3HT a lieu aux points de croisement entre des rubans de PBI-C8.*

Afin de diminuer l'effet d'ordre cinétique induit par un refroidissement rapide de 80°C à T_{amb}, nous avons appliqué la technique du refroidissement lent, introduite dans le cas de l'étude structurale des agrégats de PBI (voir section **III.4.2.**). En effet, nous avons constaté que la structure des cristaux de PBI-C8 est très fortement influencée par la cinétique de refroidissement de la solution dans le *p*-xylène. Ainsi le mélange P3HT:PBI-C8 en rapport massique 1:1 à une concentration totale de 1 mg/mL dans le *p*-xylène est amené à l'état isotrope à 80°C dans un bain d'huile pour être refroidi jusqu'à T_{amb} à une vitesse de 7°C/h. On obtient un gel, qui est trop dense pour être observé en MET. Nous avons uniquement pu observer des échantillons du surnageant par *drop casting* sur des grilles de MET. Les agrégats retrouvés sont très dispersées, l'un étant présenté en **Figure 105**. On observe les agrégats avec une forme caractéristique des rubans de PBI-C8, avec une largeur d'une centaine de nanomètres et de longueur micrométrique. On remarque également quelques fibrilles de P3HT dont la croissance se fait perpendiculairement aux cristaux de PBI-C8. Comparés aux observations sur le système P3HT/DBS, dans ce cas les fibrilles de P3HT ne

présentent aucune régularité et leur nombre est extrêmement réduit. Ceci est surement lié à la concentration du P3HT:PBI-C8 nettement plus faible que 0.5 mg/mL dans le surnageant par rapport à la masse compacte du gel P3HT:PBI-C8.

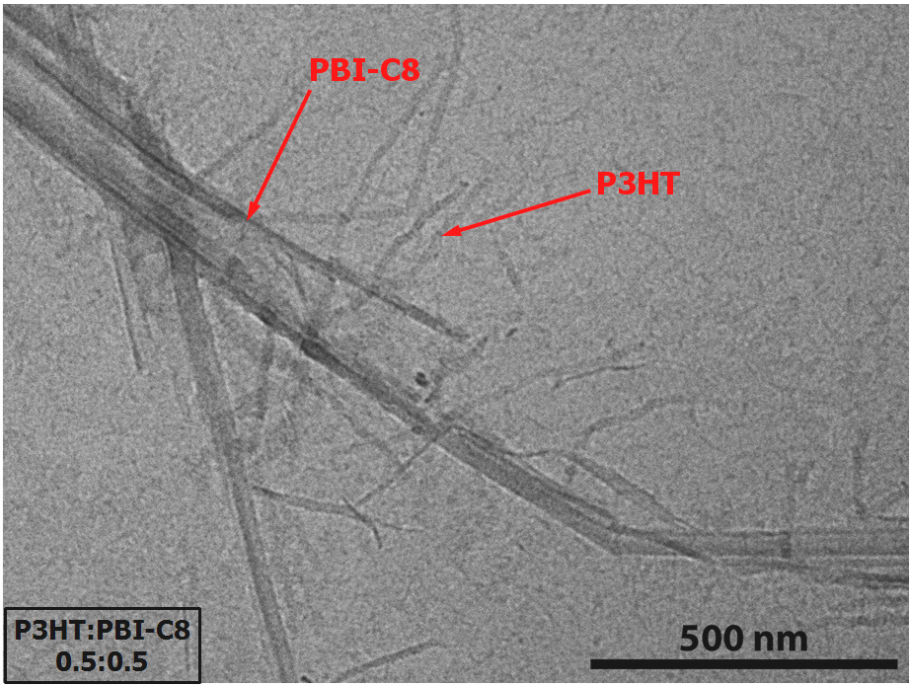


***Figure 105**: Image MET obtenue pour un échantillon de P3HT:PBI-C8 en rapport massique de 1:1 à une concentration totale de 1 mg/mL dans le p-xylène mélangé à l'état isotrope et refroidi à 7°C/h. L'échantillon gélifie lors du refroidissement, l'image étant obtenue à partir du surnageant.*

On imagine que la vitesse d'agrégation du PBI-C8 est trop élevée par rapport à celle du P3HT. Ainsi les fibrilles de P3HT n'aurait pas le temps de nucléer et de croître avant la gélification du PBI-C8. Ceci pourrait figer la croissance du polymère dans la matrice du gel de PBI-C8 et empêcher ainsi la formation de la structure binaire attendue de type *shish-kebab*.

Nous avons également étudié le mélange P3BT:PBI-C8 en rapport massique 1:1 avec une concentration totale de 1 mg/mL dans le *p*-xylène préparé par la méthode de refroidissement lent. Dans ce cas, l'échantillon présente l'aspect d'une suspension avec des agrégats de taille macroscopique, dont 5 µL sont déposés par *drop casting* sur une grille de MET. En **Figure 106c** on observe la formation d'un réseau de rubans de PBI-C8 avec des dizaines de micromètres de longueur et de quelques centaines de nanomètres de largeur. Ces cristaux de PBI-C8 sont décorés par des fibrilles de P3BT avec une longueur d'environ 1 µm et des largeurs d'une quinzaine de nanomètres. En comparant l'image obtenue pour les systèmes binaires P3BT/PBI-C8 avec celles des systèmes isolés, P3BT (voir **Figure 106a**) et

PBI-C8 (voir **Figure 106b**), on observe que la structure présentée en **Figure 106c** représente l'association des deux morphologies.

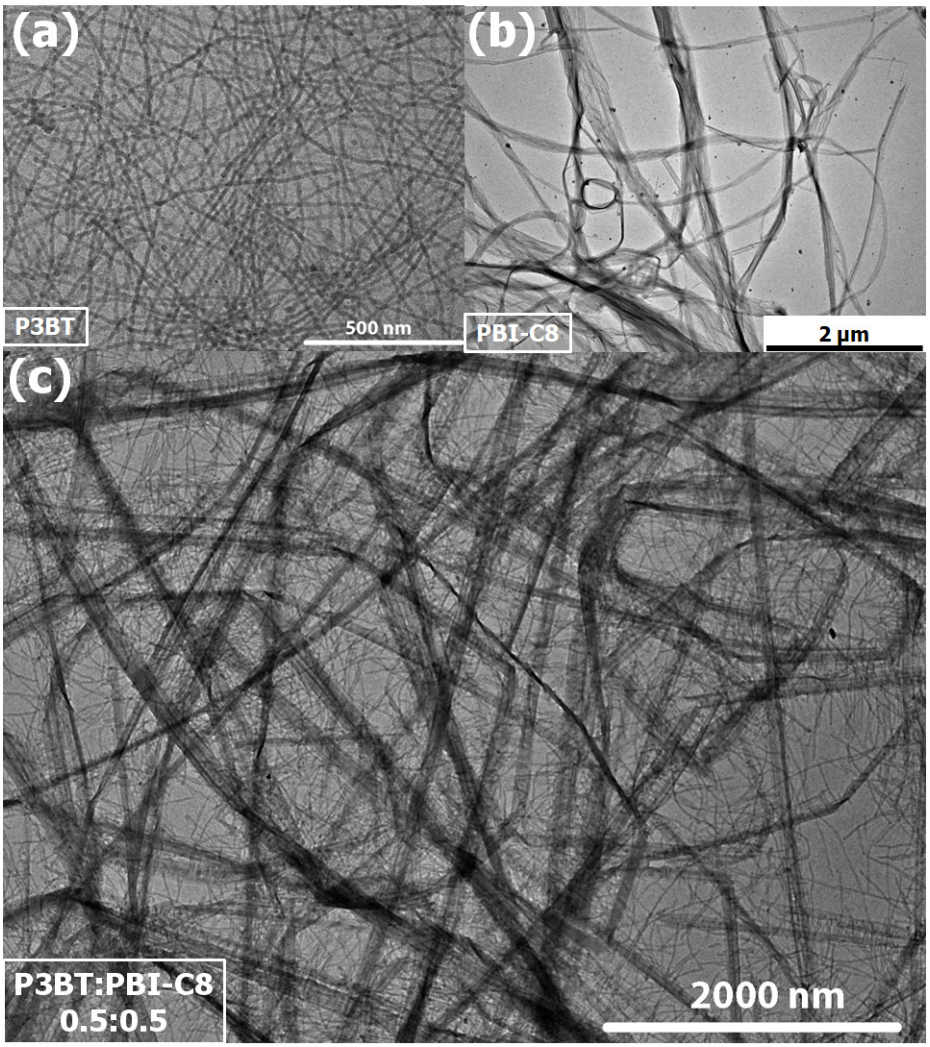


***Figure 106**: (a) Image MET obtenue pour des fibrilles de P3BT à partir d'une solution à 0.5 mg/mL dans le p-xylène. (b) Image MET obtenue pour des rubans de PBI-C8 à partir d'une solution à 0.5 mg/mL dans le p-xylène. (c) Image de MET obtenue pour un échantillon de suspension déposée par drop casting sur une grille de MET, et obtenue à partir d'une solution à 1 mg/mL dans le p-xylène de P3BT:PBI-C8 en rapport massique 1:1.*

Nous avons également retrouvé des rubans isolés de PBI-C8 :P3BT qu'on a pu étudier en détail. Deux exemples sont donnés en **Figure 107a**. On observe une structure de type *shish-kebab.* Des nano-fibrilles de P3BT sont orientées perpendiculairement au grand axe des cristaux de PBI-C8. On remarque une disposition régulière des fibrilles de part et d'autre du ruban. La distribution des longueurs des fibrilles de P3BT varie d'une à plusieurs centaines de nanomètres. On remarque également des très longues fibrilles qui dépassent 1 µm. Cette morphologie est aussi observée par AFM, dont une image est montrée en **Figure 107b**. On

observe que différentes fibrilles possèdent leurs sites de nucléation sur différents niveaux de la structure en terrasses de rubans de PBI-C8.

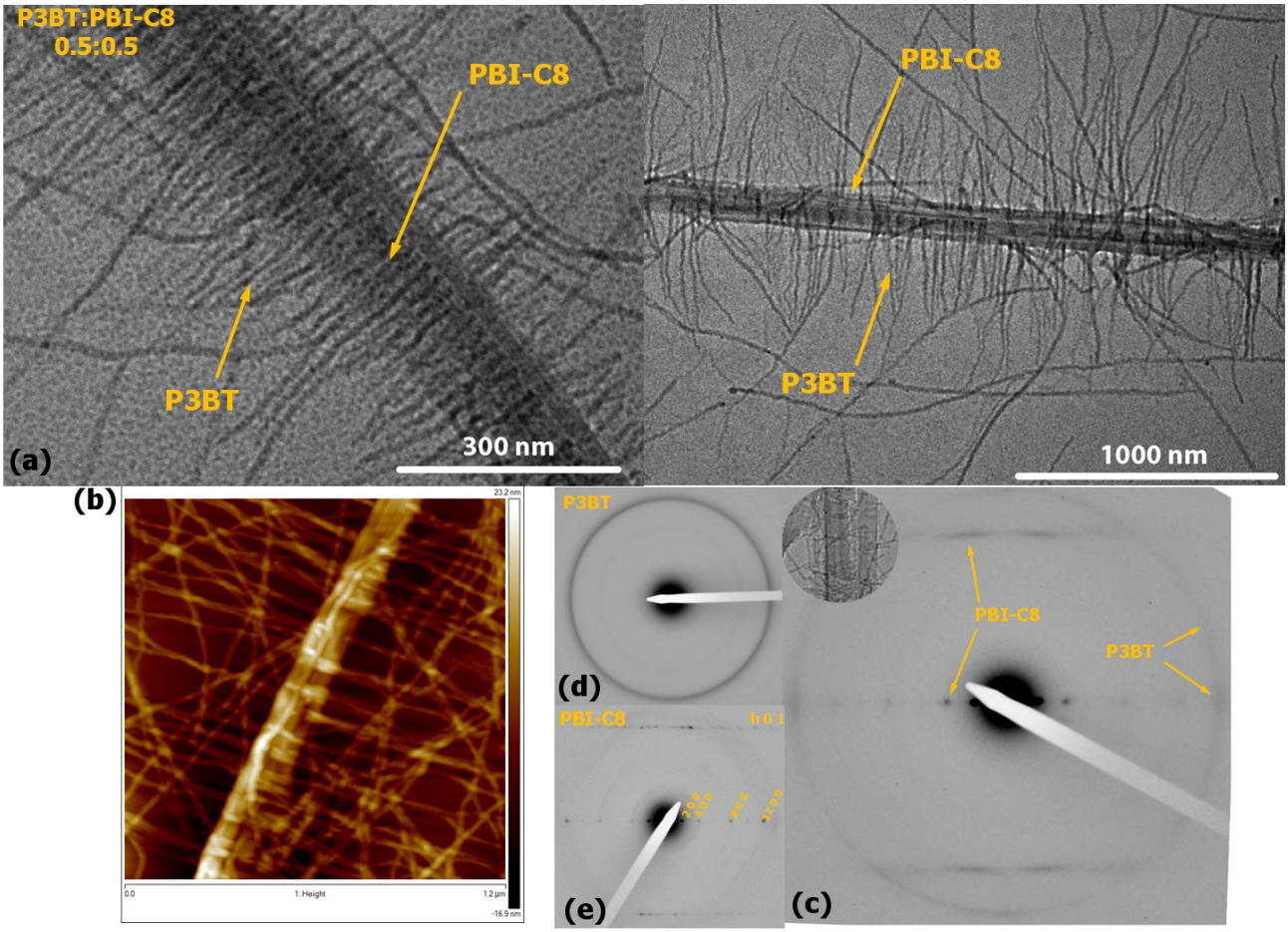


***Figure 107**: Superstructure de type shish-kebab obtenue pour une solution P3BT/PBI-C8 à concentration totale de 1 mg/mL dans le p-xylène refroidie depuis l'état isotrope à 7°C/h. (a) Images MET. (b) Image AFM de la structure de type shish-kebab. Cliches de diffraction électronique : (c) P3BT/PBI-C8 ;inset : image de la zone de diffraction ; (d) diffraction des fibrilles de P3BT ; (e) diffraction d'un ruban de PBI-C8.*

Afin de mieux comprendre l'orientation relative des fibrilles de P3BT par rapport aux cristaux de PBI-C8, nous avons obtenu des clichés de diffraction des systèmes mixtes. En **Figure 107c** on présente un cliché de diffraction électronique obtenu à partir d'un ruban de PBI-C8 décoré par des fibrilles de P3BT. L'image de diffraction défocalisée montre la morphologie de la zone diffractante correspondante. Les clichés de référence obtenus pour des échantillons de PBI-C8 et P3BT sont aussi montrés en **Figure 107e** et **Figure 107d,** respectivement. On remarque la présence d'éléments caractéristique des deux structures. Ainsi, on reconnait les réflexions intenses et nettes du type $(2\ 0\ 0)_{\text{PBI-C8}}$ et $(4\ 0\ 0)_{\text{PBI-C8}}$ accompagnées des réflexions diffuses $(h\ 0\ 1)_{\text{PBI-C8}}$ sur la première strate correspondent à la structure lamello-colonnaire des rubans de PBI-C8. Le P3BT donne lieu à la réflexion arquée du type $(0\ 2\ 0)_{\text{P3BT}}$. En **Figure 107c**, on remarque également que la réflexion $(0\ 2\ 0)_{\text{P3BT}}$

présente deux arcs plus intenses dans la direction des réflexions *(h 0 0)*$_{PBI-C8}$. On a donc croissance préférentielle des fibrilles de polymère dans une direction perpendiculaire à l'axe de croissance des rubans de PBI-C8. Ceci traduit une orientation préférentielle des fibrilles de P3BT par rapport au PBI-C8. On peut résumer l'orientation à l'interface P3BT:PBI-C8 par les relations suivantes : $\mathbf{c}_{P3BT}$ // $\mathbf{c}_{PBI-C8}$ et $(1\ 0\ 0)_{P3BT}$ // $(0\ 1\ 0)_{PBI-C8}$. Les résultats de diffraction électronique et la morphologie observée confirment l'effet nucléant du PBI-C8 sur le P3BT tel qu'il a été suggéré par les expériences de spectroscopie d'absorption UV-vis.

3.4 Etude microscopique de l'effet nucléant du PBI-C10 sur les P3AT

Nous avons investigué également les mélanges P3HT:PBI-C10 et P3BT:PBI-C10 par MET. En revanche, comme on peut l'observer sur la **Figure 108**, les deux types de structure (agrégats de PBI-C10 et les fibrilles de polymère) ont tendance à croître de manière indépendante. Ceci est sûrement relié aux cinétiques de nucléation et aux interactions des deux composants. Une première approche serait de déterminer l'ordre de nucléation, car il est nécessaire que le PBI soit le premier composant à s'organiser pour que le polymère conjugué puisse démarrer le processus de nucléation hétérogène à partir de la structure déjà existante. Nous avons souhaité étudier cet aspect par des mesures de DSC, mais malheureusement cette étude n'a pas pu être menée pour des raisons techniques.

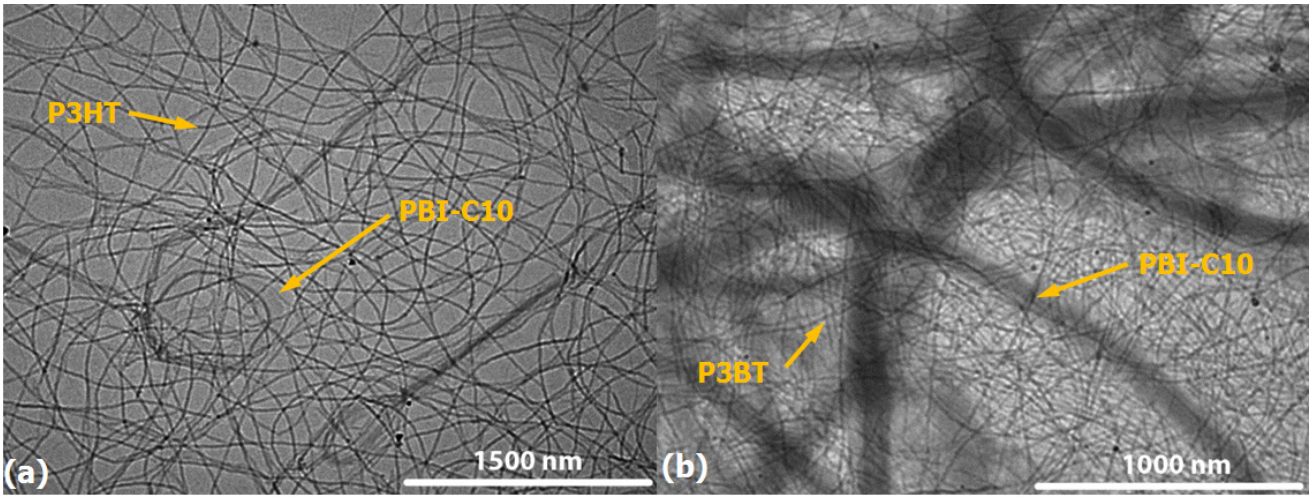


***Figure 108**: Images MET obtenues pour des solutions de mélanges P3HT:PBI-C10 (a) et P3BT/PBI-C10 (b) à concentration totale de 1 mg/mL dans le p-xylène avec un rapport massique de 1:1. Les solutions sont refroidies depuis l'état isotrope à 7°C/h.*

Discussion :Origine de la nucléation préférentielle P3BT:PBI-C8

Dans le cas des polyoléfines, Wittmann et Lotz ont déterminé le rôle important de l'épitaxie pour rendre compte de l'action des agents nucléants sur la nucléation des lamelles polymères.[13,21]

Notre analyse par MET, nous permet de comprendre l'orientation préférentielle du P3BT par rapport au PBI-C8. Nous pouvons donc tenter une analyse des relations épitaxiales à l'interface P3BT/PBI-C8.

Selon l'axe des cristaux de PBI-C8, on a

c_{P3BT} // $c_{PBI\text{-}C8}$ avec $\mathbf{c}_{P3BT}$ = 7.8 Å et $\mathbf{c}_{PBI\text{-}C8}$ = 4.9 Å

On remarque qu'on n'a pas de relation épitaxiale simple, ou bien, il faut faire intervenir un nombre très conséquent de mailles du substrat et du polymère, ce qui n'est pas probable.

Selon l'orientation perpendiculaire, on a :

b_{P3BT} // $a_{PBI\text{-}C8}$ avec $\mathbf{b}_{P3BT}$ = 7.8 Å et $\mathbf{a}_{PBI\text{-}C8}$ = 27.6 (x2) Å

$$7\ b_{P3BT} \approx a_{PBI\text{-}C8}$$

La distance entre colonnes de PBI-C8 est très supérieure à la distance de π-stacking des chaînes de P3BT (3.9 Å). La probabilité d'avoir un accord par épitaxie à l'interface *(1 0 0)*$_{P3BT}$ // *(0 1 0)*$_{PBI\text{-}C8}$ paraît donc faible. Nous proposons donc un mécanisme différent pour l'origine de la nucléation orientée de P3BT sur le PBI-C8.

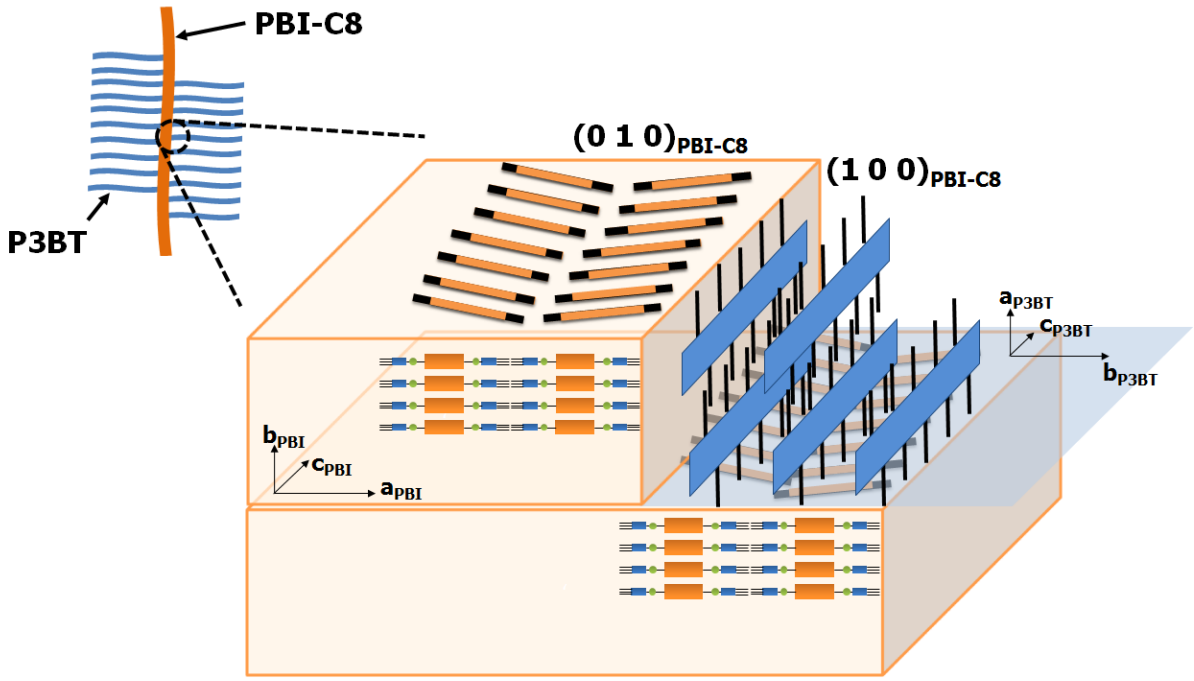


***Figure 109**: Schéma illustrant l'interface P3BT/PBI-C8 dans une superstructure de type shish-kebab obtenue par nucléation hétérogène. On a représenté la nucléation d'un agrégat de P3BT au niveau d'une terrasse d'un cristal de PBI-C8. Les chaînes du P3BT l'orientent parallèlement à l'axe d'empilement des molécules de PBI-C8 ($c_{PBI\text{-}C8}$). La croissance des fibrilles de P3BT se fait dans la direction du π-stacking qui est perpendiculaire à l'axe des rubans de PBI-C8.*

Les observations morphologiques par AFM et TEM montrent qu'on a plutôt une nucléation des fibrilles de P3BT sur les faces latérales du PBI-C8 et au niveau de certaines

terrasses sur les rubans de PBI-C8. Ceci est très clairement observé sur les **Figure 107a** et **b**. Les images d'AFM et de MET suggèrent donc que l'effet nucléant du PBI-C8 provient de ces faces latérales. La structure exacte de ces faces n'est pas connue. Toutefois, on peut supposer qu'on a des faces latérales de type $(1\ 0\ 0)_{PBI\text{-}C8}$. Ces faces sont à priori essentiellement constituées de chaînes alkyles des dendrons du PBI-C8 et génèrent probablement des rangées et des sillons le long de l'axe **c** des cristaux. On peut penser que ce relief à l'échelle moléculaire pourrait induire l'orientation de l'axe des chaînes de P3BT. Par ailleurs, le rôle des marches et de terrasses sur l'orientation de cristaux de P3HT a été démontré sur des substrats de 4-bromobenzoate de potassium[22]. Dans le cas du KBrBz, il a été montré que l'orientation parfaite du P3HT le long des marches du substrat était lié à un accord entre la hauteur des marches et la hauteur des couches lamellaires de P3HT *i.e.* l'axe $\mathbf{a}_{P3HT}$. Même, si nous ne connaissons pas exactement le paramètre $\mathbf{b}_{PBI\text{-}C8}$, nous ne pouvons pas exclure un mécanisme semblable. Par ce mécanisme, les faces latérales du PBI-C8 sont des sites d'absorption favorables pour les chaînes de P3BT qui s'alignent le long de l'axe d'empilement des molécules de PBI-C8. Ainsi, la formation d'un agrégat de P3BT le long de ces faces permettrait d'abaisser l'énergie d'activation de la nucléation et expliquerait ainsi l'effet nucléant du PBI-C8. Ce type de situation a aussi été observé dans le cas de la nucléation de cristaux moléculaires de pentacène et de phthalocyanine de titanyl (PcTiO) sur des substrats de PTFE orientés.[23] Ce mécanisme appelé en anglais « *ledge-directed nucleation* » a été observé pour de nombreux autres systèmes par Ward et coll.[24]

4. Conclusion générale de l'étude sur la nucléation hétérogène des P3AT sur les PBI

Le but de ce chapitre a été d'étudier à la fois la possibilité d'induire la nucléation des polymères de type P3AT à partir des rubans des organogélateurs PBI-C8 et PBI-C10 et, le cas échéant, de caractériser les structures obtenues par ce processus de nucléation par microscopie électronique à transmission.

Par l'intermédiaire d'une étude spectroscopique UV-Vis nous avons démontré l'existence de l'effet de nucléation du PBI-C8 pour le P3HT et le P3BT. Nous avons également effectué une comparaison entre l'effet nucléant du PBI-C8 et l'effet nucléant du DBS, un agent de nucléation couramment utilisé pour la cristallisation de polyoléfines. Pour des mélanges PBI-C8:P3HT avec un ratio 1:1 en masse, proportion utilisée en vision des applications dans le domaine de l'électronique organique, l'effet de nucléation évident du

PBI-C8 reste inférieur à l'effet de nucléation du DBS. La tendance est inversée dans le cas du P3BT, où PBI-C8 induit un taux d'agrégation du polymère supérieur au DBS.

Des études par des outils de microscopie (MET et AFM) et par de l'ED ont permis de montrer la formation d'une superstructure de type *shish-kebab* à l'issue du processus de nucléation à une vitesse de refroidissement depuis l'état isotrope de 7°C/h. Au sein de cette structure les rubans PBI-C8 constituent le *shish* sur lesquels les nano-fibrilles de P3HT et P3BT croient perpendiculairement pour former les *kebabs*. Il faut noter que le résultat le plus remarquable a été obtenu avec le mélange P3BT:PBI-C8, pour lequel nous observons une bonne densité de fibrilles de polymère disposées de manière symétrique et régulière sur le ruban de PBI. Nous avons déduit les relations $\mathbf{c}_{P3AT}$ // $\mathbf{c}_{PBI\text{-}C8}$ et $(1\ 0\ 0)_{P3AT}$ // $(0\ 1\ 0)_{PBI\text{-}C8}$ pour décrire l'orientation de la croissance des nanofibrilles de polymère. Les sites de nucléation se situent à différents niveaux sur la structure en terrasses du PBI-C8. A partir de l'analyse sur la croissance par épitaxie nous avons déduit que les nanofibrilles auraient la possibilité de croître sur la surface des cristaux de PBI-C8. En parallèle, une croissance à partir de faces latérales de ces cristaux est démontrée par les observations AFM et MET.

Les résultats de cette étude préliminaire sont à développer car nous avons observé des variations importantes de comportement entre les différents mélanges P3AT:PBI. En effet, au sein de ces systèmes, les P3AT sont soumis à deux phénomènes en compétition : i) la nucléation homogène à partir d'une solution et ii) la nucléation hétérogène sur les agrégats de PBI. Ainsi plusieurs voies sont à approfondir pour évaluer l'importance des différents paramètres comme la compatibilité chimique entre systèmes ou la différence entre leurs cinétiques d'agrégation. Il serait intéressant de mettre en place des études structurales plus poussées afin de déterminer de manière plus précise le type d'interactions des PBI et des P3AT au niveau des interfaces dans les superstructures de type *shish-kebab* bicomposants, mais également de réaliser des études sur les performances de ces systèmes pour l'application en électronique organique. De plus, dans certains cas, nous avons formé des systèmes mixtes de gels très fortement interpénétrés et qui n'ont pas pu être isolés pour des observations structurales. L'utilisation de nouveaux instruments tels le Cryo-SEM permettrait sans doute de mieux caractériser ces matériaux.

Bibliographie

(1) Würthner, F. Perylene Bisimide Dyes as Versatile Building Blocks for Functional Supramolecular Architectures. *Chem. Commun.* **2004**, *40*, 1564–1579.

(2) Langhals, H.; Jaschke, H.; Bastani-Oskoui, H.; Speckbacher, M. Perylene Dyes with High Resistance to Alkali. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 4313–4321.

(3) Kamm, V.; Battagliarin, G.; Howard, I. A.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Li, C.; Müllen, K.; Laquai, F. Polythiophene:Perylene Diimide Solar Cells - the Impact of Alkyl-Substitution on the Photovoltaic Performance. *Adv. Energy Mater.* **2011**, n/a–n/a.

(4) Shoaee, S.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Marder, S. R.; Duffy, W.; Heeney, M.; McCulloch, I.; Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Polythiophene–perylene Diimide Blend Films. *Chem. Commun.* **2009**, 5445.

(5) Hartmann, L.; Tremel, K.; Uttiya, S.; Crossland, E.; Ludwigs, S.; Kayunkid, N.; Vergnat, C.; Brinkmann, M. 2D Versus 3D Crystalline Order in Thin Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Oriented by Mechanical Rubbing and Epitaxy. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4047–4057.

(6) Lopez, D.; Guenet, J.-M. Encapsulation of Filaments of a Self-Assembling Bicopper Complex in Polymer Nanowires. *Eur. Phys. J. B* **1999**, *12*, 405–411.

(7) Thierry, A.; Straupé, C.; Wittmann, J.-C.; Lotz, B. Organogelators and Polymer Crystallisation. *Macromol. Symp.* **2006**, *241*, 103–110.

(8) Babu, S. S.; Prasanthkumar, S.; Ajayaghosh, A. Self-Assembled Gelators for Organic Electronics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1766–1776.

(9) Liu, J.; Zou, J.; Zhai, L. Bottom-up Assembly of Poly(3-Hexylthiophene) on Carbon Nanotubes: 2D Building Blocks for Nanoscale Circuits. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1387–1391.

(10) Ghosh, S.; Li, X.-Q.; Stepanenko, V.; Würthner, F. Control of H- and J-Type Π Stacking by Peripheral Alkyl Chains and Self-Sorting Phenomena in Perylene Bisimide Homo- and Heteroaggregates. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 11343–11357.

(11) Bu, L.; Pentzer, E.; Bokel, F. A.; Emrick, T.; Hayward, R. C. Growth of Polythiophene/Perylene Tetracarboxydiimide Donor/Acceptor Shish-Kebab Nanostructures by Coupled Crystal Modification. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10924–10929.

(12) Thierry A.; Straupe C.; Lotz B.; Wittmann J.C. Physical Gelation: A Path towards Ideal Dispersion of Additives in Polymers. *Polym. Commun.* **1990**, *31*, 299–301.

(13) Wittmann, J. C.; Lotz, B. Polymer Decoration: The Orientation of Polymer Folds as Revealed by the Crystallization of Polymer Vapors. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1985**, *23*, 205–226.

(14) Malik, S.; Jana, T.; Nandi, A. K. Thermoreversible Gelation of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) in Xylene. *Macromolecules* **2000**, *34*, 275–282.

(15) Malik, S.; Nandi, A. K. Influence of Alkyl Chain Length on the Gelation Mechanism of Thermoreversible Gels of Regioregular poly(3-Alkyl Thiophenes) in Xylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2528–2537.

(16) Newbloom, G. M.; Weigandt, K. M.; Pozzo, D. C. Electrical, Mechanical, and Structural Characterization of Self-Assembly in Poly(3-Hexylthiophene) Organogel Networks. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3452–3462.

(17) Yamamoto, T.; Komarudin, D.; Arai, M.; Lee, B.-L.; Suganuma, H.; Asakawa, N.; Inoue, Y.; Kubota, K.; Sasaki, S.; Fukuda, T.; et al. Extensive Studies on Π-Stacking of Poly(3-Alkylthiophene-2,5-Diyl)s and Poly(4-Alkylthiazole-2,5-Diyl)s by Optical Spectroscopy, NMR Analysis, Light Scattering Analysis, and X-Ray Crystallography. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2047–2058.

(18) Malgas, G. F.; Motaung, D. E.; Mhlongo, G. H.; Nkosi, S. S.; Mwakikunga, B. W.; Govendor, M.; Arendse, C. J.; Muller, T. F. G. The Influence of ZnO Nanostructures on the Structure, Optical and Photovoltaic Properties of Organic Materials. *Thin Solid Films* **2013**.

(19) Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. Poly(3-Hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications. **2007**, 1377–1384.

(20) Brinkmann, M.; Chandezon, F.; Pansu, R. B.; Julien-Rabant, C. Epitaxial Growth of Highly Oriented Fibers of Semiconducting Polymers with a Shish-Kebab-Like Superstructure. **2009**, 2759–2766.

(21) Wittmann, J. C.; Lotz, B. Epitaxial Crystallization of Polyethylene on Organic Substrates: A Reappraisal of the Mode of Action of Selected Nucleating Agents. **1981**, 1837–1851.

(22) Brinkmann, M.; Contal, C.; Kayunkid, N.; Djuric, T.; Resel, R. Highly Oriented and Nanotextured Films of Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Grown by Epitaxy on the Nanostructured Surface of an Aromatic Substrate. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7604–7610.

(23) Brinkmann, M.; Wittmann, J.-C.; Barthel, M.; Hanack, M.; Chaumont, C. Highly Ordered Titanyl Phthalocyanine Films Grown by Directional Crystallization on Oriented Poly(Tetrafluoroethylene) Substrate. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 904–914.

(24) Ward, M. D. Bulk Crystals to Surfaces: Combining X-Ray Diffraction and Atomic Force Microscopy to Probe the Structure and Formation of Crystal Interfaces. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1697–1726.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été dédié à la compréhension des relations entre la structure chimique, les structures auto-assemblées et les propriétés électroniques de composés à base de pérylène bisimide (PBI) N,N' substitués. Nous avons également étudié la possibilité d'obtenir des « superstructures » hybrides par la nucléation hétérogène des fibrilles de poly(3-alkylthiophène)s sur des rubans auto-assemblés de PBI N,N' substitués.

Dans une première partie, nous avons synthétisé trois composés pérylène bisimide substitués symétriquement en position imide. Nous avons optimisé les synthèses existantes décrites dans la littérature pour disposer de ces produits très purs et à échelle appréciable. Le premier composé PBI-C18 a pour substituant le *n*-octadecyl (PBI-L18) ; les deux autres PBI-C8 et PBI-C10 ont pour substituants des dendrons composés d'un espaceur flexible, d'un groupement amide et d'un groupement trialkoxyphenyl. Les deux composés se distinguent par les chaînes alkyles: le PBI-C8 porte des chaînes linéaires alors que le PBI-C10 porte des chaînes ramifiées chirales.

Des études des propriétés physico-chimiques, morphologiques et structurales ont été réalisées pour les trois produits. Le composé PBI-L18 présente un comportement très différent des deux autres. Il ne s'auto-assemble pas en solution mais précipite, pour former des cristaux aciculaires. Par des études de diffraction électronique et des rayons X, nous avons réussi à proposer une structure pour ces cristaux : elle implique l'alternance entre des couches de chaînes alkyl interdigitées et des couches de PBI en fort π-*stacking*. Le composé cristallise selon une maille triclinique : a = 4.6 Å, b = 8.6 Å, c = 32.2 Å, α = 82.1°, β = 84.9°, γ = 81.9.

Les composés PBI-C8 et PBI-C10 forment quant à eux des agrégats en solution qui ont été étudiés par MET, UV-Vis et IRTF. Ils s'auto-assemblent sous forme de fibrilles s'associant en rubans, selon un mécanisme coopératif. A des concentrations supérieures à 0.5 mg/mL les composés forment des gels thermoréversibles. L'association est induite par des liaisons H entre les amides et la fusion des gels correspond à un affaiblissement et à une rupture de ces liaisons. Nous avons montré que ces liaisons H sont de plusieurs types. Contrairement à ce que la littérature affirme, ces composés ne peuvent pas établir deux liaisons H fortes et symétriques avec chacun de leur amide. Le passage de la chaîne n-octyle à une chaîne ramifiée entraîne un changement important dans la structure et les propriétés

optiques des agrégats : PBI-C8 forme des agrégats de type H et PBI-C10 forme des agrégats de type J.

Les études suivantes ont été réalisées dans des films sans solvants. Nous avons appliqué différentes techniques pour orienter ces films. Nous avons optimisé les conditions et avons obtenu de façon reproductible des films très orientés, ce qui nous a permis d'en étudier la structure.

Par des études en HR-TEM nous avons observé que PBI-C8 était fortement organisé sur des longues distances. En associant les observations HR-TEM et les résultats de l'étude structurale par ED, nous avons déduit que PBI-C8 s'organise dans une structure lamello-colonnaire. Cela se traduit par une organisation de molécules en disposition co-faciale pour former des colonnes parallèles. Ces colonnes s'empilent pour former une alternance de plans de PBI empilés selon les interactions π-π et des plans de dendrons isolants. La période l'empilement est de 4.9 Å ce qui révèle que la structure est dirigée par les liaisons H. Nous prouvons également que les molécules de PBI sont inclinées par rapport à l'axe des colonnes. Cette inclinaison permet aux cœurs de pèrylene de garder une distance de 3.5 Å, permettant le π-*stacking*. Les clichés de diffraction électronique suggèrent une alternance de l'orientation des colonnes pour former une structure en *herring bone* avec une période inter-colonnes de 27.6 Å.

Dans le cas du composé PBI-C10 nous avons mis en évidence l'existence de deux polymorphes : forme I et forme II. La forme I est obtenue par dépôt à partir d'une solution et la forme II est générée à partir de la forme I par un recuit thermique à 190°C. Cette transition est irréversible par voie thermique, comme le montrent la spectroscopie et la DSC. La forme II est donc la forme thermodynamiquement stable. Néanmoins, nous sommes capables d'induire la transition inverse (forme II → forme I) par traitement avec des solvants organiques. La forme I est composée d'agrégats de type J et la forme II d'agrégats de type H. Les mesures en IRTF ont montré que la transition entre les deux formes est induite par des réarrangements des liaisons H. La forme I montre une structure faiblement organisée, proche de celle des agrégats de PBI-C10 en solution et l'IRTF confirme cette ressemblance. Nous en déduisons que les agrégats des solutions et gels sont également de forme I. La forme I s'organise en un empilement colonnaire avec une période inter-colonne de 34 Å et une distance d'empilement de 4.8 Å. En revanche, on s'attend à ce que cet empilement présente des nombreux défauts.

La forme II du PBI-C10 montre une structure très organisée. Les clichés de diffraction révèlent un empilement hélicoïdal avec une grande période de 96.6 Å et un pas de 4.6 Å. Ce système permet d'obtenir de très grandes zones avec un degré d'ordre très élevé. Nous avons utilisé un modèle simplifié pour rendre compte de l'empilement moléculaire de la forme II. En utilisant des hélices mathématiques nous avons déterminé que la maille de la forme II du PBI-C10 est une maille trigonale « frustrée » avec le paramètres $a = b = 62$ Å, $c = 96.6$ Å, $\gamma = 120°$ et contenant un triplet d'hélices $21_{/1}$. La frustration se traduit par l'absence d'élément de symétrie qui réunit les trois hélices formant le triplet. Comme la signature IRTF contient à la fois des groupements amide liés et non-liés, la structure « frustrée » peut être imposée par certaines liaisons H préférentielles. Des simulations par mécanique moléculaire permettraient de proposer un modèle structural complet à partir de ces résultats préliminaires.

Si la littérature propose de nombreuses structures de PBI auto-assemblées, les structures proposées reposent surtout sur des simulations ou des observations par AFM à plus grande échelle, pas sur une analyse structurale poussée. En particulier, les modèles proposés pour PBI-C10 dans la littérature sont ainsi largement revisités par notre étude structurale. Les rares modèles établis par diffraction l'ont été pour des composés différents des nôtres mais ont des caractéristiques communes, qui confortent nos modèles.

En exploitant les connaissances acquises sur la physicochimie des composés en solution, nous avons réussi à obtenir la première preuve conceptuelle de la nucléation des polymères conjugués par des organogélateurs. Une superstructure de type *shish-kebab* où les nano-fibrilles de P3BT nucléent et croissent perpendiculairement aux rubans de PBI-C8 a été obtenue. En comparant les résultats pour des paires P3AT:PBI, nous avons identifié certaines des conditions de compatibilité structurale, chimique ou géométrique que les composants doivent remplir pour induire la nucléation de ces polymères.

Les résultats obtenus nous encouragent à poursuivre ces travaux. Nous envisageons tout d'abord de parfaire la résolution des structures :

- finaliser le modèle structural du PBI-C8 : des études en GIXD pourraient apporter les informations nécessaires pour déterminer le paramètre *b*
- affiner le modèle du PBI-L18 : obtenir et caractériser un monocristal
- obtenir un modèle structural de PBI-C10 forme I : réaliser une étude par Cryo-TEM sur des agrégats en suspension pour ce polymorphe obtenu à partir d'une solution
- affiner le modèle structural de PBI-C10 forme II : l'orientation des films peut être mise à profit pour réaliser des mesures par IRTF polarisé pour déterminer l'orientation

des groupements amide. On peut s'intéresser à d'autres bandes comme les bandes de déformation des H aromatiques hors du plan.

- connaître la composition des échantillons de mélanges P3AT:PBI ayant gélifié afin de vérifier une éventuelle nucléation : analyse des échantillons en Cryo-SEM
- effectuer une étude détaillée du système P3BT:PBI-C8, à la fois structurale, mais aussi du point de vue des propriétés de transport de charges, et éventuellement des propriétés photovoltaïques.

Cette étude a montré l'importance des études structurales pour concevoir de nouveaux systèmes. Différentes voies pourraient être envisagées pour mieux comprendre et contrôler le processus de nucléation des polymères par des organogélateurs.

Les études ont montré que des amides placés de façon symétriques ne peuvent pas donner des liaisons H fortes et équivalentes et conduisent à une structure frustrée. On peut s'intéresser à des dérivés asymétriques, où les amides sont liés par des espaceurs flexibles de longueur variable.

On a vu l'influence des différents substituants sur la structure des PBI auto-assemblés ; on peut établir des relations plus générales en synthétisant de nouveaux composés : l'analogue du PBI-C10 achiral (pour vérifier le rôle de la chiralité sur la structure), des systèmes avec des substituants terminaux de plus petites tailles, mais avec différentes distances entre les groupements amides et le cœur de pérylène, des PBI portant des substituants asymétriques ou remplacer les groupements amide par des esters.

On sait que la couronne périphérique de chaînes alkyle autour de l'empilement de pérylène est amorphe et désordonnée et ne semble avoir qu'un rôle stérique. On peut envisager la fonctionnalisation des bouts de chaîne par un groupe favorisant la nucléation du P3HT

Réaliser une étude par DSC sur les conditions de gélification, afin de pouvoir choisir les paires de composantes les plus compatibles, l'organogélateur doit s'auto-assembler avant la cristallisation du polymère ; tout en visant l'obtention d'un système P3AT:PBI qui ne nécessite pas de contrôle du refroidissement, pour faciliter une éventuelle application.

Partie Expérimentale

1. Préparation des échantillons de PBI

1.1 Dépôt des films minces par la technique *Doctor Blade*

Cette méthode est utilisée pour déposer des films minces à partir d'une solution de PBI dans différents solvants. Comme le montre la **Figure 110**, l'équipement pour le dépôt par *Doctor Blade* est composé d'un support chauffant mobile et d'une racle en PTFE. Le substrat (lame de verre, silicium, transistors) repose sur le support chauffant (de 30°C à 200°C). La racle est fixée à une distance équivalente à deux lames couvre-objet (environ 0.2 mm) du substrat. La solution (environ 50 µL) est déposée au contact de la racle et le support effectue un mouvement de translation aller-retour à vitesse constante (~1 mm/s).

***Figure 110**: Image du banc pour le dépot par Doctor Blade. La lame de verre repose sur le bloc chauffant coulissant.*

Pour la fabrication des films le PBI-C8 et PBI-C10 ont été déposés en solution soit dans le *p*-xylène (3 mg/mL), soit dans le *o*-dichlorobenzène (ODCB, 6 mg/mL). Pour éviter le dépôt d'agrégats préformés, les solutions sont préalablement chauffées pendant 1 h à 130°C (*p*-xylène) ou à 160°C (ODCB). Le support est également chauffé à 135°C pour le *p*-xylène et à 185°C pour l'ODCB.

1.2 Brossage des films minces de PBI

La méthode d'orientation par brossage mécanique a été développée au laboratoire lors de la thèse de Christelle Vergnat pour des films polymère de polycarbonate.[1–4]

La **Figure 111** présente la machine de brossage. Elle est composée d'un cylindre d'un diamètre de 4 cm recouvert d'un tissu en microfibre et d'une platine chauffante se déplaçant à vitesse constante lors du brossage (v = 1 cm/s). L'échantillon est placé sur la platine, qui se déplace sous le cylindre en rotation (ω = 100-300 tours/min). Le cylindre vient appuyer sur

l'échantillon avec une pression de 1.5 bar. Les conditions de température utilisées lors du processus de brossage varient entre 20°C et 175°C.

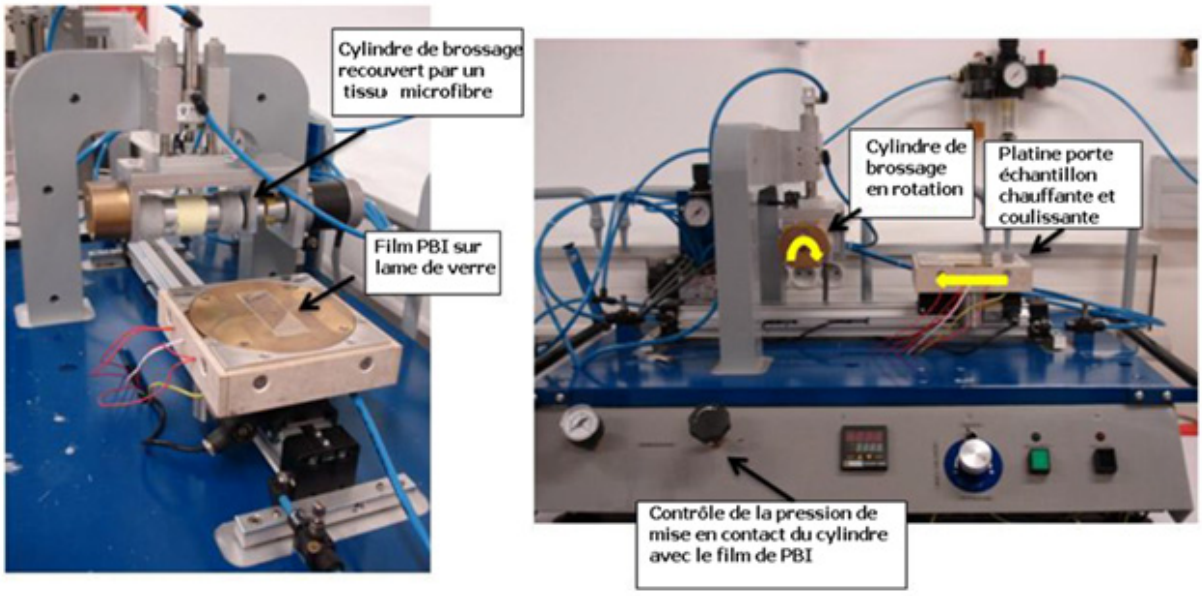


***Figure 111**: Image de la machine de brossage. Le substrat est posé sur la platine chauffante coulissante. Au démarrage la platine avance vers le cylindre recouvert d'un tissu microfibre qui est en rotation à vitesse constante. Pour effectuer le brossage le cylindre est plaqué contre l'échantillon avec une pression contrôlée de ~1.5 bar.*

L'étape de brossage est caractérisée par le paramètre L_b dénommé longueur de brossage et défini par l'équation suivante :

$$L_b = \frac{\pi C \omega + \upsilon}{\upsilon} N$$

où C représente le diamètre du cylindre de brossage et N le nombre de cycles de brossage

A cause de leur faible tenue mécanique, les films de PBI sont soumis à un seul cycle de brossage. Ainsi la valeur du paramètre L_d est ~50 cm.

1.3 Essais d'orientation sur des substrats de verre recouverts de PTFE

Une autre méthode pour orienter des films de PBI est le dépôt de l'échantillon sur des substrats de verre recouverts de films de PTFE orientés utilisés ensuite pour le dépôt classique par « Doctor Blade ».

Ces substrats sont fabriqués par la technique introduite par Wittmann et Smith.[5] Un rouleau de PTFE de 2 cm en largeur est plaqué à 5 bar contre une lame de verre posée sur un support chauffé à 300°C (voir **Figure 112**). Le support est translaté à une vitesse de 200µm/s et le PTFE est déposé de manière orientée par friction. Malheureusement à cause d'un phénomène de démouillage fort l'orientation des films de PBI n'a pas été obtenue.

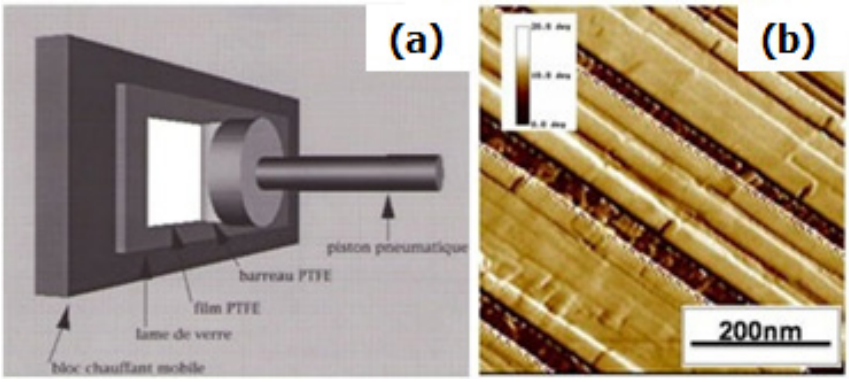


***Figure 112**: (a) Procédure du dépôt d'un film orienté de PTFE. Le rouleau de PTFE est plaqué à l'aide d'un piston contre une lame de verre placée sur un support chauffant mobile (300°C).(b) Image AFM d'un film de PTFE orienté.*[5]

1.4 Dépôt des films mince par *spin coating*

Cette méthode est utilisée pour la préparation des films minces de PBI sur des substrats OFET dans la boîte-à-gants. Les substrats sont préalablement nettoyés selon le protocole détaillé dans la partie *Préparation des substrats*(**1.10.**).

***Figure 113**: Image d'un appareil pour le dépôt par Spin Coating*

Le substrat est placé au centre de la chambre de l'appareil où il est maintenu fixé par aspiration (voir **Figure 113**). 100µl de solution (3 mg/mL dans chloroforme) sont déposés à l'aide d'une micropipette, pour recouvrir la totalité de la surface du substrat. Les conditions de rotation établies pour l'obtention des films sont :

- 60 s à 800 rpm avec une accélération de 500 rpm/s
- 200 s à 600 rpm avec une accélération de 200 rpm/s

Après dépôt les échantillons sont séchés dans une étuve sous vide à 10^{-7} mbar pendant une nuit.

1.5 Recuit des échantillons

Les échantillons ont été recuits avec une platine chauffante Linkam LTS 420 piloté par un système de contrôle T95. Celle-ci permet d'effectuer le traitement thermique en atmosphère inerte (azote) sur une plage de températures de 0°C à 420°C avec des rampes entre 0.01 et 50°C/min. Lors des recuits, les films ont été chauffés à une vitesse de 5 à 10°C/min. Le processus de refroidissement contrôlé a été effectué à des rampes de 0.5 à 5°C/min.

1.6 Préparation des gels

Le PBI à l'état solide est mélangé au solvant (ex. *p*-xylène) dans les quantités souhaitées (5 mg et 357.4 mg, respectivement pour 1.5 % massique) dans un pilulier de 4 mL. Le pilulier est hermétiquement fermé et chauffé à une température proche de la température d'ébullition du solvant (maximum 100°C) en agitant légèrement pour obtenir la solubilisation complète du PBI. Le temps maximal nécessaire pour la solubilisation est de 30 min. Ce maximum est atteint pour des solutions très concentrées (5% et 10% massique). Pour les échantillons utilisés de manière courante (environ 1% massique) le temps d'agitation nécessaire est de 1-2 min. La solution est laissée reposer à température ambiante. Lors du refroidissement, le gel se forme.

Pour les systèmes ternaires, le polymère (P3BT ou P3HT) et l'agent nucléant (PBI, DBS) sont mélangés initialement à l'état solide dans les proportions souhaitées, avant la solubilisation dans le solvant et l'obtention d'un mélange homogène.[7] Les solvants utilisés pour la préparation de ces échantillons ont été l'*o*-xylène et le *p*-xylène. Les conditions appliquées pour la solubilisation et le mélange sont les mêmes que dans le paragraphe précédent.

1.7 Préparation des substrats

Les substrats de verre utilisés pour l'obtention des films nécessitent une phase de nettoyage avant déposition et comporte les étapes suivantes[2] :

- Bain ultrasons pendant 15 min dans l'acétone, puis dans l'éthanol
- Brossage à l'aide d'une brosse en nylon avec une solution d'Hellmanex
- Bain ultrasons pendant 15 min dans une solution d'Hellmanex
- 3 Bain ultrasons pendant 15 min dans de l'eau Milli-Q
- Séchage à l'aide d'un pistolet sous argon

Les substrats de silicium sont préparés suivant la procédure suivante[8] :

- Bain ultrasons dans l'acétone pendant 15 min pour enlever la résine protectrice
- Séchage à l'aide d'un pistolet à l'azote
- Traitement UV-Ozone pendant 5 min, maximum 30 min avant le dépôt d' octadécyl-trimethoxysilane (OTMS)
- Dépôt OTMS par vapeurs : les substrats sont placés dans un dessiccateur fermé surmonté d'un récipient contenant 300µL d'OTMS. Le dessiccateur est mis sous vide et placé dans une étuve à 100°C pendant 12 h
- Rinçage en trois étapes : toluène, acétone, éthanol
- Séchage sous argon

2. Observations par microscopie optique

Les échantillons de films minces de PBI ont été observés à l'aide d'un microscope Leica DMR-X équipé de polariseurs croisés. Les images ont été enregistrées avec un appareil photo numérique Nikon Coolpix 995 monté sur le microscope.

3. Mesures de microscopie électronique à transmission (MET)

Les échantillons ont été observés avec un microscope Philips CM 12 (120 keV) équipé d'une camera CCD MVIII, et dans le cas des cryofractures avec un microscope Tecnai G2 (200 keV). Les observations ont été effectuées en champ clair, à haute résolution (175-230 kX) et par diffraction électronique. Pour les clichés à haute résolution un mode *low dose* 'manuel' a été employé pour éviter la détérioration de l'échantillon avant l'acquisition de l'image[9]. Dans une première étape, la focalisation et les corrections d'astigmatisme de l'image sont effectuées sur une région test. Par la suite, le faisceau est bloqué et un léger déplacement est réalisé vers une zone non-exposée. Après un temps d'attente de 30 s (nécessaire pour stabiliser les dérives mécaniques lors du déplacement de l'échantillon) la nouvelle zone est exposée au faisceau et l'image est prise avec un temps d'exposition de moins d'une seconde. Après acquisition des éventuels traitements d'image sont effectuées à l'aide des logiciels AnalySYS et ITEM (Soft Imaging Systems).

3.1 Préparation des échantillons pour les observations en MET

Nous avons étudié différents types d'échantillons pour lesquels le processus de préparation présente des variations.

- *Films minces* : les échantillons de films minces sont recouverts d'une couche de carbone amorphe déposée par évaporation. A l'aide d'un microscope optique les régions souhaitées sont sélectionnées (cercles de 3 mm de diamètre). Le film carboné est détaché du substrat (verre, silicium) avec une solution d'acide fluorhydrique (10%) pour être récupéré sur une grille de cuivre.
- *Objets isolés en suspension* : Les suspensions d'objets de PBI sont obtenues de la même manière que les gels, mais à des concentrations inférieures (10^{-6} à 10^{-4} M). 5 µL de suspension sont déposés sur une grille recouverte d'une couche de carbone amorphe obtenue par évaporation. Après 15 s, l'excès de solvant est éliminé avec du papier filtre.[10]
- *Répliques de gel* : Un échantillon de gel (3 mm^3) est soumis à un processus de cryofracture sous haut vide. Les surfaces de fracture sont ombrées par évaporation avec une couche de platine. L'ombrage est renforcé par l'évaporation d'une couche de carbone. L'ensemble est porté à T_{amb} et le gel est dissout par un lavage au chloroforme. Les répliques sont récupérées sur des grilles de cuivre.[11]

3.2 Expériences de Rotation-Inclinaison

Afin de déterminer les paramètres de maille des cristaux de PBI nous avons été amenés à étudier les différentes orientations de ces cristaux en fonction du faisceau incident du MET. Pour cela il a été nécessaire d'observer les clichés de diffraction électronique d'un échantillon sous différentes inclinaisons. Cette expérience est réalisée en utilisant un porte-objet qui permet à la fois la rotation de la grille autour de son axe et l'inclinaison de la grille par rapport au faisceau électronique (voir **Figure 114**).

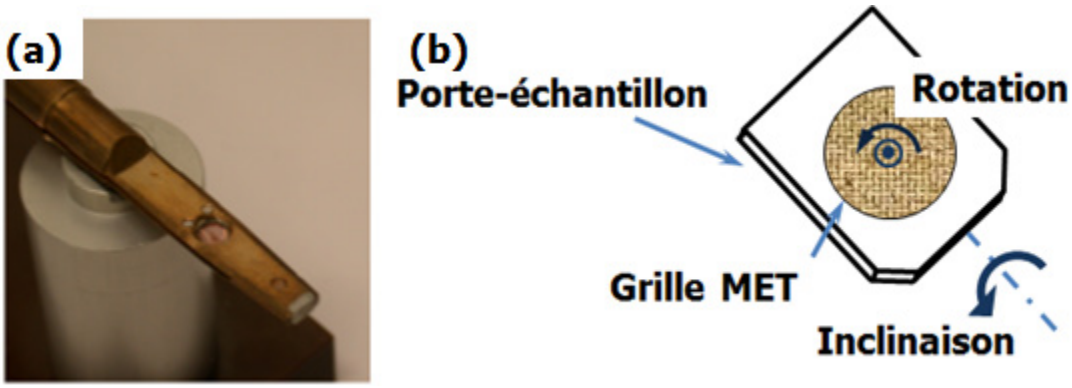


***Figure 114**: Image (a) et schéma représentant les axes (b) du porte-échantillon utilisé lors des expériences en rotation-inclinaison*

Les échantillons observés dans ces conditions sont des films orientés obtenus par brossage. Dans le cas d'une expérience de rotation-inclinaison il est nécessaire de positionner très précisément l'échantillon à la hauteur eucentrique. Cette position garantit qu'il n'y a pas de translation de la zone observée lors de l'inclinaison. Sur le microscope Philips CM 12, l'angle d'inclinaison peut varier entre -60° et 60°.

3.3 Contrôle de la vitesse de refroidissement des solutions

Nous avons souhaité contrôler le processus de refroidissement des solutions de PBI pour obtenir une amélioration de l'organisation au sein des objets en suspensions. Pour cela, les solutions de PBI (10^{-6} à 10^{-4} M dans *p*-xylène) sont placées dans un bain d'huile Lauda C6 CP chauffé à 100°C. Après solubilisation, le bain est éteint et les solutions refroidissent à une vitesse lente de 7°C/h à l'intérieur du bain. La **Figure 115** présente l'évolution de la température de refroidissement au cours du temps.

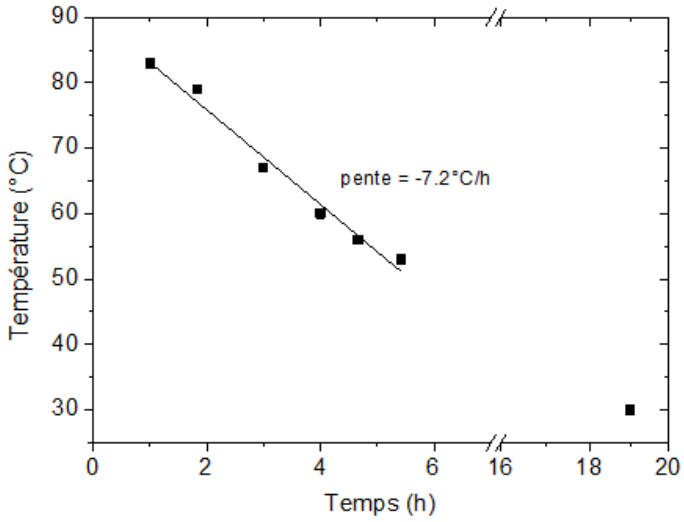


***Figure 115**: Evolution de la température du bain d'huile au cours du temps*

4. Mesures de microscopie à force atomique (AFM)

Pour connaître la hauteur des objets isolés observés en MET, les expériences d'AFM sont nécessaires. 20µL de suspension à 10^{-5} M de PBI dans le p-xylène sont déposés sur un substrat de mica clivé ou du Si(100). Le silicium est utilisé uniquement pour les échantillons de PBI-C10 forme I et II, car la transition forme I → forme II est réalisée par un recuit de 5 h à 190°C, suivi d'un refroidissement jusqu'à T_{amb} avec une vitesse de 0.5°C/min. Les échantillons sont observés en mode *peak force tapping*, sur un équipement Bruker Multimode piloté par un module Nanoscope V avec une pointe en Si_3N_4, avec une constante de raideur de 0.4 N/m et un rayon de courbure terminal inférieur à 5 nm, oscillant à une fréquence comprise entre 250 et 300 kHz. Les images sont traitées avec le logiciel Nanoscope Analysis.

5. Mesures de spectroscopie UV-Visible

Les conditions d'analyse des spectres d'absorption UV-Vis des PBI varient en fonction du type d'échantillon étudié.

5.1 Mesure des spectres d'absorption UV-Vis en solution

Ces mesures concernent l'étude des solutions de PBI ainsi que l'étude du processus de nucléation des polythiophènes dans le *p*-xylène, sur un domaine allant de 300 à 800 nm. Les échantillons sont placés dans des cuves Helma 110-QS avec un chemin optique de 1 mm. L'équipement utilisé est un spectrophotomètre Varian de type Cary 500. Pour les études de nucléation, les cuves sont chauffées à environ 50-60°C avant le début de la mesure pour obtenir des solutions homogènes. Ainsi la mesure de spectroscopie permet d'observer l'évolution de l'absorption lors du processus d'auto-assemblage des composés PBI.

5.2 Mesure des spectres d'absorption UV-Vis polarisé pour des films brossés

Les échantillons étudiés sont des films orientés déposés sur des substrats de verre. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-2101PC. Pour contrôler l'orientation des films par rapport au faisceau incident nous avons utilisé un goniomètre. L'orientation parallèle est obtenue de telle manière que la direction du brossage des films de PBI soit parallèle au polariseur optique. Nous avons mesuré les spectres d'absorption UV-Vis à la fois en orientation parallèle et perpendiculaire.

5.3 Mesure des spectres d'absorption UV-Vis des films en fonction de la température

Les films de PBI sur substrat de verre sont placés dans la platine chauffante Linkam LTS 420 qui est montée sur le microscope Leica DMR-X. L'acquisition des spectres est réalisée à travers de la fibre optique par un spectromètre USB Ocean Optics USB 2000+ relié à un PC. Le processus de chauffe est effectué avec une vitesse de 5°C/min jusqu'à 275°C et 220°C pour PBI-C8 et PBI-C10, respectivement. La même vitesse est utilisée également pour le refroidissement à 30°C. Les spectres d'absorption mesurés par cette méthode vont de 400 à 800 nm à cause des limitations des équipements (éléments optiques et substrats en verre, présence des polariseurs). Les spectres représentés sont des spectres « bruts » non-corrigés par rapport à la réponse spectrale du spectromètre.

5.4 Etude de la transition forme II → forme I du PBI-C10 par spectroscopie UV-Vis

Des films de PBI-C10 forme II sont préparés sur des substrats de verre et placés dans des cuves UV en PS avec un chemin optique de 10 mm. Les cuves sont remplies avec différents solvants organiques (acétone, éthanol…) et leurs spectres d'absorption au cours du temps sont enregistrés avec un spectrophotomètre Varian Cary 50 dans l'intervalle 350-800 nm.

6. Mesures de spectroscopie infrarouge

6.1 Mesures de spectroscopie IRTF des composés à l'état pur

Les produits synthétisés et purifiés ainsi que certains produits commerciaux ont été analysés avec un spectrophotomètre Bruker Vertex 70 muni d'un détecteur ATR-diamant Smith de type DuraSample IR II. Les mesures sont effectuées avec une accumulation de 30 scans et une résolution de 0.5 cm^{-1} dans l'intervalle spectral de 400 à 4000 cm^{-1}.

6.2 Mesures de spectroscopie IRTF à température variable

Ces mesures concernent les gels de PBI-C8 et PBI-C10 à 3 mg/mL dans le *p*-xylène et les films de PBI-C10.

Les gels sont placés dans une cellule démontable entre deux fenêtres de NaCl séparées par une entretoise en PTFE de 0.1 mm. Le spectre de l'air du compartiment est pris comme spectre de référence. Le spectre obtenu est corrigé par rapport à la référence, et aux vapeurs d'eau par le logiciel Opus. On enregistre le spectre du solvant dans les mêmes conditions, et ce spectre est soustrait pour compenser les signaux du solvant.

Le film de PBI-C10 est déposé à 35°C par Doctor Blade sur une des fenêtres de NaCl à partir d'une solution à 5 mg/mL dans le chloroforme. Il est ensuite placé en atmosphère de vapeurs de chloroforme pendant 30 min pour assurer une conversion totale en forme I. Finalement le film est séché sous vide pendant 12h pour éliminer toute trace de solvant. La même cellule démontable est utilisée, cette fois-ci sans entretoise et avec des joints séparateurs métal-NaCl en PTFE à la place de ceux en caoutchouc.

Pour réaliser les mesures en température, la cellule est placée dans une chemise chauffante de type Specac West 6100^{+}. L'ensemble est monté sur le support de mesure en transmission du spectrophotomètre Bruker Vertex 70 et les mesures sont également effectuées avec une accumulation de 30 scans et une résolution de 0.5 cm^{-1} dans l'intervalle spectral de 400 à 4000 cm^{-1}. Les plages thermiques sont 25-130°C pour les gels et 25°C-220°C pour le film de PBI-C10.

6.3 Traitement des spectres

Les spectres sont corrigés des bandes de la vapeur d'eau par le logiciel Opus, à partir du spectre de référence. Il permet d'éliminer la plupart des bandes de rotation, mais s'est révélé imparfait pour les films qui ont une faible absorbance. Un spectre de référence sur support de NaCl a donc été enregistré. Ce spectre montre les mêmes bandes de la vapeur d'eau et il a été soustrait au spectre du film. Ceci permet de faire baisser les signaux de la vapeur d'eau. En revanche, dans certaines zones spectrales une annulation complète n'a pas abouti.

Les spectres des gels sont soustraits du signal du solvant. Dans les expériences en température variable, on soustrait les spectres du solvant enregistré à la température la plus proche de celle où le spectre du gel a été enregistré.

Les spectres ont été analysés avec Igor 6.3 de Wavemetrics. Ils n'ont pas été lissés et utilisés tels quels. Les maxima dans les bandes composées sont recherchés par l'analyse des dérivées secondes. Les bandes sont ajustées par des courbes de Gauss. Une ligne de base linéaire est soustraite et les maxima sont contraints dans un intervalle de ±1 cm^{-1} autour de la valeur obtenue par les dérivées secondes. A titre d'exemple, on représente ci-dessous les déconvolutions obtenues pour des films de PBI-C10 à deux températures différentes.

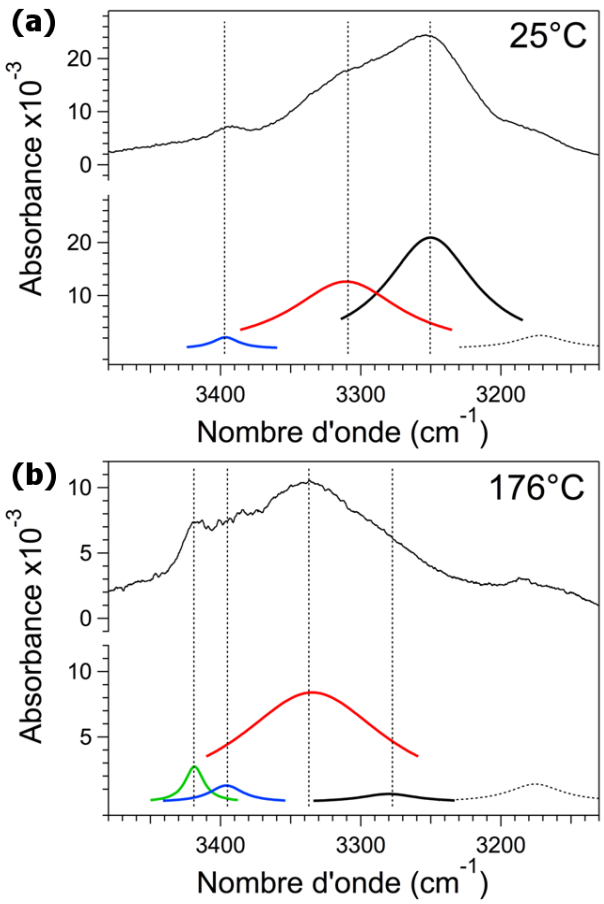


***Figure 116**: Ajustement des spectres des films de PBI-C10 à deux températures différentes : (a) 25°C ; (b) 176°C*

7. Analyse thermogravimétrique (ATG) des composés

Les mesures d'ATG ont été effectuées sur une dizaine de milligrammes d'échantillon solide placé dans un creuset en alumine sous atmosphère d'azote à l'aide d'une thermobalance Mettler TG50 pilotée par un contrôleur Mettler TC10A. La vitesse utilisée pour ces mesures a été de 10°C/min.

8. Analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Pour les échantillons solides de PBI-C8 et de PBI-C10 nous avons utilisé des creusets en aluminium et un équipement Perkin Elmer DSC 8500, piloté par le logiciel Pyris. Les mesures ont été effectuées sur environ 2 mg de produit placés en atmosphère d'azote dans ces capsules en aluminium. Les vitesses employées ont été de 15°C/min à 1°C/min pour un intervalle 25-275°C pour le PBI-C8 et 25-220°C pour PBI-C10.

Les gels de PBI-C8 et PBI-C10 ont été placés dans des creusets étanches en inox. Leur étude a été réalisée avec un équipement Perkin Elmer Diamond DSC, piloté par le logiciel Pyris. Pour les concentrations supérieures à 10 mg/mL qui nécessitent à être

chauffées à 150°C, l'étanchéité des creusets a été vérifiée avant la mesure en évaluant une possible perte de masse lors d'une première chauffe à l'extérieur de l'appareil.

9. Préparation et mesure des transistors

Les mesures de mobilité des électrons ont été réalisées sur des transistors à effet de champs (OFET) en configuration *bottom gate – bottom contact (cf.* **Figure 119a**). La préparation des substrats a été précédemment évoquée dans la partie **1.10.**

Les substrats utilisés sont fournis par l'institut IPMS Franhaufer, et sont composés de :

- une électrode grille en Si fortement dopé N ($3x10^{17}$ cm^{-1})
- une couche isolant de 200 nm en SiO_2
- des électrodes source/drain en Au à 30 nm d'épaisseur et avec une interface en ITO (10 nm)

Les mesures électroniques ont été réalisées à T_{amb} à l'aide d'un équipement de mesure pour les semi-conducteurs Keithley 4200. En traçant les courbes I_d-V_{ds} nous avons distingué le domaine linéaire du domaine saturé (*cf.* **Figure 117 b-d**). Pour chaque domaine nous avons déterminé les mobilités des électrons en utilisant les équations suivantes[12] :

- pour le régime linaire : $$I_{Dlin} = \frac{W}{L}\mu_{lin}C_i[(V_G - V_T)V_D] \qquad (1)$$
- pour le régime saturé : $$I_{Dsat} = \frac{W}{2L}\mu_{sat}C_i[(V_G - V_T)^2] \qquad (2)$$

où : L et W sont la longueur (2.5, 5, 10 ou 20 µm) et la largeur du canal (10 mm); C_i représente la capacité de l'isolant ($1.5x10^{-4}$ As/Vcm²), I_d le courant drain-source, V_g le voltage de drain-source, et V_0 le voltage de démarrage.

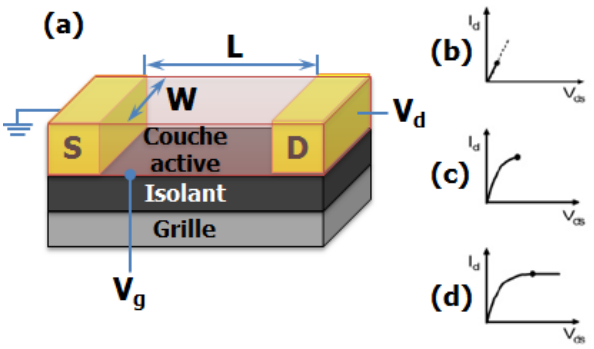


***Figure 117**: (a) Représentation schématique d'un transistor en configuration "bottom gate-bottom contact". (b-d) Illustration du régime de fonctionnement des OFET : (b) régime linéaire, (c) début du régime saturé, (d) régime saturé* [12]

10. Mesure de voltampérométrie cyclique

Les potentiels de réduction des produits PBI-C8 et PBI-C10 ont été évalués à l'aide d'un potentiostat BioLogic VSP avec des électrodes de platine à une vitesse de 20 mV/s. Pour les échantillons sous forme de solution le solvant était du dichlorométhane à une concentration de $2x10^{-5}$ mol/L à 30°C. Les films ont été obtenus par *drop casting* d'une solution à 1 mg/mL dans le chloroforme sur l'électrode de travail en platine. Le système de mesure est composé de trois électrodes : une électrode de travail en platine, une contre-électrode (fil de platine) et une électrode de référence Ag/AgCl. L'électrolyte utilisé dans les deux cas est une solution de 0.1 mol/L de perchlorate de tetrabutylammonium dans le dichlorométhane anhydre pour les échantillons en solution, et dans l'acétonitrile anhydre pour les films. Les calculs des potentiels ont été réalisés en utilisant le ferrocène comme standard interne.

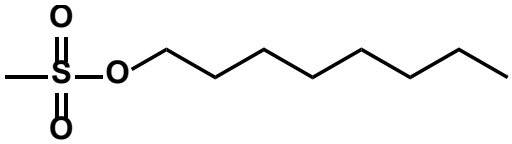
11.Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN des produits synthétisés ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker Avance 400 opérant à 400 MHz pour ^{1}H et à 100 MHz pour ^{13}C. Les échantillons sont préparés dans du chloroforme deutéré à une concentration d'environ 10 mg/mL. Lors de la description des spectres nous avons utilisé la nomenclature suivante :

s	singulet
d	doublet
t	triplet
q	quadruplet
P	pentuplet
m	multiplet
M	massif
J	constante de couplage

12. Procédures de synthèse des composés

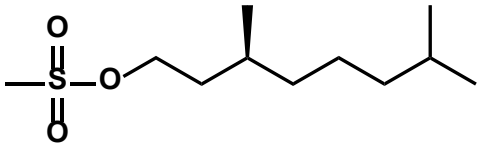
Octyle méthanesulphonate (1)



1

Une solution de 1-octanol (8 mL, 50.3 mmol) et triéthylamine (7.3 mL, 55 mmol, 1.1 eq.) dans du THF (100 mL) anhydre est agitée à 0°C sous Ar. Le chlorure de méthanesulfonyle (4.75 mL, 55 mmol, 1.1 eq.) est rajouté goutte à goutte à l'aide d'un seringue. Le milieu réactionnel est agité pendant 30 min à 0°C et le THF est évaporé à 95% sous vide à 25 °C. La suspension blanche obtenue est mélangée à de l'eau et extraite avec du AcOEt (2 x 50 mL). La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre et séchée ($MgSO_4$), puis le solvant est évaporé sous vide. Le brut est purifié par chromatographie (SiO_2, AcOEt/cyclohexane : 20/80) pour donner **1** sous forme d'une huile jaune-clair (η: 82%). RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 4.18 (2H, m, *J* = 3.35 Hz, OC**H**$_2$), 2.95 (3H, d, *J* = 3.24 Hz, SC**H**$_3$), 1.71 (2H, m, *J* = 6.12 Hz, OCH$_2$C**H**$_2$), 1.44 – 1.15 (10H, m, OCH$_2$CH$_2$(C**H**$_2$)$_5$CH$_3$), 0.85 (3H, q, *J* = 3.29 Hz, C**H**$_3$); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 70.3 (O**C**H$_2$), 37.3 (**C**H$_3$SO$_2$), 31.7 (**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$), 29.1 (**C**H$_2$), 29.0 (OCH$_2$**C**H$_2$), 25.4 (OCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$), 22.6 (CH$_2$**C**H$_3$), 14.0 (**C**H$_3$). IRTF (ATR diamant) ν_{max}: 3320 (br), 2925 (m), 2856 (m), 1635 (br), 1467 (w), 1351 (s), 1173 (s), 974 (s), 945 (s), 911 (m), 834 (m), 724 (s) cm^{-1}. HRMS (ESI+) m/z 231.105 (MNa$^+$, pour $C_9H_{20}O_3S$: 231.107). Anal. Elem. Trouvé : C, 51.50; H, 9.47; S, 15.53. Calculé pour $C_9H_{20}O_3S$: C, 51.89; H, 9.68; S, 15.39.

2,6-diméthyle-octyle méthanesulphonate (2)

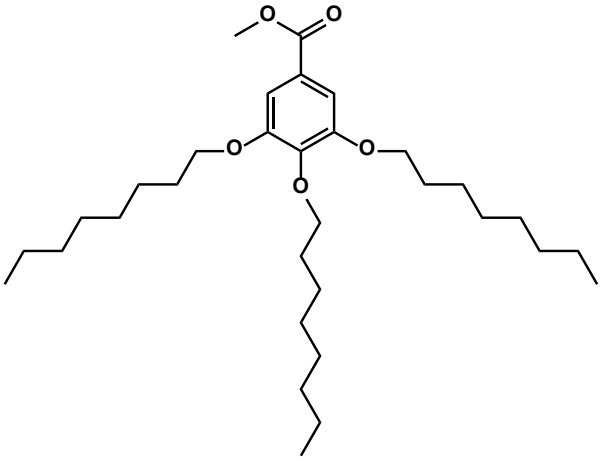


2

Le 2,6-dimethyl-2-octène-1-ol (10 g, 64 mmol) est hydrogéné avec H_2 sur Pd/C dans du THF anhydre (100 mL) à température ambiante pendant 8 h. A la fin de la réaction, le milieu est dégazé et mis sous Ar puis refroidi à 0°C. De la triéthylamine (7.3 mL, 55 mmol, 1.1 eq.) est versée dans le milieu, puis du chlorure de méthanesulfonyle (4.75 mL, 55 mmol, 1.1 eq.) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'un seringue. Le milieu réactionnel est agité

pendant 30 min à 0°C et le THF est évaporé au 3/4 sous vide en prenant soin de ne pas chauffer. La solution résultante est filtrée sur Celite, mélangée à de l'eau (80 mL) et extraite avec AcOEt (2 x 50mL). La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, séchée ($MgSO_4$) puis le solvant est évaporé sous vide. Le brut est purifié par chromatographie (SiO_2, AcOEt/cyclohexane : 20/80) pour donner **2** sous forme d'une huile jaune clair (η: 48%) RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 4.24 (2H, m, *J* = 5.22 Hz, OC**H**$_2$), 2.98 (3H, s, SC**H**$_3$), 1.77 (1H, m, C**H**), 1.65 – 1.40 (3H, m,), 1.38-1.18 (2H, m, C**H**$_2$), 1.13 (2H, p, *J* = 6.57 Hz, C**H**$_2$), 0.90 (3H, d, *J* = 6.49 Hz, $CH_2CH(CH_3)CH_2$), 0.85 (6H, d, *J* = 6.66 Hz, $CH_2CH(CH_3)_2$); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 68.7 (O**C**H$_2$), 39.2 (OCH_2CH_2**C**H), 37.4 (S**C**H$_2$), 37.1 (OCH_2**C**H$_2$), 36.1 (CH(CH_3)**C**H$_2$), 29.4 (**C**H$_2$CH(CH_3)$_2$), 28.0 (**C**H(CH_3)$_2$), 24.6 (**C**H$_2$), 22.7 (CH(**C**H$_3$)$_2$), 19.3 (CH_2CH(**C**H$_3$)CH_2). IRTF (ATR diamant) ν_{max} : 2955 (m), 2927 (m), 2870 (w), 1467 (w), 1383 (w), 1352 (s), 1172 (s), 1031 (w), 973 (m), 939 (s), 889 (m), 799 (m), 731 (w) cm^{-1}. HRMS (ESI+) m/z 259.137 (MNa$^+$, pour $C_{11}H_{24}O_3S$: 259.134). Anal. Elem. Trouvé : C, 55.38; H, 10.01. Calculé pour $C_{11}H_{24}O_3S$ C, 55.89; H, 10.23; S, 13.57.

3,4,5-trioctyle-benzoate de méthyle (3)

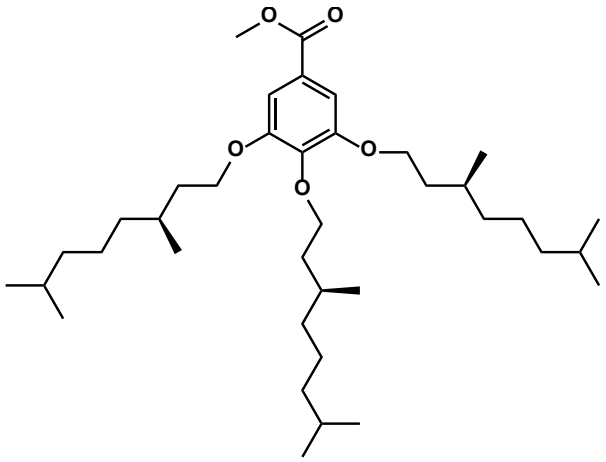


3

Le 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle (2 g, 10.86 mmol), le mésylate **1** (9 g, 43.21 mmol, 3.5 eq.), le bromure de tétrabutylammonium (1.74 g, 5.4 mmol, 0.2 eq.) et K_2CO_3 (5.24 g, 37.89 mmol, 3.5 eq.) sont mélangés dans du DMF (80 mL) et chauffés à 80°C pendant 8 h. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est mélangé avec HCl aqueux (2 M, 800 mL) et le mélange est extrait avec AcOEt (3x100 mL). La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, séchée ($MgSO_4$) et le solvant est évaporé sous vide. Le brut est purifié par chromatographie (SiO_2, AcOEt/cyclohexane : 15/75) pour donner **3** sous forme

d'une huile jaune. (η: 78%). RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 7.25 (2H, s, Ar-**H**), 4.02 (2H, t, J = 6.6 Hz, *p*OC**H**$_2$), 4.01 (4H, t, J_1 = 6.5 Hz, *m*OC**H**$_2$), 3.88 (3H, s, COOC**H**$_3$), 1.81 (4H, p, J = 6.91 Hz, *m*OCH$_2$C**H**$_2$), 1.74 (2H, p, J = 7.17 Hz, *p*OCH$_2$C**H**$_2$), 1.47 (6H, p, J = 7.55 Hz, OCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$), 1.4-1.2 (24H, m, OCH$_2$CH$_2$CH$_2$(C**H**$_2$)$_4$CH$_3$), 0.88 (9H, t, J = 6.57 Hz, C**H**$_3$); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 167.0 (**C**OO), 152.9 (*m***C**OCH$_2$), 142.6 (*p***C**OCH$_2$), 124.8 (**C**CO), 108.2 (o**C**H), 73.6 (*p*O**C**H$_2$), 69.3 (*m*O**C**H$_2$), 52.2 (O**C**H$_3$), 32.1 (**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$), 30.5 (**C**H$_2$), 29.6 (**C**H$_2$), 27.1 (OCH$_2$**C**H$_2$), 26.2 (OCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$), 22.8 (**C**H$_2$CH$_3$), 14.2 (**C**H$_3$). IRTF (ATR diamant) ν_{max} : 2923 (s), 2854 (s), 1721 (s), 1586 (m), 1500 (w), 1467 (w), 1430 (s), 1379 (w), 1334 (s), 1217 (s), 1111(s), 1015 (m), 891 (w), 862 (w), 765 (m), 723 (w) cm^{-1}. HRMS (ESI+) m/z 543.400 (MNa$^+$, calculé pour $C_{32}H_{56}O_5$: 543.402). Anal. Elem.: C, 73.58; H, 11.00. Calculé $C_{32}H_{56}O_5$: C, 73.80; H, 10.84.

3,4,5-tri(2,6-diméthyle-octyle)-benzoate de méthyle (4)

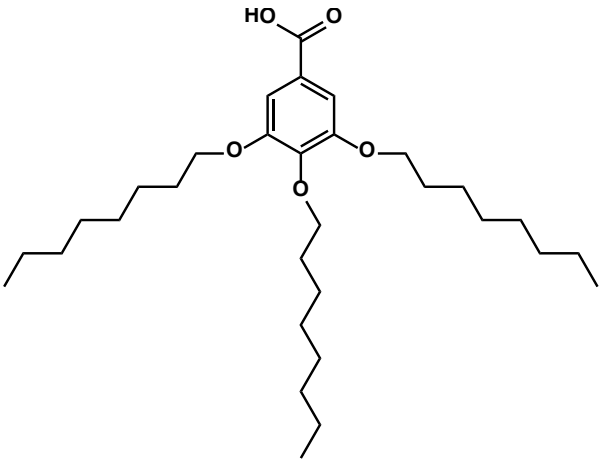


4

Le 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle (1.149 g, 6.24 mmol), le mésylate **2** (5.922 g, 24.95 mmol, 3.5 eq.), Bu_4NBr (1 g, 3.1 mmol, 0.5 eq.) et K_2CO_3 (3.06 g, 22.14 mmol, 3.5 eq.) sont mélangés dans du DMF (80 mL) et chauffés à 80°C pendant 40 h. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est mélangé avec HCl aqueux 2 M (800 mL) et extrait avec AcOEt (3 x 100 mL). La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre, séchée ($MgSO_4$) puis le solvant est évaporé sous vide. Le brut est purifié par chromatographie (SiO_2, AcOEt/cyclohexane : 15/75) pour donner **4** sous forme d'une huile jaune (η: 67%). RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 7.26 (2H, s, Ar**H**), 4.04 (6H, m, OC**H**$_2$), 3.89 (3H, s, OC**H**$_3$), 1.84 (3H, m, OCHC**H**H), 1.76-1.65 (3H, m, CH$_2$C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.64-1.47 (6H, OCHCH**H**, CH$_2$C**H**(CH$_3$)CH$_2$), 1.53 (4H, p, J = 6.61 Hz, *m*OCH$_2$C**H**$_2$) , 1.40 - 1.21 and 1.20-1.08 (18H, C**H**$_2$), 0.94 (6H, d, J = 6.66 Hz, *m*CH$_2$CH(C**H**$_3$)CH$_2$), 0.92 (3H, d, J = 6.66 Hz,

p$CH_2CH(C\mathbf{H}_3)CH_2$), 0.87 (12H, d, *J* = 6.49 Hz, *m*$CH_2CH(C\mathbf{H}_3)_2$), 0.86 (6H, d, *J* = 6.66 Hz, *p*$CH_2CH(C\mathbf{H}_3)_2$); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 167.1 (**C**OO), 153.0 (*m***C**OCH_2), 142.6 (*p***C**OCH_2), 124.8 (**C**CO), 108.2 (*o***C**H), 71.9 (*p*O**C**H_2), 67.7 (*m*O**C**H_2), 52.2 (O**C**H_3), 39.5 (OCH_2CH_2**C**H), 37.6 (OCH_2**C**H_2), 36.5 ($CH(CH_3)$**C**H_2), 29.9 (**C**$H(CH_3)_2$), 28.1 (**C**H_2), 24.9 (**C**$H_2CH(CH_3)_2$), 22.8 ($C(\mathbf{C}H_3)_2$), 19.7 ($CH_2CH(\mathbf{C}H_3)CH_2$). IRTF (ATR diamant) ν_{max} : 2953 (s), 2926 (s), 2869 (m), 1722 (s), 1587 (m), 1500 (w), 1462 (m), 1430 (s), 1383 (m), 1366 (m), 1333 (s), 1212 (s), 1111 (s), 1044 (w), 1016 (m), 915 (w), 864 (w), 764 (m), 669 (w) cm^{-1}. HRMS (ESI+) m/z 627.491 (MNa^+, pour $C_{38}H_{68}O_5$: 367.496). Anal. Elem. Trouvé : C, 75.10, H, 11.10. Calculé pour $C_{38}H_{68}O_5$: C, 75.45; H, 11.33.

Acide 3,4,5-trioctyle-benzoïque (5)

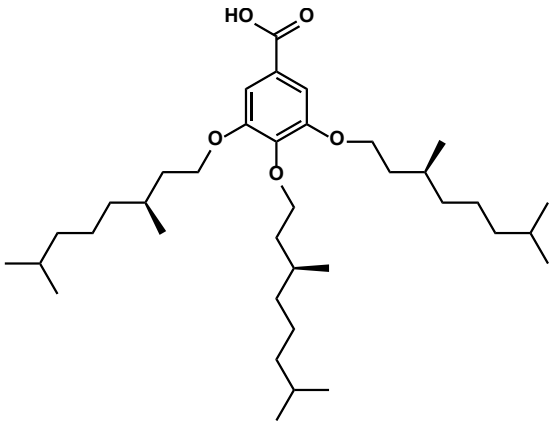


5

Le 3,4,5-trioctylbenzoate de méthyle **3** (4.01 g, 7.78 mmol) est mélangé à une solution de KOH (4.36 g, 77.7 mmol, 10 eq.) dans un mélange éthanol : eau (1 : 1, 70 mL) et la solution est agitée 24 h à 90°C. Le milieu réactionnel est mélangé avec HCl aqueux (2 M, 100 mL) et extrait avec AcOEt (3x50 mL). La phase organique est lavée avec une solution saturée de NaCl, séchée ($MgSO_4$) puis le solvant est évaporé sous vide. Le brut est purifié par chromatographie (SiO_2, AcOEt/cyclohexane : 20/80) pour donner **5** sous forme d'un solide blanc (η: 88%). RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 7.33 (2H, s, Ar**H**), 4.05 (2H, t, *J* = 6.57 Hz, *p*OC**H**$_2$), 3.99 (4H, t, *J* = 6.40 Hz, *m*OC**H**$_2$), 1.81 (4H, p, *J* = 6.70 Hz, *m*OCH_2C**H**$_2$), 1.76 (2H, p, *J* = 6.70 Hz, *p*OCH_2C**H**$_2$), 1.48 (6H, p, *J* = 7.21 Hz, -OCH_2CH_2C**H**$_2$), 1.41-1.22 (24H, m, $OCH_2CH_2CH_2(C\mathbf{H}_2)_4CH_3$), 0.89 (9H, t, *J* = 6.83 Hz, C**H**$_3$); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 172.4 (**C**OO), 152.9 (*m***C**OCH_2), 143.3 (*p***C**OCH_2), 124.0 (**C**COO), 108.7 (*o***C**H), 73.6 (*p*O**C**H_2), 69.3 (*m*O**C**H_2), 32.0 (**C**$H_2CH_2CH_3$), 30.5 (**C**H_2), 29.6 (**C**H_2), 29.4 (OCH_2**C**H_2), 26.2 (OCH_2CH_2**C**H_2), 22.8 (**C**H_2CH_3), 14.3 (**C**H_3). IRTF (ATR diamant) ν_{max} :

3078 (w), 2952 (m), 2920 (m), 2849 (m), 2643 (w), 2592 (w), 1684 (m), 1588 (m), 1507 (w), 1467 (w), 1429 (m), 1391 (w), 1330 (m), 1277 (w), 1229 (m). 1188 (w), 1148 (w), 1130 (m), 1113(s), 1057 (w), 1010 (w), 971 (w), 950 (w), 863 (m), 765 (m), 739 (w), 722 (m), 682 (w), 619 (w) cm^{-1}. HRMS (ESI+) m/z 529.383 (MNa^+, calculé pour $C_{31}H_{54}O_5$: 529.386). Anal. Elem. Trouvé : C, 73.64; H, 10.67. Caculé pour $C_{31}H_{54}O_5$: C, 73.47; H, 10.74.

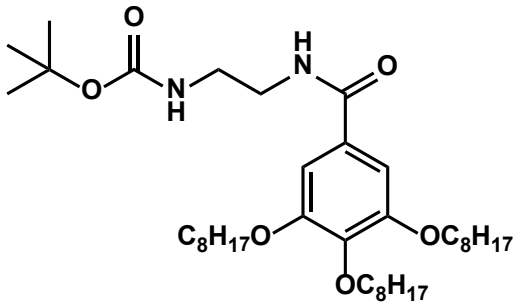
Acid 3,4,5-tri(2,6-diméthyle-octyle)-benzoïque (6)



6

Le 3,4,5-trioctyl-benzoate de méthyle **4** (2 g, 3,31 mmol) est mélangé à une solution de KOH (1.93 g, 34.3 mmol, 10 eq.) dans un mélange éthanol : eau (1 : 1, 40 mL) et la solution est agitée 24 h à 90 °C. Le milieu réactionnel est mélangé avec HCl aqueux (2M, 100 mL) et extrait avec AcOEt (3x50 mL). La phase organique est lavée avec une solution saturée de NaCl, séchée ($MgSO_4$) puis le solvant est évaporé sous vide. Le brut est purifié par chromatographie (SiO_2, AcOEt/cyclohexane : 20/80) pour donner **6** sous forme d'une huile jaune (η: 83%) RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 7.33 (2H, s, Ar**H**), 4.06 (6H, m, OC**H**$_2$), 1.85 (3H, m, OCH_2C**H**H), 1.77-1.67 (3H, m, CH_2C**H**$(CH_3)_2$), 1.64-1.46 (6H, OCH_2CH**H**), 1.53 (2H, p, *J* = 6.6 Hz, *m*OCH_2C**H**$_2$) 1.52 (2H, p, *J* = 6.6 Hz, *m*OCH_2C**H**$_2$), 1.38 – 1.09 (18H, m, C**H**$_2$), 0.94 (6H, d, *J* = 6.8 Hz, -CH_2CH(C**H**$_3$)CH_2), 0.92 (3H, d, *J* = 6.8 Hz, -CH_2CH(C**H**$_3$)CH_2), 0.872 (12H, d, *J* = 6.6 Hz, *m*CH_2CH(C**H**$_3$)$_2$), 0.867 (6H, d, *J* = 6.6 Hz, *p*CH_2CH(C**H**$_3$)$_2$); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 172.1 (**C**OOH), 153.0 (*m***C**OCH_2), 143.3 (*p***C**OCH_2), 124.1 (**C**COOH), 108.7 (*o***C**H), 71.9 (*p*O**C**H_2), 67.7 (*m*O**C**H_2), 39.5 (OCH_2**C**H_2), 37.6 (OCH_2CH_2**C**H), 36.5 (CH(CH_3)**C**H_2), 30.0 (**C**H$(CH_3)_2$), 28.1 (**C**H_2), 24.9 (**C**H_2CH$(CH_3)_2$), 22.9 (CH(**C**$H_3)_2$), 19.7 (CH_2CH(**C**H_3)CH_2). IRTF (ATR diamant) ν_{max} : 2953 (s), 2925 (s), 2869 (s), 1685 (s), 1586 (m), 1502 (w), 1462 (m), 1431 (s), 1384 (s), 1366 (m), 1327 (s), 1268 (m), 1227 (s), 1113 (s), 1044 (w), 995 (w), 954 (m), 866 (m), 768 (m), 726 (m), 680 (s). HRMS (ESI+) m/z 613.475 (MNa^+, pour $C_{37}H_{66}O_5$: 613.480).

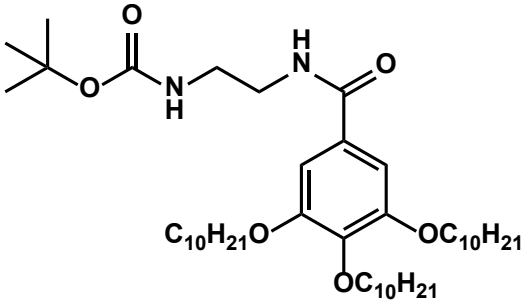
N-(N'-Boc-1,2-ethylenediamine)- 3,4,5-trioctyl-benzoylamide(7)



7

L'acide **5** (2.75 g, 5.4 mmol), N-Boc-éthylènediamine (870 mg, 5.4 mmol, 1 eq.), HOBT (149 mg, 1.1 mmol, 0.2 eq.) et l'agent de couplage EDAC (3.07 g, 16 mmol, 3 eq.) sont mélangés sous atmosphère d'argon dans du DMF (40 mL) et agités à 25°C pendant 10 h. Le milieu réactionnel est solubilisé avec CH_2Cl_2 est lavé à l'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique est séchée ($MgSO_4$), puis le solvant est évaporé sous vide. Le brut est purifié par chromatographie (SiO_2, AcOEt/cyclohexane : 20/80) pour donner **7** sous forme d'un solide blanc (η: 97%). RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 7.75 (1H, s large, N**H**COAr), 7.05 (2H, s, Ar**H**), 5.50 (1H, s large, N**H**COO-*t*Bu), 3.92 (2H, t, *J* = 6.57 Hz, *p*OC**H**$_2$), 3.89 (4H, t, *J* = 6.06 Hz, *m*OC**H**$_2$), 3.45 (2H, q, *J* = 5.18 Hz, C**H**$_2$NHCO), 3.29 (2H, s large , C**H**$_2$NHCOO), 1.69 (6H, m, *J* = 6.46 Hz, OCH$_2$C**H**$_2$), 1.38 (6H, m, *J* = 7.66 Hz, OCH$_2$CH$_2$C**H**$_2$), 1.35 (9H, s, C(C**H**$_3$)$_3$), 1.32-1.15 (24H, m, OCH$_2$CH$_2$CH$_2$(C**H**$_2$)$_4$CH$_3$), 0.83 (9H, t, *J* = 6.83 Hz, C**H**$_3$); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 167.6 (Ar**C**ONH), 157.6 (NH**C**OO), 152.9 (*m***C**OCH$_2$), 140.9 (*p***C**OCH$_2$), 128.9 (**C**CONH), 105.7 (*o***C**H), 79.5 (**C**(CH$_3$)$_3$), 73.4 (*p*O**C**H$_2$), 69.1 (*m*O**C**H$_2$), 42.1 (**C**H$_2$NHCOO), 40.3 (**C**H$_2$NHCO), 31.8 (**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$), 30.3 (**C**H$_2$), 29.5 (**C**H$_2$), 29.3 (OCH$_2$**C**H$_2$), 28.3 (C(**C**H$_3$)$_3$), 26.1 (OCH$_2$CH$_2$**C**H$_2$), 22.6 (**C**H$_2$CH$_3$), 14.0 (-**C**H$_3$). IRTF (ATR diamant) ν_{max} : 3375 (s), 3345 (s), 3267 (br), 3097 (s), 2923 (m), 2854 (m), 1688 (s), 1633 (m), 1581 (m), 1550 (m), 1526 (s), 1500 (m), 1468 (m), 1447 (m), 1424 (m), 1391 (w), 1379 (w), 1367 (m), 1342 (s), 1280 (s), 1228 (s), 1178 (m), 1147 (m), 1113 (s), 1065 (w), 1039 (w), 980 (m), 945 (w), 861 (s), 843 (s), 753 (w), 722 (m), 670 (w), 618 (w), 605 (w) cm^{-1}. HRMS (ESI+) m/z 671.494 (MNa$^+$, pour $C_{38}H_{68}N_2O_6$: 671.497).

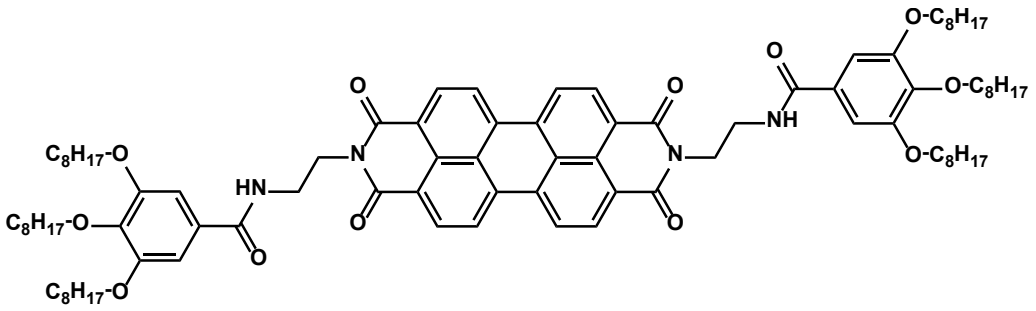
N-(N'-Boc-1,2-éthylènediamine)- 3,4,5-tri(2,6-diméthyle-octyle)-benzoylamide (8)



8

L'acide **6** (900 mg, 1.52 mmol), la N-Boc-éthylènediamine (243.5 mg, 1.52 mmol, 1 eq), HOBT (42 mg, 0.31 mmol, 0.2 eq.) et l'agent de couplage EDAC (878 mg, 4.58 mmol, 3 eq.) sont mélangés sous atmosphère d'argon dans DMF (40 mL) et agités pendant 10 h à 25 °C. Le milieu réactionnel est solubilisé avec CH_2Cl_2 est lavé à l'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique est séchée ($MgSO_4$), puis le solvant est évaporé sous vide. Le brut est purifié par chromatographie (SiO_2, AcOEt/cyclohexane : 20/80) pour donner **8** sous forme d'un solide blanc. (η: 90%) RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 7.33 (1H, s large, -N**H**CO-Ar), 7.06 (2H, s, Ar-**H**), 5.07 (1H, s large, N**H**COO-*t*Bu), 4.03 (6H, m, -OC**H**$_2$-), 3.52 (2H, m, CH_2-NH), 3.37 (2H, m, CH_2-NH), 1.83 (3H, m, 1.76-1.63 (3H, m, OCH$_2$C**H**H), 1.62-1.44 (6H, OCH$_2$CH**H**, CH$_2$C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.41 (9H, s, -C(C**H**$_3$)$_3$), 1.38 - 1.06 (18H, CH_2), 0.92 (6H, t, J = 5.8 Hz, *m*-CH$_2$CH(C**H**$_3$)CH$_2$-), 0.91 (3H, d, J = 5.8 Hz, *p*-CH$_2$CH(C**H**$_3$)CH$_2$-), 0.86 (18H, d, J = 6.7 Hz, -CH$_2$CH(C**H**$_3$)$_2$); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 168.8 (**C**ONH), 157.8 (**C**OONH) 153.2 (*m***C**OCH$_2$), 141.2 (*p***C**OCH$_2$), 129.1 (**C**(C=O)NH), 105.7 (*o***C**H), 80.1 (**C**(CH$_3$)$_3$), 71.8 (*p*-O**C**H$_2$-), 67.7 (*m*-O**C**H$_2$-), 42.5 (**C**H$_2$NHCOO), 40.4 (**C**H$_2$NHCO), 39.5 (OCH$_2$**C**H$_2$), 37.6 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 36.6 (**C**H$_2$), 29.9 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 28.4 (C(**C**H$_3$)$_3$), 28.1 (**C**H$_2$), 24.9 (**C**H$_2$), 22.8 (CH(**C**H$_3$)$_2$), 19.7 (CH**C**H$_3$). IRTF (ATR diamant) ν_{max} : 3355 (w), 3310 (br), 2953 (m), 2923 (m), 2869 (m), 1690 (m), 1639 (w), 1581 (m), 1530 (m), 1500 (m), 1462 (m), 1424 (m), 1384 (m), 1365 (m), 1339 (m), 1275 (m), 1233 (m), 1173 (m), 1137 (m), 1117 (s), 1066 (w), 1043 (w), 976 (w), 853 (w), 836 (w), 815 (w), 782 (w), 768 (w), 748 (w), 732 (w), 712 (w), 669 (w), 628 (w), 609 (w) cm^{-1}. HRMS (ESI+) m/z 755.589 (MNa$^+$, pour $C_{44}H_{80}N_2O_6$: 755.591).

N,N'-Di(3,4,5-octane-benzoylaminoethyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid bisimide (9)

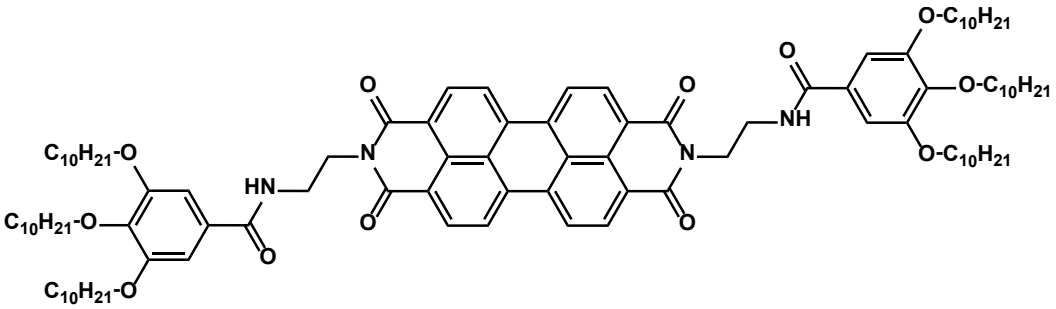


9

Le composé **7** (2.86 g, 4.47 mmol) est mélangé à une solution HCl 4M dans du dioxane (40 mL) et le mélange est agité à 25°C pendant une nuit. Le solvant et HCl sont évaporés sous vide et dans le même ballon sont introduits le pérylène dianhydride (701.2 mg, 1.78 mmol), $Zn(OAc)_2$ (981.4 mg, 4.47 mmol, 2.5 eq.) et l'imidazole (29 g). Le mélange est chauffé à 140°C pendant 24 h puis refroidi à température ambiante. Il est solubilisé dans $CHCl_3$ (200 mL) puis lavé avec une solution HCl (2 M, 3 x 150 mL) et une solution saturée de NaCl (3 x 200 mL). La phase organique est séchée sur $MgSO_4$, filtrée et le solvant est éliminé par évaporation. Le résidu est solubilisé dans le minimum de $CHCl_3$ et réprécipité dans MeOH. Le produit **9** est purifié par une nouvelle reprécipitation dans le MeOH. On obtient un solide rouge (η: 79%). RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 8.51 (4H, d, *J* = 7.68 Hz, $H_{pérylène}$), 8.37 (4H, d, *J* = 7.34 Hz, $H_{pérylène}$), 7.07 (2H, t, *J* = 4.35 Hz, N**H**), 6.96 (4H, s, Ar**H**), 4.54 (4H, t, *J* = 4.86 Hz, $C\mathbf{H}_2N(CO)_2$), 3.97 (6H, p, *J* = 6.4 Hz, $OC\mathbf{H}_2$), 3.88 (4H, q, *J* = 4.72 Hz, $C\mathbf{H}_2NH$), 1.79 (8H, p, *J* = 7.39 Hz, $mOCH_2C\mathbf{H}_2$), 1.72 (4H, p, *J* = 7.30 Hz, $pOCH_2C\mathbf{H}_2$), 1.45 (12H, p, *J* = 7.08 Hz, $OCH_2CH_2C\mathbf{H}_2$), 1.38-1.18 (48H, m, $(C\mathbf{H}_2)_4CH_3$), 0.87 (6H, t, *J* = 6.40 Hz, $pC\mathbf{H}_3$), 0.86 (12H, t, *J* = 6.66 Hz, $mC\mathbf{H}_3$) ; RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 167.7 (NH**C**O), 164.2 ($N(\mathbf{C}{=}O)_2$), 153.1 ($m\mathbf{C}OCH_2$), 141.2 ($p\mathbf{C}OCH_2$), 134.8 (per. C6a, 6b, 12a, 12b), 131.7 (per. C3,4,9,10), 129.5 (per. C2,5,8,11), 129.3 (per. C1, 6, 7, 12), 126.4 (per. C3a^1,9a^1), 123.4 (per. C3a, 9a), 123.2 (**C**CONH), 105.7 ($o\mathbf{C}H$), 73.6 ($p\mathbf{O}CH_2$), 69.3($m\mathbf{O}CH_2$), 40.3 ($\mathbf{C}H_2N$), 39.9 ($\mathbf{C}H_2NH$), 32.0 ($\mathbf{C}H_2CH_2CH_3$), 30.5 ($\mathbf{C}H_2$), 29.7 ($\mathbf{C}H_2$), 29.5 ($OCH_2\mathbf{C}H_2$), 26.3 ($OCH_2CH_2\mathbf{C}H_2$), 22.8 ($\mathbf{C}H_2CH_3$), 14.3 ($\mathbf{C}H_3$). IRTF (ATR diamant) ν_{max} : 3286 (br), 2920 (m), 2852 (m), 1696 (s), 1662 (s), 1596 (s), 1581 (m), 1535 (m), 1499 (m), 1468 (m), 1436 (m), 1404 (m), 1372 (m), 1334 (s), 1239 (m), 1176 (m), 1116 (m), 1069 (m), 1030 (w), 972 (w), 851 (w), 809 (s), 794 (w), 762 (w), 744 (s), 721 (m), 665 (w) cm^{-1}. HRMS (ESI+) m/z 1475.905 (MNa^+, calculé pour $C_{90}H_{124}N_4O_{12}$:

1475.911). Anal. Elem. Trouvé : C, 74.25; H, 8.46; N, 3.85. Calculé pour $C_{90}H_{124}N_4O_{12}$: C, 74.35; H, 8.60; N, 3.85.

N,N'-di[3,4,5-(tri-(S)-3,7diméthyleoctane)benzoylaminoéthyle]-pérylène-3,4:9,10-tetracarboxyle bisimide (10)

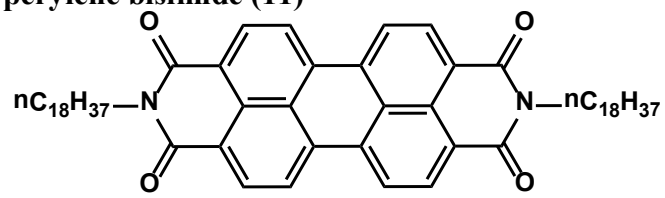


10

Le composé **8** (1g, 1.37 mmol) est préalablement déprotégé avec une solution HCl 4M dans du dioxane (40 mL). Le solvant et HCl sont évaporés et le pérylène dianhydride (245 mg, 0.625 mmol), le $Zn(AcO)_2$ (343 mg, 1.56 mmol, 2.5 eq.) et l'imidazole (11 g) sont rajoutés. Le mélange est agité à 140°C pendant 24 h puis refroidi à 25°C. Il est solubilisé avec $CHCl_3$ (200 mL) puis lavé avec une solution HCl 2M (3 x 150 mL) et une solution saturée de NaCl (3 x 200 mL). La phase organique est séchée ($MgSO_4$), filtrée et le solvant est éliminé par évaporation. Le résidu est solubilisé dans le minimum de $CHCl_3$ et réprecipité dans du MeOH. Le produit **10** est purifié par reprécipitation dans du MeOH. On obtient un solide vert (η: 78%). RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 8.63 (4H, d, J = 8.0 Hz, $H_{perylene}$), 8.52 (4H, d, J = 8.0 Hz, $H_{perylene}$), 7.02 (2H, t, J = 5.12 Hz, CON**H**), 7.00 (4H, s, Ar**H**), 4.56 (4H, m, C**H**$_2$N), 4.1-3.92 (12H, OC**H**$_2$), 3.89 (4H, m, C**H**$_2$NH), 1.91-1.76 (6H, m, OCH$_2$C**H**H), 1.76-1.63 (3H, m, CH$_2$C**H**(CH$_3$)$_2$), 1.65-1.46 (12H, *p*OCH$_2$CH**H**, *p*CH$_2$C**H**(CH$_3$)CH$_2$), 1.40 - 1.1 (36H, C**H**$_2$), 0.94 (12H, d, J = 6.5 Hz, *m*CH$_2$CH(C**H**$_3$)CH$_2$), 0.91 (3H, d, J = 6.6 Hz, *p*CH$_2$CH(C**H**$_3$)CH$_2$), 0.85 (24H, d, J = 6.6 Hz, *p*CH$_2$CH(C**H**$_3$)$_2$), 0.84 (12H, d, J = 6.6 Hz, *m*CH$_2$CH(C**H**$_3$)$_2$); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 167.6 (NH**C**O), 164.2 (N(**C**O)$_2$), 153.2 (*m***C**OCH$_2$), 141.2 (*p***C**OCH$_2$), 134.9 (per.6a, 6b, 12a, 12b), 131.8 (per. C3,4,9,10) , 129.6 (per C2,5,8,12), 129.3 (per. C1,6,7,12), 126.5 (per. C3a^1,9a^1), 123.4 (per. C3a, 9a), 123.2 (**C**CONH), 105.6 (*o***C**H), 71.8 (*p*O**C**H$_2$), 67.6 (*m*O**C**H$_2$), 40.3 (**C**H$_2$N), 39.9 (**C**H$_2$NH), 39.5 (OCH$_2$**C**H$_2$), 37.6 (CH$_2$**C**H(CH$_3$)CH$_2$), 36.6 (CH(CH$_3$)**C**H$_2$), 29.8 (**C**H(CH$_3$)$_2$), 28.1 (**C**H$_2$), 24.9 (**C**H$_2$CH(CH$_3$)$_2$), 22.8 (CH(**C**H$_3$)$_2$), 19.7 (CH$_2$CH(**C**H$_3$)CH$_2$). IRTF (ATR diamant) ν_{max} : 3584 (br), 3270 (br), 2953(m), 2924 (m), 2869 (m), 1696 (s), 1657 (s), 1595 (s), 1581 (s), 1537 (m), 1498 (m), 1467 (m), 1433 (m),

1404 (m), 1371 (m), 1336 (s), 1234 (m), 1176 (m), 1115 (s), 1056 (m), 1027 (w), 996 (w), 960 (w), 917 (w), 868 (w), 847 (w), 836 (w), 809 (m), 794 (w), 758 (w), 743 (m), 699 (w), 663 (w), 602 (w), 589 (w) cm^{-1}. HRMS (ESI+) m/z 1645.097 (MNa^+, pour $C_{102}H_{148}N_4O_{12}$:1645.102). Anal. Elem. Trouvé : C, 74.65; H, 8.94; N, 3.63. Calculé pour $C_{102}H_{148}N_4O_{12}$: C, 75.52; H, 9.20; N, 3.45.

N,N'-distéaryle-pérylène bisimide (11)



11

Le pérylène dianydride (500 mg, 1.27 mmol), la 1-octadecylamine (1.35 g, 5 mmol, 4 eq.) et de l'éthylène glycol (25 mL) sont mélangés dans un Schlenk sous atmosphère d'argon, puis chauffés à 160°C pendant 24 h. Le milieu réactionnel est refroidi à 25°C, additionné de méthanol (15-20 mL), puis filtré sous vide. Le précipité est ensuite lavé avec une solution de K_2CO_3 (10%) à ébullition et à l'eau. Le précipité obtenu est séché à l'étuve à 130°C pendant 10 h pour donner un solide rouge-brun. Il est purifié par recristallisation dans $CHCl_3$ (5 mg/mL, refroidissement de 7°C/h pour donner **11** sous forme de cristaux aciculaires (η: 95%). ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 8.78-8.96 (8H, m, $H_{pérylène}$), 4.26 (4H, t, J = 7.68 Hz, CH_2N), 1.78 (4H, m, C**H**$_2$), 1.53-1.15 (60H, M), 0.87 (6H, t, J = 6.74 Hz, CH_3); RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$) : δ [ppm] 163.7 (N(**C**O)$_2$), 131.5 (per. C6a, 6b, 12a, 12b), 128.9 (per. C3,4,9,10), 127.0 (per. C2,5,8,11), 126.5 (per. C1, 6, 7, 12), 123.4 (per. C3a^1, 9a^1), 123.2 (per. C3a, 9a), 41.0 (**C**H$_2$N), 32.2 (**C**H**2**CH**2**N), 30.1, 29.8, 29.7, 28.8, 27.7, 22.9, 14.2 (**C**H$_3$). IRTF (ATR diamant) ν_{max} : 2956 (w), 2916 (s), 2846 (s), 1693 (s), 1652 (s), 1590 (s), 1508 (w), 1460 (m), 1438 (m), 1404 (m), 1376 (m), 1342 (s), 1246 (m), 1180 (w), 1156 (w), 1088 (m), 1018 (w), 849 (w), 807 (m), 745 (m), 725 (m), 628 (m) cm^{-1}. MS (MALDI-TOF) m/z 895.63 (MH^+, pour $C_{60}H_{82}N_2O_4$: 895.63). Anal. Elem. Trouvé: C, 80.31; H, 9.12; N, 3.07. Calculé $C_{24}H_8N_2O_4$: C, 80.49; H, 9.23, N, 3.13.

Bibliographie

1. Brinkmann, M.; Pratontep, S.; Chaumont, C.; Wittmann, J.-C. Oriented and Nanostructured Polycarbonate Substrates for the Orientation of Conjugated Molecular Materials and Gold Nanoparticles. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9420–9426.

2. Vergnat, C. Elaboration of Nanostructured and Oriented Polymer Surfaces for the Orientation of Conjugated Molecular Malerials. Thesis, Université de Strasbourg: Strasbourg, 2010.

3. Vergnat, C.; Landais, V.; Legrand, J.-F.; Brinkmann, M. Orienting Semiconducting Nanocrystals on Nanostructured Polycarbonate Substrates: Impact of Substrate Temperature on Polymorphism and In-Plane Orientation. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3817–3827.

4. Hartmann, L.; Tremel, K.; Uttiya, S.; Crossland, E.; Ludwigs, S.; Kayunkid, N.; Vergnat, C.; Brinkmann, M. 2D Versus 3D Crystalline Order in Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Oriented by Mechanical Rubbing and Epitaxy. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4047–4057.

5. Wittmann, J. C.; Smith, P. Highly Oriented Thin Films of Poly(tetrafluoroethylene) as a Substrate for Oriented Growth of Materials. *Nature* **1991**, *352*, 414–417.

6. Hartmann, L. Elaboration et Étude de Matériaux Hybrides Orientés et Nanostructurés D'intérêt Pour L'électronique Organique. Thesis, Université de Strasbourg: Strasbourg, 2012.

7. Liu, J.; Zou, J.; Zhai, L. Bottom-up Assembly of Poly(3-hexylthiophene) on Carbon Nanotubes: 2D Building Blocks for Nanoscale Circuits. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1387–1391.

8. Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J. H.; Winkler, M.; Könemann, M.; Bao, Z.; Würthner, F. Core-Fluorinated Perylene Bisimide Dyes: Air Stable n-Channel Organic Semiconductors for Thin Film Transistors with Exceptionally High On-to-Off Current Ratios. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3692–3695.

9. Brinkmann, M.; Rannou, P. 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* **2009**, *42*, 1125–1130.

10. Perino, A.; Schmutz, M.; Meunier, S.; Mésini, P. J.; Wagner, A. Self-Assembled Nanotubes and Helical Tapes from Diacetylene Nonionic Amphiphiles. Structural Studies before and after Polymerization. *Langmuir* **2011**, *27*, 12149–12155.

11. Simon, F.-X.; Khelfallah, N. S.; Schmutz, M.; Díaz, N.; Mésini, P. J. Formation of Helical Mesopores in Organic Polymer Matrices. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3788–3789.

12. Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296–1323.

Résumé

L'amélioration des performances des dispositifs photovoltaïques organiques passe par le contrôle de la morphologie de leurs couches actives. Nous cherchons à préparer une hétérojonction volumique donneur-accepteur nanostructurée en utilisant la nucléation hétérogène des poly(3-alkylthiophène)s (P3AT) donneurs sur des fibres d'organogélateurs accepteurs à base de pérylène bisimide (PBI).

La première partie de ce travail présente la synthèse de trois dérivés PBI symétriquement N-substitués par des dendrons portant des groupes amides avec des chaînes latérales linéaires (PBI-C8) et ramifiées (PBI-C10) ou par une chaîne alkyle linéaire (PBI-L18). Leur étude physicochimique comparée met en évidence le rôle des liaisons H et de la substitution des chaînes latérales dans l'auto-assemblage.

La seconde partie détaille les conditions d'obtention, la structure et les propriétés de deux polymorphes du PBI-C10 générés par la réorganisation des liaisons H.

Finalement nous donnons une preuve de concept de l'obtention d'une hétérojonction donneur-accepteur par la nucléation des fibrilles de P3BT sur des rubans de PBI-C8 auto-assemblés.

Mots-clés : organogélateurs, pérylène bisimide, auto-assemblage, nucléation hétérogène, polymère semi-conducteur, polymorphisme, hétérojonction volumique organique

Abstract

Improving the performances of organic photovoltaic devices requires morphology control of the active layers. We seek to prepare highly nanostructured donor-acceptor bulk heterojunctions using the nucleation of semi-conducting donor polymers e.g. poly(3-alkylthiophene)s (P3AT) on self-assembled ribbons of perylene bisimide organogelators.

The first part of this work concerns the synthesis of three PBI compounds symmetrically N-substituted by dendrons bearing amide groups and having linear (PBI-C8) and branched (PBI-C10) side-chains or a linear alkyl chain (PBI-L18). Their compared physicochemical study points to the role of H bonds and of side-chains substitution in the self-assembly process.

The second part develops to a large extent the structure and the properties of two polymorphs of PBI-C10 generated by H bond reorganization.

Finally, a proof of concept is given for the elaboration of donor-acceptor heterojunctions in solution by nucleating P3BT fibrils on self-assembled ribbons of PBI-C8.

Keywords: organogelators, perylene bisimide, self-assembly, heterogenous nucleation, semi-conductor polymers, polymorphism, bulk heterojunction