



**HAL**  
open science

# Nouvelles architectures moléculaires électrodéficientes et solubles pour les transistors organiques à effet de champ de type n stables à l'air

Guillaume Gruntz

## ► To cite this version:

Guillaume Gruntz. Nouvelles architectures moléculaires électrodéficientes et solubles pour les transistors organiques à effet de champ de type n stables à l'air. Chimie organique. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0217 . tel-01325243

**HAL Id: tel-01325243**

**<https://theses.hal.science/tel-01325243>**

Submitted on 13 Jun 2016

**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.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES (ED 40)

SPÉCIALITÉ : CHIMIE ORGANIQUE

Par Guillaume GRUNTZ

**Nouvelles architectures moléculaires électrodéficientes et solubles  
pour les transistors organiques à effet de champ de type n  
stables à l'air**

Sous la direction de : Prof. Thierry TOUPANCE  
(co-encadrant : Dr. Yohann NICOLAS)

Soutenue le mercredi 18 novembre 2015 à 14h

Membres du jury :

Mme HISSLER, Muriel	Professeur, Université de Rennes 1	Rapporteur
M. VUILLAUME, Dominique	DR CNRS, Université de Lille 1	Rapporteur
M. BOUVET, Marcel	Professeur, Université de Bourgogne	Examineur
M. BASSANI, Dario	DR CNRS, Université de Bordeaux	Examineur, Président
M. TOUPANCE, Thierry	Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de Thèse
M. NICOLAS, Yohann	Maître de Conférences, Université de Bordeaux	Co-encadrant de Thèse

Membres invités :

M. HIRSCH, Lionel	DR CNRS, Université de Bordeaux
M. CASTET, Frédéric	Professeur, Université de Bordeaux



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Pr. Thierry Toupance pour m'avoir accueilli au sein du groupe Chimie Moléculaire et Matériaux de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux. Sa confiance et sa rigueur m'ont permis d'avancer et de toujours aller plus loin dans mes recherches. Je tenais aussi à le remercier pour m'avoir laissé participer à de nombreux congrès internationaux et m'avoir aidé lors de la rédaction du manuscrit.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance au Dr Yohann Nicolas pour son encadrement pendant ces trois ans de thèse. Ses bonnes connaissances du domaine et de son expérience de chimiste m'ont permis d'identifier et de résoudre très rapidement les problèmes rencontrés. Je le remercie aussi pour la liberté qu'il m'a donnée, et pour son soutien quand cela ne fonctionnait pas aussi bien que je le souhaitais.

Je tiens à remercier le Pr. Muriel Hissler, le Dr Dominique Vuillaume, le Pr. Marcel Bouvet et le Dr Dario Bassani pour avoir accepté de juger ce travail de thèse lors de l'examen. Grâce à leurs remarques constructives et pertinentes, j'ai pu approfondir mes connaissances sur certains domaines rencontrés pendant cette thèse.

Je tiens à remercier le Pr. Frédéric Castet pour ses cours de Chimie Théorique et son aide pour lancer mes premiers calculs de modélisation. La collaboration effectuée avec lui nous a permis de rationaliser nos résultats et de comprendre un peu mieux le transport de charges dans nos matériaux.

J'adresse aussi mes remerciements au Dr Lionel Hirsch pour m'avoir accueilli au sein de la plateforme ELORGA de l'ISM. Ses conseils sur la physique des transistors ont été très précieux dans ce travail. Je souhaite aussi remercier le Dr Sylvain Chambon pour les images AFM et le Dr Mamatimin Abbas pour ses conseils lors de la réalisation des transistors. Je souhaite aussi remercier toute l'équipe ELORGA pour l'accueil et la bonne ambiance qui règne dans ce laboratoire.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à tout le groupe C2M de l'ISM. Que ce soient mes « collègues de promo » (Amandine, Marie-France, Elise, Ecaterina), ou les autres thésards-post-docs plus vieux ou plus jeunes (Matthieu, Liubov, Samuel, Anaëlle, Yannick, Shishi, Imane, Julien, Christophe...), je crois que les trois ans passés ensemble ont été géniaux à tous les points de vue. Je tiens aussi à remercier nos collègues de CyVi, avec qui nous avons partagé des repas mémorables ainsi que des soirées folkloriques. Je veux aussi souhaiter une bonne retraite à Odile, Marie (les mamans

du labo), Bernard et Marc et également une bonne continuation à tous les autres permanents et thésards.

Je tiens aussi à remercier mes ex-collègues de Strasbourg (L'Embuscade & associés, Morgane et Thomas...) pour tout le temps passé ensemble, et je suis certain que cela ne s'arrêtera pas là.

Je souhaite remercier mes parents ainsi que ma sœur (et toute sa petite famille) pour leur soutien au cours de ces trois années longues et difficiles. Ils ont toujours été à l'écoute et trouvé les solutions aux problèmes que j'ai rencontrés.

Et enfin, je souhaite particulièrement remercier Claire qui m'a accompagné pendant cette thèse, qui a subi mes doutes et mes insomnies, et qui a toujours été là pour m'écouter et me remonter le moral. Tout simplement Merci !

# **Sommaire**



<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION A L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE ET AUX SEMI- CONDUCTEURS ORGANIQUES.....</b>	<b>13</b>
1. L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE : INTRODUCTION .....	15
2. APPLICATIONS DE L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE .....	17
2.1. LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES (OLEDs) .....	17
2.2. LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES (OPVs) .....	19
3. TRANSISTORS ORGANIQUES A EFFET DE CHAMP (OFETs) .....	21
3.1. PRINCIPE ET STRUCTURES TYPES .....	21
3.2. MODES DE FONCTIONNEMENT .....	23
3.2.1. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES.....	23
3.2.2. LA MOBILITE $\mu$ .....	24
3.2.3. TENSION DE SEUIL $V_T$ .....	24
3.2.4. RAPPORT $I_{ON}/I_{OFF}$ .....	24
3.2.5. HYSTERESIS H.....	25
3.3. MATERIAUX ET INTERFACES .....	25
3.3.1. DIELECTRIQUE .....	25
3.3.2. INTERFACE DIELECTRIQUE / SCO .....	26
3.3.3. METAL ET L'INTERFACE METAL / SCO .....	27
3.3.4. LE SEMI-CONDUCTEUR .....	28
4. LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES .....	29
4.1. LES LIAISONS $\pi$ .....	29
4.2. LE TRANSPORT DE CHARGES DANS LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES.....	32
5. DIFFERENTS TYPES DE TRANSPORTEURS.....	35
<b>CHAPITRE II : SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES DE TYPE N POUR LES TRANSISTORS ORGANIQUES : PERFORMANCES, LIMITATIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>39</b>
INTRODUCTION .....	41
1. LES MOLECULES ELECTRODEFICIENTES .....	41
1.1. HISTORIQUE .....	41
1.2. LES NAPHTALENE-DIIMIDES (NDIs) .....	43
1.3. LES PERYLENE-DIIMIDES (PDIs).....	45
1.4. OLIGOTHIOPHENES .....	47
1.5. LES « PENTACENE-LIKE » .....	49
2. PARAMETRES CONTROLANT LES PERFORMANCES DES TRANSISTORS ORGANIQUES DE TYPE N.....	52
2.1. ENERGIE DES ORBITALES FRONTIERES.....	52
2.2. PRESENCE D'UNE CHAINE FLUOREE .....	56
2.3. EMPILEMENT A L'ETAT SOLIDE .....	57

2.4. SOLUBILITE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....	58
3. BILAN ET PERSPECTIVE.....	59
<b>CHAPITRE III : SYNTHESSES DES TRIPHENODIOXAZINES ET TRIPHENODITHIAZINES SOLUBLES ET ELECTRODEFICIENTES.....</b>	<b>63</b>
INTRODUCTION.....	65
1. SYNTHESE DE TRIPHENODIOXAZINES ELECTRODEFICIENTES SOLUBLES.....	66
1.1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES VOIES DE SYNTHESE DES TPDOs.....	66
1.2. SYNTHESE DES TPDOs ELECTRODEFICIENTES ET SOLUBLES.....	69
1.2.1. <b>TIPS-TPDO-<i>p</i>CN</b> ET <b>TIPS-TPDO-<i>o</i>CN</b> .....	69
1.2.2. <b>TIPS-TPDO-4CN</b> .....	75
1.2.3. <b>TES-TPDO-4CN</b> ET <b>TIBS-TPDO-4CN</b> .....	77
1.2.4. <b>TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub></b> .....	78
1.2.5. <b>TIPS-TPDO-<i>p</i>NO<sub>2</sub></b> .....	80
2. SYNTHESE DE TRIPHENODITHIAZINES SUBSTITUEES SOLUBLES.....	81
2.1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE DES VOIES DE SYNTHESE DES TPDTs.....	81
2.2. SYNTHESE DES TPDTs SOLUBLES.....	82
2.2.1. 6,13-BIS(TRIISOPROPYLSILYLETHYNYL)TRIPHENODITHIAZINE <b>TIPS-TPDT 18</b> .....	82
2.2.2. <b>TIPS-TPDT-4CN</b> .....	83
CONCLUSION.....	91
<b>CHAPITRE IV : PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES EN SOLUTION ET A L'ETAT SOLIDE DES TRIPHENODIOXAZINES ET TRIPHENODITHIAZINES SOLUBLES.....</b>	<b>93</b>
INTRODUCTION.....	95
1. CARACTERISATION DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES MOLECULES EN SOLUTION.....	96
1.1. CALCULS QUANTIQUES.....	96
1.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE ET D'EMISSION DE FLUORESCENCE.....	99
1.3. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE.....	101
2. PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES A L'ETAT SOLIDE.....	107
2.1. STRUCTURES CRISTALLINES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	107
2.1.1. <b>TIPS-TPDO-4CN</b> .....	107
2.1.2. <b>TIPS-TPDO-<i>o</i>CN</b> .....	109
2.1.3. <b>TIPS-TPDO-<i>p</i>CN</b> .....	112
2.1.4. <b>TIBS-TPDO-4CN</b> .....	113
2.1.5. <b>TES-TPDO-4CN</b> .....	114
2.1.6. <b>TIPS-TPDO-<i>p</i>NO<sub>2</sub></b> .....	115
2.2. CALCULS DES INTEGRALES DE TRANSFERT.....	116
3. CARACTERISATION DES FILMS.....	117
3.1. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VIS.....	117
3.2. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS ULTRAVIOLETS (UPS) ET DIAGRAMME ENERGETIQUE.....	119

CONCLUSION.....	120
<b>CHAPITRE V : ETUDES DES PERFORMANCES DES TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP ORGANIQUES A BASE DE TRIPHENODIOXAZINES ET TRIPHENODITHIAZINES .....</b>	<b>123</b>
INTRODUCTION .....	125
1. ETUDE DES FILMS OBTENUS AVEC LES TIPS-TRIPHENODIOXAZINES CYANEES EN .....	126
1.1. ARCHITECTURE BOTTOM GATE / BOTTOM CONTACT (BG/BT) .....	126
1.1.1. UTILISATION DU SiO <sub>2</sub> /PVT COMME DIELECTRIQUE DE GRILLE .....	126
1.1.2. MODIFICATION DES ELECTRODES D'OR PAR UN THIOL.....	129
1.2. ARCHITECTURE BOTTOM GATE / TOP CONTACT (BG/TC).....	131
1.2.1. UTILISATION DU SiO <sub>2</sub> / HMDS COMME DIELECTRIQUE DE GRILLE .....	131
1.2.2. MODIFICATION DE LA SURFACE DE SiO <sub>2</sub> PAR UNE SAM OTS SUIVIE D'UNE EVAPORATION THERMIQUE DES MOLECULES TPDOs DI- ET TETRA-CYANEES .....	135
1.2.3. DISCUSSION DES PERFORMANCES DES OFETs ELABORES PAR EVAPORATION THERMIQUE DES MOLECULES DI- ET TETRA-CYANEES .....	139
2. ETUDE DES FILMS OBTENUS PAR VOIE LIQUIDE <b>TIPS-TPDO-4CN, TES-TPDO-4CN, TIBS-TPDO- 4CN, TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>, TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub> ET TIPS-TPDT-4CN</b> EN OFETs.....	140
2.1. UTILISATION DE LA METHODE DE « OFF-CENTRE SPIN-COATING » SUR <b>TIPS-TPDO-4CN</b> .....	140
2.2. UTILISATION D'UN NOUVEAU DIELECTRIQUE A BASE DE POLYSTYRENE .....	143
2.3. ELABORATION D'OFETs DE TYPE N PAR DEPOT PAR SPIN-COATING DES MOLECULES <b>TIPS-TPDO- 4CN, TES-TPDO-4CN, TIBS-TPDO-4CN, TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>, TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub> ET TIPS- TPDT-4CN</b> .....	146
2.3.1. CARACTERISTIQUES DES TRANSISTORS.....	146
2.3.2. ANALYSE DES SURFACES PAR MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (AFM) .....	151
2.3.3. ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X DES FILMS MINCES PREPARES PAR SPIN-COATING ..	153
CONCLUSION.....	155
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>157</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>163</b>
1. MATERIAL AND METHODS .....	165
2. SYNTHESIS .....	166
3. OFETs PROCEDURES .....	187
3.1. OFETs INCLUDING SILANIZED GATE ELECTRODE (CHAPTER V. PART I.) .....	187
3.2. OFETs INCLUDING GATE ELECTRODE WITH AN ADDITIONAL LAYER OF CROSSLINKABLE PS (CHAPTER V. PART II.).....	187
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>189</b>
<b>ANNEXE 1 : SPECTRES D'ABSORPTION UV-VIS NON NORMALISES DES COMPOSES EN SOLUTION.....</b>	<b>201</b>

<b>ANNEXE 2 : AUTRES VUES DES STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES</b>	
<b>DISCUTEES DANS LE CHAPITRE IV. ....</b>	<b>202</b>
<b>ANNEXE 3 : DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES.....</b>	<b>207</b>

# **Introduction**



Depuis la Seconde Guerre mondiale et l'invention du transistor, l'électronique est de plus en plus souvent intégrée dans les objets de notre quotidien. Par exemple, l'arrivée d'internet, des processeurs de plus en plus rapides, des écrans plats haute définition, des objets connectés (montres, « smartphones »...) ainsi que les réseaux mobiles à grande vitesse ont bouleversé nos habitudes et notre manière d'interagir dans le monde qui nous entoure. Assurément, ces améliorations technologiques ne sont pas sans défaut. Les produits de l'industrie électronique à base de matériaux inorganiques comme le silicium sont généralement coûteux et génèrent beaucoup de déchets, leur recyclage n'étant pas aisé. Actuellement, des barrières technologiques sont en passe d'être atteintes comme le rendement des cellules photovoltaïques à base de silicium ou encore la taille de gravure des microprocesseurs qui se heurte à la frontière du monde quantique.

Cependant, une nouvelle classe de matériaux organiques capable de transporter des charges a vu le jour dans les années 1990. Contrairement à son homologue inorganique qui utilise en majorité du silicium comme semi-conducteur, ce nouveau domaine de l'électronique met en jeu des éléments légers comme le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Ces atomes sont abondants et la chimie des composés organiques a été fortement étudiée depuis deux siècles. Utilisée depuis des dizaines d'années en pharmacie, en agroalimentaire ou bien encore en plasturgie, ce n'est qu'en 1977 que cette chimie a été appliquée à l'électronique avec la découverte de la propriété de conduction d'un film organique (polyacétyle) par Alan Heeger, Alan Mac Diarmid et Hideki Shirakawa.<sup>[1]</sup> Cette découverte a ouvert la voie à trois nouvelles applications majeures. La première est l'utilisation de matériaux organiques au sein de diodes électroluminescentes (OLEDs) qui apporte de la flexibilité aux écrans et améliore le contraste et l'angle de vue comparés aux écrans LCD, LED ou plasma. La seconde concerne les cellules photovoltaïques organiques (OPVs) qui possèdent l'avantage d'être semi-rigides et semi-transparentes. Malgré les faibles rendements de conversion encore observés de nos jours et comparés à ceux issus de la technologie silicium, ces cellules peuvent être placées sur les vitres des gratte-ciel permettant d'avoir accès à des surfaces d'utilisation gigantesques. Les transistors organiques à effet de champ (OFETs) sont la troisième application majeure de ce domaine. Pièce essentielle de l'électronique, le transistor régit toutes les informations transitant dans un circuit. Ces trois applications forment donc la colonne vertébrale de ce domaine qui peut compléter voire remplacer à court ou moyen terme les technologies basées sur le silicium et aussi ouvrir le champ à de nouvelles applications et à de nouveaux objets plus performants et plus ergonomiques.

Dans le domaine de l'électronique organique, les matériaux semi-conducteurs organiques peuvent être classés en deux catégories : les transporteurs de charge positive (ou trou) dits de type p et les transporteurs de charge négative (ou électron) dits de type n. Ces deux types de matériaux sont essentiels à l'élaboration de circuits électroniques complexes et efficaces. Les matériaux de type p ont déjà connu un développement important et possèdent de nombreuses propriétés requises pour être intégrés dans des dispositifs commerciaux. En revanche, leurs homologues de type n conduisent à des performances moindres et à de médiocres stabilités dans les conditions ambiantes. L'élaboration de nouveaux matériaux répondant à ces critères constitue l'un des principaux axes de recherche du domaine. Dans ce contexte, ce travail de thèse, réalisé au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires (UMR-5255 CNRS, Université de Bordeaux) en collaboration avec l'équipe ELORGA du Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS, UMR 5218, Université de Bordeaux), vise à développer de nouvelles architectures moléculaires acceptrices d'électrons, solubles et de mieux comprendre les relations entre structures moléculaires, propriétés des matériaux et performances au sein de transistors à effet de champ organiques. **L'objectif de cette thèse est donc d'imaginer, de synthétiser et de caractériser des semi-conducteurs de type n novateurs, puis d'évaluer leurs performances lorsqu'ils sont employés au sein de dispositifs électroniques.**

Ce mémoire est organisé en six chapitres. Le premier chapitre présente en détail le domaine de l'électronique organique avec ses enjeux ainsi que ses trois applications majeures. Puis, nous nous intéressons en particulier aux OFETs afin de comprendre les paramètres importants et les phénomènes physiques qui régissent le transport de charges dans ces dispositifs ainsi que les grandeurs que nous pouvons extraire des mesures électroniques. Enfin, les principales molécules de type p sont présentées.

Le deuxième chapitre présente un état de l'art des principales structures chimiques transporteuses d'électrons historiquement développées ou particulièrement performantes dans le domaine de l'électronique organique. Les différentes propriétés des dispositifs comme les mesures électroniques réalisées à l'air ainsi que l'arrangement des molécules à l'état solide sont présentés dans un premier temps. Puis, nous énonçons des règles empiriques afin de réaliser des transistors de type n performants et stables à l'air. Pour finir, nous définissons les molécules cible et nous justifions les choix réalisés.

Dans le troisième chapitre, nous exposons les voies de synthèse explorées afin d'obtenir les molécules finales ainsi que les choix effectués, pour lever un à un les verrous

synthétiques rencontrés. Ce travail permet de proposer des règles de synthèse pour les architectures développées.

Le quatrième chapitre traite des caractérisations des molécules dans deux états de la matière : solvaté et solide. Tout d'abord, nous explorons les propriétés électroniques des structures chimiques en solution ce qui nous permet d'extraire des grandeurs physiques telles que le gap énergétique ou le potentiel de réduction. Dans un deuxième temps, nous décrivons les propriétés de ces molécules en phase condensée tel que, par exemple, l'empilement moléculaire au sein de monocristaux.

Dans le cinquième chapitre, nous étudions les OFETs réalisés à partir de ces nouvelles molécules. Les mesures électroniques ainsi que les analyses de surface permettent de comprendre les différents comportements observés dans les dispositifs.

Enfin, le sixième chapitre décrit les modes opératoires employés ayant conduit à l'ensemble des données présentées dans ce manuscrit.



**Chapitre I :**  
**Introduction à l'électronique**  
**organique et aux semi-**  
**conducteurs organiques**



Plan :

1. *L'électronique organique : introduction*
2. *Applications de l'électronique organique*
  - 2.1. *Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)*
  - 2.2. *Les cellules photovoltaïques organiques (OPVs)*
3. *Les transistors à effet de champ organiques (OFETs)*
  - 3.1. *Généralités*
  - 3.2. *Modes de fonctionnement*
  - 3.3. *Matériaux et interfaces*
4. *Les semi-conducteurs organiques*
  - 4.1. *Les Liaisons  $\pi$*
  - 4.2. *Le transport de charges dans les semi-conducteurs organiques*
5. *Différents types de transporteurs*

### 1. *L'électronique organique : introduction*

L'électronique organique est un domaine de recherche en plein essor, combinant la chimie organique pour créer de nouveaux matériaux et l'électronique, technologie apparue au cours du XX<sup>ème</sup> siècle et qui est désormais omniprésente dans notre société. Selon une étude IDTechEx,<sup>[2]</sup> le marché de l'électronique organique devrait fortement croître ces prochaines années passant de \$1,6 Mds en 2008 à \$47 Mds en 2018. Ce fort potentiel économique associé à d'importants investissements en recherche s'explique par les nombreux avantages de la chimie du carbone par rapport à celle du silicium ou d'autres matériaux inorganiques, éléments de base des dispositifs électroniques actuels. Le premier facteur clé est la taille des circuits accessibles. Contrairement à la technologie dite « silicium » qui se concentre sur la miniaturisation des dispositifs (la micro ou la nanoélectronique), les matériaux organiques permettent de créer des circuits sur de grandes surfaces grâce à des procédés de fabrication à taille humaine. (Figure I.1)



Figure I.1 : Procédé d'impression rotatif dit "roll-to-roll"<sup>[3]</sup>

Le deuxième atout est la nature des substrats utilisés dans ce domaine. Ceux-ci peuvent être constitués de verre ou de plastique, ce qui leur confère des propriétés habituellement inaccessibles avec les technologies « silicium » comme la semi-transparence. L'utilisation de substrats en plastique permet par ailleurs de fabriquer des circuits légers et robustes. Il est ainsi possible de les tordre ou de les transporter facilement sans craindre de les abîmer. (Figure I.2)

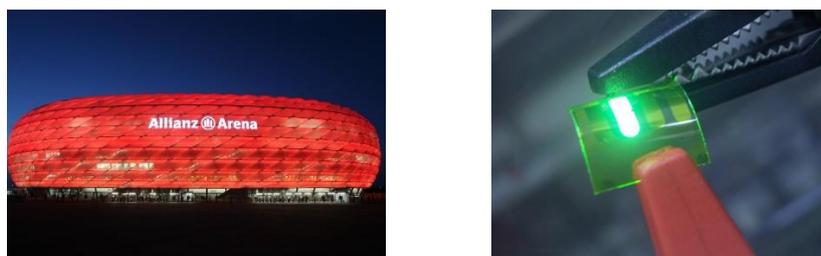


Figure I.2 : Exemples d'applications de l'électronique organique difficilement accessibles avec les technologies « silicium ».  
A gauche : le stade de l'Allianz Arena à Munich / A droite : OLED flexible réalisée à l'IMS

Enfin, le dernier gain apporté par cette technologie et non des moindres est le très faible coût de fabrication des produits, en partie dû aux procédés de dépôt par voie liquide qui autorisent la fabrication de dispositifs de grandes surfaces à des vitesses élevées. Ainsi, tandis qu'une usine de plaquettes de silicium de 300 mm requiert un investissement de 3 milliards de dollars, le coût d'une usine d'électronique organique est estimé entre 100 et 200 millions de dollars.<sup>[4]</sup>

Le premier défi de cette technologie consiste donc à remplacer le silicium pour les marchés demandant une grande capacité de production, des dispositifs de grande taille, des appareils nomades et des objets flexibles, mais aussi à ouvrir le champ vers de nouvelles applications. Avant de traiter en détail les différentes familles de semi-conducteurs organiques, les propriétés d'un semi-conducteur doivent être discutées. Ce type de matériau possède des propriétés électroniques intermédiaires entre celles d'un conducteur et celles d'un isolant. (Figure I.3)

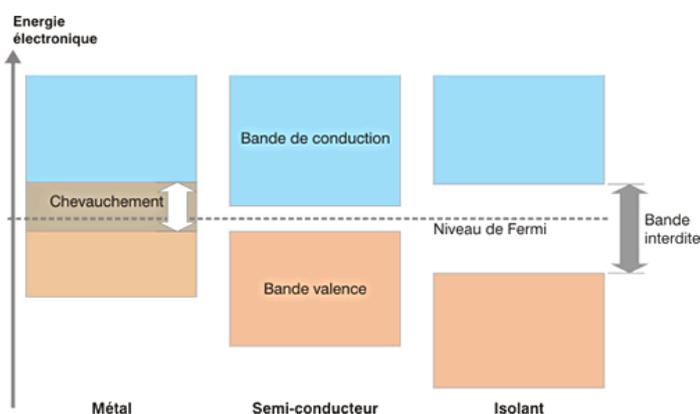


Figure I.3 : Schéma de principe des bandes de conduction et de valence dans un solide (en ordonnée, l'énergie des électrons qui peuvent occuper ces bandes).<sup>[5]</sup>

Par définition, un semi-conducteur est un isolant à 0 K et dans l'obscurité, sa bande de conduction étant alors complètement vide. Lorsqu'une quantité d'énergie (thermique, lumineuse, ...) supérieure à la largeur de la bande interdite  $E_g$  (aussi appelée gap énergétique) est fournie à ce type de matériau, des électrons de la bande de valence (dernière bande occupée) vont passer dans la bande de conduction, ce qui permet le mouvement de porteurs de charge. Par exemple, le silicium et le germanium qui sont deux matériaux inorganiques semi-conducteurs possèdent un  $E_g$  de 1,1 eV et 0,7 eV, respectivement à 300 K.<sup>[6]</sup> Depuis les années 1950, tous les composants électroniques intègrent des semi-conducteurs inorganiques. Mais en 1977, la découverte de la propriété de conduction d'un film de polyacétylène par Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa<sup>[1]</sup> récompensée par un prix Nobel en 2000 marqua le début de l'électronique organique.

## 2. Applications de l'électronique organique

Après cette découverte majeure, de nombreux polymères dopés possédant d'excellentes conductivités ont été décrits tels que le polyparaphénylène<sup>[7]</sup> ou le polypyrrole.<sup>[8]</sup> J. L. Brédas<sup>[9]</sup> a ensuite étudié d'une manière théorique différents polymères conjugués et dopés, ce qui lui a permis de poser les bases de cette nouvelle branche de l'électronique. Les premiers composants issus de ces nouveaux concepts sont les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) décrites fin 1980<sup>[10,11]</sup> ainsi que les premières cellules photovoltaïques organiques (OPV) à partir d'une hétérojonction planaire entre un dérivé de pérylène diimide et d'une phtalocyanine de cuivre<sup>[12]</sup> introduite en 1986 par C.W. Tang. Les transistors organiques à effet de champ (OFETs) représentent la troisième et dernière application majeure ayant vu le jour à cette même période. Même si le premier effet de champ a été rapporté avec une phtalocyanine de cuivre en 1964,<sup>[13]</sup> le réel développement de ces composants commença dans les années 1990<sup>[14-16]</sup> et 2000.<sup>[17-19]</sup> Ces trois types de dispositifs seront détaillés dans les trois prochains paragraphes.

### 2.1. Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

Une diode électroluminescente permet de convertir une énergie électrique en énergie lumineuse. La cathode, en général en aluminium ou en calcium, permet l'injection des électrons dans le matériau dont les porteurs de charge majoritaires sont négatifs alors que le conducteur transparent typiquement à base d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) injecte des charges positives dans le matériau transporteur de trous. Les charges opposées s'attirant, elles s'associent dans la couche émettrice pour former un exciton. Lors de la recombinaison des deux charges, un photon est émis : c'est l'électroluminescence. Les OLEDs fonctionnent

donc grâce à une recombinaison utilisant les interactions coulombiennes attractives. L'obtention d'une OLED efficace requiert une architecture complexe. L'empilement de nombreuses couches de matériaux différents permet le contrôle des flux de porteurs de charges et des pertes d'énergie. (Figure I.4)

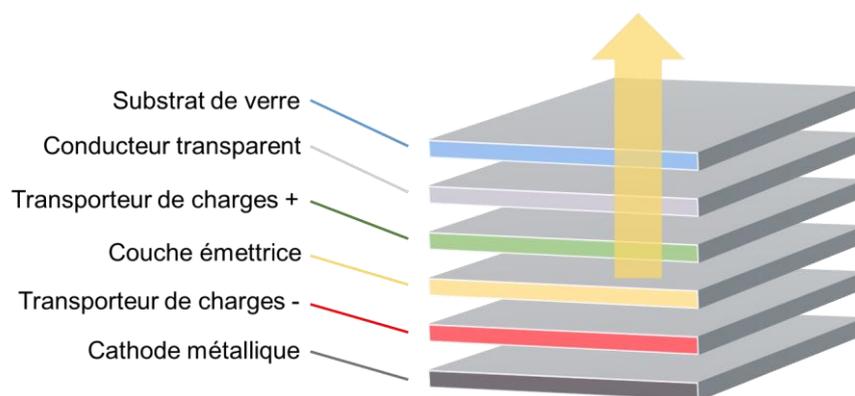


Figure I.4: Structure d'une OLED

Dans un premier temps, le principal frein au développement des diodes électroluminescentes organiques était leurs fortes tensions de fonctionnement.<sup>[20]</sup> Par exemple dans le cas de l'antracène, cette tension était de l'ordre de la centaine de volts. Cette valeur élevée était principalement due à l'épaisseur des cristaux utilisés entre les électrodes.<sup>[21]</sup> Le développement de nouvelles méthodes de dépôt ainsi que l'arrivée de nouvelles architectures moléculaires ont permis de réduire l'épaisseur des couches et d'abaisser la tension de fonctionnement. Les deux premiers matériaux efficaces étaient une petite molécule, la 8-tris-hydroxyquinoline-Aluminium ( $\text{Alq}_3$ )<sup>[10]</sup> et un polymère, le poly(p-phénylène vinylène) (PPV)<sup>[11]</sup> conduisant à des tensions de fonctionnement inférieures à 15 V (Figure I.5).

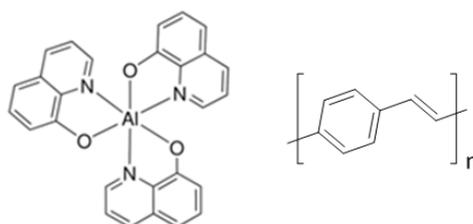


Figure I.5 : Structures chimiques de l' $\text{Alq}_3$  (à gauche) et du PPV (à droite)

D'énormes progrès ont ensuite été réalisés depuis, tels que l'amélioration des techniques de mise en œuvre des dépôts, la réduction des coûts de fabrication et l'abaissement de la tension de fonctionnement à 2 V. A partir de 2010, ces avancées

technologiques ont permis l'introduction des OLEDs sur le marché grand public au sein des téléviseurs, des téléphones portables ou encore des phares pour l'automobile (Figure I.6).



Figure I.6: TV Samsung OLED incurvée (à gauche) / Téléphone LG G Flex (au centre) / Prototype Audi avec phares OLED (à droite)

## 2.2. Les cellules photovoltaïques organiques (OPVs)

La conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique a été pour la première fois décrite en 1839 par Antoine Becquerel, et est appelée l'effet photovoltaïque. Ainsi, les cellules photovoltaïques mettent en jeu le mécanisme inverse de celui observé dans les OLEDs en convertissant une énergie lumineuse (par exemple le rayonnement du soleil) en une énergie électrique. Le développement de la technologie OPV a été stimulé par le succès des OLEDs au début des années 1990. Cependant, les cellules photovoltaïques à base de silicium les ont précédées de plusieurs dizaines d'années. La particularité des matériaux à base de silicium est de posséder une bande interdite étroite ( $E_g$  faible), ce qui permet de créer des porteurs de charge sous illumination solaire, de l'ultraviolet au proche infra-rouge. Plus précisément, l'énergie du photon permet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Une charge négative (appelée électron) est alors créée dans la bande de conduction et une positive (couramment nommée trou) dans la bande de valence. Les deux charges sont, à ce moment, proches et forment un exciton (paire électron-trou). Sous certaines conditions, ces deux charges sont séparées, puis collectées par deux électrodes. Une différence de potentiel apparaît pouvant, par la suite, délivrer un courant électrique à un circuit extérieur. Dans les cellules OPVs, les étapes de séparation de charges de l'exciton et de transport des charges aux électrodes requièrent deux types de couches actives et différenciées, l'une comportant un matériau accepteur d'électrons (type n) et la seconde un donneur d'électrons (type p). Sous illumination solaire, l'exciton ainsi créé va se dissocier en charge positive et négative à l'hétérojonction (Figure I.7). Les deux charges vont alors être conduites au niveau des électrodes à travers leurs matériaux respectifs.

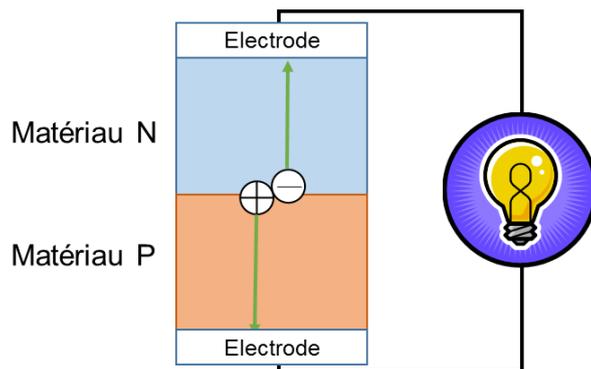


Figure I.7 : Schéma de la dissociation de l'exciton puis de la migration des charges aux électrodes dans une cellule bicouche

Un autre type d'OPV est possible et consiste à constituer un réseau interpénétré de donneur (D) et accepteur (A) en mélangeant les matériaux p et n. L'interface entre les deux matériaux est donc plus importante que dans les cellules bicouches. (Figure I.8)

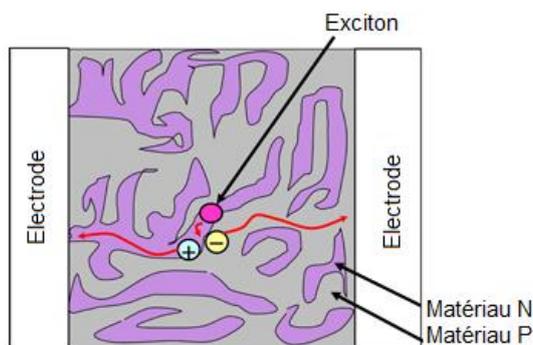


Figure I.8 : Schéma de la dissociation de l'exciton puis de la migration des charges aux électrodes dans une cellule à hétérojonction D/A volumique.<sup>[22]</sup>

Les dispositifs à base de silicium ont été largement utilisés lors de la conquête spatiale au cours des années 1960. De nos jours, ils alimentent les satellites artificiels qui gravitent autour de notre planète comme la Station Spatiale Internationale (ISS). Cependant, du fait du développement des énergies renouvelables depuis le début des années 2000 lié aux coûts environnementaux et économiques croissants des énergies fossiles, ils sont déployés sur les toits de nos maisons (communément appelés panneaux solaires), ou encore rassemblés au sein de centrales solaires. (Figure I.9)



Figure I.9 : Panneaux solaires de l'ISS<sup>[23]</sup> / Centrale solaire située sur le parc des expositions de Bordeaux-Lac

Ainsi, le marché du photovoltaïque est en plein essor depuis une quinzaine d'années. (Figure I.10)

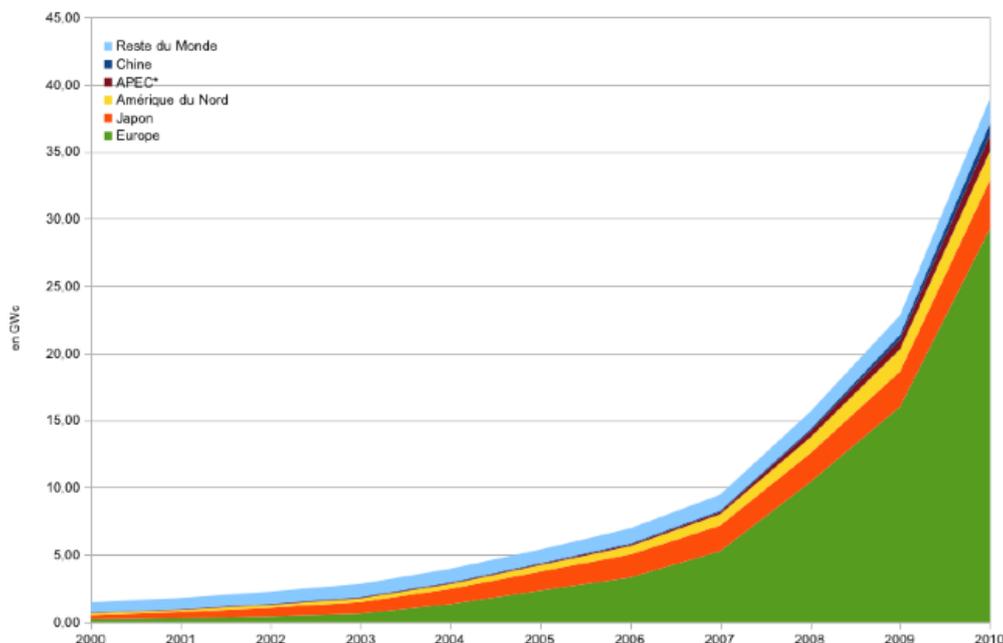


Figure I.10 : Evolution et répartition géographique du marché mondial photovoltaïque, en puissance cumulée

A ce jour, les technologies photovoltaïques à base de silicium cristallin représentent plus de 90% du marché, tandis que les technologies couches minces inorganiques constituent le reste. Néanmoins, ces technologies ne répondent pas au cahier des charges de certaines applications requérant une production à grande échelle et sur de grandes surfaces flexibles. Compte tenu des enjeux économiques, de nombreux laboratoires ainsi que des industries développent des cellules photovoltaïques organiques pour ouvrir le champ à de nouvelles applications.

Le transistor organique à effet de champ (OFET) est la dernière application majeure de ce domaine.

### 3. Transistors organiques à effet de champ (OFETs)

#### 3.1. Principe et structures types

L'effet transistor a été découvert par W. Shockley en 1952 avec le MOSFET (acronyme anglais de Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor - qui se traduit par transistor à effet de champ à structure métal-oxyde-semi-conducteur), ce qui lui a permis d'obtenir le prix Nobel de Physique en 1956 pour ses travaux sur les semi-conducteurs. Puis, un nouveau type de transistor en couches minces (ou TFT – Thin Film Transistor), formé par dépôts successifs de couches d'une centaine de nanomètres, a été décrit par Paul Weimer

en 1962. Le transistor est la brique élémentaire de l'électronique permettant d'intégrer des fonctions logiques dans la quasi-totalité des appareils automatisés. Pourtant, il est peu visible et reconnu par le grand public. A titre d'exemple, des produits à haute valeur ajoutée comme les microprocesseurs Intel Core 7 intègrent jusqu'à 1,3 milliards de transistors.<sup>[24]</sup> D'autres dispositifs moins coûteux comme les RFID (Radio-Frequency Identification, radio-étiquettes) utilisés, par exemple, pour l'identification de produits requièrent aussi des transistors. Pour ces derniers, l'avantage en coût et en vitesse de production avec des matériaux organiques devrait accélérer leur développement.

La fonction logique de base d'un transistor peut être définie comme suit : laisser un courant passer entre deux électrodes en fonction de la valeur d'une tension appliquée à une troisième, cette tension faisant office de commande. Cette fonction est directement liée à son architecture qui sera illustrée dans sa version organique (OFET). Un transistor à effet de champ est constitué de deux électrodes, la source S et le drain D, ayant pour buts d'injecter et de collecter des charges dans le semi-conducteur qui les relie. Une troisième électrode, la grille notée G, séparée du semi-conducteur par une couche isolante de matériau diélectrique, a pour fonction de moduler le courant entre les deux autres électrodes. Classiquement, de par la nature isolante à température ambiante du semi-conducteur et en l'absence de polarisation de la grille, aucun courant ne peut circuler entre les électrodes S et D. En revanche, si une tension à la grille  $V_{GS}$  est appliquée au niveau de la grille supérieure à la tension de seuil  $V_T$ , des charges sont créées à l'interface diélectrique/grille ainsi qu'à l'interface semi-conducteur/diélectrique. Ainsi chargé, le semi-conducteur devient conducteur. Dans la figure I.11, la grille a été polarisée de manière positive, ce qui a créé des charges négatives au sein du semi-conducteur organique (SCO) formant un canal conducteur entre la source et le drain.

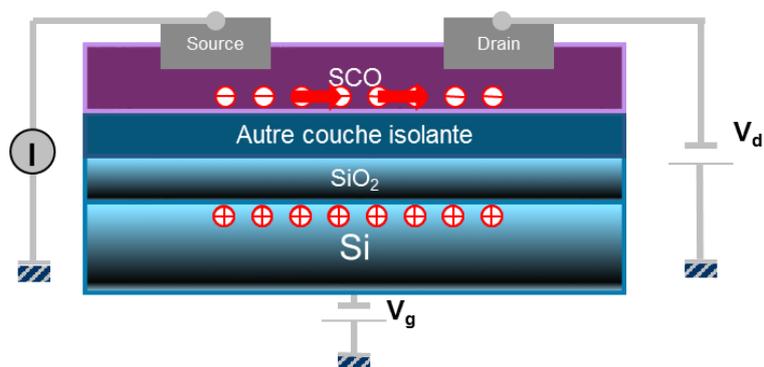


Figure I.11 : Structure d'un OFET de type n

De nombreux types d'architectures ont été développés pour les OFETs. Le premier type est le « contact bas » (BC) pour lequel les électrodes S et D sont situées sous le SCO.

C'est une architecture dite « douce » pour le matériau organique qui est déposé en dernier, évitant ainsi sa détérioration lors du dépôt des électrodes. (Figure I.12)

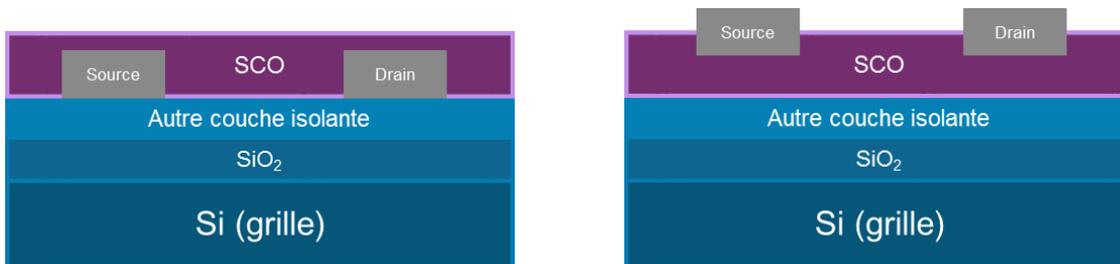


Figure I.12 : Structure d'un OFET BC/BG (à gauche) / TC/BG (à droite)

Cependant, l'architecture permettant généralement d'obtenir des gains en courant plus élevés est celle dite du « contact haut » (TC) pour laquelle les électrodes sont placées au-dessus du SCO. Cette augmentation de courant s'explique généralement par une meilleure injection des charges grâce à un meilleur contact électrode/SCO et à la diffusion du métal dans le SCO.<sup>[25]</sup> En outre, le SCO étant déposé sur l'isolant seul (nature chimique et rugosité identique sur toute la surface), la morphologie du SCO à l'interface avec l'isolant doit être plus homogène.

### 3.2. Modes de fonctionnement

#### 3.2.1. Caractérisations électriques

Pour caractériser électriquement un transistor organique, le courant source/drain ( $I_{DS}$ ) est, à la fois, mesuré en fonction de la tension drain/source appliquée ( $V_{DS}$ ) et en fonction de la tension de grille ( $V_{GS}$ ). Deux courbes ou faisceaux de courbes sont alors obtenus : la première appelée « courbe de transfert » correspond à  $I_{DS} = f(V_{GS})$  souvent enregistrée sous une tension  $V_{DS}$  fixe et la seconde appelée « courbe de sortie »  $I_{DS} = f(V_{DS})$  couramment enregistrée pour différentes tensions  $V_{GS}$  appliquées. (Figure I.13)

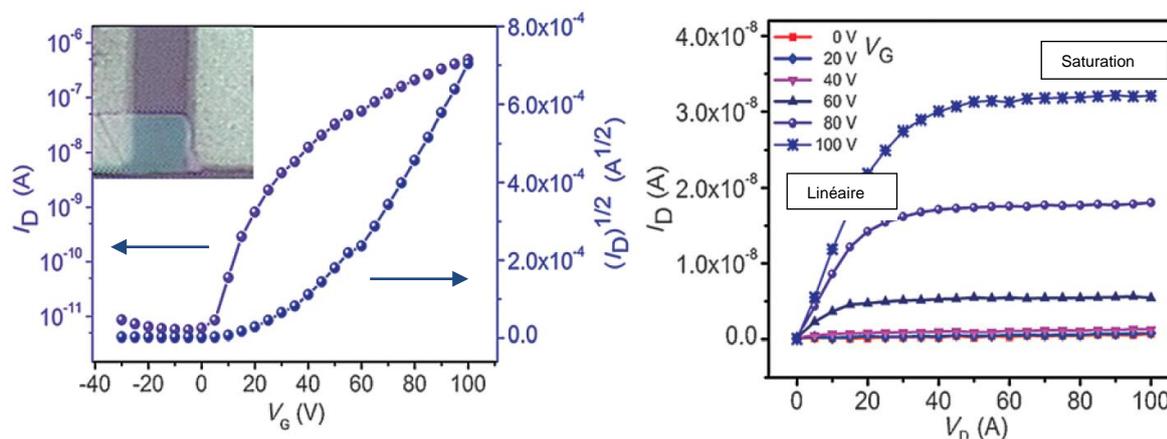


Figure I.13 : Exemples de courbes obtenues avec un transistor organique de type n : courbe de transfert  $I_{DS} = f(V_{GS})$  à gauche avec  $V_{DS} = 100$  V et courbes de sortie  $I_{DS} = f(V_{DS})$  à droite.<sup>[26]</sup>

Les courbes de sortie montrent clairement deux régimes électriques : le régime dit « linéaire » aux faibles tensions de drain où le courant croît proportionnellement à la tension  $V_{DS}$  appliquée, et le régime dit « de saturation » aux tensions de drain élevées où le courant est constant quelle que soit la tension  $V_{DS}$  appliquée. À partir des deux courbes obtenues précédemment, de nombreuses caractéristiques et paramètres du transistor peuvent être extraits tels que la mobilité  $\mu$ , la tension de seuil  $V_T$ , le rapport  $I_{on}/I_{off}$  ainsi que l'hystérésis  $H$ .

### 3.2.2. La mobilité $\mu$

La mobilité décrit la vitesse de déplacement des charges  $v_d$  au sein du ou des matériaux traversés en fonction d'un champ électrique  $E$  (Equation 1).

$$\mu = \frac{v_d}{E} \quad (1)$$

Elle est extraite suivant deux formules adaptées à chaque régime.<sup>[27]</sup> Dans le cas des OFETs, les charges devront traverser plusieurs milieux relativement résistifs entre la source et le drain : l'interface entre le SCO et le métal puis le SCO lui-même. Ainsi, cette grandeur calculée à partir des équations ci-dessous est propre au dispositif, mais ne décrit pas la mobilité intrinsèque du matériau utilisé :

En régime linéaire :

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_{diel} W V_D} \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \quad (2)$$

En régime saturé :

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{C_{diel} W} \left( \frac{\partial \sqrt{I_{DS}}}{\partial V_{GS}} \right)^2 \quad (3)$$

où  $C_{diel}$  est la capacité électrique du diélectrique,  $W$  la largeur du canal et  $L$  la longueur du canal.

### 3.2.3. Tension de seuil $V_T$

La tension de seuil  $V_T$  est la tension  $V_{GS}$  pour laquelle le canal devient conducteur. Dans l'idéal, la tension de seuil doit être proche de 0 V pour permettre l'intégration des transistors dans des circuits fonctionnant à faible tension. Ce paramètre est extrait comme le point de la tangente de la racine carrée du courant  $I_{DS}$  en régime de saturation à  $I_{DS} = 0$ .

### 3.2.4. Rapport $I_{on}/I_{off}$

Le courant  $I_{off}$  est le courant mesuré lorsque le transistor est bloquant, c'est-à-dire lorsque  $V_{GS} < V_T$  et que le courant est le plus faible. Le courant  $I_{on}$  est le courant maximal atteint en régime saturé pour un  $V_{GS}$  donné. Le transistor est alors en mode passant. Un fort rapport entre ces deux courants permet une bonne discrimination entre les modes bloquant et passant du transistor. Ces deux paramètres sont obtenus à partir de la courbe  $I_{DS} = f(V_{GS})$ .

### 3.2.5. Hystérésis $H$

L'hystérésis  $H$  est défini comme le décalage entre la tension de seuil  $V_{T,aller}$  et  $V_{T,retour}$  lors d'un balayage en tension  $V_{GS}$  aller-retour.

Il est généralement admis que les transistors à effet de champ doivent posséder une mobilité ( $> 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et un rapport  $I_{on}/I_{off}$  élevé ( $> 10^5$ ), tout en ayant un  $V_T$  et un  $H$  proches de 0 V pour être intégrés dans la plupart des dispositifs.

### 3.3. Matériaux et interfaces

Comme mentionné précédemment, les charges traversent plusieurs milieux en mode passant suivant deux processus électroniques. Tout d'abord, les porteurs de charge traversent l'interface SCO / métal, processus nommé « injection ». Puis, ces porteurs sont transportés à travers le SCO à l'interface avec le diélectrique. La nature de ces trois matériaux (SCO, métal et diélectrique) et les deux interfaces sont les facteurs primordiaux influençant la performance du transistor et leurs effets sont détaillés dans les paragraphes suivants. Ainsi, la nature des constituants de ces interfaces et les topologies mises en jeu influent grandement sur les performances du transistor.

#### 3.3.1. Diélectrique

La permittivité diélectrique,<sup>[28–31]</sup> les dipôles en surfaces<sup>[32]</sup> et la rugosité<sup>[33–39]</sup> de la couche d'isolant sont des facteurs déterminants pour la réalisation d'un OFET performant. Il est très difficile de répondre à la question suivante : Faut-il un diélectrique de grille avec une forte ou une faible permittivité ? La capacité électrique ( $C_{\text{diel}}$ ) est inversement proportionnelle à la mobilité (équation (2) et (3)). Pour une épaisseur donnée ( $e$ ), la permittivité ( $\epsilon_r$ ) devrait donc être minimisée d'après la relation  $C_{\text{diel}} = \epsilon_0 \epsilon_r S / e$ , où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide et  $S$  la surface. Certaines études ont ainsi confirmé ce phénomène.<sup>[28,29]</sup> Si le diélectrique possède une forte permittivité, ses constituants portent un fort moment dipolaire et donc de fortes interactions existent. Les moments dipolaires surfaciques engendrent une « rugosité » de potentiel qui limite le transport des charges à l'interface et donc diminue la mobilité des porteurs dans le dispositif. De plus, le diélectrique qui possède une permittivité élevée, sera en général hygroscopique sauf dans le cas des dérivés fluorés entraînant souvent l'instabilité du dispositif. L'eau est fréquemment impliquée dans des réactions avec le SCO, ce qui oblige de nombreuses expériences à être effectuées en boîte à gants. Cependant, d'autres études ont montré une tendance inverse,<sup>[30,31]</sup> où la mobilité mesurée dans ces travaux augmente avec la capacité du diélectrique. En résumé, l'influence de la

permittivité du diélectrique sur les performances des OFETs n'obéit à aucune règle générale et est encore un sujet à débats dans la communauté scientifique.<sup>[28–31]</sup>

### 3.3.2. Interface Diélectrique / SCO

Les porteurs de charge sont localisés à l'interface SCO / diélectrique, ce qui lui confère un rôle majeur. Ces porteurs doivent être le plus uniformément répartis à cette interface afin qu'ils ne soient pas piégés. La qualité de cette interface a été tout d'abord étudiée en faisant varier les propriétés du diélectrique, élément essentiel pour atteindre des performances élevées. Le premier paramètre à étudier est la rugosité topologique. Des études ont montré que la rugosité de la surface du diélectrique avait une influence sur la morphologie du film du semi-conducteur et sur la mobilité  $\mu$  du dispositif.<sup>[33–39]</sup> En particulier, Fritz *et al.*<sup>[40]</sup> ont comparé la mobilité en OFET d'un film de pentacène (déposé par sublimation) en fonction de la rugosité du diélectrique SiO<sub>2</sub>. (Figure I.14)

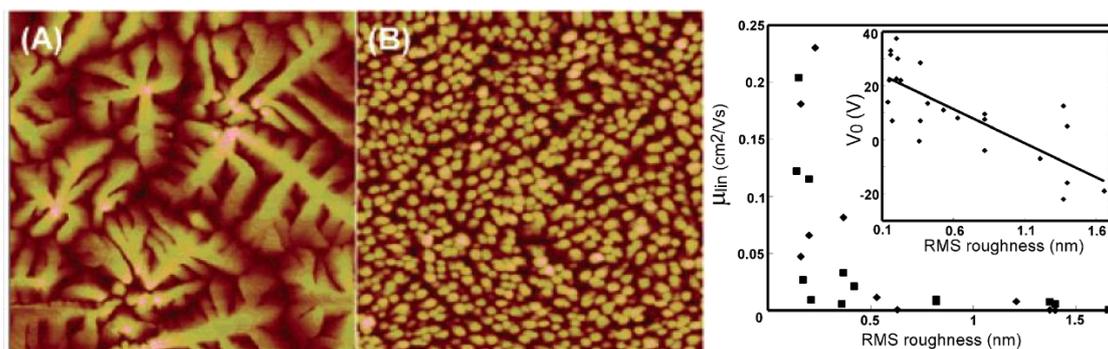


Figure I.14 : Images AFM (à gauche) d'un film de pentacène de 35 nm sur du SiO<sub>2</sub> lisse (A), SiO<sub>2</sub> rugueux (B) ainsi que des courbes (à droite) de variations de la mobilité et de « l'onset voltage »  $V_0$  en fonction de la rugosité RMS.<sup>[40]</sup>

Le pentacène déposé sur une surface rugueuse présente des grains de petite taille avec beaucoup de joints de grains. Ces joints de grains sont associés à des pièges qui expliquent la diminution de la mobilité avec l'augmentation de la rugosité. Par conséquent, une faible rugosité topologique est généralement recherchée. De plus, l'inhomogénéité du diélectrique discutée ci-dessus en fonction de sa variation en hauteur (rugosité) peut aussi être étudiée en fonction de la variation en polarité (nature). Ainsi, de nombreuses études ont consisté à faire varier la nature du diélectrique en utilisant tour à tour des oxydes métalliques, des monocouches auto-assemblées (SAMs) et des polymères.<sup>[41]</sup> L'utilisation de couches multiples a également pour rôle de passiver la grille et joue un rôle direct sur les paramètres électriques des dispositifs.

### 3.3.3. Métal et l'interface métal / SCO

Les électrodes de source et de drain ont pour buts d'injecter et de collecter les charges au sein du semi-conducteur, mais sont aussi le siège de résistances de contact. Des efforts ont été réalisés afin de réduire ces dernières au maximum. Un bon choix d'électrodes ou de traitements de celles-ci peut donner lieu à un gain en mobilité dans les dispositifs électroniques de deux ordres de grandeurs.<sup>[42]</sup> Contrairement aux MOSFETs à base de silicium qui présentent des résistances de contacts ( $R_c$ ) de 0,1  $\Omega$ .cm, les transistors organiques à effet de champ montrent des  $R_c$  de l'ordre de 100  $\Omega$ .cm voire davantage.<sup>[43,44]</sup> La valeur élevée de cette résistance provient principalement de l'hétérogénéité de l'interface métal / SCO qui défavorise l'injection de charges. De nombreuses méthodes permettent de modifier le travail de sortie d'une électrode, la première étant d'y déposer une monocouche auto-assemblée (SAM – Self-Assembled Monolayer). Par exemple, des thiols (aromatiques et aliphatiques) greffés sur des contacts en or ont permis de diminuer les résistances de contact et donc d'augmenter les mobilités apparentes des transistors.<sup>[45–48]</sup> Dans ce cas, deux phénomènes rentrent en jeu. Tout d'abord, le dipôle de surface de la liaison métal – soufre va créer une première perturbation électronique.<sup>[49]</sup> Le deuxième effet est le moment dipolaire de la SAM qui est déterminé par la structure de la molécule. Ces deux effets conjugués modifieront alors le travail de sortie de l'électrode.<sup>[50]</sup> L'autre méthode consiste à ajouter une couche intermédiaire entre le métal et le SCO appartenant à l'une des trois familles suivantes : les oxydes métalliques, les sels inorganiques et les composés organiques. Déposés par voie liquide ou par évaporation thermique, les oxydes métalliques<sup>[51]</sup> permettent une meilleure injection<sup>[51]</sup> des charges grâce à un mécanisme d'adaptation des niveaux d'énergie. Les oxydes de molybdène ( $\text{MoO}_3$ ),<sup>[52]</sup> de tungstène ( $\text{WO}_3$ ),<sup>[53]</sup> de cuivre ( $\text{CuO}$ ),<sup>[54]</sup> de titane ( $\text{TiO}_2$ ),<sup>[55,56]</sup> d'étain ( $\text{SnO}_2$ )<sup>[57]</sup> ou encore de zinc ( $\text{ZnO}$ )<sup>[58]</sup> représentent différents exemples de cette famille testés en électronique organique. Les sels inorganiques constituent une deuxième famille de plus en plus exploitée pour aider à l'injection des charges, tels que les sels de baryum,<sup>[59]</sup> de césium,<sup>[60,61]</sup> de sodium,<sup>[62,63]</sup> ou de lithium.<sup>[64–66]</sup> Tous ont pour but de créer des dipôles au niveau des électrodes. Enfin, la dernière famille est celle des composés organiques. Elle est composée par exemple du tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE),<sup>[67]</sup> du diméthylviologène (MVO),<sup>[68]</sup> ou encore de deux polymères, le polyéthylèneimine éthoxylé (PEIE) et le polyéthylèneimine ramifié (PEI).<sup>[69]</sup> Leur moment dipolaire permet de réduire le travail de sortie de nombreux métaux et offre ainsi une meilleure injection de charges dans le semi-conducteur.

### 3.3.4. Le semi-conducteur

Plusieurs paramètres doivent être étudiés sur le semi-conducteur afin d'élaborer un dispositif électronique efficace, qu'il soit obtenu par évaporation thermique ou par voie liquide. L'épaisseur joue un rôle essentiel.<sup>[70–72]</sup> Si elle est trop faible, la surface ne peut être que partiellement recouverte et conduire à un faible courant en sortie. A contrario, si elle est trop grande dans une architecture TC, les charges injectées au niveau de l'électrode auront plus de difficultés à rejoindre la zone de transport (interface SCO / diélectrique), ce qui conduira également à un courant plus faible. Autre paramètre important, la morphologie de la couche active est à considérer. La taille des cristaux, leur forme ainsi que leur orientation sont primordiales.<sup>[73–79]</sup> Jang *et al.*<sup>[74]</sup> ont montré, par exemple que pour le composé triéthylsilylacétylène anthradithiophène (TES-ADT), les mobilités pouvaient être multipliées par un facteur d'environ 50 en augmentant la taille des grains. (Figure I.16)

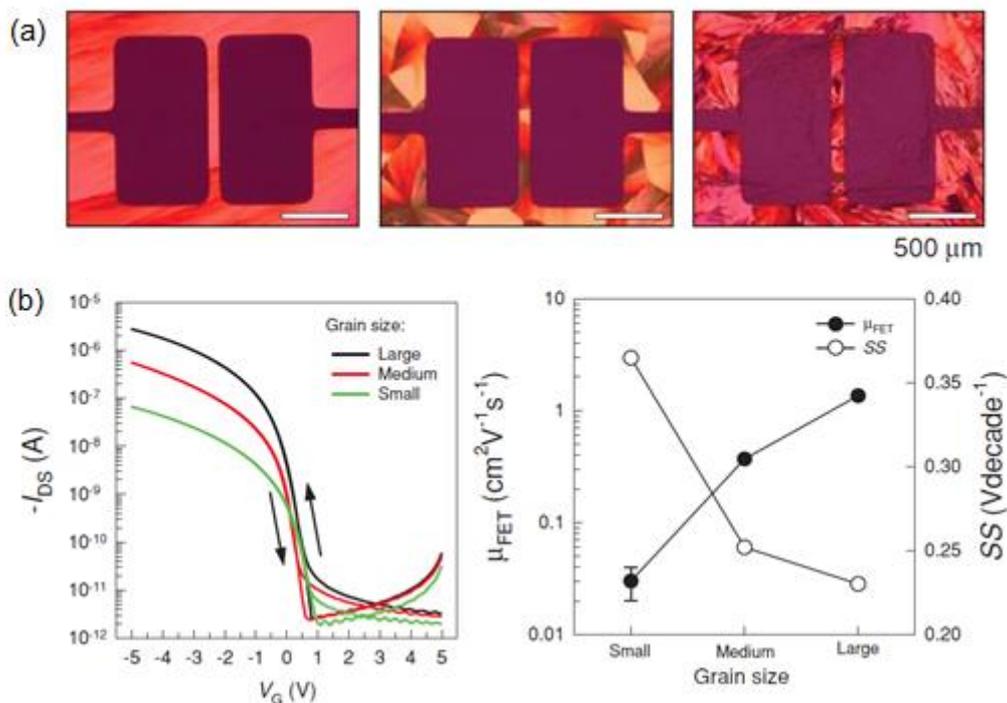


Figure I.15 : (a) Images obtenues à partir d'un microscope à lumière polarisée pour les films de TES-ADT. (b) Courbes de transfert des transistors en fonction de la largeur des ( $V_{DS} = -5$  V) et des résultats correspondants  $\mu_{FET}$  et SS.<sup>[74]</sup>

Par ailleurs, les meilleures performances en OFETs ont été obtenues en utilisant des monocristaux comme couche active.<sup>[80]</sup> A la différence d'un film polycristallin, les monocristaux possèdent l'avantage de ne suivre qu'une seule orientation et surtout de ne pas contenir de joints de grains. Les mobilités alors obtenues peuvent être supérieures à la dizaine de cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.<sup>[81]</sup>

Après cette revue de tous les éléments essentiels à l'élaboration d'un dispositif électronique comme le transistor organique à effet de champ, nous remarquons que les performances de ce dispositif dépendent de plusieurs paramètres. Ainsi, la fabrication d'OFETs nécessite l'optimisation de ces paramètres afin d'évaluer au mieux les propriétés intrinsèques de son composant principal : le semi-conducteur organique.

#### 4. Les semi-conducteurs organiques

##### 4.1. Les liaisons $\pi$

Dans le domaine des semi-conducteurs organiques, les matériaux sont divisés en deux familles : les petites molécules et les polymères. Contrairement aux polymères, les petites molécules ont une structure bien définie et une masse moléculaire précise. Elles présentent aussi le grand avantage de pouvoir être évaporées thermiquement, que ce soit pour faire des dépôts sur des substrats ou pour être purifiées par sublimation. Sans précaution particulière lors de leur mise en forme, les petites molécules ont tendance à cristalliser lors du dépôt, ce qui peut entraîner des trous dans la couche active ou former de grands monocristaux entre les électrodes. Les polymères sont donc préférés voire privilégiés pour les dépôts par voie liquide, car ils forment généralement des films plus uniformes aux propriétés plus aisément reproductibles à l'heure actuelle.

Ces deux familles ont toutefois un point commun : elles possèdent des systèmes  $\pi$ -conjugués, c'est-à-dire qu'elles sont constituées de chaînes carbonées présentant une alternance de simples et doubles liaisons. Cette délocalisation électronique est à l'origine des propriétés semi-conductrices de ces matériaux. Ce concept peut être expliqué en considérant tout d'abord la plus petite des unités : l'éthylène.

Des études par diffraction des électrons ont permis de montrer que sa structure est plane. (Figure I.16)

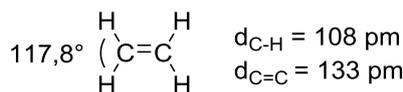


Figure I.16 : Structure de l'éthylène

Dans cette molécule, la double liaison est portée par les deux atomes de carbone. Un atome de carbone possède quatre électrons de valence, ces quatre électrons se répartissant entre l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p. La configuration électronique de sa couche de valence est alors  $(2s^2 2p^2)$  qui peut aussi s'écrire sous une forme plus développée  $(2s^2 2p_x^1$

$2p_y$ ). Lors de la création de liaisons avec d'autres espèces, les orbitales atomiques s'hybrident entre elles pour créer de nouvelles orbitales atomiques de type  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp$ . Dans le cas de l'éthylène, les carbones sont hybridés  $sp^2$ . (Figure I.17)

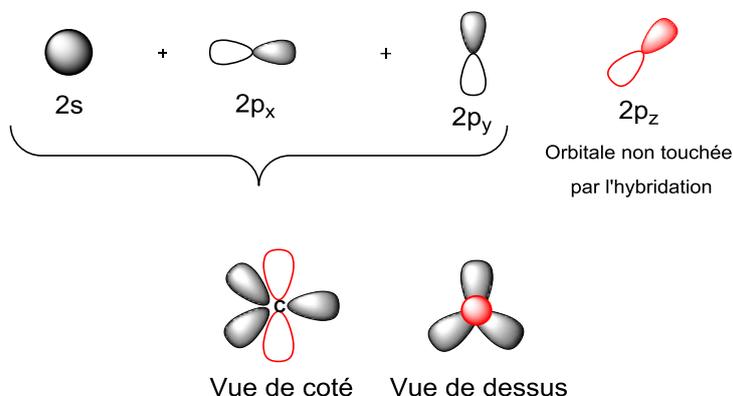


Figure I.17 : Hybridation des orbitales  $2s$  et  $2p$  de l'atome de carbone

Les trois orbitales hybrides  $sp^2$  sur chaque atome de carbone peuvent interagir avec trois autres orbitales (deux orbitales  $1s$  de l'hydrogène et une orbitale  $sp^2$  de l'autre carbone) pour former trois orbitales moléculaires (OM)  $\sigma$ . Les deux orbitales restantes  $2p_z$  se combinent pour former les OM  $\pi$  et  $\pi^*$ . (Figure I.18)

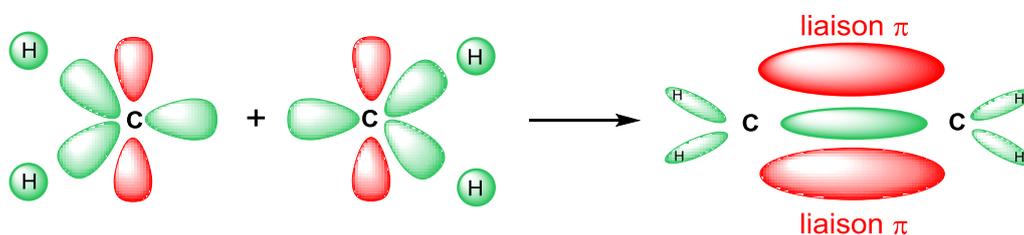


Figure I.18 : Représentation de la liaison  $\pi$

Cette liaison  $\pi$  confère à l'éthylène sa réactivité chimique particulière et permet de multiples possibilités de réactions, car ces orbitales sont les plus accessibles du point de vue énergétique pour accueillir un électron ou en perdre un.

Le deuxième exemple présenté est celui du but-1,3-diène et correspond à la molécule conjuguée la plus simple composée de deux liaisons  $\pi$  séparées par une liaison  $\sigma$ . Comme l'éthylène, c'est une molécule plane, mais elle peut adopter deux conformations par simple rotation autour de sa liaison  $\sigma$ . (Figure I.19)



Figure I.19 : Structure du but-1,3-diène trans (à gauche) et syn (à droite)

La géométrie de cette structure permet le recouvrement des quatre OMs  $\pi$  et  $\pi^*$ . La combinaison de ces OMs entraîne la formation de quatre nouvelles OMs  $\pi$  et  $\pi^*$ . Le remplissage de ces OMs par les quatre électrons impliqués montre que l'écart entre la LUMO (pour «Lowest Unoccupied Molecular Orbital») et la HOMO (pour «Highest Occupied Molecular Orbital») diminue avec l'extension de la conjugaison. (Figure I.20)

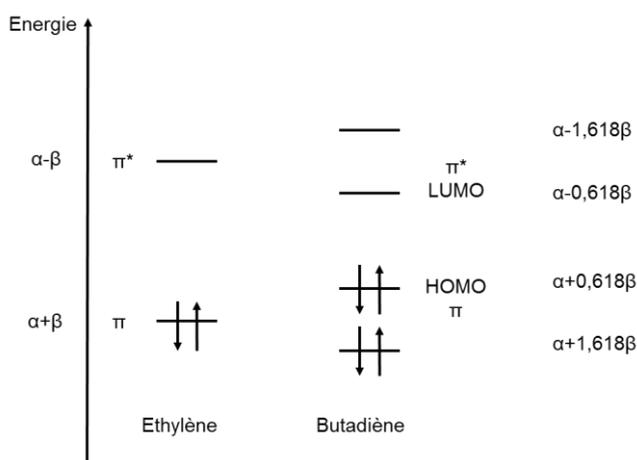


Figure I.20 : Représentation des niveaux énergétiques de l'éthylène et du but-1,3-diène où  $\alpha$  est l'intégrale coulombienne et  $\beta$  l'intégrale de résonance d'après la théorie de Hückel.

Sachant que l'absorption d'un photon permet le passage d'un électron d'une orbitale pleine (HOMO) à une autre vide (LUMO), ce phénomène a pour corollaire l'augmentation de la longueur d'onde d'absorption d'un photon avec l'allongement du système conjugué d'après la formule  $\Delta E = hc / \lambda$ . En effet, le but-1,3-diène absorbe la lumière à 215 nm (5,77 eV) contre 185 nm (6,7 eV) pour l'éthylène. La diminution de cet écart entre la LUMO et la HOMO est cruciale pour les semi-conducteurs comme l'ont montrée Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa.<sup>[1]</sup> Plusieurs motifs éthylène ont été successivement additionnés pour former le polyacétylène présentant un gap énergétique d'environ 2 eV (620 nm). La diminution de cet écart permet aussi, dans un premier temps, d'élever le niveau énergétique de la HOMO et réduire celui de la LUMO, ce qui a pour conséquence de rendre la molécule plus stable sous sa forme oxydée (molécule ayant perdu un électron de sa HOMO) ou réduite (molécule ayant reçu un électron sur sa LUMO). Dans ces conditions, l'unité moléculaire portant les charges conservera son intégrité structurale lors du passage d'un courant.

Cet effet de réduction du gap par l'augmentation de la conjugaison est aussi observé dans les systèmes polyaromatiques dont le pentacène est l'un des représentants les plus étudiés dans le domaine de l'électronique organique. (Figure I-21)

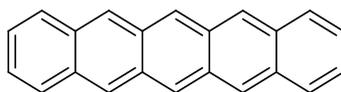


Figure I.21 : Structure du pentacène

Cette molécule possède cinq cycles aromatiques avec des électrons délocalisés sur tous les atomes. C'est un excellent SCO de type p, c'est-à-dire un bon transporteur de trous.<sup>[82]</sup>

#### 4.2. Le transport de charges dans les semi-conducteurs organiques

Dans les SCOs, le transport de charges s'effectue à différentes échelles. La première est le transport au sein même de l'entité chimique. Si la question ne se pose pas pour les petites molécules puisqu'elles sont de petites tailles, pour les polymères le transport s'effectuera tout le long de sa partie conjuguée. Ainsi, les meilleures performances dans l'absolu doivent être observées lorsque le polymère est assez long pour relier directement deux électrodes. Le deuxième type de transport concerne le passage entre molécules d'un même cristal. En fonction de leur arrangement à l'état solide, le recouvrement entre les différentes orbitales  $\pi$  qui supportent les charges lors de la conduction est plus ou moins important, ce qui module les performances. Enfin, le transport peut s'effectuer entre deux molécules présentes dans deux cristaux juxtaposés. Dans ce cas, l'orientation relative des molécules situées dans deux cristaux distincts est généralement aléatoire et mal maîtrisée. La frontière entre deux cristaux, appelée joint de grain, est considérée comme le passage le plus difficile à franchir pour les électrons. Ainsi, de nombreuses recherches tendent à augmenter la taille des cristaux pour correspondre aux dimensions des dispositifs. En résumé, il est généralement admis que les charges se déplacent plus facilement dans l'ordre suivant des processus précédemment décrits : inter-cristaux < intermolécules < intramolécule.

En ce qui concerne les petites molécules et le transport au sein d'un cristal, quatre grandes familles d'empilement ont été rapportées dans la bibliographie (Figure I.22).<sup>[80]</sup>

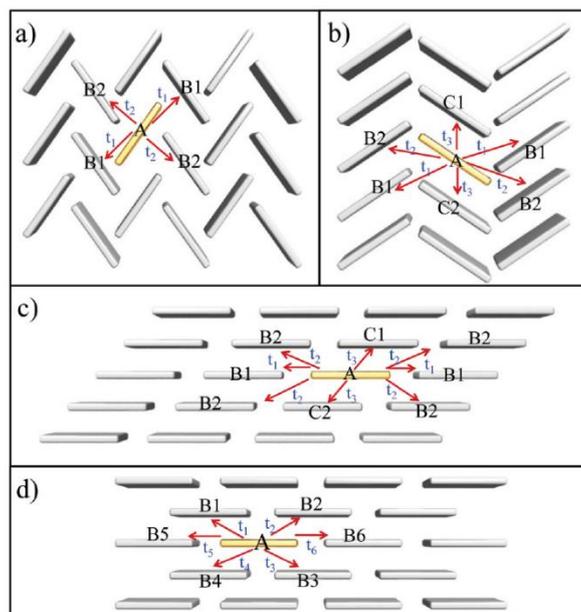


Figure 1.22 : Schéma des différents types d'empilement. (a) Empilement en chevrons dominé par des interactions « face-côté ». (b) Empilement en chevrons mais avec des interactions « face-face ». (c) Empilement avec de fortes interactions « face-face » mais avec une direction privilégiée (C). (d) Empilement « mur de briques » avec deux directions privilégiées.<sup>[80]</sup>

Comme le montre la figure 1.22, la structure en chevrons (« herringbone » en anglais) (a) possède uniquement des interactions de type « face-côté », ce qui constitue, dans cet exemple, deux voies de passage A $\leftrightarrow$ B (aussi appelée dimère) suivant deux directions. En revanche, la structure (b) qui correspond à un empilement en chevrons décalés (« cofacial herringbone ») permet à la fois des interactions de type « face-côté » mais aussi de type « face-face ». Par conséquent, deux voies de passage sont possibles, A $\leftrightarrow$ B et A $\leftrightarrow$ C. L'empilement de type (c) en escaliers (« 1-D slipped-stack ») possède de très fortes interactions de type  $\pi$  « face-face » A $\leftrightarrow$ C dans une seule direction, les interactions A $\leftrightarrow$ B étant faibles dans ce cas. Le dernier type d'empilement (d) en mur de briques (« 2-D bricklayer ») est celui qui offre des interactions  $\pi$  très fortes face à face dans deux directions. Il s'agit probablement de l'arrangement idéal pour atteindre des mobilités de porteurs de charge importantes.

Ces interactions  $\pi$  considérées dans leur globalité précédemment doivent aussi être décrites précisément en fonction des orbitales concernées par le déplacement de charges. En effet, si la charge transportée est négative, alors les LUMO de chaque molécule recevront l'électron supplémentaire. Au contraire, seule la HOMO sera mise en jeu si le transport concerne des charges positives. Par conséquent dans ces systèmes conjugués, les interactions entre les LUMOs influencent le transport de charges négatives (type n) et celles entre les orbitales HOMOs concernent celui des charges positives (type p). Tous les matériaux  $\pi$  conjugués sont, de prime abord, capables de transporter les deux types de charges. Cependant, du fait des contraintes technologiques et environnementales, la plupart

de ces matériaux sont généralement dédiés à un transport d'un type préférentiellement à un autre. Néanmoins, certains SCO sont capables de transporter les deux types et sont appelés « ambipolaires ».

A la différence des semi-conducteurs inorganiques possédant des liaisons covalentes ou ioniques, les liaisons entre les molécules sont majoritairement des interactions de van der Waals, donc relativement faibles, ce qui conduit à un mode de transport différent de celui observé dans les SCs inorganiques. Il est désormais admis que le transfert de charges dans les matériaux organiques peut être décrit en général par un transport par bandes à basse température. Dans ces conditions, les porteurs de charge sont délocalisés sur l'ensemble des molécules.<sup>[80]</sup> En revanche, à plus haute température ( $T_{\text{ambiante}}$  par exemple), le transport de charges s'opère principalement par saut (ou « hopping »). La charge est alors ponctuelle et localisée sur une molécule. Puis, celle-ci se déplace de proche en proche par saut. Afin d'évaluer la probabilité de ce saut, deux paramètres importants ont été introduits :

- L'intégrale de transfert ( $t$ ) : cette grandeur quantifie le couplage électronique entre deux molécules adjacentes et dépend du recouvrement orbitalaire des systèmes  $\pi$ , lui-même lié à l'empilement des molécules à l'état solide régi par les interactions intermoléculaires.
- L'énergie de réorganisation ( $\lambda$ ) : cette grandeur quantifie l'énergie perdue par la molécule lors du passage de l'état neutre à l'état chargé et réciproquement pour retrouver son niveau énergétique fondamental. En effet, la géométrie de la molécule à l'état fondamental entre l'espèce neutre et l'espèce chargée diffère et la molécule doit donc se réorganiser lors des transferts de charge. Cette énergie est fortement influencée par la rigidité de la molécule et l'étendue de son système  $\pi$ -conjugué.

D'après l'équation (4),<sup>[83]</sup> une augmentation de l'intégrale de transfert et une diminution de l'énergie de réorganisation augmentent la vitesse de transfert :

$$k = \left( \frac{4\pi^2}{h} \right) t^2 (4\pi\lambda RT)^{-0.5} e^{\left( -\frac{\lambda}{4RT} \right)} \quad (4)$$

avec  $k$  la vitesse de transfert des charges,  $h$  la constante de Planck,  $R$  la distance entre les deux centres des molécules et  $T$  la température absolue.

Coropceanu *et al.* ont débattu de ces aspects et étudié les variations d'intégrale de transfert à partir des paramètres géométriques des dimères de tétracène.<sup>[84]</sup> Premièrement, l'énergie de l'intégrale de transfert  $t$  décroît exponentiellement avec la distance interplanaire  $d$  (distance qui sépare les systèmes  $\pi$ ) (Figure I.23). Pour le tétracène, l'énergie diminue de

600 meV à 150 meV pour une gamme de distances fréquemment observées dans les cristaux de SCOs allant de 3,3 Å à 4 Å (Figure I.23 de gauche).

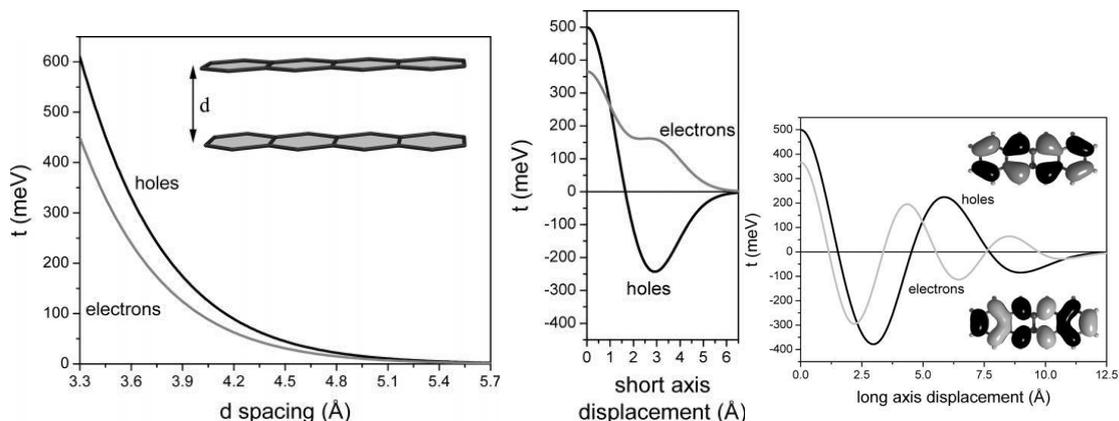


Figure I.23 : A gauche : variation de l'intégrale de transfert en fonction de la distance interplanétaire de molécules de tétracène / Au centre : variation de l'intégrale de transfert en fonction du déplacement selon le petit axe / A droite : variation de l'intégrale de transfert en fonction du déplacement selon le grand axe. [84]

La figure I.23 (au centre) montre l'évolution de l'intégrale de transfert  $t$  lorsque l'une des deux molécules effectue une translation le long de son petit axe. De nouveau,  $t$  diminue globalement lorsque  $d$  augmente. Enfin, lorsque la translation s'effectue le long du plus grand axe de la molécule, la valeur de l'intégrale de transfert oscille et passe par zéro ; cela est dû à la présence de nœuds (à droite sur la figure). Ainsi, un petit déplacement peut induire une plus forte diminution de la vitesse de transport qu'un déplacement plus grand.

### 5. Différents types de transporteurs

Dans le cas des SCOs de type p qui furent les premiers étudiés, les essais initiaux ont été effectués sur l'anthracène par Carswell en 1954,<sup>[85]</sup> mais c'est le pentacène qui s'est avéré le plus performant et qui a été au centre des recherches ces dernières années. Bailey et Madoff ont pour la première fois publié la synthèse de cette molécule avec un rendement important en 1953.<sup>[86]</sup> Depuis, plus de mille articles sont parus pour décrire toutes les applications de cette molécule.<sup>[82]</sup> La plupart du temps, le pentacène est déposé par évaporation thermique, même si un précurseur soluble du pentacène existe qui peut être déposé par voie liquide puis conduit au pentacène après traitement thermique.<sup>[87]</sup> En 2001, J.E. Anthony *et al.* ont publié un dérivé de pentacène doté de groupements solubilisants, le TIPS-Pentacène, ce qui a ouvert la voie à de nouveaux systèmes polyaromatiques solubles.<sup>[88]</sup> Cette molécule a bouleversé le domaine de l'électronique organique conduisant à des mobilités atteignant  $11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,<sup>[89]</sup> supérieures à celle du silicium amorphe (environ  $1,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $\alpha\text{-Si:H}$ ). Outre le pentacène, d'autres polyaromatiques ont montré des performances supérieures à l'unité. L'hexacène (Figure I.24) sous forme de monocristal, a conduit à des mobilités de  $4,28 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous air.<sup>[90]</sup> Utilisé sous la même forme que

l'hexacène, le 6,13-dichloropentacène a fourni des mobilités maximales de  $9,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans les conditions ambiantes. Enfin, un isomère du pentacène, le picène substitué par deux chaînes de quatorze atomes de carbone et déposé par voie thermique, a montré sous certaines conditions des performances atteignant  $20,9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>[91]</sup>

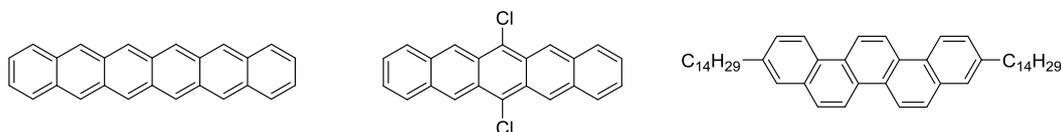


Figure I.24 : Structure de l'hexacène (à gauche), du 6,13-dichloropentacène (au centre) et du picène substitué (à droite)

Un autre système polyaromatique, le bistétracène (Figure I.25), a montré une très bonne stabilité à l'air en conservant des mobilités pour le transport de trous de  $6,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sur quatre mois.<sup>[92]</sup>

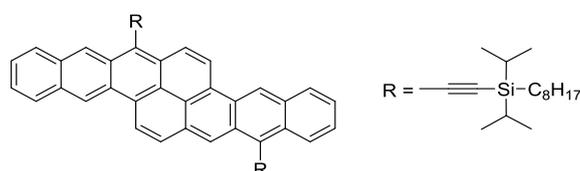


Figure I.25: Structure du bistétracène

La famille des dérivés du thiophène a aussi montré de remarquables performances dans des OFETs de type p. A partir du motif [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophène (BTBT), deux chaînes octyle ont été ajoutées aux extrémités (C<sub>8</sub>-BTBT) (Figure I.26) pour conduire à des mobilités maximales de  $31,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>[93]</sup> Ces performances ont ensuite été améliorées par une nouvelle méthode de dépôt, le spin-coating désaxé, pour atteindre des mobilités de  $43 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sur des substrats ayant une transparence supérieure à 90 % dans le visible.<sup>[94]</sup> Un autre dérivé du BTBT substitué par une chaîne alkyle comprenant treize atomes de carbone a conduit à des mobilités de  $17,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>[95]</sup> Enfin, un BTBT disubstitué dissymétrique, le 2-phényl-7-décyl-BTBT déposé par voie liquide a permis d'atteindre des mobilités de  $22,4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>[96]</sup>

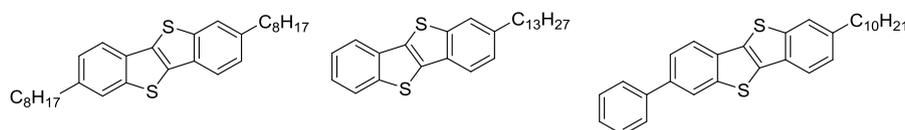


Figure I.26 : Structure du C<sub>8</sub>-BTBT (à gauche), du C<sub>13</sub>-BTBT (au centre) et du 2-phényl-7-décyl-BTBT (à droite)

Une extension du système  $\pi$ -conjugué des dérivés du BTBT a été réalisée afin de créer la famille des Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) (Figure I.27). Sans substituant, la molécule a permis d'obtenir des mobilités de  $8,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Un des dérivés de cette molécule, le 3,10-C<sub>10</sub>-DNTT a conduit à des performances en mobilité jusqu'à  $8,0$

$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  avec des films obtenus par évaporation.<sup>[97]</sup> Enfin, son isomère, le 2,9- $\text{C}_{10}$ -DNTT a montré une mobilité maximale des trous de  $11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>[98]</sup>

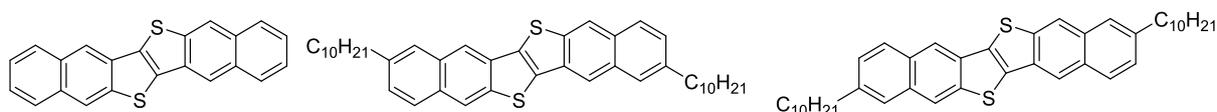


Figure I.27 : Structure du DNTT (à gauche), du 3,10- $\text{C}_{10}$ -DNTT (au centre) et du 2,9- $\text{C}_{10}$ -DNTT (à droite)

Il n'est donc plus rare de nos jours de voir des mobilités de type p rapportées entre 1 et 10 (jusqu'à 100 !)  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en transistors élaborés par voie liquide.<sup>[94,99,100]</sup> A contrario, les matériaux de type n ont été beaucoup moins développés, mais sont pourtant nécessaires à l'élaboration de circuits logiques complexes.

**L'enjeu de cette thèse est donc de comprendre les problèmes liés à la synthèse et à l'intégration des matériaux de type n au sein de transistors organiques.** Le chapitre suivant approfondit les problématiques et avancées récentes dans ce domaine et décrit les objectifs de la thèse.



**Chapitre II : Semi-conducteurs  
organiques de type n pour les  
transistors organiques :  
performances, limitations et  
perspectives**



Plan :

Introduction

1. Les molécules électrodéficientes
  - 1.1. Historique
  - 1.2. Les Naphtalène-diimides (NDIs)
  - 1.3. Les Pérylènes-diimides (PDIs)
  - 1.4. Les Oligothiophènes
  - 1.5. Les « pentacene-like »
2. Paramètres contrôlant les performances des transistors organiques de type n
  - 2.1. L'énergie des orbitales frontières
  - 2.2. Présence d'une chaîne fluorée
  - 2.3. Empilement à l'état solide
  - 2.4. Solubilité et propriétés physico-chimiques
3. Bilan et perspective

Introduction

Après avoir présenté le domaine de l'électronique organique, l'objectif de ce chapitre est d'introduire les semi-conducteurs organiques (SCO) utilisés dans les transistors de type n. Tout d'abord, un historique des avancées dans le domaine des OFETs de type n sera établi en détaillant les différentes familles de composés développées successivement. Puis, les principaux facteurs régissant les performances des OFETs de type n seront discutés en détail, ce qui conduira à la définition des molécules cible de cette étude.

1. Les molécules électrodéficientes
  - 1.1. Historique

Le développement de SCO de type n pour les applications en OFET a connu un retard important comparé aux matériaux de type p. Cependant, comme le montre la figure II.1, le nombre de publications sur ce sujet a augmenté régulièrement ces dix dernières années. La première observation d'un effet de type n dans un matériau organique<sup>[101]</sup> a été décrite en 1990 par Guillaud *et al.*<sup>[102]</sup> avec des bisphthalocyanines de lutécium et de thulium déposées sous forme de films minces par évaporation. Ces molécules ont montré une stabilité satisfaisante à l'air et ont conduit à des mobilités d'environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

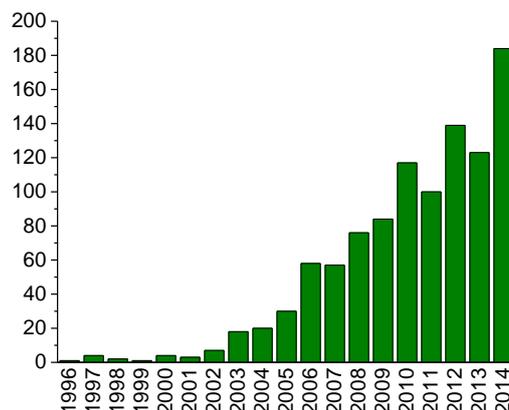


Figure II.1 : Nombre de publications répondant au mot clé "n-type organic field effect transistor" issu de la base de données ISI Web of Science

Puis en 1993, Hoshimono *et al.* ont montré un effet transistor de type n d'un film de C<sub>60</sub> dopé avec un métal conduisant à une mobilité électronique de  $4.10^{-2} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  (Figure II.2).<sup>[103]</sup> Ces résultats prometteurs ont mené au développement d'un dérivé du C<sub>60</sub> soluble, le PCBM, utilisé avec succès comme transporteur d'électrons en cellule solaire organique à base d'hétérojonctions en volume, du fait de l'isotropie du transport de charges dans ce matériau.

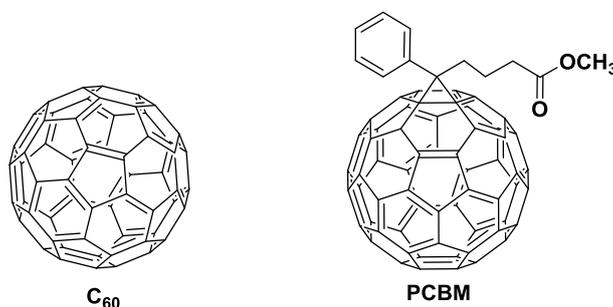


Figure II.2 : Représentations du C<sub>60</sub> (à gauche) et du PCBM (à droite)

Un an après les travaux d'Hoshimono, Brown *et al.* au sein du centre de recherche de Philips ont montré le premier effet transistor à base d'un autre matériau, la tetracyanoquinodiméthane (TCNQ – Figure II.3), fournissant à des mobilités de  $3.10^{-5} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ .<sup>[104]</sup>

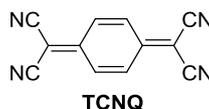


Figure II.3 : Représentation du TCNQ

Puis, Horowitz *et al.* ont démontré que le N,N'-diphényl-3,4,9,10-pérylènetétracarboxylique-diimide pouvait être utilisé en transistors de type n ainsi qu'en photodiodes.<sup>[105]</sup> Bien que les mobilités obtenues étaient limitées à  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ces résultats ont ouvert la voie à de nombreux travaux détaillés ci-dessous. Néanmoins, tous les transistors réalisés à partir des matériaux précédents se sont révélés instables à l'air, conduisant une partie de la communauté scientifique à croire en l'impossibilité d'obtenir des performances d'OFETs de type n stables dans les conditions ambiantes.<sup>[106]</sup> Mais, en 1998, Z. Bao *et al.* infirment cette conjecture en publiant les résultats de transistors obtenus avec une phtalocyanine de cuivre perfluorée ( $\text{F}_{16}\text{CuPc}$ , figure II.4) dont les mobilités mesurées à l'air atteignaient  $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>[107]</sup>

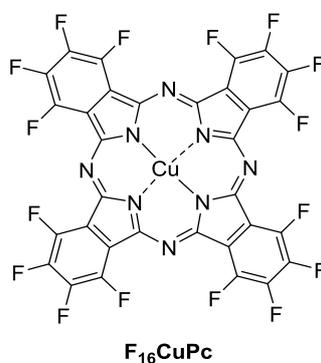


Figure II.4 : Représentation de  $\text{F}_{16}\text{CuPc}$

Puis, Katz *et al.* ont synthétisé en 2000 des naphthalènes-diimides solubles offrant des mobilités de porteurs de type n de l'ordre de  $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous air.<sup>[108]</sup> Depuis, de nombreuses structures chimiques montrent des mobilités supérieures à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . La suite du manuscrit présente une liste non exhaustive comprenant les meilleurs représentants de chaque famille de molécules solubles et conservant des mobilités électroniques supérieures à  $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous air.

### 1.2. Les Naphthalène-diimides (NDIs)

Dans le sillage des travaux de Katz *et al.*,<sup>[108]</sup> des modifications au cœur naphthalènetétracarboxylique diimide (NDI) **B1a** ont été apportées. Un des avantages de ce squelette aromatique mis à profit dans diverses études est la faible densité électronique sur l'atome d'azote dans la LUMO (orbitale  $\pi^*$ ) autorisant la modification des chaînes latérales sans modifier la structure électronique de la molécule.

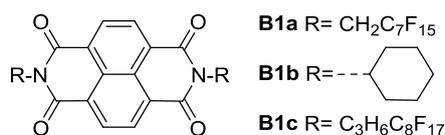


Figure II.5 : Représentation des Naphtalène-diimides **B1a**, **B1b** et **B1c**

Ainsi, des substituants aliphatiques, aromatiques, cycliques ou encore fluorés ont été introduits. Par exemple, la molécule **B1a** portant des chaînes fluoroalkyle a montré des mobilités pouvant atteindre  $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , tandis que la molécule **B1b** comprenant des fonctions cyclohexyle, déposée par évaporation, a conduit à une mobilité de  $7,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous argon (figure II.5).<sup>[109]</sup> La mise en place de ce groupe cyclique a eu pour effet de placer le naphtalènediimide en position équatoriale, du fait de sa taille importante et d'augmenter la rigidité conformationnelle de la molécule dans son ensemble diminuant d'autant le désordre. De plus, les différences de performances entre les molécules **B1a** et **B1b** peuvent s'expliquer par un arrangement à l'état solide plus favorable pour cette dernière. En effet, la molécule **B1a** s'arrange en chevrons décalés alors que la molécule **B1b** s'organise en mur de briques avec toutefois un espacement intermoléculaire plus grand. Cependant, une fois les transistors testés à l'air, les mobilités chutent à  $4,1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ce comportement a été attribué à la présence d'oxygène et d'humidité à l'interface diélectrique/SCO. Puis, un allongement des parties aliphatiques et fluorées des chaînes latérales a été effectué pour obtenir la molécule **B1c** qui a fourni une mobilité de  $7 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à l'air.<sup>[110]</sup> Cette stabilité a été attribuée par les auteurs au ralentissement de la diffusion de l'oxygène au sein du SCO. D'autres modifications ont aussi été apportées en ajoutant des atomes de chlore directement sur le squelette naphtalène-diimide (**B1d** et **B1e**, Figure II.6) afin d'augmenter l'affinité électronique du matériau. En effet, les atomes de chlore, bien que moins électronégatifs que d'autres atomes tels que le fluor, abaissent plus fortement la LUMO des cœurs  $\pi$ -conjugués non distordus. Cela s'explique par la délocalisation des électrons  $\pi$  dans les orbitales 3d des atomes de chlore, inaccessibles dans le cas des atomes de fluor.<sup>[111]</sup>

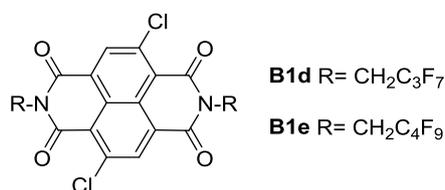


Figure II.6 : Représentation des Naphtalène-diimides **B1d** et **B1e**

Déposée par voie liquide, la molécule **B1d** a donné des mobilités en OFETs de  $9,5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous atmosphère inerte et  $7,6 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous air et pouvant atteindre  $8,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  toujours sous air sous forme de monocristaux obtenus par croissance en solution.<sup>[112,113]</sup> L'équipe de Würthner a aussi rapporté des performances de

1,43  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à l'air avec la molécule **B1e** déposée par évaporation.<sup>[111]</sup> Les molécules tétrachlorées ont aussi été testées. Cependant, malgré une LUMO de plus basse énergie, l'empilement des unités moléculaires en phase condensée est moins compact, affectant les performances en transistors organiques. Une dernière stratégie consistant à diminuer le niveau énergétique de la LUMO tout en étendant le système  $\pi$ -conjugué, a été adoptée sur ces cœurs NDI (**B1f** et **B1g**, Figure II.7).

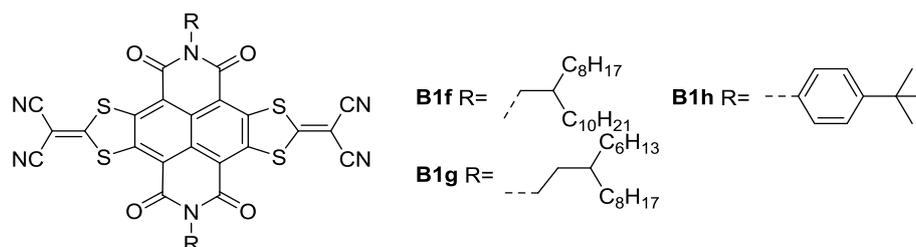


Figure III.7 : Représentation des Naphtalène-diimides **B1f**, **B1g** et **B1h**

Déposées par voie liquide à la tournette, les molécules **B1f**, **B1g** et **B1h** ont conduit à des mobilités électroniques en OFETs respectivement de 1,2  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 3,5  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et 7.10<sup>-1</sup>  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous air.<sup>[76,114,115]</sup> L'équipe de D. Zhu a ainsi démontré le rôle crucial de l'emploi d'un traitement thermique sur des molécules possédant de longues chaînes latérales. En effet, ce traitement a permis d'augmenter la mobilité de 4.10<sup>-2</sup>  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 3  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le composé **B1g**, du fait notamment de l'augmentation de la taille des grains.

### 1.3. Les Pérylène-diimides (PDIs)

Une autre famille de dérivés polyaromatiques a été largement étudiée en transistors organiques ces dernières années : les pérylènetétracarboxylique diimides (PDIs). Par rapport aux NDIs, ces molécules possèdent un squelette  $\pi$ -conjugué plus étendu et les groupements diimide ont été conservés afin de diminuer l'énergie du niveau LUMO et d'introduire des groupements solubilisants. Les molécules les plus simples de cette famille sont les suivantes (Figure II.8):

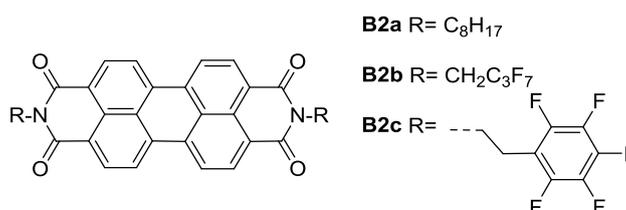


Figure II.8 : Représentation des Pérylène-diimides **B2a**, **B2b** et **B2c**

Des mobilités de type n de 1,7  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous atmosphère inerte<sup>[116]</sup> et de 6,7.10<sup>-1</sup>  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous air (baisse de 60%) ont été obtenues pour les films de **B2a** élaborés par

sublimation.<sup>[117]</sup> L'introduction d'une chaîne perfluorée dans la molécule **B2b** a conduit à améliorer la stabilité des performances à l'air (mobilité de  $1,44 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous vide et  $1,24 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à l'air, diminution limitée à 14%).<sup>[118]</sup> Comme précédemment, la meilleure stabilité des performances à l'air a été attribuée à la présence des chaînes latérales fluorées. De même, l'introduction de groupements aromatiques fluorés dans **B2c** a permis de limiter la baisse de mobilité à 40 % (de  $6,2 \cdot 10^{-1}$  sous vide à  $3,7 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous air).<sup>[118]</sup> Comme avec l'atome de chlore, dans le but d'augmenter l'affinité électronique, deux groupements nitrile ont été incorporés sur le cœur PDI pour fournir les molécules **B2d** et **B2e** (Figure II.9).

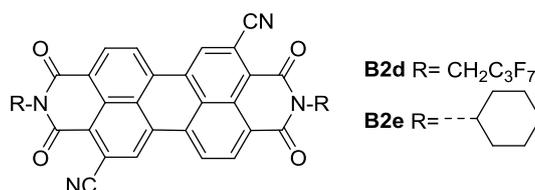


Figure II.9 : Représentation des Pérylène-diimides **B2d** et **B2e**

Cette stratégie s'est révélée très efficace, puisque les transistors réalisés par dépôt liquide de la molécule **B2d** ont montré une mobilité de  $1,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  quelles que soient les conditions de mesure et ce même après dix jours d'exposition à l'air.<sup>[119]</sup> Ces durées de vie et stabilité à l'air peuvent être expliquées par l'abaissement du niveau LUMO. Dans la molécule **B2e**, la chaîne fluorée de **B2d** a été remplacée par un groupement cyclohexyle conduisant à une légère diminution de mobilité des porteurs n à l'air, c'est-à-dire  $8,6 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>[120]</sup>

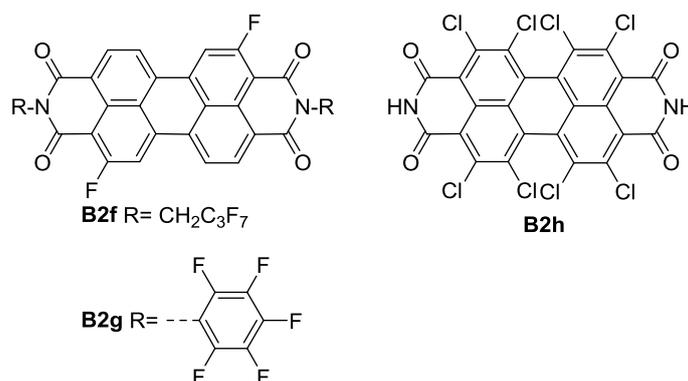


Figure II.10 : Représentation des Pérylène-diimides **B2f**, **B2g** et **B2h**

Selon la même stratégie, des atomes d'halogène ont été introduits sur le squelette aromatique (**B2f** et **B2g**, figure II.10).<sup>[118]</sup> Cependant, la molécule **B2f** qui possède uniquement deux atomes de fluor en plus sur le cœur aromatique par rapport à la molécule **B2b** a fourni des mobilités inférieures ( $6 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  quelle que soit l'atmosphère).<sup>[118]</sup> Cette diminution a été expliquée par un empilement des molécules **B2f** de type chevrons décalés habituellement moins favorable au transport de charges que l'organisation en

escaliers. Cette modification a été attribuée à l'existence de nouvelles interactions entre les atomes de fluor et les atomes d'hydrogène du cœur perylène. Un autre groupement fluoré a été utilisé dans la molécule **B2g** et a conduit à des mobilités de  $8,5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous  $\text{N}_2$  et de  $5,1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à l'air.<sup>[118]</sup> La molécule **B2h** possède, quant à elle, huit atomes de chlore sur le cœur aromatique qui ont pour effet d'augmenter l'affinité électronique et la stabilité à l'air. Les mobilités mesurées sur cette molécule déposée par évaporation sont de  $9,1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous  $\text{N}_2$  et de  $8,2 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à l'air.<sup>[121]</sup>

Ces résultats montrent que l'approche adoptée par les différents auteurs consistant à ajouter des atomes d'halogène pour augmenter l'affinité électronique, et donc améliorer la stabilité des dispositifs, est concluante. Elle constitue une piste de recherche intéressante.

Toujours dans l'idée d'augmenter le nombre de cycles aromatiques, Li *et al.*<sup>[122]</sup> ont synthétisé un dérivé de l'ovalène (**B2i**, Figure II.11).

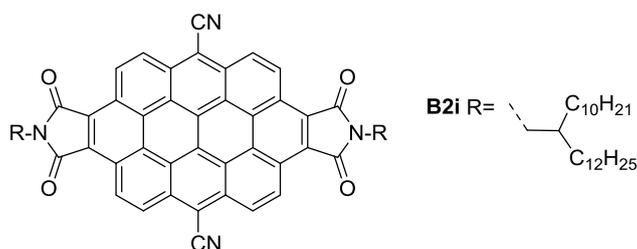


Figure II.11 : Représentation de l'ovalène **B2i**

Cette molécule a été déposée par voie liquide et a conduit à des mobilités de  $1,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous atmosphère inerte. Une diminution d'environ 50% a été observée lorsque les mesures ont été réalisées à l'air ( $5,1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

#### 1.4. Oligothiophènes

Par analogie avec les composés thiophéniques couramment rencontrés en électronique organique comme semi-conducteurs de type p, des oligothiophènes appauvris en électrons ont été intégrés avec succès dans les OFETs de type n.

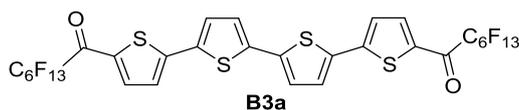


Figure II.12 Représentation de la molécule **B3a**

Le quaterthiophène **B3a** (Figure II.12) a conduit à des mobilités très élevées jusqu'à  $4,6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  lorsqu'il a été déposé par évaporation thermique, les performances en OFETs étant remarquablement stables.<sup>[123,124]</sup> Par ailleurs, la molécule **B3b** construite à partir

d'unités thiophéniques et du groupement trifluorométhoxy garantissant la stabilisation de la LUMO et une bonne solubilité, est une molécule prometteuse pour l'électronique organique (Figure II.13).

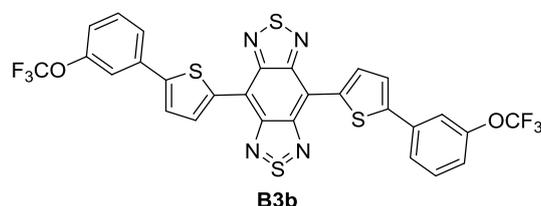


Figure II.13 : Représentation de la molécule **B3b**

En effet, les films minces de **B3b** obtenus par dépôt par voie liquide ont fourni une mobilité de  $6,1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ces performances restant inchangées après un mois d'exposition à l'air.<sup>[125]</sup> En outre, ces performances sont relativement stables sur plus de six mois, la diminution de la mobilité étant limitée à 10% et seule une faible augmentation de la tension de seuil a été notée.

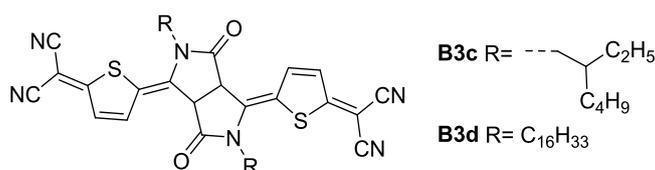


Figure II.14 : Représentation des molécules **B3c** et **B3d**

La molécule **B3c**, contenant des unités thiophène mais cette fois-ci sous forme quinoïde, constitue un autre exemple de molécules d'intérêt pour les OFETs. A l'état condensé, elle présente une structure en escaliers avec de fortes interactions « face-face » très favorables pour un transport de charges efficace (Figure II.14). Ainsi, des mobilités de  $5,5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à l'air ont été mesurées sur des OFETs élaborés par évaporation thermique de **B3c**.<sup>[126]</sup> La molécule **B3d** présente le même type d'empilement à l'état solide que **B3c** et conduit à des performances similaires ( $5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) par dépôt par voie liquide.<sup>[127]</sup> Une baisse de 40% de la mobilité, i.e.  $3 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , a été constatée lorsque les mesures ont été effectuées à l'air. Cette bonne stabilité à l'air est une nouvelle fois attribuée au niveau LUMO très bas de cette molécule (-4.2 eV). Il mérite également d'être mentionné que le motif dicétopyrrolopyrrole est une brique largement utilisée comme pigment et SCO de type p.<sup>[128,129]</sup>

Autre molécule possédant des thiophènes quinoïdaux et des groupements dicyanométhylène, la molécule **B3e** qui comporte aussi des fonctions carbonylées et des thiophènes fondus pour étendre la conjugaison (Figure II.15) a montré des performances

remarquables en OFETs, avec des mobilités de type n de  $3,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à l'air lorsqu'elle a été déposée par voie liquide à la tournette.<sup>[130]</sup>

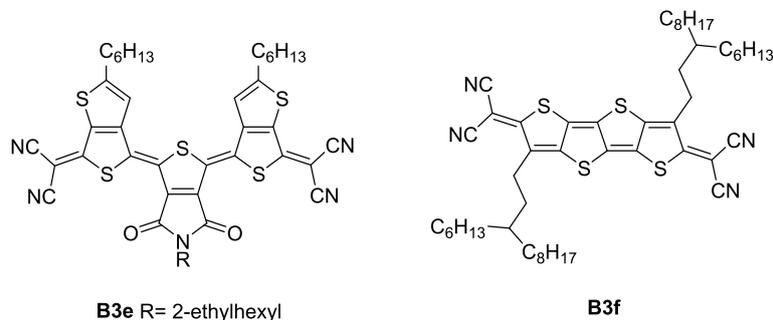


Figure II.15 : Représentation des molécules **B3e** et **B3f**

La molécule **B3f** avec une structure thiophénique complètement fondue a permis d'obtenir des mobilités électroniques de  $9 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans les conditions ambiantes après dépôt par voie liquide.<sup>[131]</sup> Contrairement aux oligothiophènes quinoïdaux simples, les auteurs ont montré que les thiophènes quinoïdaux fondus et substitués par des groupements dicyanométhylène augmentent le nombre d'interactions intermoléculaires, favorisant ainsi le transport des charges.<sup>[132]</sup>

### 1.5. Les « pentacene-like »

La dernière famille de composés conduisant à des mobilités supérieures à  $5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  après dépôt par voie liquide, est celle des pentacycles appelés « pentacene-like ». Dans cette famille, seule la molécule **B4a** (Figure II.16) remplit tous les critères de sélection de cette étude (cf. page 43).

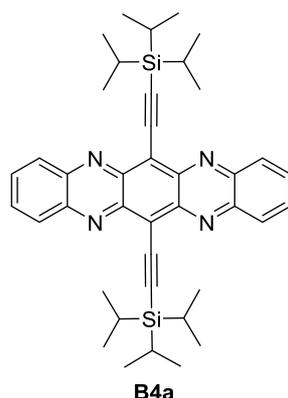


Figure II.16 : Représentation de la molécule **B4a**

Synthétisée en 2009<sup>[133]</sup> puis testée en OFETs en 2011 par l'équipe de Q. Miao, la molécule **B4a** déposée par évaporation thermique a conduit à des mobilités de  $3,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  sous atmosphère inerte et de  $0,3\text{-}0,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  lorsque les mesures ont été réalisées hors

boîte à gants. En revanche, les premiers tests par voie liquide ont donné des résultats décevants avec des mobilités de  $3.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ .<sup>[134]</sup> Trois ans plus tard, l'utilisation d'une nouvelle architecture d'OFET mettant en jeu des SAMs, dont les groupements terminaux (cyclohexyle) ont été ajustés pour favoriser l'organisation de **B4a** sur l'isolant de grille, a permis d'augmenter les mobilités à  $5,0 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  sous azote et jusqu'à  $1,44 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  sous air pour des films préparés par voie liquide.<sup>[78]</sup>

En résumé, plus d'une vingtaine de molécules satisfont aux critères (molécules solubles et conservant des mobilités électroniques supérieures à  $10^{-1} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$  sous air, page 43) afin d'obtenir de bons matériaux de type n pour des applications en transistors organiques. Le tableau II.1 récapitule leurs principales propriétés.

	Molécules	Energie LUMO (eV)	$\mu_e$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Chaînes fluorées	Type d'empilement	Ref.
NDIs	B1b	-3,7	7,5 (Ar) $4,1 \cdot 10^{-1}$ (Air)	non	Mur de briques	[109]
	B1c	-3,71	$7,1 \cdot 10^{-1}$ ( $\text{N}_2$ ) $7 \cdot 10^{-1}$ (Air)	oui	-	[110]
	B1d	-4,01	$9,5 \cdot 10^{-1}$ ( $\text{N}_2$ ) $7,6 \cdot 10^{-1}$ (Air)	oui	Chevrons décalés	[112,113]
	B1e	-4,01	1,26 ( $\text{N}_2$ ) 1,43 (Air)	oui	Chevrons décalés	[111]
	B1f	-4,30	1,20 (Air)	non	-	[114]
	B1g	-4,38	3,50 (Air)	non	-	[76]
	B1h	-4,32	$7 \cdot 10^{-1}$ (Air)	non	-	[115]
PDIs	B2a	-3,7	1,7 ( $\text{N}_2$ ) $6,7 \cdot 10^{-1}$ (Air)	non	-	[116,117]
	B2b	-3,85	1,44 ( $\text{N}_2$ ) 1,24 (Air)	oui	Escaliers	[118]
	B2c	-3,79	$6,2 \cdot 10^{-1}$ ( $\text{N}_2$ ) $3,7 \cdot 10^{-1}$ (Air)	oui	-	[118]
	B2d	-4,5 <sup>[135]</sup>	1,3 (Air)	oui	Escaliers	[119]
	B2e	-4,33	$8,6 \cdot 10^{-1}$ (Air)	non	-	[120]
	B2f	-3,93	$6 \cdot 10^{-1}$ ( $\text{N}_2$ / Air)	oui	Chevrons décalés	[118]
	B2g	-3,94	$8,5 \cdot 10^{-1}$ ( $\text{N}_2$ ) $5,1 \cdot 10^{-1}$ (Air)	oui	Mur de briques	[118]
	B2h	-4,23	$9,1 \cdot 10^{-1}$ ( $\text{N}_2$ ) $8,2 \cdot 10^{-1}$ (Air)	non	Mur de briques	[121]
B2i	-3,90	1,0 ( $\text{N}_2$ ) $5,1 \cdot 10^{-1}$ (Air)	non	-	[122]	
Oligothiophènes	B3a	-3,96	4,6 ( $\text{N}_2$ )	oui	-	[123,124]
	B3b	-4,05	$6,1 \cdot 10^{-1}$ (Air)	oui	-	[125]
	B3c	-4,51	$5,5 \cdot 10^{-1}$ (Air)	non	Escaliers	[126]
	B3d	-4,2	$5 \cdot 10^{-1}$ ( $\text{N}_2$ ) $3 \cdot 10^{-1}$ (Air)	non	Escaliers	[127]
	B3e	-4,51	3,0 (Air)	non	Mur de briques	[130]
	B3f	-4,3	$9 \cdot 10^{-1}$ (Air)	non	-	[131]
Pentacene like	B4a	-4,01	5,0 ( $\text{N}_2$ ) 1,44 (Air)	non	Mur de briques	[78,133,134]

Tableau II.1 : Performances, niveaux énergétiques, présences de chaînes fluorées et types d'empilement pour les composés B1a à B4a

L'examen des données figurant dans ce tableau permet d'extraire des règles empiriques orientant la conception d'architectures moléculaires présentant de bonnes propriétés de conduction de type n. Ainsi, trois paramètres principaux semblent régir les performances des SCO de type n :

- l'énergie de la LUMO de la molécule ;
- la présence ou non d'une chaîne fluorée ;
- le type d'empilement en phase condensée.

## *2. Paramètres contrôlant les performances des transistors organiques de type n*

Les propriétés physico-chimiques et de solubilité et des semi-conducteurs organiques combinées aux trois paramètres précédents influent fortement sur leurs performances en OFETs et sur la stabilité de ces performances à l'air, comme le suggère l'exemple de la molécule **B4a**. Ces quatre paramètres sont donc discutés plus en détail dans les paragraphes suivants.

### *2.1. Énergie des orbitales frontières*

Les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et notamment celui de celle qui recevra et supportera la charge, la LUMO dans notre cas, joue un rôle clé lors de l'injection des charges. Ce paramètre n'est pas intrinsèque au matériau puisqu'il dépend à la fois du matériau recevant la charge et celui la donnant (SCO et métal). Comme la plupart des mobilités décrites dans la bibliographie sont celles mesurées sur des transistors et non celles du SCO lui-même, ce paramètre doit être discuté en fonction des espèces avec lesquelles le SCO est mis en présence.

Lors de l'injection d'un matériau à l'autre, l'électron doit franchir une barrière énergétique. Ce coût énergétique se traduit par une résistance électrique à cette interface (résistance de contact). Cette barrière a pour origine la différence de nature des matériaux et de leurs niveaux d'énergie respectifs. Comme l'illustre la figure II.17, cette barrière ( $\phi_{Bn}$ ) est grandement influencée par l'écart entre le travail de sortie ( $\phi_M$ ) du métal et l'affinité électronique (A.E.) du SCO. Les plus fortes barrières sont obtenues pour les plus grands écarts. Par exemple, le travail de sortie de l'or est de 5,1 eV et celui de l'argent de 4,6 eV.<sup>[136]</sup>

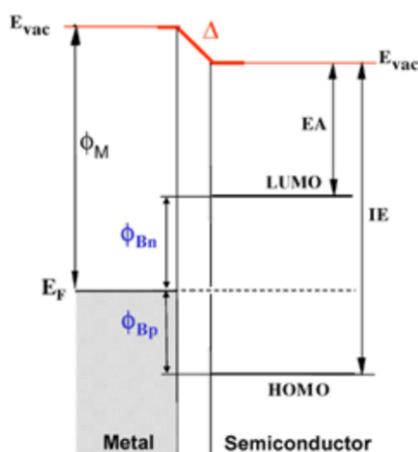


Figure II.17 : Diagramme énergétique entre un métal et un semi-conducteur

De plus, les matériaux mis en contact, chacun possédant un niveau de Fermi ( $E_f$ , c'est-à-dire le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système), atteignent un équilibre thermodynamique en échangeant des charges.<sup>[43]</sup> Les électrons du matériau ayant le plus haut niveau de Fermi diffusent dans le second, ce qui crée un potentiel de contact ( $\Delta$ ) à l'interface égal à la différence des niveaux de Fermi des deux matériaux isolés. Pour un contact entre un métal et une molécule organique physisorbée (sans liaison covalente), un phénomène similaire a lieu.

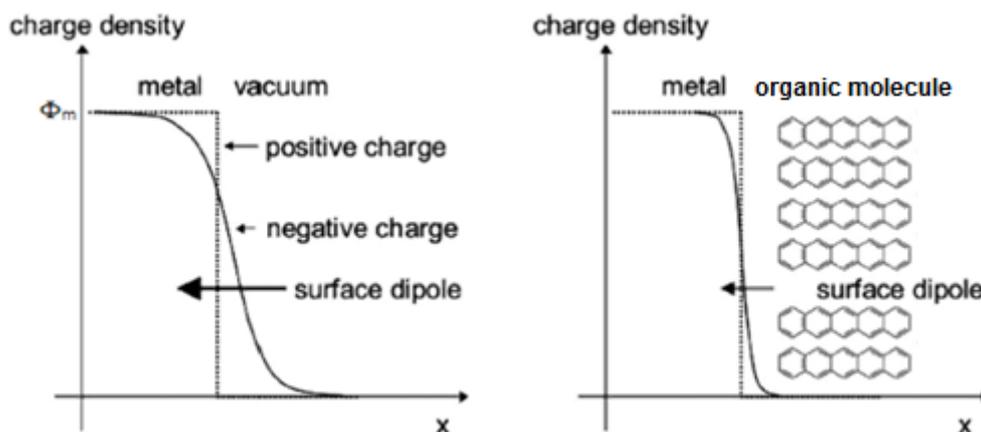


Figure II.18 : Variations de la densité de charges en fonction de la distance dans le cas d'un contact métal-vide ou métal-molécule organique.<sup>[43]</sup>

Dans la partie gauche de la figure II.18, le métal n'étant pas encore en contact avec une molécule organique, possède, d'après les auteurs Natali et Caironi,<sup>[43]</sup> un dipôle de surface par rapport au vide. Lorsqu'une molécule, telle que le pentacène, est physisorbée sur la surface, le nuage électronique repousse les électrons du métal les plus proches de la surface, diminuant ainsi le dipôle interfacial et donc le travail de sortie du métal ( $\phi_M$ ). Par exemple, pour l'or non contaminé, cette variation du travail de sortie ( $\Delta$ ) entre une interface

avec le vide et celle avec du pentacène est comprise entre de -0,5 à -1 eV.<sup>[137]</sup> Ainsi et comme mentionné au chapitre I, la modification des travaux de sortie des électrodes est possible en ajoutant des oxydes métalliques, des sels inorganiques ou encore des composés organiques entre la couche active et le métal.

Pour obtenir des transistors stables à l'air, les électrodes doivent aussi être stables dans les conditions ambiantes. Usuellement, des métaux tels que le calcium, le magnésium ou l'aluminium sont employés en électronique organique, car ils possèdent un travail de sortie faible favorisant l'injection des électrons dans de nombreux matériaux. Cependant, ces métaux sont instables et s'oxydent très facilement à l'air. En revanche, l'or et l'argent, peu ou pas sensibles à l'oxydation, sont généralement utilisés avec une préférence pour l'or, quel que soit le type de transistors. Par conséquent, les SCO de type n doivent posséder un plus faible niveau LUMO que leurs homologues de type p pour réduire les résistances de contact. Comme pour le travail de sortie d'un métal qui influence sa stabilité, le niveau LUMO du SCO modifie la stabilité du matériau dans les conditions ambiantes. En 1997, De Leeuw *et al.* ont abordé cette question pour la première fois.<sup>[138]</sup> Ils ont ainsi étudié la stabilité de polymères de type n pour atteindre des mobilités électroniques stables à l'air. Ils dégagent de cette manière une première condition de stabilité : le potentiel auquel les polymères peuvent être oxydés doit être supérieur à -0,658 V pour être stables par rapport à l'eau et supérieur à +0,571 V pour être stables vis-à-vis de l'oxygène (vs ECS, électrode au calomel saturé). Cette condition est, en général, respectée pour les semi-conducteurs de type n. Toute la difficulté vient du fait de l'instabilité des espèces organiques anioniques créées après l'injection dans le canal semi-conducteur, et en particulier des carbanions formés vis-à-vis de l'eau ou de l'air, ce qui conduit à leur oxydation.

Puis, l'équipe de Marks a proposé une nouvelle règle empirique : le premier potentiel de réduction doit être supérieur à -0,1 V (vs ECS).<sup>[139]</sup> Anthopoulos *et al.* ont expliqué que la stabilité à l'air était permise pour des niveaux LUMO inférieurs à -4,0 eV, comme l'illustre la figure II.19.<sup>[140]</sup> Ces valeurs suggèrent que la réduction de protons en dihydrogène et l'oxydation probable de l'anion formé au cours du fonctionnement de l'OFET conduisent à la destruction du canal.

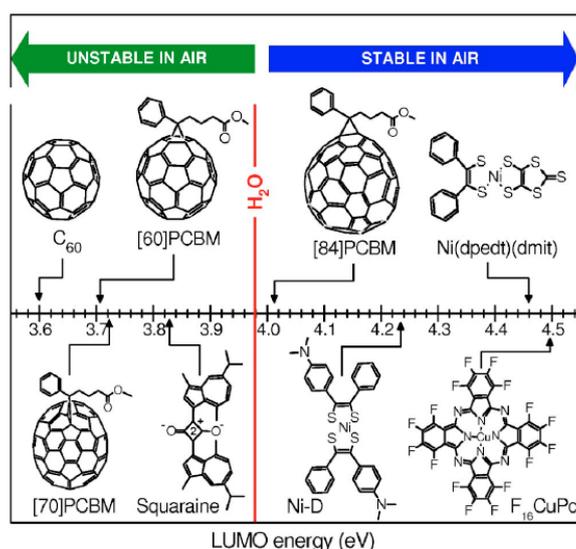


Figure II.19 : Echelle de stabilité de différents semi-conducteurs de type n basée sur l'énergie de la LUMO.<sup>[140]</sup>

Le tableau II.1 montre que des transistors performants et stables peuvent être obtenus avec des matériaux dont l'énergie de la LUMO atteint -4,5 eV. Pour tester cette observation, l'équipe de Ye *et al.* a synthétisé des molécules possédant des niveaux LUMO de plus en plus faibles en ajoutant graduellement des groupements nitrile (Figure II.20).<sup>[141]</sup> Le premier problème est une réduction possible ou une hydrolyse liée à l'eau présente lors des étapes de purification (solvants d'extraction, silice).

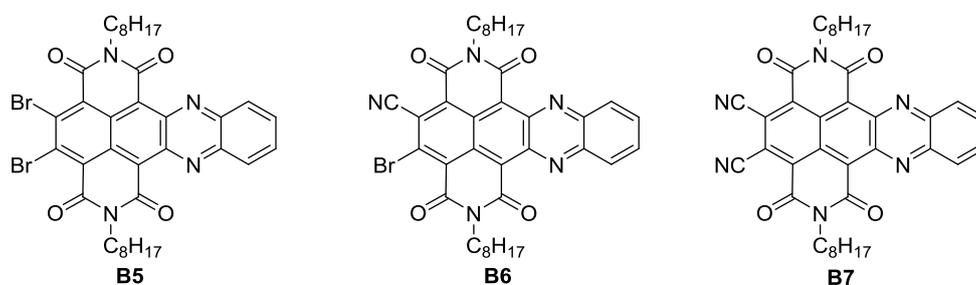


Figure II.20 : Représentations des molécules **B5**, **B6** et **B7**

Les niveaux LUMO issus de calculs quantiques de type DFT sont de -4,30 eV, -4,53 eV et -4,66 eV respectivement pour **B5**, **B6** et **B7**. Les deux premières molécules ont été obtenues facilement, tandis que la molécule **B7** n'a pu être isolée du milieu, du fait de son instabilité dans les conditions ambiantes. Dans ce cas, les auteurs ont observé une attaque nucléophile par l'eau et une réduction des imines lors de la purification sur colonne chromatographique. Un autre inconvénient lié à une énergie de la LUMO trop basse, est l'apparition d'un processus de dopage qui augmente considérablement le courant lorsque le transistor est en position *off*. Par exemple, Jones *et al.* ont montré que dans le cas d'un NDI substitué avec des groupements nitrile et qui possède un potentiel de réduction de +0.08 V

vs ECS, le courant  $I_{\text{off}}$  est alors de  $10^{-6}$  A conduisant à un  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^3$ .<sup>[142]</sup> Au-delà de cet exemple significatif, la communauté scientifique considère que le niveau LUMO de la molécule doit être compris entre -4,1 et -4,4 eV<sup>[143]</sup> pour transporter durablement des charges négatives à l'air sans phénomène de dopage.

## 2.2. Présence d'une chaîne fluorée

Les exemples présentés dans la partie 1 de ce chapitre (**B1b** vs **B1c**, **B2a** vs **B2b**) révèlent que la présence d'une chaîne fluorée s'est avérée utile pour conserver les performances à l'air. De plus, d'après le tableau II.1 précédent, neuf molécules sur treize dont l'énergie du niveau LUMO est supérieure à -4,1 eV, valeur limite supérieure pour obtenir des OFETs stables, portent des chaînes fluorées. Par conséquent, même si l'utilisation de ce type de chaîne n'est pas indispensable, il permet en général l'amélioration des performances des OFETs de type n sous air. Cet effet bénéfique ne peut pas être expliqué par la baisse du niveau LUMO qui reste faible, mais plutôt par l'imperméabilité des chaînes fluorées à l'eau et à l'oxygène. Les produits perfluorés sont en effet connus pour être d'excellents matériaux hydrophobes. Ainsi, l'imperméabilité à l'eau du téflon est supérieure à celle du polyéthylène. Pour étayer ces propos, Jones *et al.*<sup>[144]</sup> ont montré que l'espace résiduel entre les chaînes fluorées était plus faible qu'entre les chaînes aliphatiques dans les cas des dérivés de pérylène-diimide (Figure II.21). Cet espace réduit dans le cas des chaînes fluorées limiterait l'insertion d'eau et d'oxygène dans le matériau.

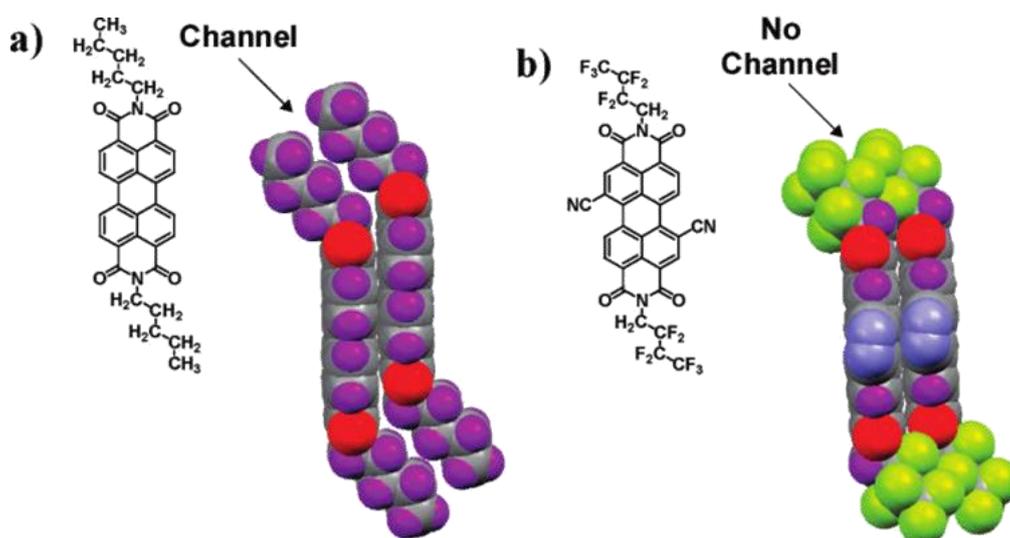


Figure II.21 : Illustration des effets de densification induites par les chaînes fluorées sur un empilement de PDIs.<sup>[144]</sup>

### 2.3. Empilement à l'état solide

Pour mettre en évidence l'importance de l'empilement à l'état solide sur les performances en OFETs et confirmer ainsi les tendances prédites par la modélisation, Chen *et al.* ont modifié pas à pas la longueur des chaînes aliphatiques en conservant le reste de la structure moléculaire intact comme décrit dans la figure II.25<sup>[145]</sup> afin de modifier progressivement l'empilement moléculaire.

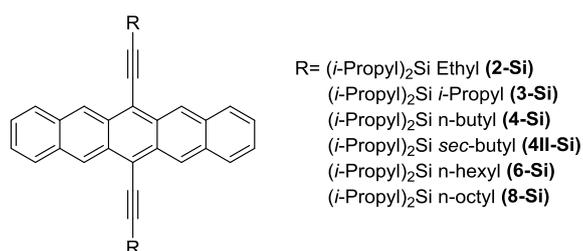


Figure II.25 : Représentation des molécules 2-Si à 8-Si

Les structures cristallines aux rayons X des composés **2-Si**, **3-Si**, **4-Si**, **6-Si** et **8-Si** ont été déterminées (Figure II.26).

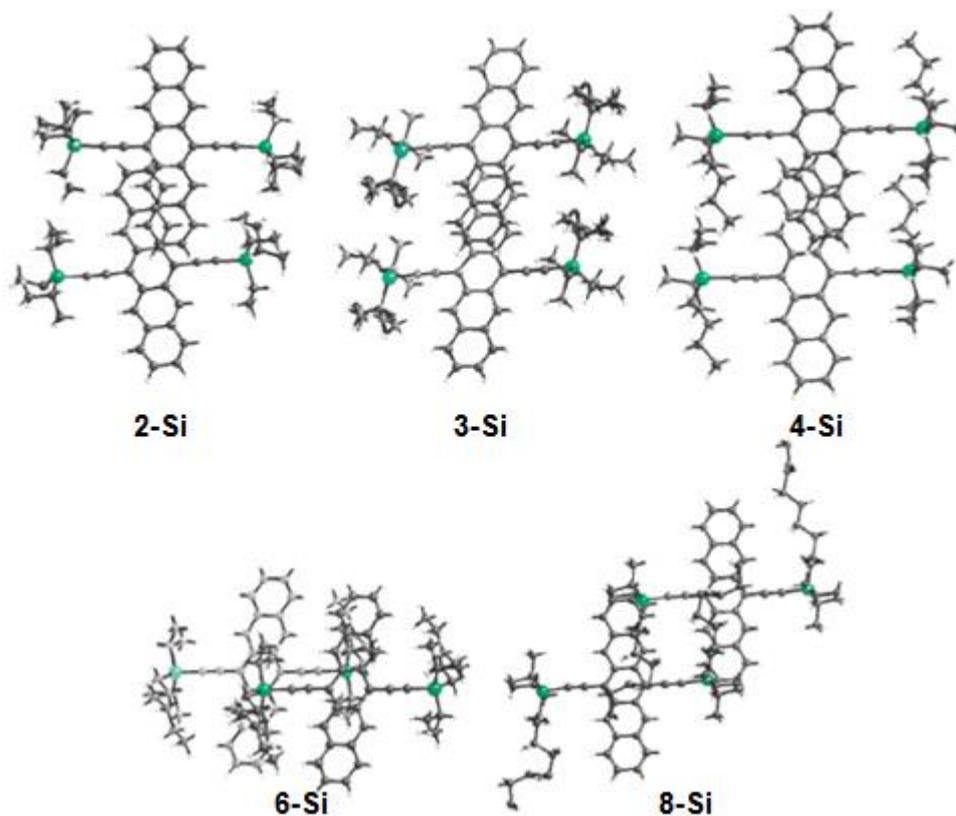


Figure II.26 : Structures cristallines des molécules 2-Si, 3-Si, 4-Si, 6-Si et 8-Si

Toutes les molécules présentées ici adoptent un arrangement coplanaire avec des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Dans le cas des structures obtenues à partir de **2-Si**, **3-Si** et **4-Si**, les unités pentacène présentent un arrangement avec des interactions cofaciales très fortes et une distance interplanaire de l'ordre de 3,4 Å. Au-delà de quatre carbones, plus la chaîne s'allonge, plus les unités pentacène sont écartées. En effet, à partir de cette longueur de chaîne, les interactions qui régissent l'empilement ne sont plus les contacts  $\pi$  mais l'encombrement stérique des chaînes latérales et les interactions de van der Waals. Pour une application en électronique, une étude de la taille des groupements latéraux en fonction de la taille du système  $\pi$  est primordiale pour l'obtention de bonnes performances.

Le faible nombre de molécules dont la structure cristallographique a été résolue conduisant aux trois types d'empilement identifiés limite l'analyse statistique des données. De plus, la plupart des données cristallographiques fournies dans la bibliographie sont issues de monocristaux préparés dans des conditions d'élaboration différentes de celles employées pour préparer les films dédiés aux OFETs. Cependant, deux tendances principales peuvent être dégagées. Tout d'abord, la stabilité des performances à l'air des matériaux ne dépend pas du type d'empilement en phase condensée. Deuxièmement, les meilleures mobilités ont été obtenues avec une organisation moléculaire de type « mur de briques ».

#### 2.4. Solubilité et propriétés physico-chimiques

Au-delà de l'intérêt à porter aux performances des OFETs liées aux propriétés intrinsèques du SCO, il est essentiel de pouvoir mettre en forme par voie liquide le matériau organique de manière à en tirer profit pour élaborer des dispositifs sur de grandes surfaces à faible coût. Ainsi, la conception de la structure moléculaire doit conduire à des molécules solubles. Ces molécules doivent être solubles dans les solvants organiques, du fait de l'abondante bibliographie disponible dans ce domaine. Par conséquent, chaque partie de la molécule (les groupements électroattracteurs, la nature du système  $\pi$ , la taille et la forme des chaînes latérales) auront une incidence majeure sur les propriétés physico-chimiques de la molécule. Dans ce contexte, Kim *et al.* ont montré l'influence du solvant utilisé sur la cristallisation du TIPS-Pentacène par voie liquide, ce qui a conduit à des différences de mobilités d'un ordre de grandeur lorsque la molécule a été déposée en solution dans le toluène ( $2,1 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) comparé à un dépôt réalisé avec du tétrahydrofurane ( $9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).<sup>[146]</sup> Lim *et al.* ont aussi étudié l'influence du solvant et de sa composition sur les mobilités en OFETs du TIPS-Pentacène, conduisant à des différences de mobilités de deux ordres de grandeur.<sup>[147]</sup> Enfin, Tait *et al.* en 2015 ont déterminé les meilleurs systèmes de

solvants pour déposer les couches actives de cellules photovoltaïques.<sup>[148]</sup> Pour un même couple donneur / accepteur, les performances varient de 0,6 % à 6,3 % en fonction du mélange de solvants choisi. La variation en nature et en proportion des solvants induit des différences de mouillabilité du substrat et influe sur la formation du film et donc sur sa morphologie.

### *3. Bilan et perspective*

Depuis la découverte d'Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa en 1977 de la conduction au sein d'un film de polyacétylène, de nombreuses études ont porté sur la physique et la chimie des semi-conducteurs organiques et ont conduit à de nombreuses avancées. Que cela soit pour les premières molécules déposées par évaporation thermique comme les phtalocyanines de terres rares ou pour les dernières molécules publiées dans la bibliographie, un réel intérêt existe. Par ailleurs, les performances du transistor sont liées à une combinaison de paramètres variés tels que la méthode de dépôts du SCO, la surface du diélectrique, l'architecture du transistor, la nature des électrodes utilisées et enfin les propriétés intrinsèques de la structure moléculaire.

Cependant, afin que les transistors puissent être employés dans des dispositifs plus complexes tels que des inverseurs ou des oscillateurs, le développement de transistors à effet de champ organiques de type n stables dans les conditions ambiantes est indispensable et requiert l'élaboration de nouveaux édifices moléculaires solubles, accepteurs d'électrons et stables à l'air.

Au sujet de cette dernière propriété, ce chapitre a montré qu'au-delà des variations structurales périphériques possibles telles que la nature des groupes électroattracteurs ou des chaînes solubilisantes, le nombre de systèmes  $\pi$  différents fournissant des performances satisfaisantes à l'air est restreint. **Autant dans un souci de compréhension des mécanismes mis en jeu dans le transport des électrons dans les SCO que d'amélioration des performances des OFETs, l'élaboration de nouveaux matériaux SCO comprenant un squelette aromatique original est nécessaire.**

Dans ce but, une structure « pentacene-like » la 2,9-bis(triisopropylsilyléthynyl)triphenodioxazine **TIPS-TPDO** (figure II.27) a été décrite en 2012 comme prometteuse pour des applications en transistors de type n.<sup>[149]</sup>

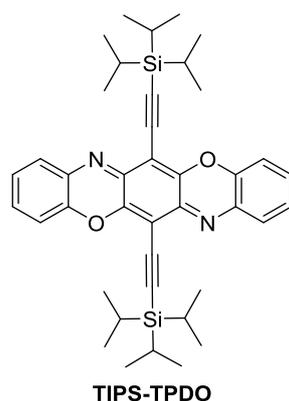


Figure II.27 : Représentation de la **TIPS-TPDO**

La conception de cette molécule s'est inspirée des règles utilisées pour introduire le TIPS-Pentacène : un pentacycle au centre pour assurer la délocalisation des charges et des groupements triisopropylsilyle pour lui conférer la solubilité. Des atomes de carbone et d'hydrogène sont remplacés par des atomes d'azote afin de diminuer l'énergie de la LUMO, comme proposé dans la bibliographie.<sup>[134,150]</sup> Cependant, contrairement aux autres pentacycles de ce type, cette structure possède une forme quinoïde stabilisant les charges négatives. En outre, la résolution de la structure aux rayons X a montré que l'empilement moléculaire est similaire à celui observé dans le TIPS-Pentacène, c'est-à-dire en mur de briques, mais avec une distance interplanaire plus faible, 3,32 Å contre 3,36 Å. La densité des cristaux de TPDO est donc plus importante, ce qui est à priori favorable à un transport efficace des charges. Les deux molécules présentent les mêmes niveaux LUMO (-3,14 eV, calculé par modélisation) et un potentiel de réduction par rapport au couple ferrocénium / ferrocène presque identique : -1,45 V pour la triphenodioxazine contre -1,5 V pour le pentacène. Enfin, les deux molécules ont été testées en transistors après un dépôt par évaporation thermique. Tandis que le TIPS-Pentacène a montré une mobilité électronique mesurée en régime de saturation de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , la mobilité des porteurs de type n dans la TIPS-TPDO est deux ordres de grandeur supérieure ( $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Néanmoins, bien que ce résultat valide l'intérêt porté à la forme quinoïde, les performances restent modestes et doivent être améliorées pour envisager une application dans des circuits logiques.

**L'objectif de cette thèse a donc été de concevoir, synthétiser, caractériser et tester en OFETs de nouvelles architectures moléculaires s'inspirant de la structure TPDO.** Les diverses variations choisies sont présentées figure II.28.

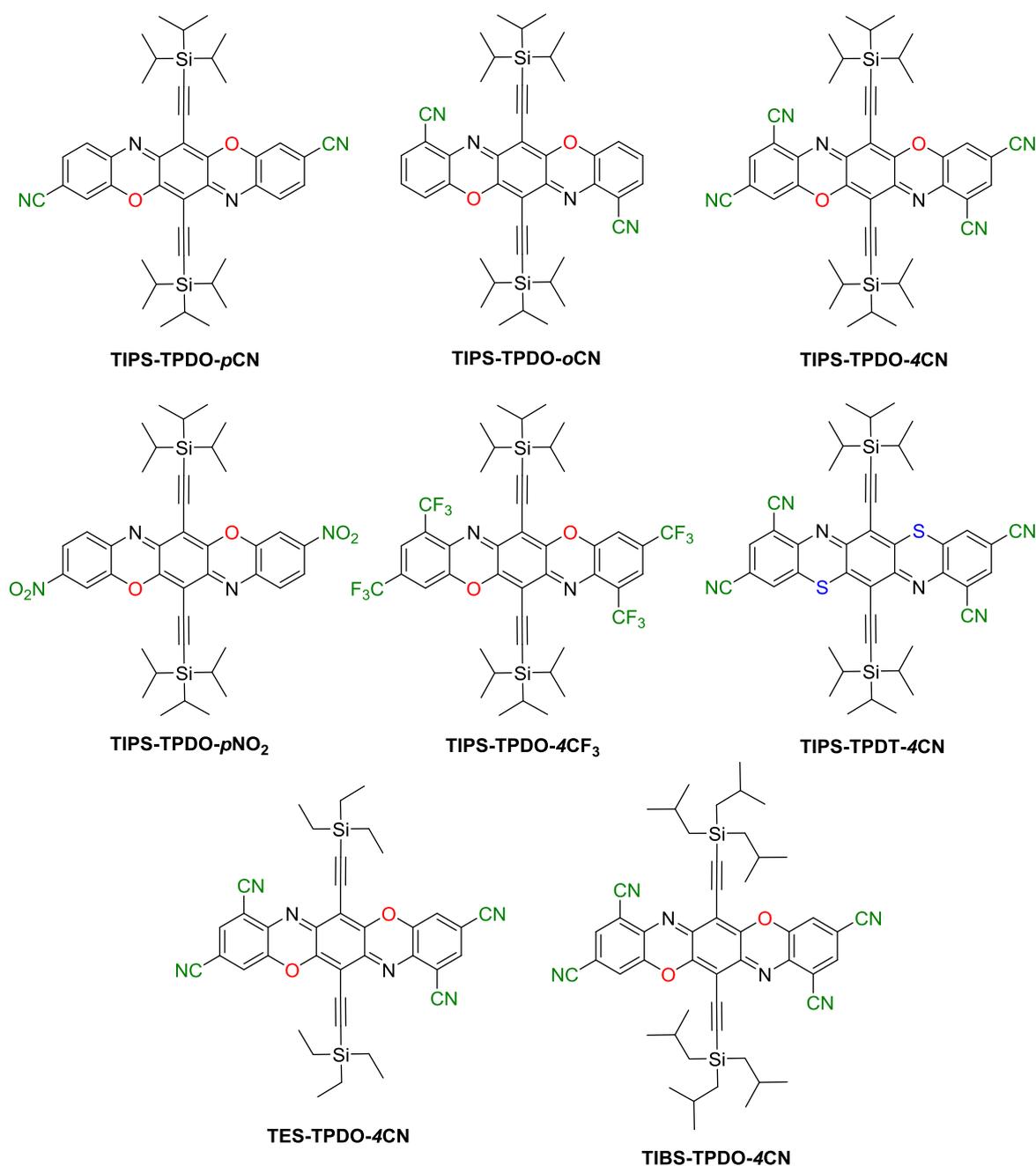


Figure II.28 : Représentations des molécules cible

Toutes ces structures permettent l'étude des quatre paramètres discutés ci-dessus. En effet, les molécules **TIPS-TPDO-*p*CN**, **TIPS-TPDO-*o*CN**, **TIPS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>**, et **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** sont attendues pour présenter des niveaux d'énergie de la LUMO différents du fait de la nature et de la position des groupements attracteurs sur le cœur aromatique. Un empilement à l'état solide différent lié à l'encombrement et aux nouveaux dipôles ajoutés est aussi attendu. En ce qui concerne la molécule **TIPS-TPDT-4CN**, le remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre a pour but de

moduler les interactions  $\pi$  intermoléculaires, d'en créer de nouvelles et d'augmenter la conjugaison, du fait de la plus grande taille des orbitales du soufre. Enfin, les molécules **TES-TPDO-4CN** et **TIBS-TPDO-4CN** où seules les chaînes latérales sont modifiées, devraient présenter des propriétés d'empilement et de solubilité différentes tout en conservant les propriétés électroniques moléculaires de la **TIPS-TPDO-4CN**.

**Chapitre III : Synthèses des  
Triphénodioxazines et  
Triphénodithiazines solubles et  
électrodéficientes**



Plan :

Introduction

1. Synthèse de Triphénodioxazines électrodéficientes et solubles
  - 1.1. Analyse bibliographique des voies de synthèse des TPDOs
  - 1.2. Synthèse de TPDOs électrodéficientes solubles
2. Synthèse de Triphénodithiazines substituées solubles
  - 2.1. Analyse bibliographique des voies de synthèse des TPDTs
  - 2.2. Synthèse de TPDTs solubles

Conclusion

Introduction

Le premier objectif de ce travail est la conception et la synthèse des molécules dérivées de la **TIPS-TPDO** afin d'élaborer des transistors organiques de type n. Ces molécules doivent être mises en forme par voie liquide et posséder une énergie de leur LUMO dans la fenêtre définie dans le chapitre précédent pour que les performances du dispositif électronique soient stables à l'air. Dans la bibliographie, nous avons vu que des paramètres importants devaient être ajustés pour concevoir des molécules qui répondent à ce cahier des charges. Les différentes molécules cible de cette étude vont ainsi permettre de dégager l'influence :

- des groupements électroattracteurs sur le niveau d'énergie de la LUMO ;
- de la présence d'atomes de fluor sur la stabilité des performances des OFETs à l'air ;
- des différents groupements fonctionnels sur l'empilement à l'état solide des molécules ;
- du remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre dans la structure du cœur aromatique.

Ce chapitre débute par une étude bibliographique de la synthèse des motifs TPDO et TPDT, puis détaille le choix de voies de synthèse, les différentes étapes mais aussi les problèmes rencontrés pour l'obtention des molécules cible. Enfin, des règles de rétrosynthèse sont établies afin d'aider la communauté des chimistes organiciens à choisir les voies de synthèse appropriées pour préparer des TPDOs ou TPDTs originales.

## 1. Synthèse de triphénodioxazines électrodéficientes solubles

### 1.1. Analyse bibliographique des voies de synthèse des TPDOs

Les TPDOs sont des molécules colorées aux teintes variées, intenses et stables dont l'édifice  $\pi$ -conjugué est assez simple et les coûts de production faibles. Ainsi, les TPDOs ont surtout été utilisées comme pigments dans les encres ou les peintures comme en témoignent les nombreux brevets déposés par différentes entreprises sur le sujet.<sup>[151-158]</sup> La synthèse de TPDOs ainsi que de ses dérivés et de leurs analogues soufrés (TPDTs) a été décrite par Mital et Jain en 1971.<sup>[159]</sup> Ces auteurs ont synthétisé des TPDOs selon deux voies (Schéma III.1).

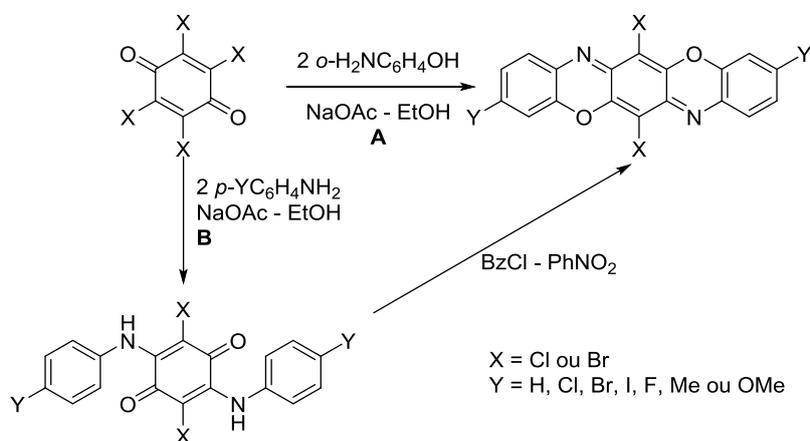


Schéma III.1: Voies de synthèses effectuées par Mital et Jain.<sup>[159]</sup>

La méthode **A** consiste en une di-addition d'un *ortho*-aminophénol sur le bromanile (X = Br) ou le chloranile (X = Cl) en présence d'acétate de sodium dans l'éthanol. Cependant, cette méthode n'a été décrite qu'avec certains substituants en *para* de l'azote comme le groupe nitro ou le chlore. En revanche, la méthode **B** a été employée avec succès pour d'autres substituants. Cette méthode met en jeu deux étapes, la première consiste à substituer l'atome de brome ou de chlore du bromanile ou du chloranile par une aniline, puis la seconde étape sert à cycliser le composé obtenu en milieu oxydant. En 1974, la société CIBA a décrit dans un brevet la préparation de TPDOs comprenant des substituants plus complexes (Figure III.1). Les auteurs ont parfois utilisé du chlorure de benzoyle pour la seconde étape, mais aussi du chlorure de 4-toluènesulfonyle et du chlorure de thionyle pour effectuer la cyclisation oxydante.<sup>[151]</sup> En fonction des substituants, cette méthode de synthèse a été légèrement modifiée par la société Bayer pour préparer des TPDOs en utilisant alors le chloranile comme agent oxydant.<sup>[153]</sup>

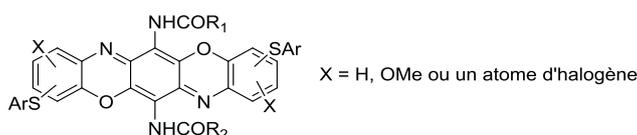


Figure III.1 : Triphénodioxazines substituées décrites dans le brevet GB1346332

En 1991, Hick *et al.* ont proposé une nouvelle voie de synthèse pour préparer des TPDOs symétriques<sup>[160]</sup> en partant de la 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone. Cette méthode requiert l'utilisation d'aminophénol et conduit à des TPDOs non substituées sur le cycle central. (Schéma III.2)

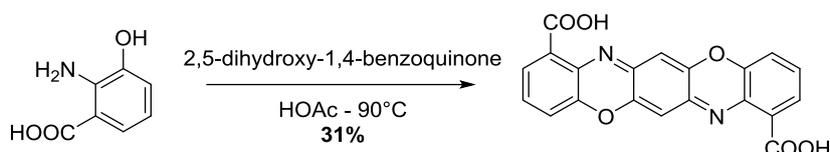


Schéma III.2 : Synthèse de la TPDO avec deux groupements acide carboxylique

Cette voie de synthèse sera reprise plus tard par Di *et al.* pour former des triphénodioxazines avec des groupements trifluorométhyle en *méta* et en *para* de l'azote (Figure III.2).<sup>[161]</sup> Ces deux composés ont été intégrés dans des OFETs de type n et ont montré des performances remarquablement stables. Le composé *méta* a aussi été intégré dans des cellules solaires en combinaison avec le PCBM, ce qui a conduit à une augmentation des performances des cellules solaires, comparées à celles des dispositifs contenant le PCBM seul.<sup>[162]</sup>

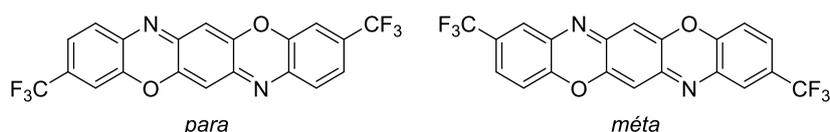


Figure III.2 : Trifluorométhyltriphénodioxazines

Döpp et Neubauer ont synthétisé pour la première fois des TPDOs non symétriques de type donneur- $\pi$ -accepteur (ou « push-pull ») en 2001 (Schéma III.3).<sup>[163]</sup>

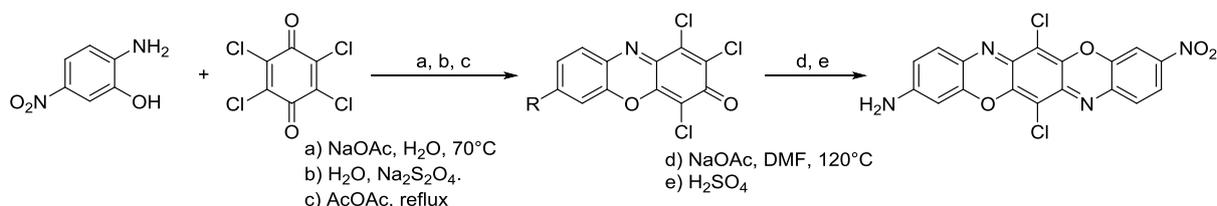


Schéma III.3: TPDO de type « push-pull »

Lors de l'étape (a), le nitroaminophénol réagit avec le chloranile, mais ne conduit qu'à la mono-addition. Le groupement nitro est alors réduit en amino (b), puis est protégé en

amide par réaction avec l'anhydride acétique lors de l'étape (c). La deuxième addition du nitroaminophénol est alors possible (d) et, après hydrolyse de l'amide (e), conduit au produit de type donneur- $\pi$ -accepteur attendu. Cette protection est nécessaire, car des essais d'addition du nitroaminophénol ont été tentés sur le composé réduit sans succès. Cela a mis en évidence une baisse de réactivité du mono-adduit lorsqu'un groupement donneur est placé en *para* de l'azote. Pour répondre à cette problématique, de nouvelles méthodes et stratégies de synthèse ont été développées au sein du groupe C2M de l'ISM pour synthétiser des TPDOs dissymétriques et solubles utilisées comme sensibilisateur dans les cellules solaires à colorant (« Dye-sensitized solar cell » ou DSSC).<sup>[164]</sup> Contrairement aux exemples précédents où la quinone (ou l'intermédiaire issu d'une mono-addition) réagit avec une amine (aniline ou aminophénol), celle-ci réagit avec un *ortho*-nitrophénol. Ainsi, la première substitution sur la position chlorée est due à l'attaque de l'oxygène sur le cycle, tout en apportant un atome d'azote dans une position prédéfinie sous une forme protégée qu'est la fonction nitro. Après réduction de ce groupement nitro en amino, la cyclisation intramoléculaire est favorisée et rapide. Cette méthodologie permet de contrôler la position des substituants et est applicable à des composées TPDOs solubles (Schéma III.4).

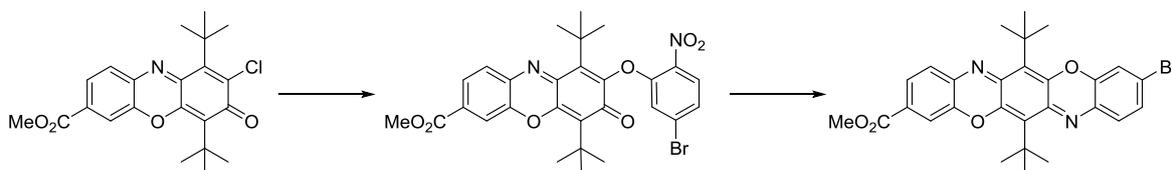


Schéma III.4: Synthèse de nouvelles TPDOs pour les DSSCs

Enfin, une autre voie de synthèse de TPDOs solubles a été développée par Y. Nicolas *et al.* de l'ISM en 2012<sup>[149]</sup> de manière à obtenir la **TIPS-TPDO**, analogue du TIPS-Pentacène pour des applications en transistors organiques (schéma III.5) :

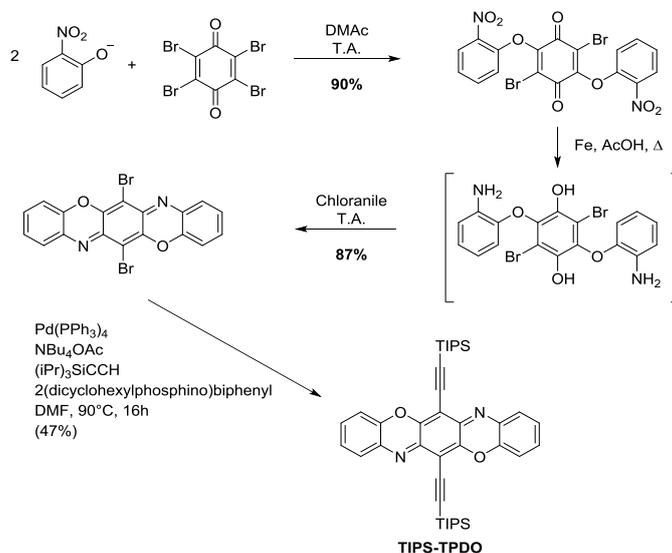


Schéma III.5: Synthèse de la **TIPS-TPDO**

La première étape est une di-addition du sel de potassium du 2-nitrophénol commercial sur le bromanile dans le N,N-diméthylacétamide (DMAc). Elle est suivie d'une réduction par le fer dans l'acide acétique, puis d'une réoxydation de l'hydroquinone formée dans ces conditions en quinone pour conduire à la TPDO par condensation intramoléculaire. Enfin, une réaction de Sonogashira<sup>[165,166]</sup> permet la substitution du cœur aromatique par les groupes triisopropylacétylène.

Afin d'obtenir les molécules cible, cette voie de synthèse est donc celle qui présente le plus de chances de réussite. Cependant, l'introduction de groupements très électroattracteurs sur le cœur TPDO pourrait induire de sérieux problèmes de réactivité et de solubilité. Les différentes synthèses réalisées sont décrites dans les paragraphes suivants.

## 1.2. Synthèse des TPDOs électrodéficientes et solubles

### 1.2.1. TIPS-TPDO-*p*CN et TIPS-TPDO-*o*CN.

Afin d'appliquer la voie de synthèse proposée par Y.Nicolas *et al.*,<sup>[149]</sup> le 5-cyano-2-nitrophénol et le 3-cyano-2-nitrophénol doivent être préalablement préparés. Ceux-ci sont produits par la nitration d'un composé commercialement disponible : le 3-cyanophénol. (Schéma III.6)

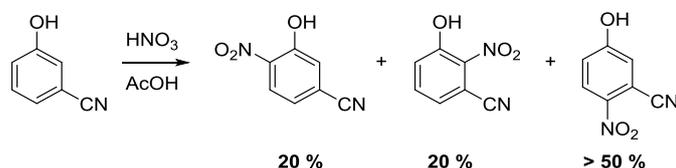


Schéma III.6: Nitration du 3-cyanophénol

Cette réaction réalisée par de l'acide nitrique à 65 % dans l'acide acétique, conduit à trois produits.<sup>[167]</sup> Le 3-cyano-4-nitrophénol a été isolé avec un rendement supérieur à 50% par un lavage dans le chloroforme chaud, puis par une filtration à température ambiante sur verre fritté. Les deux autres isomères, solubles dans le chloroforme, ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice (éluant: CHCl<sub>3</sub>). L'identification des isomères a été réalisée à l'aide des cartes RMN 2D de corrélation hétéronucléaire <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC et HMBC enregistrées dans l'acétone-*d*<sub>6</sub>. Le sel de potassium, obtenu à partir du 5-cyano-2-nitrophénol et du *tert*-butanolate de potassium dans le tétrahydrofurane (THF), a ensuite été engagé sur le bromanile dans le DMAc et a conduit à la formation du composé **1** avec un rendement de 57 % (Schéma III.7). La quinone **1** a ensuite subi une réduction au fer dans un mélange 50/50 THF/Acide acétique, puis une réoxydation à l'aide du chloranile conduisant à la TPDO **2**.

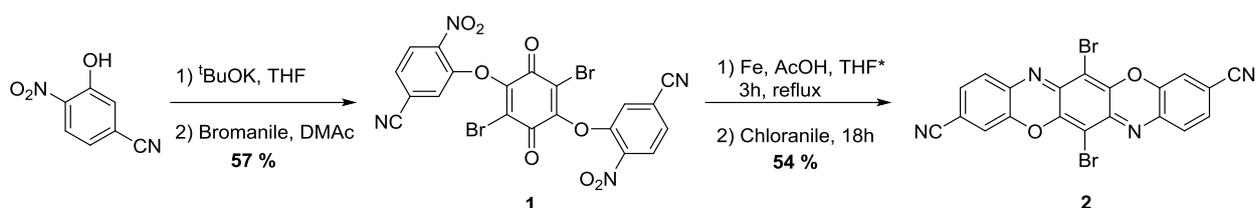


Schéma III.7: Addition du 5-cyano-2-nitrophénol pour l'obtention de 2

Pendant l'étape de réduction au fer, outre le fait que les groupements nitro se transforment en groupement amino, la quinone se réduit en partie en hydroquinone. Cela empêche la réaction de double cyclisation intramoléculaire. Le chloranile a ainsi pour rôle d'oxyder sélectivement l'hydroquinone sans réagir avec l'amine et de conduire à la formation de la triphénodioxazine.

Enfin, de manière à obtenir la première molécule cible **TIPS-TPDO-pCN** à partir de l'intermédiaire **2**, un couplage de Sonogashira dans les conditions de Cassar a été essayé. Cette réaction permet la formation d'une liaison carbone – carbone entre un cycle aromatique et une triple liaison. Une première tentative a été réalisée sans qu'aucune réaction ne soit observée. (Schéma III.8)

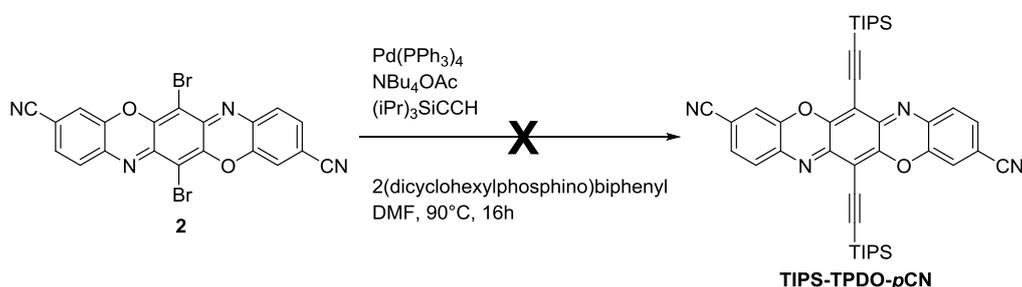


Schéma III.8: Réaction de Sonogashira pour l'obtention de **TIPS-TPDO-pCN**

Cette réaction, comme la plupart des réactions organométalliques, est très sensible aux conditions extérieures. Elle nécessite des conditions anhydres et de travailler sous atmosphère inerte. De nombreuses tentatives ont été effectuées en respectant les conditions expérimentales requises sans que le produit désiré ne soit observé. Une réaction de contrôle a donc été effectuée sur le composé sans les groupements nitrile pour s'assurer de la bonne qualité des réactifs et du protocole de mise en œuvre : le composé attendu a été isolé avec un rendement conforme à celui publié précédemment.<sup>[149]</sup> D'autres conditions plus classiques ont ensuite été tentées comme les conditions décrites par Urgaonkar et Verkade (Schéma III.9). Cette réaction possède la particularité de ne nécessiter aucun ligand supplémentaire et présente donc un avantage économique certain.<sup>[166]</sup> Cependant, la **TIPS-TPDO-pCN** n'a pas été obtenue dans ces conditions. De même, un essai infructueux a été réalisé avec des

conditions se rapprochant de celles des réactions de Sonogashira-Heck classiques comme celles décrites par Thorand et Krause.<sup>[168]</sup>

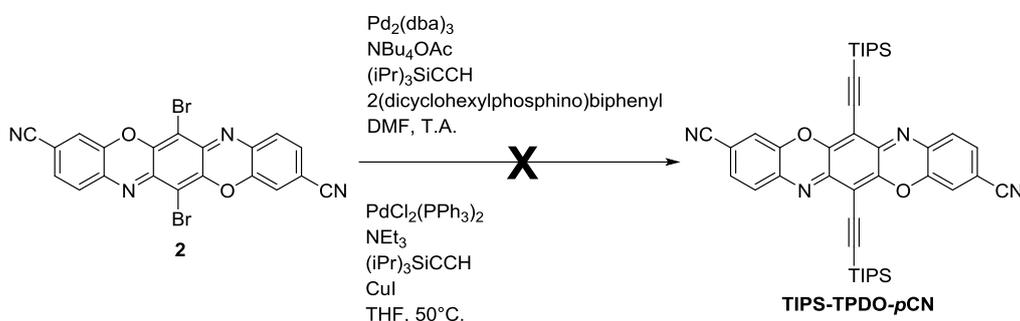


Schéma III.9 : Réactions de Sonogashira pour l'obtention de **TIPS-TPDO-pCN**

Constatant que toutes les tentatives utilisant des conditions classiques étaient restées vaines, une étude approfondie de conditions plus exotiques disponibles dans la bibliographie a été nécessaire. Ainsi, une revue parue dans *Angew. Chem. Int. Ed.* en 2007 rassemble et commente des conditions moins usuelles pour les réactions de couplage de Sonogashira.<sup>[169]</sup> En particulier, une méthode de synthèse prometteuse de polyalcynes mais peu exploitée par la suite a été mise au point à partir par exemple du 1,4-dibromobenzène. Cette réaction développée par l'équipe de Molander met en jeu un tétraalcynylaluminat de sodium et le complexe PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.<sup>[170]</sup> Cette réaction a donc été mise en œuvre et un premier essai a donné le produit recherché avec un rendement de 3 %. (Schéma III.10)

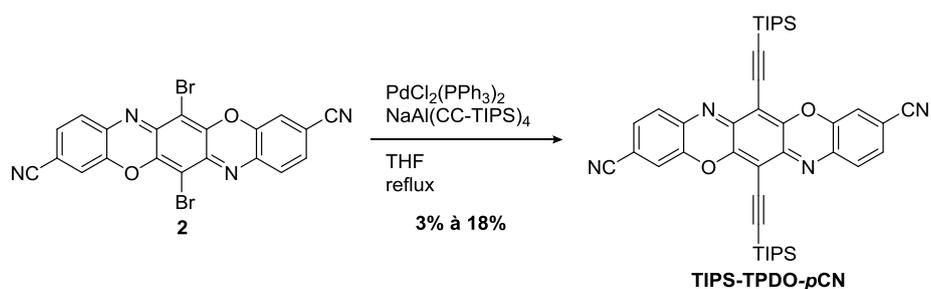


Schéma III.10 : Réaction de Sonogashira pour l'obtention de **TIPS-TPDO-pCN**

Après l'étude de la réaction de formation du réactif tétraalcynylaluminat de sodium,<sup>[171]</sup> l'optimisation du temps de formation de celui-ci a conduit à l'augmentation du rendement à 18%, ce qui a fourni une quantité suffisante de **TIPS-TPDO-pCN** pour réaliser les premières caractérisations. Les mêmes conditions ont alors été utilisées afin d'obtenir le composé di-substitué en *ortho* **TIPS-TPDO-oCN**. Cependant, seul le produit de mono-addition a été isolé à l'état de trace et caractérisé uniquement par spectrométrie de masse. (Schéma III.11)

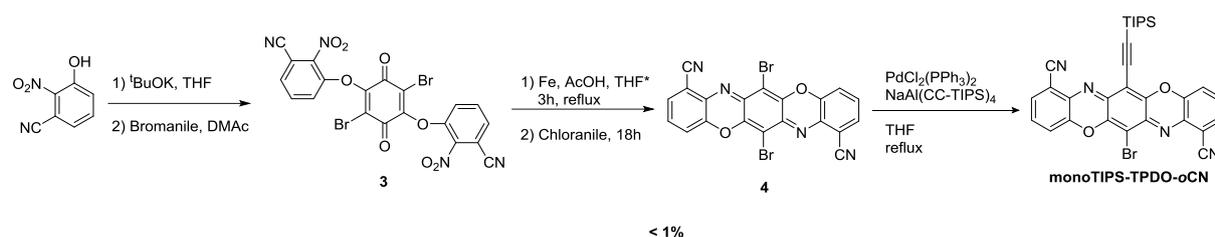


Schéma III.11 : Réaction de Sonogashira pour l'obtention du monoTIPS-TPDO-oCN

Lors de ces synthèses, de nombreux problèmes ont été rencontrés. Tout d'abord, la réaction pour introduire les triples liaisons ne conduit pas ou avec de faibles rendements aux composés cible. Deuxièmement, la très faible solubilité des composés intermédiaires **2** et **4** entraîne des difficultés de purification, mais aussi la diminution de la vitesse de réaction. Par exemple au cours de certains essais, des résidus de fer ont été observés après la réduction, ce qui ne favorise pas la réaction de Sonogashira. Une nouvelle voie de synthèse efficace, plus versatile et comprenant des intermédiaires solubles était donc nécessaire. Une autre stratégie a donc consisté à inverser les étapes d'introduction des groupes solubilisants et de formation du pentacycle. (Schéma III.12)

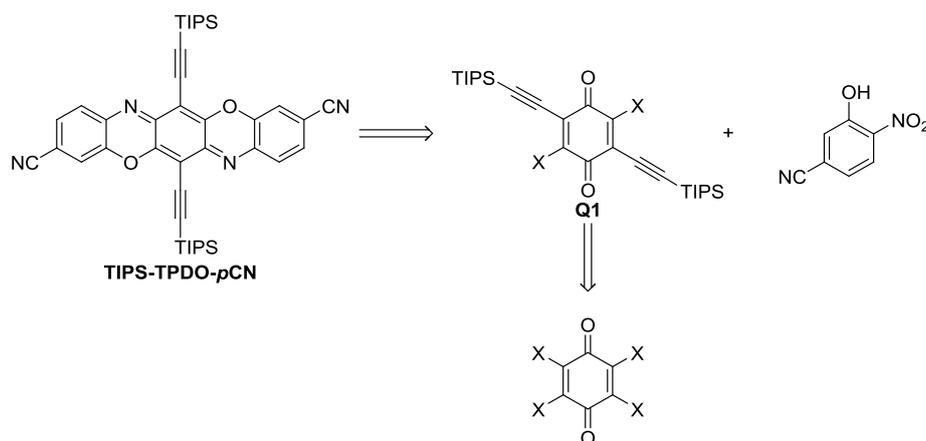


Schéma III.12 : Rétrosynthèse de la molécule TIPS-TPDO-pCN

Cette approche présente l'avantage de ne plus passer par un couplage de Sonogashira, étape problématique dans notre cas, et d'utiliser des précurseurs développés au laboratoire comme l'*ortho*-nitrophénol ou précédemment décrits dans la bibliographie. Enfin, afin d'augmenter la réactivité, le choix de l'halogène substituant la quinone **Q1** s'est porté sur le chlore (X = Cl). Ainsi d'une part, le carbone voisin sera plus électrophile et d'autre part, l'encombrement stérique sera réduit comparativement à la quinone bromée. De plus, cette quinone **Q1** est un synthon réutilisable dans la synthèse de la quasi-totalité des molécules cible de cette étude.

Chow et Moore ont synthétisé des quinones similaires à **Q1** à partir d'un dérivé du chloranile.<sup>[172,173]</sup> (Schéma III.13)

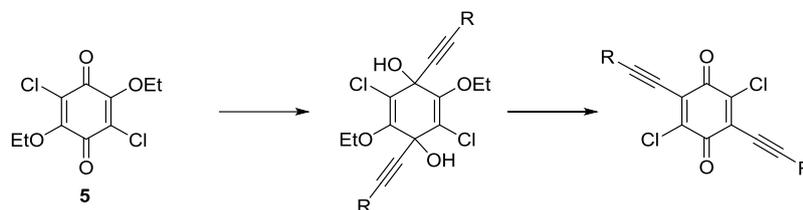


Schéma III.13 : Réaction du composé **5** pour former des quinones substituées par des fonctions alcynyle

La première étape a été de synthétiser la molécule **5**, dont la préparation n'est pas décrite dans la bibliographie académique. L'approche la plus simple a consisté à faire réagir le chloranile avec de l'éthanolate de sodium dans le toluène. Cette réaction a conduit à une multitude de produits. La structure des trois composés majoritaires est présentée schéma III.14 :

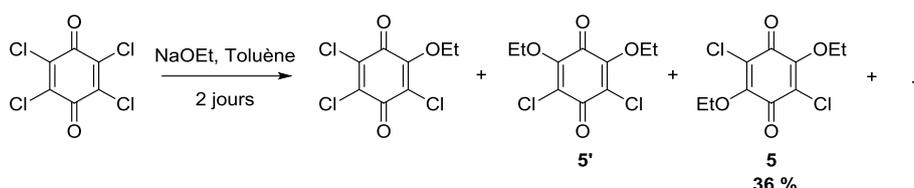


Schéma III.14 : Synthèse du composé **5**

L'éthanolate de sodium, formé et isolé préalablement par action du sodium métallique sur l'éthanol, réagit sur le chloranile pour former notamment le produit de mono-addition, le composé désiré **5** et son isomère de position **5'**. Une chromatographie sur gel de silice permet de séparer avec difficulté le produit **5** de l'isomère **5'**, et de l'isoler avec un faible rendement. Cette méthode s'est révélée suffisante pour les premiers tests, mais nécessite beaucoup de solvants et de temps, et donc présente un coût élevé. Finalement, la découverte d'un brevet d'origine allemande de 1970 a permis de lever les problèmes synthétiques.<sup>[174]</sup> Ainsi, l'alkylation de l'acide chloranilique à l'aide d'orthoformiate d'éthyle permet d'isoler très facilement le composé **5** avec un excellent rendement de 96 %. (Schéma III.15)

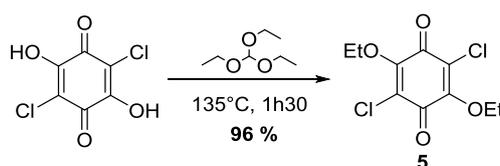


Schéma III.15 : Synthèse du composé **5**

L'avantage de cette réaction est sa purification aisée : les sous-produits sont l'éthanol et le formiate d'éthyle, distillés au fur et à mesure de la réaction. Une simple évaporation du solvant et une filtration sur gel de silice avec le dichlorométhane ont été effectuées pour isoler le produit pur. Puis, en adaptant les conditions de Moore et Chow, la quinone **Q1** a été obtenue avec un rendement de 36 %. (Schéma III.16)

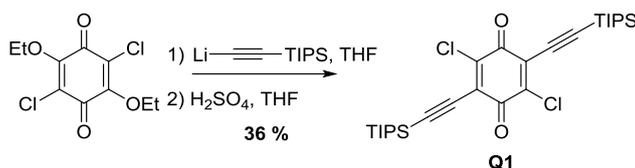


Schéma III.16 : Synthèse de la quinone **Q1**

La synthèse des deux premiers composés cible a alors pu être effectuée. Tout d'abord, le sel de potassium du 5-cyano-2-nitrophénol a réagi sur la quinone **Q1** pour former l'intermédiaire **6** avec un très bon rendement de 91 %. Ensuite, la réduction au fer suivie de l'étape de cyclisation intramoléculaire oxydante a conduit au produit final **TIPS-TPDO-pCN** avec un rendement de 46 % (Schéma III.17).

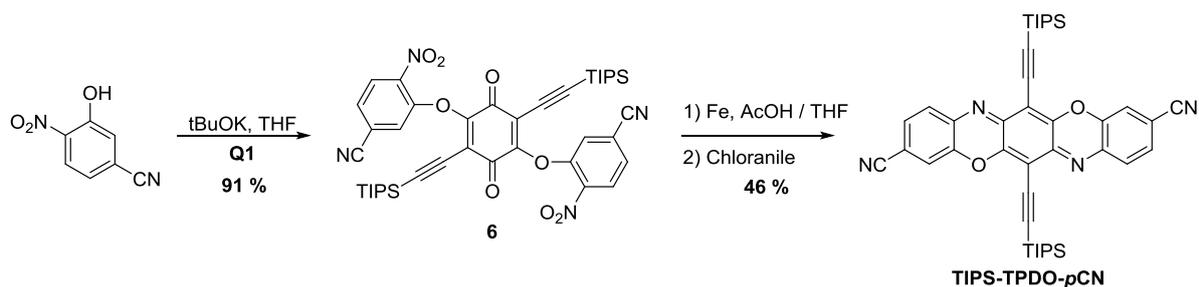


Schéma III.17 : Synthèse du composé **TIPS-TPDO-pCN** à partir du 5-cyano-2-nitrophénol

Le même schéma réactionnel a été mis en œuvre avec le 3-cyano-2-nitrophénol. Le composé **7** a été formé avec un rendement de 72 % et le composé final avec un rendement de 60 %. (Schéma III.18)

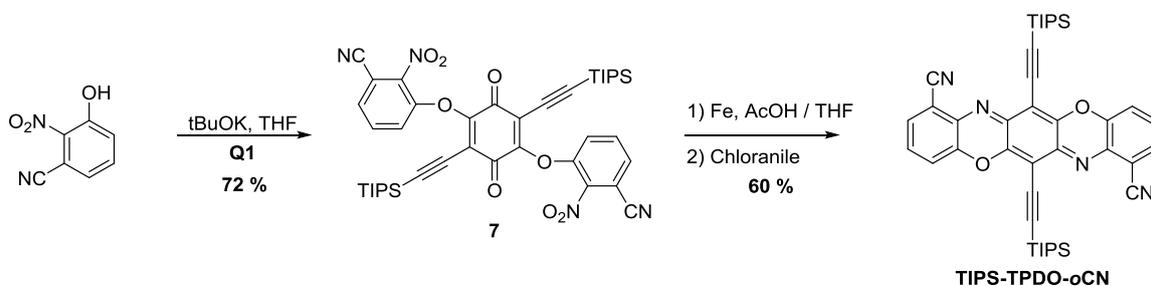


Schéma III.18 : Synthèse du composé **TIPS-TPDO-oCN** à partir du 3-cyano-2-nitrophénol

### 1.2.2. TIPS-TPDO-4CN

La méthode de synthèse développée pour les molécules **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-oCN** s'est avérée très efficace pour répondre aux problèmes de réactivité et de solubilité. La stratégie adoptée pour former la **TIPS-TPDO-4CN** est donc similaire et le schéma rétrosynthétique correspondant est présenté schéma III.19.

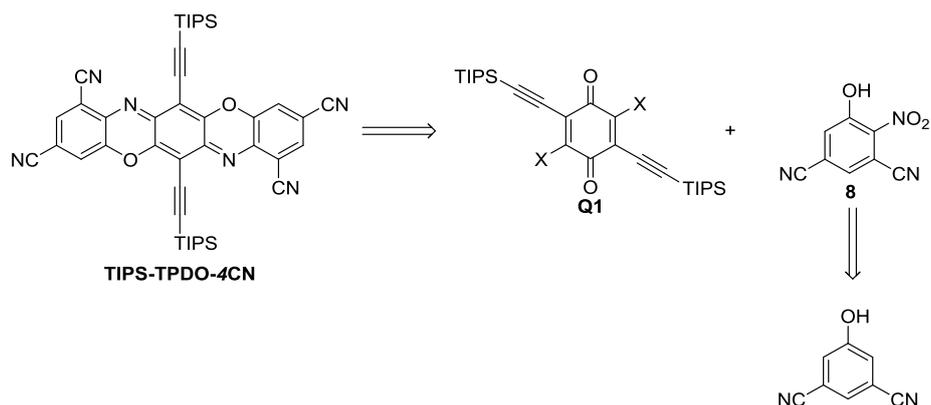


Schéma III.19 : Rétrosynthèse proposée de la molécule **TIPS-TPDO-4CN**

Cette voie de synthèse requiert de nouveau l'utilisation de la quinone **Q1** et la synthèse du nitrophénol **8** obtenu par nitration du 5-hydroxyisophthalonitrile avec un rendement de 47 %. (Schéma III.20)

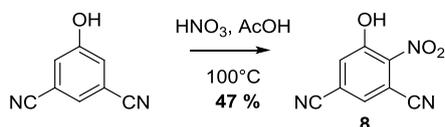


Schéma III.20 : Nitration du 5-hydroxyisophthalonitrile

Afin d'obtenir le sel du composé **8**, celui-ci a été mis en suspension dans le THF en présence de *tert*-butanolate de potassium. Contrairement aux expériences précédentes avec les produits mono-cyanés où un précipité orange a été observé, le mélange réactionnel est dans ce cas devenu sombre. Le précipité formé a été filtré puis lavé au diéthyléther puis mis en réaction avec la quinone **Q1**. Cependant, l'intermédiaire **9** souhaité n'a pas été isolé. (Schéma III.21)

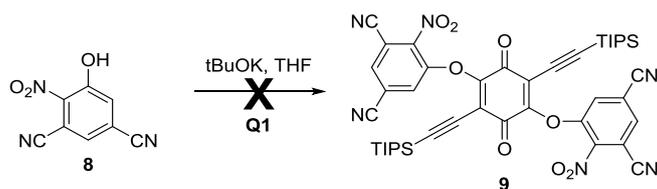


Schéma III.21 : Addition du composé **8** sur la quinone **Q1**

Plusieurs hypothèses ont été formulées concernant les réactions parasites à la formation du sel de potassium telles qu'une attaque nucléophile de l'alcoolate sur un carbone d'un groupement nitrile ou sur la position *ipso* du nitro favorisée par la présence de nombreux groupements électroattracteurs sur le cycle conduisant à des carbones appauvris électroniquement. Le carbonate de césium a alors été utilisé pour réaliser cette déprotonation, car d'une part ce sel a un caractère moins nucléophile que le  $t\text{BuOK}$  et d'autre part l'atome de césium est plus solvaté, ce qui renforce le caractère nucléophile du phénolate. Obtenant cette fois-ci une couleur de précipité plus proche des manipulations précédentes, le sel a été mis en réaction avec la quinone **Q1**. Lors du suivi réactionnel par chromatographie sur couche mince, les intermédiaires formés se sont révélés instables sur silice. Par conséquent, aucune purification n'a été tentée à cette étape et les étapes suivantes ont été réalisées dans le même ballon, mais sans succès. (Schéma III.22)

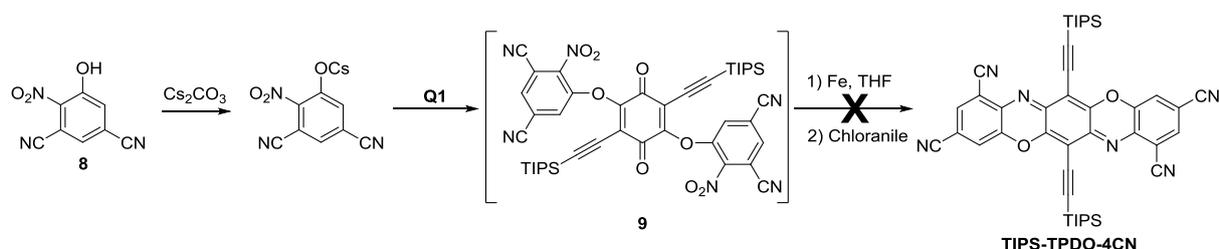


Schéma III.22 : Addition du composé **8** sur la quinone **Q1** puis réduction

Suite à cet échec, une nouvelle voie de synthèse a été envisagée consistant à insérer les groupements nitrile en dernier. Ainsi, l'intermédiaire TPDO avec quatre atomes de brome a été synthétisé suivant le schéma réactionnel usuel suivant. (Schéma III. 23)

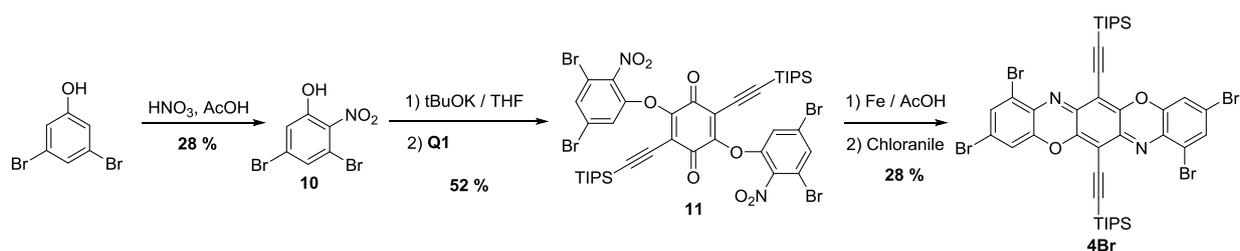


Schéma III.23 : Formation de la TPDO **4Br**

Cet intermédiaire **4Br** peut être converti en **TIPS-TPDO-4CN** par une réaction de cyanuration. La réaction classique de cyanuration des halogénures d'aryles est la réaction de Rosemund-Von Braun mettant en jeu du cyanure de cuivre en excès dans le DMF.<sup>[175,176]</sup> Malgré plusieurs tentatives, le produit désiré **TIPS-TPDO-4CN** n'a pas pu être isolé. A chaque fois, les suivis chromatographiques sur couche mince indiquaient la disparition des espèces intermédiaires dans le milieu réactionnel.

Ces deux stratégies ayant échoué, l'utilisation d'un aminophénol à la place du nitrophénol **8** a été envisagée afin d'augmenter la nucléophilie. La réduction du groupement nitro de la molécule **8** en amino, puis l'addition de dicarbonate de di-*tert*-butyle ( $\text{Boc}_2\text{O}$ ) conduisent à la protection de la fonction phénol contrairement à la protection de la fonction amine observée couramment sur des aminophénols moins appauvris en électron.<sup>[177-180]</sup> (Schéma III.24)

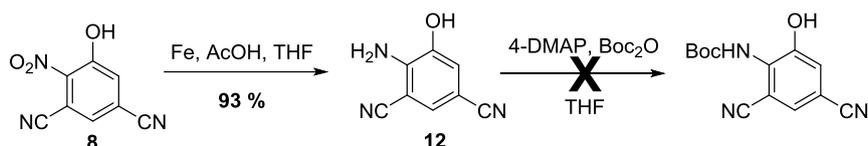


Schéma III.24 : Réduction du composé **8** puis tentative de protection de la fonction amino

Par conséquent, une réaction directe entre l'aminophénol **12** et la quinone **Q1** est envisagée suivant les conditions décrites dans la première publication de Mital et Jain.<sup>[159]</sup> La molécule **TIPS-TPDO-4CN** a finalement été obtenue avec un rendement de 37 %. (Schéma III.25)

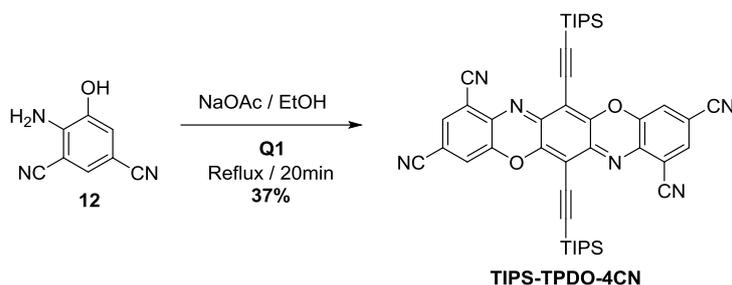


Schéma III.25 : Formation de **TIPS-TPDO-4CN**

### 1.2.3. **TES-TPDO-4CN** et **TIBS-TPDO-4CN**

La stratégie de synthèse du cœur aromatique de la triphénodioxazine substituée par quatre groupements nitrile a été reprise lors de la synthèse des TPDOs comprenant des groupements trialkylsilyle variés. Les groupements choisis sont le triéthylsilyle, plus petit que le TIPS, et le triisobutylsilyle, plus volumineux. Tout d'abord, le triisobutylsilylacétylène a dû être synthétisé au laboratoire. (Schéma III.26)

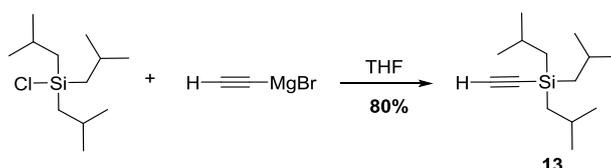


Schéma III.26 : Attaque du Grignard sur la triisobutylchlorosilane

Ce composé **13** a été obtenu avec un rendement de 80 % à partir du triisobutylchlorosilane et du bromure d'éthynylmagnésium en solution dans le THF,<sup>[181]</sup> ces deux réactifs étant commercialement disponibles. En utilisant les mêmes conditions de formation que celles mises au point pour obtenir la quinone **Q1**, les molécules **14** et **15** ont été synthétisées avec des rendements respectifs de 50 et 25 %. (Schéma III.27)

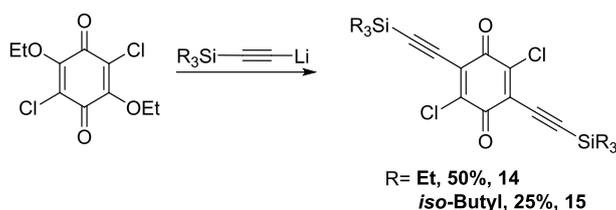


Schéma III.27 : Formation de **14** et **15**

Enfin, suivant les conditions déterminées précédemment, les deux molécules finales ont été obtenues avec un rendement de 31 % pour la **TES-TPDO-4CN** et 35 % pour la **TIBS-TPDO-4CN**. (Schéma III.28)

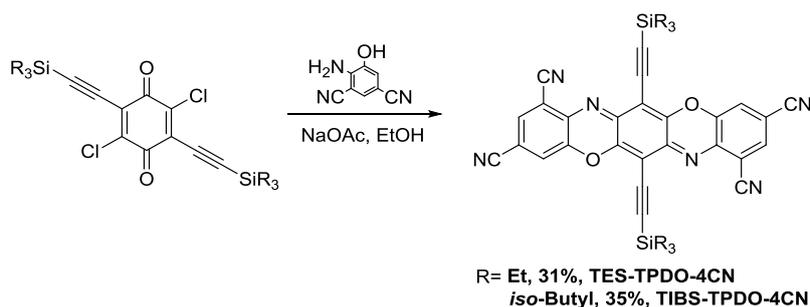


Schéma III.28 : Formation de **TES-TPDO-4CN** et **TIBS-TPDO-4CN**

La TPDO comprenant des groupements triméthylsilyle a aussi été synthétisée mais s'est révélée peu soluble, ce qui n'a pas permis de la purifier suffisamment pour les applications en OFETs.

#### 1.2.4. **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**

Comme nous l'avons vu précédemment, des TPDOs avec deux groupements  $CF_3$  ont déjà été décrites dans la bibliographie conduisant à de bonnes mobilités électroniques en OFETs, avec une relativement bonne stabilité à l'air.<sup>[161]</sup> Cependant, de manière à atteindre un niveau de LUMO compatible avec une meilleure stabilité à l'air, deux groupements  $CF_3$  supplémentaires sont nécessaires. Les performances en OFETs devraient être améliorées si l'empilement à l'état solide n'est pas modifié. Contrairement à la voie de synthèse utilisée par Di *et al.*,<sup>[161]</sup> celle développée ci-dessus a été choisie. Tout d'abord, le 3,5-

Bis(trifluorométhyl)phénol commercial a été nitré par un mélange d'acide nitrique/acide acétique à 115°C pour conduire au composé **16** avec un rendement de 27 %. Ce composé a ensuite été réduit pour former l'aminophénol correspondant **17** avec un rendement de 93 % (Schéma III.29).

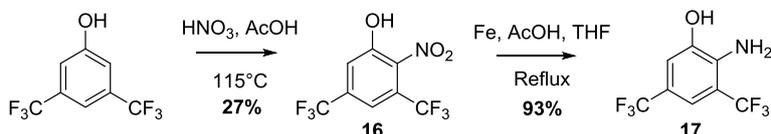


Schéma III.29 : Nitration du 3,5-bis(trifluorométhyl)phénol puis réduction au fer

Les conditions de Mital<sup>[159]</sup> ont alors été utilisées, mais cette réaction a conduit uniquement à la formation du produit issu de la mono-addition sur la quinone **Q1** (Schéma III.30).

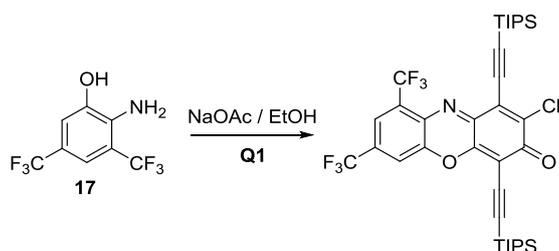


Schéma III.30 : Réaction du composé **17** sur la quinone **Q1**

Des questions liées à la réactivité de la fonction alcool par rapport à l'amine se sont alors posées sachant que les groupements CF<sub>3</sub> sont moins électroattracteurs que les groupements nitrile. Par conséquent, le test de protection avec le groupement *tert*-butoxycarbonyle (Boc) a été effectué et, comme pour l'aminophénol **12**, le composé obtenu est la molécule comportant le phénol protégé par le Boc (Schéma III.31).

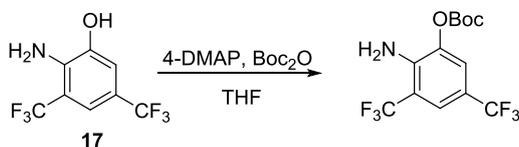


Schéma III.31 : Protection de la fonction phénol du composé **17**

Par conséquent, une baisse de l'électrophilie du mono-adduit intermédiaire à la suite de la première addition explique la réactivité observée (Schéma III.33). Contrairement à la réaction de mise en place du groupement Boc transitant par un intermédiaire activé par la 4-DMAP (Schéma III.32), cette réaction ne met pas en jeu de catalyseur.

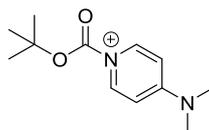


Schéma III.32 : Représentation de l'intermédiaire issu de l'attaque de la 4-Diméthylaminopyridine sur le BocOBoc

Ainsi, la pyridine a été ajoutée au milieu réactionnel à la place de l'acétate de sodium (NaOAc) dont les  $pK_b$  dans l'eau sont identiques afin de se substituer au chlore du mono-adduit et former un intermédiaire réactionnel plus réactif. Le premier essai effectué avec de la pyridine dans le THF a conduit au produit désiré avec un faible rendement. En remplaçant le THF par du dioxane et en portant le mélange à reflux, un rendement de 40 % a été obtenu pour la molécule **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** (Schéma III.33).

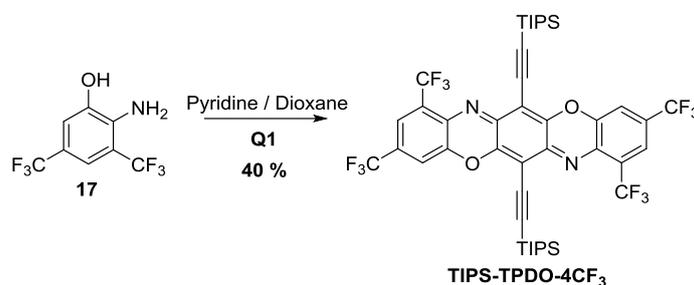


Schéma III.33 : Formation du composé **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**

### 1.2.5. **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**

Le 2-amino-5-nitrophénol étant une molécule commerciale et peu onéreuse, la synthèse de la molécule finale **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>** n'a présenté aucune difficulté. En reprenant les conditions utilisées pour l'obtention de la **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**, la molécule dinitrée a été obtenue avec un rendement de 20 %. (Schéma III.34)

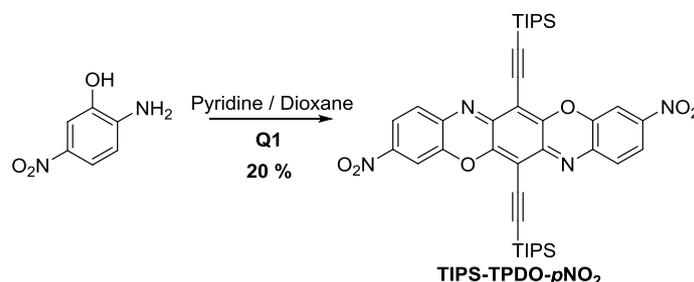


Schéma III.34 : Formation du composé **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**

D'après ces résultats, des groupements électroattracteurs en position *ortho* ou *para* de l'azote sur l'aminophénol sont nécessaires afin de former le motif TPDO. Les réactions effectuées avec le groupement *tert*-butoxycarbonyl ont montré les différences de réactivité entre le groupement alcool et le groupement amine. Une des conditions nécessaires afin de

réaliser cette réaction semble donc être le rapport de nucléophilicité entre ces deux groupements. Des calculs de chimie théorique au niveau AM1 ont été effectués sur les différents aminophénols pour évaluer ce caractère. Le tableau III.1 rassemble les valeurs obtenues de la densité électronique portée par les orbitales  $p_z$ , orbitales mises en jeu dans ce type de réaction, des atomes d'oxygène et d'azote de chaque molécule.

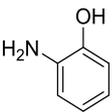
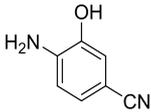
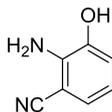
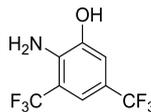
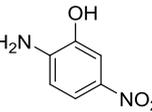
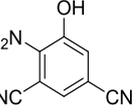
Molécules						
<b>O <math>p_z</math></b>	1,43	1,31	1,34	1,93	1,92	1,92
<b>N <math>p_z</math></b>	1,64	1,68	1,69	1,77	1,72	1,75

Tableau III.1 : Densité électronique des orbitales  $P_z$  des hétéroatomes dans les différents aminophénols

Pour les molécules *o*-aminophénol, 2-amino-5-cyanophénol et 2-amino-3-cyanophénol, l'orbitale  $p_z$  de l'atome d'azote est plus riche électroniquement (environ 1,65 électrons) que l'orbitale de l'atome d'oxygène (environ 1,35 électrons). A contrario, les molécules 2-amino-3,5-Bis(trifluorométhyl)phénol, 2-amino-5-nitrophénol et 2-amino-3,5-dicyanophénol possèdent une densité électronique  $P_z$  plus forte sur l'atome d'oxygène (1,92 électrons) que sur l'atome d'azote (environ 1,75 électrons). Cette richesse électronique plus importante liée à la présence de groupements électroattracteurs en *ortho* et *para* de l'azote induit une réactivité plus importante de l'atome d'oxygène par rapport à l'atome d'azote. Cela est en accord avec les premières constatations réalisées et est donc une condition nécessaire à la formation du motif TPDO à partir d'aminophénol.

## 2. Synthèse de Triphénodithiazines substituées solubles

### 2.1. Analyse bibliographique des voies de synthèse des TPDTs

La première voie de synthèse a été tentée en 1952 par Warburton and Farrington et utilisait le réarrangement de Smiles, mais ce fut un échec.<sup>[182]</sup> Comme pour les TPDOs, la première publication qui traite avec succès de la synthèse des TPDTs est celle de Mital et Jain,<sup>[159]</sup> une voie de synthèse mettant en jeu du bromanile ou du chloranile, et un complexe de zinc obtenu à partir de l'aminothiophénol correspondant. (Schéma III.35)

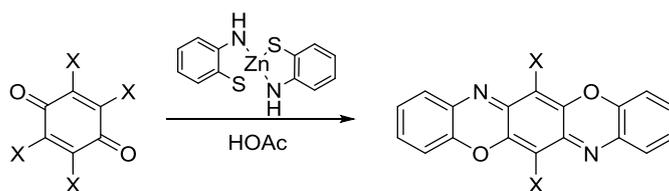


Schéma III.35 : Addition d'un complexe de zinc sur une quinone

Plus stable vis-à-vis de l'oxydation, le complexe de zinc est utilisé par les auteurs en remplacement du thiophénol libre. Ces conditions ont été reprises dans diverses publications.<sup>[183–186]</sup> L'utilisation de conditions classiques avec l'acétate de sodium dans l'éthanol est aussi possible.<sup>[187]</sup> Comme pour les TPDOs, une voie de synthèse consistant à oxyder les cycles aromatiques en *ortho* de l'azote avec de l'iode et du soufre a aussi conduit à la formation de la TPDT après réaromatisation.<sup>[188]</sup> (Schéma III.36)

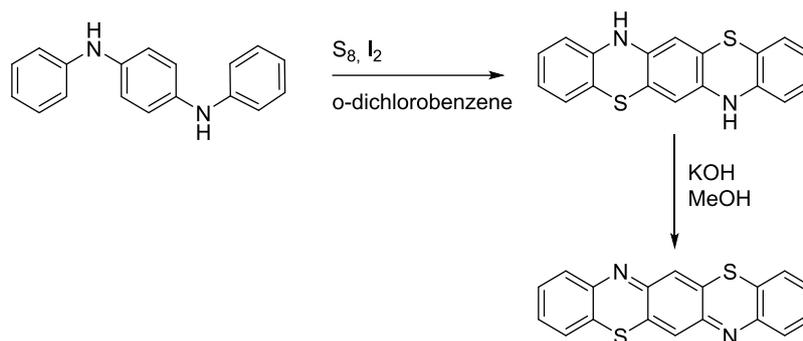


Schéma III.36 : Formation d'une triphénodithiazine par oxydation puis réaromatisation

Cette méthode de synthèse n'a cependant pas été utilisée dans d'autres travaux. D'après ces exemples et la voie de synthèse développée pour les TPDO, l'approche la plus simple consiste donc à passer par des intermédiaires de type aminothiophénol, puis à les additionner sur des quinones.

## 2.2. Synthèse des TPDTs solubles

### 2.2.1. 6,13-bis(triisopropylsilyléthynyl)triphénodithiazine **TIPS-TPDT 18**

Compte tenu du peu de publications concernant la synthèse des TPDTs, une vérification a dû être effectuée pour déterminer si cette méthode était compatible avec nos substrats. Le 2-aminothiophénol commercial a donc été engagé avec la quinone **Q1** dans des conditions classiques pour donner la molécule **18** avec un rendement de 40 % (Schéma III.37).

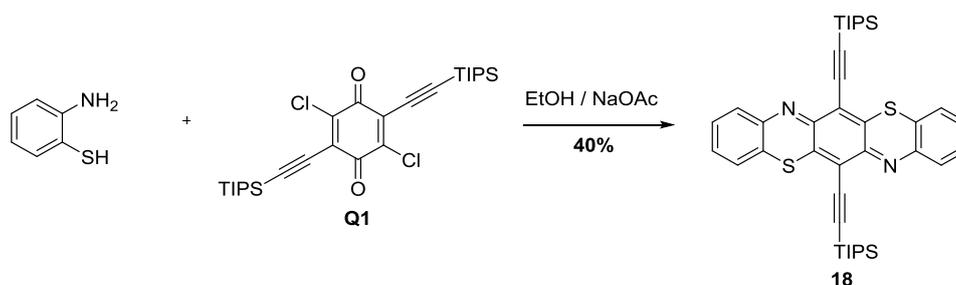


Schéma III.37 : Formation du composé **18**

Cette réaction est possible du fait de la meilleure nucléophilie de l'atome de soufre par rapport à l'atome d'oxygène. Etant donné que ces conditions opératoires permettent d'obtenir le dérivé souhaité, le schéma rétrosynthétique suivant pour obtenir la **TIPS-TPDT-4CN** substituée a d'abord été envisagé (Schéma III.38).

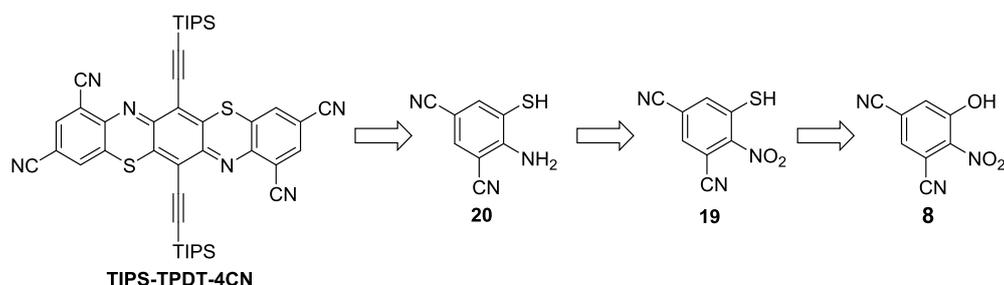


Schéma III.38 : Rétrosynthèse de la molécule **TIPS-TPDT-4CN** cible

D'après le schéma III.38, la molécule cible peut être obtenue grâce à l'intermédiaire **20**, issu de la réduction du nitrothiophénol **19**. Cette molécule **19** peut alors être obtenue à partir de l'intermédiaire **8** déjà synthétisé au laboratoire.

### 2.2.2. **TIPS-TPDT-4CN**

Une première voie de synthèse permettant la conversion de la molécule **8** en **19** est le réarrangement de Newman – Kwart<sup>[189]</sup> dont le mécanisme est rappelé schéma III.39.

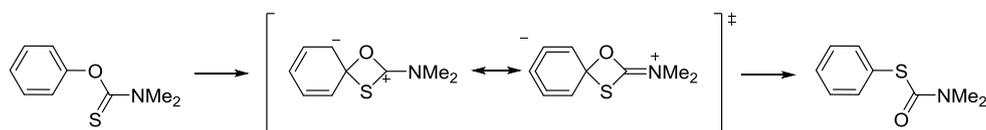


Schéma III.39 : Mécanisme du réarrangement de Newman - Kwart

Celui-ci débute par l'attaque du doublet libre de l'atome de soufre sur l'atome de carbone en *ipso* du thiocarbamate, créant ainsi une charge négative délocalisée sur tout le cycle et une charge positive stabilisée par les doublets non liants des hétéroatomes. La force motrice de cette réaction est la création d'une double liaison carbone-oxygène plus forte que la double liaison carbone-soufre. Deux autres paramètres se révèlent cruciaux dans cette réaction. Le premier est l'encombrement stérique en *ortho* de la position du réarrangement. En effet, plus la gêne sera grande hors du plan du cycle aromatique, plus l'attaque de l'atome de soufre sera difficile. Le deuxième paramètre important concerne la stabilisation électronique. La présence d'un groupement électroattracteur en *ortho* est fortement conseillée pour stabiliser la charge négative et permettre que la réaction se déroule dans des conditions favorables. Le groupement nitro réunit ces deux conditions, car il est d'une part

dans le plan du cycle aromatique, et d'autre part fortement électroattracteur. Toutes les conditions sont réunies dans le composé **8** afin de réaliser le réarrangement (Schéma III.40).

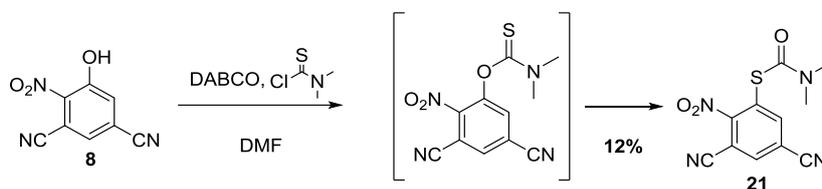


Schéma III.40 : Formation du composé **21**

La première étape est la réaction du diméthylchlorothiocarbamate avec le composé **8** en présence d'une base dans le DMF<sup>[190]</sup> qui a conduit directement au composé **21** avec un rendement de 12 %. Ce faible rendement s'explique par la faible nucléophilie du phénol, largement désactivé par les trois groupements électroattracteurs présents sur le cycle aromatique. Ensuite, le réarrangement a lieu sans chauffage supplémentaire. Afin d'augmenter la nucléophilie, d'autres bases plus fortes ont été utilisées comme le carbonate de césium et le nitrophénol a été remplacé par l'aminophénol équivalent. Ces essais se sont révélés infructueux.

Constatant que l'étape de substitution de l'oxygène par le soufre se réalisait facilement mais que l'étape limitante était la première, une nouvelle stratégie a été adoptée. Assez proche du réarrangement de Newman – Kwart, cette nouvelle voie met en jeu la mise en place d'un groupement partant sur l'oxygène afin de réaliser une substitution nucléophile aromatique (S<sub>N</sub>Ar). L'anhydride triflique a été choisi du fait de son caractère hautement électrophile. La mise en place du groupement triflate (Tf) a été effectuée dans le dichlorométhane à 0°C, ce qui a conduit au composé **22** avec un rendement de 80 % (Schéma III.41).

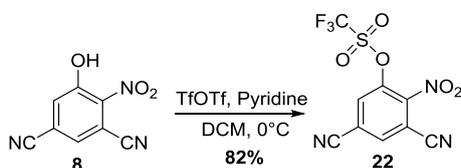


Schéma III.41 : Formation du composé **22**

Le composé **22** a été purifié par une chromatographie sur gel de silice malgré son caractère instable et caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. L'atome de soufre a ensuite été introduit par l'utilisation d'hydrogénosulfure de sodium avec un rendement 25 %. (Schéma III.42)

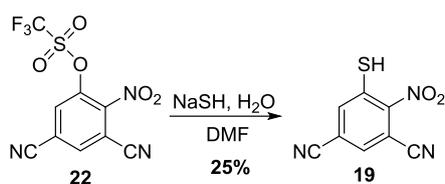


Schéma III.42 : Addition de NaSH sur le composé **22**

Une fois le produit **19** obtenu et caractérisé, il a été réduit en présence de fer dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment, mais aucun produit n'a pu être isolé. L'obtention d'un sel entre des ions de fer et l'aminothiophénol ainsi que la chimisorption du produit sur les particules de fer sont envisageables pour expliquer l'absence de produit isolé. Afin d'éviter d'utiliser un thiophénol libre pendant la réaction de réduction, les groupements protecteurs suivants ont été utilisés : le thioacétate de sodium et le 3-mercaptopropionate de butyle.<sup>[191]</sup> (Schéma III.43)

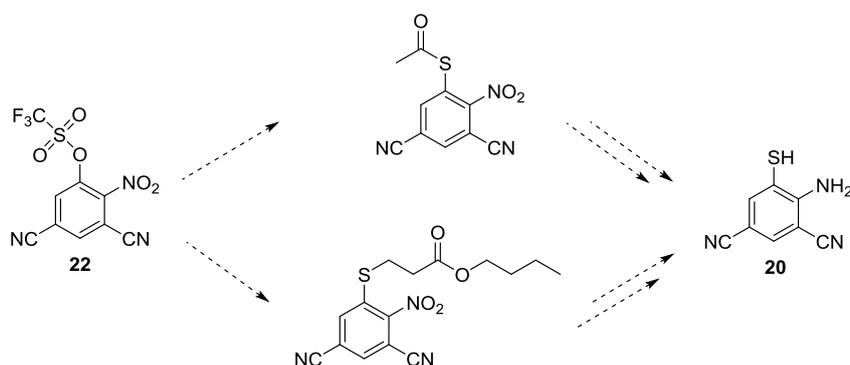


Schéma III.43 : Obtention du composé **20** à partir de **22**

Malgré de nombreux essais, les produits désirés n'ont pas pu être isolés. La réduction du composé **8** en aminophénol di-cyané **12** a été effectuée et la même suite réactionnelle a été exécutée. Malheureusement, le composé **20** n'a jamais pu être isolé. La voie de synthèse par  $S_NAr$  n'est donc pas viable.

A partir de groupements triflate, des réactions catalytiques peuvent aussi être envisagées. En effet, un certain nombre de publications traitent de l'introduction d'atomes de soufre sur des chaînes carbonées avec des systèmes catalytiques au palladium.<sup>[192-197]</sup> La réaction suivante a alors été réalisée afin de tester la réactivité du composé **22**<sup>[194]</sup> (Schéma III.44).

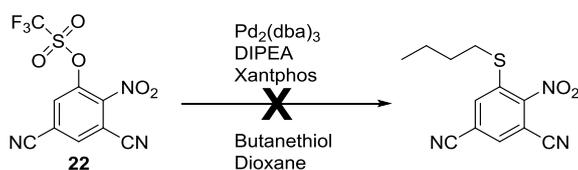


Schéma III.44 : Mise en place du butanethiol sur le composé **22**

Le composé **22** a ainsi été mis en présence de palladium, de diisopropyléthylamine, de Xantphos et du butanethiol dans le dioxane. Après plusieurs heures d'agitation, le produit désiré n'a pas pu être isolé. En revanche, la formation du nitrophénol **8** de départ a été observée plusieurs fois.

Suite aux nombreux problèmes rencontrés avec le synthon **8** dont le coût est élevé, la voie de synthèse a été modifiée afin d'introduire les groupements nitrile à partir d'un thiophénol. L'introduction de groupements cyano peut s'effectuer via une réaction de type Rosemund - Von Braun nécessitant un intermédiaire bromé (Schéma III.45). Cette réaction étant sensible à la présence de thiol, l'atome de soufre doit être protégé. De plus, l'introduction des atomes de brome via une réaction de substitution électrophile aromatique ( $SE_{ar}$ ) doit être régiosélective en *ortho* et *para* de l'azote. Le thiol étant un groupe donneur qui active les positions en *ortho* et *para* vis-à-vis des  $SE_{ar}$  comme l'azote, l'atome de soufre doit être substitué par un groupe électroattracteur.

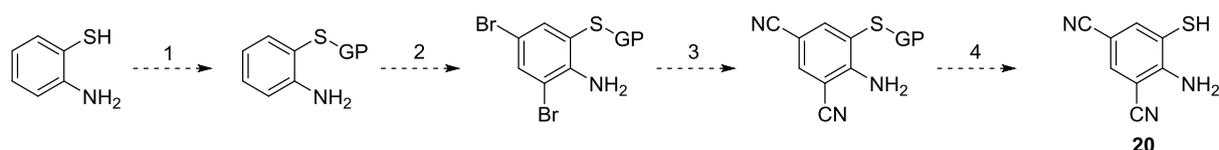


Schéma III.45 : Voie d'obtention du composé **20**

La première étape est une protection du 2-aminothiophénol par un groupement protecteur (GP). Celui-ci a deux rôles. Le premier est d'éviter que l'atome de soufre soit libre et puisse réagir dans les étapes suivantes. Le deuxième rôle est d'appauvrir en électron l'atome de soufre afin que la double bromation (étape 2) se fasse en *ortho* et en *para* du groupe amine. Ce groupement doit aussi être résistant lors de la réaction de double cyanuration (étape 3) et facilement éliminé afin de libérer la molécule cible **20** lors de la dernière étape. Le premier groupement choisi fut le groupement Boc qui a été introduit suivant les expériences réalisées dans les paragraphes précédents (Schéma III.46).

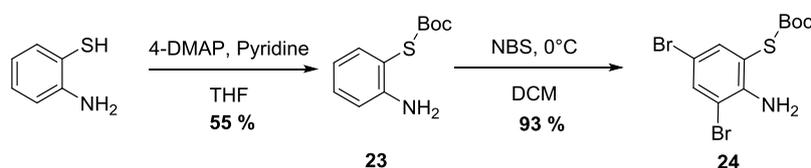


Schéma III.46 : Protection du 2-aminothiophénol puis double bromation

L'étape de protection dans les conditions précédentes a conduit au composé **23** avec un rendement de 55 %. L'utilisation du N-bromosuccinimide<sup>[198]</sup> dans le dichlorométhane a permis la double bromation régiosélective du composé **23** en molécule **24** avec un excellent rendement de 93 %. Les spectres RMN 2D de corrélation hétéronucléaire  $^1H$  et  $^{13}C$  HSQC et

HMBC ont permis de confirmer la position des atomes de brome sur le cycle aromatique. Puis, des conditions développées par Ushkov et Grushin en 2011, compatibles avec des anilines, ont été mises en œuvre sur nos substrats sans réussite.<sup>[199]</sup> (Schéma III.47)

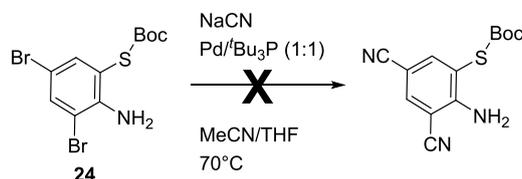


Schéma III.47 : Cyanuration du composé **24**

Une réaction sans catalyseur au palladium a ensuite été tentée avec du cyanure de cuivre dans la N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) sans succès. Le groupement Boc étant peut-être à l'origine des échecs, le groupement protecteur propionitrile a été utilisé. Celui-ci possède la particularité de ne présenter qu'une seule fonction chimique (nitrile) compatible avec notre suite réactionnelle. La libération du soufre s'effectue en milieu basique protique. Ainsi, la synthèse débute par les deux premières étapes décrites ci-dessous (Schéma III.48).

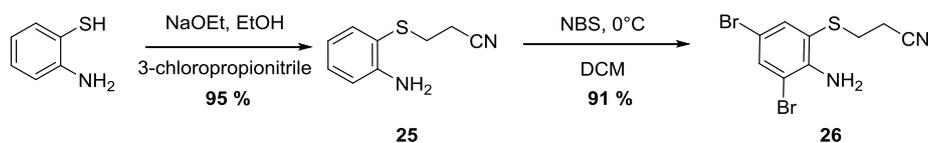


Schéma III.48 : Protection du 2-aminothiophénol puis double bromation du composé **25**

Le 2-aminothiophénol est tout d'abord déprotoné pour former le 2-aminothiophénolate de sodium dans l'éthanol,<sup>[200]</sup> puis réagit avec le 3-chloropropionitrile suivant une réaction de Williamson conduisant au composé **25** avec un excellent rendement de 95 %. Ce composé a alors subi une double bromation dans les mêmes conditions que le composé **24** pour donner le composé **26** avec un rendement de 91 %. La double cyanuration a été ensuite réalisée dans les conditions de Rosemund – Von Braun pour conduire au composé **27** avec un rendement de 20 %. (Schéma III.49)

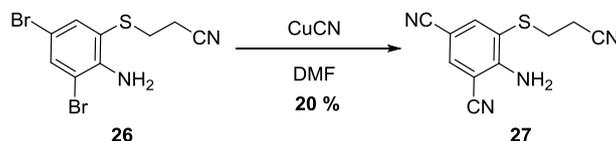


Schéma III.49 : Cyanuration du composé **26**

De nombreuses autres conditions traitant de la mise en place de nitrile à partir d'halogénoarènes sont décrites dans la bibliographie.<sup>[199,201-214]</sup> La méthode ayant permis d'isoler le produit **27** avec le rendement le plus élevé est celle décrite par Tylleman *et al*.<sup>[205]</sup> (Schéma III.50).

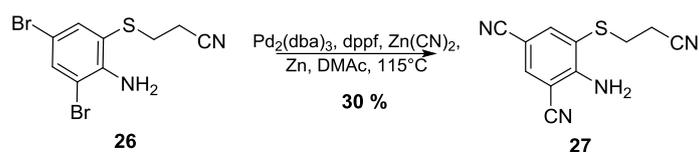


Schéma III.50 : Cyanuration du composé **26**

Cette réaction se déroule avec du palladium, le 1,1'-Bis(diphénylphosphino)ferrocène (dppf) et du cyanure de zinc dans le DMAc. Enfin, le zinc métallique neutralise le cyanure d'hydrogène HCN qui se crée pendant la réaction, et ainsi réduit l'empoisonnement du catalyseur. Le composé **27** a ainsi été obtenu avec un rendement de 30 %.

Enfin, l'étape de déprotection du propionitrile suit principalement un mécanisme de  $\beta$ -élimination E1cB. (Schéma III.51) où la position acide est en  $\alpha$  du groupe nitrile conduisant au thiophénolate.

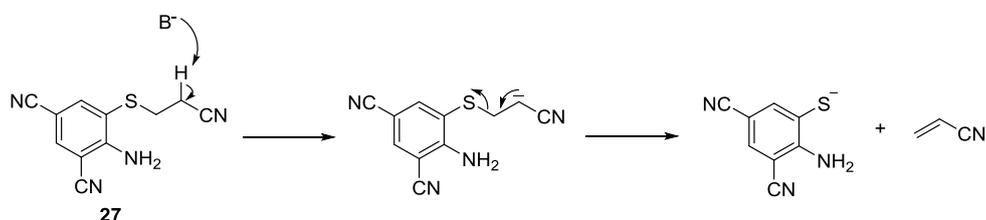


Schéma III.51 : Mécanisme de la déprotection de la fonction thioéther de **27** en thiolate

La déprotonation réalisée par une base  $\text{B}^-$  en *alpha* du nitrile entraîne la formation d'une charge négative (stabilisée par le groupement CN) qui, suite à des déplacements électroniques, libère le thiophénolate. Après traitement acide, la molécule **20** est isolée. Plusieurs conditions de déprotection sont décrites.<sup>[215–221]</sup> L'utilisation du *tert*-butanolate de potassium ( $\text{tBuOK}$ ), d'hydroxyde d'alcalins ou des carbonates est préconisée pour cette  $\beta$ -élimination. Compte tenu des problèmes rencontrés précédemment lors de l'utilisation de  $\text{tBuOK}$ , le carbonate de potassium dans le méthanol fut le choix le plus approprié (Schéma III.52).

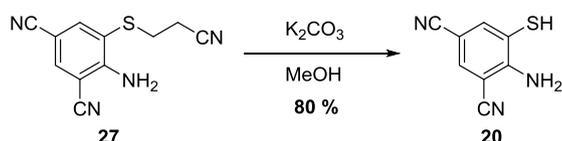


Schéma III.52 : Déprotection du composé **27**

Le composé **20** a ainsi été obtenu après précipitation, puis filtration avec un rendement de 80 %. Les  $\text{pK}_a$  du thiol et de l'ammonium sont particulièrement proches dans ce composé. Ainsi, le composé peut exister sous trois formes dans l'eau, la forme neutre désirée, le thiolate (thiol déprotoné) et l'ammonium (amine protonée). Ces deux dernières

formes sont très solubles dans l'eau contrairement à la forme neutre. Par conséquent, le lavage à l'eau de la phase organique doit être effectué à un pH où l'espèce dominante est la forme neutre. Expérimentalement, le pH de la solution donnant le meilleur rendement est situé entre 2 et 3. Ces valeurs ont aussi été obtenues par simulation des domaines de prédominance des différentes formes acido-basiques de **20** (site internet : <http://www.chemicalize.org>) (Figure III.2).

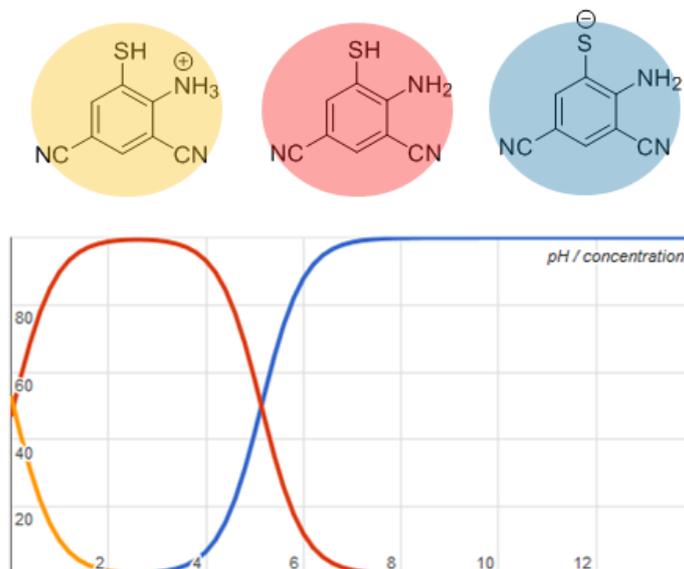


Figure III.2 : Domaines d'existence des trois formes acido/basiques d'après la simulation réalisée sur le site internet [www.chemicalize.org](http://www.chemicalize.org)

Une fois le produit **20** isolé et caractérisé, les mêmes conditions que celles précédemment utilisées pour la formation de la molécule **TIPS-TPDT 18** ont été appliquées. (Schéma III.53)

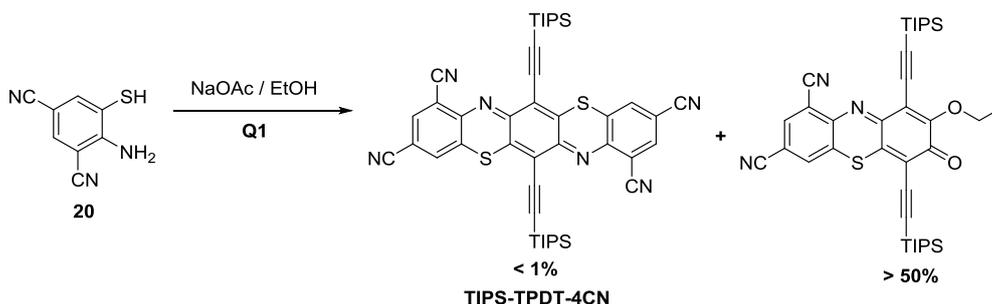


Schéma III.53: Réaction du composé **20** avec la quinone **Q1**

Dans ces conditions, la disparition rapide de la quinone **Q1** a été observée. Après extraction et purification par chromatographie sur gel de silice, deux produits ont été isolés. Le premier, bleuté, correspond à la molécule cible **TIPS-TPDT-4CN**, mais seuls quelques milligrammes ont été obtenus. Le second, orangé, est le résultat de la mono-addition du

thiophénol sur la quinone et d'une molécule d'éthanol (solvant de la réaction). Cet intermédiaire n'a pas pu être converti par la suite en **TIPS-TPDT-4CN**.

Sachant que le solvant empêche la réaction désirée de s'effectuer, de nouvelles conditions ont été testées. Tout d'abord des solvants polaires, moins nucléophiles comme l'acétone, le DMF ou le DMAc ont été employés mais, après un temps de réaction de plusieurs heures, la **TIPS-TPDT-4CN** cible ne se forme qu'en quantité réduite. D'autres bases comme des carbonates ou encore la pyridine et ses dérivés ont été engagés pour améliorer la vitesse de réaction sans succès. Au cours de ces essais, un troisième produit de couleur jaune a été identifié comme la forme réduite de la **TIPS-TPDT-4CN**. Ce composé se transformait en produit bleu voulu après vieillissement sur la silice.

Ces essais ont montré que la vitesse de réaction était supérieure lorsque l'éthanol était employé comme solvant. Par conséquent, le *tert*-butanol a été utilisé pour conserver les propriétés de solvation des intermédiaires ioniques propres aux solvants protiques, tout en limitant par l'encombrement la nucléophilie de l'oxygène responsable de l'attaque du solvant sur l'intermédiaire issu de la mono-addition. Les mêmes conditions que précédemment, mais en utilisant le *tert*-butanol comme solvant, ont été appliquées au composé **20**. (Schéma III.54)

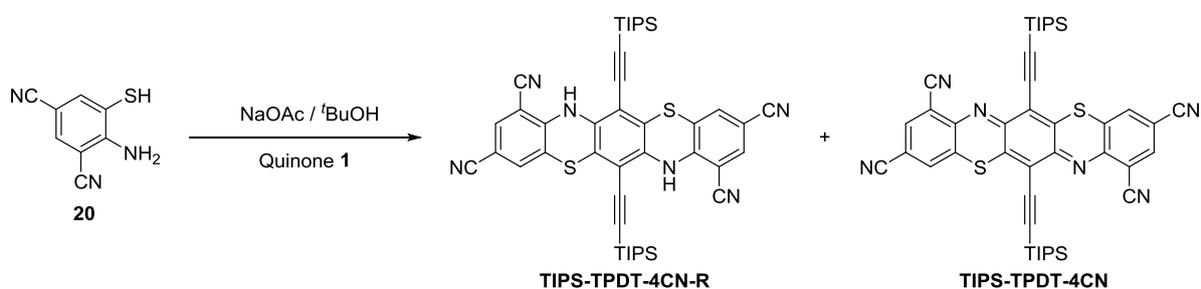


Schéma III.54: Réaction entre le composé **20** et la quinone **Q1** dans le *tert*-butanol

Au cours de cette réaction, deux composés majoritaires ont été identifiés. Le premier est la molécule issue de la réduction de la **TIPS-TPDT-4CN** : la **TIPS-TPDT-4CN-R**. Le deuxième produit est le composé désiré. La molécule réduite a été analysée en RMN  $^1\text{H}$  afin de confirmer sa structure. (Spectre III.1)

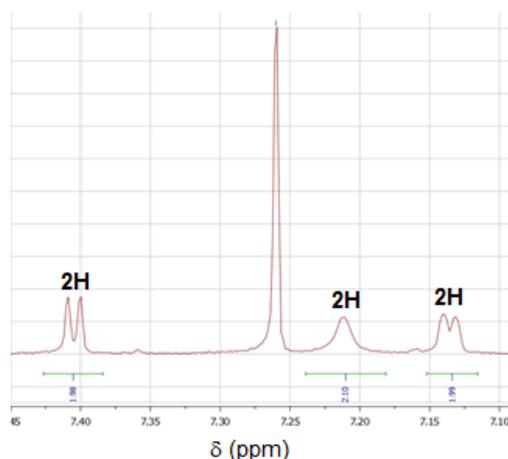


Figure III.3 : Spectre RMN de la zone aromatique de la **TIPS-TPDT-4CN-R** (solvant :  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 7.26$  ppm)

D'après ce spectre RMN, les doublets à 7,40 et 7,14 ppm ont été attribués aux protons aromatiques du cycle, la constante de couplage  $^4J = 1,8$  Hz étant en accord avec un couplage *mé*ta. Le pic large à 7,21 ppm a été attribué aux protons portés par les atomes d'azote dans la forme réduite. Afin de montrer qu'il est possible d'oxyder la **TIPS-TPDT-4CN-R** en **TIPS-TPDT-4CN**, le tétrafluoroborate de nitrosyle ( $\text{NOBF}_4$ ) a été ajouté à la **TIPS-TPDT-4CN-R** dans le dichlorométhane avec succès.

La **TIPS-TPDT-4CN**, en prenant en compte les étapes d'addition sur la quinone **Q1** et la réoxydation nécessaire de la **TIPS-TPDT-4CN-R**, a ainsi été synthétisée avec un rendement de 30 %. L'étude du système redox de ce composé est encore en cours au laboratoire afin de comprendre les différences de comportement entre la molécule oxygénée et la molécule soufrée d'un point de vue électrochimique.

### Conclusion

Toutes les molécules cible basées sur un squelette de type triphénodioxazine ou triphénodithiazine ont été synthétisées avec succès en levant un à un les verrous synthétiques rencontrés, en se basant à la fois sur une analyse bibliographique exhaustive et une étude approfondie de chaque réaction.

Tout d'abord, une voie originale mettant en jeu de nouveaux intermédiaires solubles a été mise au point pour synthétiser les molécules di-cyanées **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-oCN**. L'emploi de précurseurs solubles a été crucial et a permis l'obtention des produits cible rapidement avec une plus grande pureté. Cette voie de synthèse a ensuite été exploitée pour préparer la molécule tétra-cyanée **TIPS-TPDO-4CN** à partir d'un amino-

phénol présentant un doublet non liant sur l'azote désactivé grâce aux groupements électroattracteurs en position *ortho* et *para*.

Par ailleurs, l'utilisation de quinones portant différents groupements silylés a permis de produire la série des TPDO tétra-cyanées **TES-TPDO-4CN** et **TIBS-TPDO-4CN** selon le schéma mis au point pour l'obtention de la **TIPS-TPDO-4CN**. Ces molécules présentent des propriétés de solubilité différentes.

Puis, de nouveaux groupements électroattracteurs ont été introduits avec succès sur le squelette TPDO grâce aux connaissances des synthèses précédentes et au développement de nouvelles conditions afin d'obtenir les molécules cible **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>** et **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**.

Enfin, deux triphénodithiazines solubles ont été synthétisées avec succès à partir des aminothiophénols correspondants. L'introduction des groupements nitrile à partir d'un aminothiophénol protégé et di-bromé par une réaction de cyanuration a permis de lever les verrous synthétiques et de préparer l'*o*-aminothiophénol di-cyané **20**. Puis, l'addition de ce composé sur la quinone **Q1** a finalement permis l'obtention de la **TIPS-TPDT-4CN**.

**Chapitre IV : Propriétés  
structurales et électroniques en  
solution et à l'état solide des  
Triphénodioxazines et  
Triphénodithiazines solubles**



*Plan :*

*Introduction*

- 1. Caractérisation des propriétés électroniques des molécules en solution*
  - 1.1. Calculs quantiques*
  - 1.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible et d'émission de fluorescence*
  - 1.3. Voltampérométrie cyclique (CV)*
- 2. Propriétés structurales et électroniques à l'état solide*
  - 2.1. Structures cristallines par diffraction des rayons X*
  - 2.2. Calculs des intégrales de transfert*
- 3. Caractérisation des films*
  - 3.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible*
  - 3.2. Spectroscopie de photoélectrons ultraviolets et diagramme énergétique*

*Conclusion*

*Introduction*

Les propriétés électroniques et les structures à l'état solide des nouvelles triphénodioxazines et triphénodithiazines solubles décrites au chapitre précédent doivent être soigneusement déterminées de manière à établir les relations existant entre la structure de la molécule et, d'une part les propriétés optoélectroniques et d'autre part, l'empilement moléculaire à l'état solide.

Dans ce but, les propriétés optiques et électrochimiques des composés en solution ont été tout d'abord étudiées de manière à estimer les niveaux d'énergie de l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et de la plus basse vacante (LUMO). En parallèle, des informations complémentaires sur l'énergie et la répartition électronique de ces orbitales frontières ont été déduites des calculs de chimie théorique.

Les structures cristallographiques de la plupart des nouveaux composés ont ensuite été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristaux, ce qui a permis de dégager les grandes tendances d'empilement moléculaire en fonction de la structure de la molécule. Ces données cristallographiques ont ensuite permis d'évaluer les intégrales de transfert électronique par des calculs de chimie quantique. Enfin, les propriétés électroniques et structurales de certains de ces nouveaux composés sous forme de films minces sur différents substrats ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible et de photoélectron ultra-violet.

## 1. Caractérisation des propriétés électroniques des molécules en solution

### 1.1. Calculs quantiques

Depuis leur introduction dans les années 1960 par Hohenberg, Kohn, et Sham,<sup>[222–224]</sup> les calculs de type DFT (pour «Density Functional Theory») fournissent des informations importantes sur la structure électronique des composés moléculaires telles que les niveaux énergétiques des orbitales frontières et leurs distributions spatiales, ce qui conduit à évaluer l'influence des substituants sur la conjugaison du système  $\pi$ .

De manière à simplifier le système, les chaînes solubilisantes latérales ont été modélisées par des groupements triméthylsilylacétylène, l'influence de la nature des groupements alkyle sur l'atome de silicium sur les propriétés électroniques des composés étudiés étant négligée. Par ailleurs, les groupements TES, TIBS et TIPS ayant des effets électroniques similaires, les résultats obtenus sont considérés comme identiques pour **TES-TPDO-4CN**, **TIBS-TPDO-4CN** et **TIPS-TPDO-4CN**. Le choix de la fonctionnelle s'est porté sur la B3LYP et celui de la base sur la 6-31+G(d,p), jugées les plus pertinentes pour l'évaluation des propriétés électroniques des systèmes  $\pi$ -conjugués et les plus fréquemment utilisées par la communauté. Par ailleurs, la contribution du solvant (ici, le dichlorométhane) a été prise en compte en utilisant le modèle du continuum polarisable (IEF-PCM). Enfin, la géométrie de chaque structure moléculaire a été optimisée à partir d'une structure plane du système conjugué. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.1.

Molécules	LUMO (eV)	HOMO (eV)	Gap (eV)
<b>TIPS-TPDO</b> <sup>[149]</sup>	-3,14	-5,50	2,36
<b>TIPS-TPDO-<i>o</i>CN</b>	-3,69	-5,95	2,26
<b>TIPS-TPDO-<i>p</i>CN</b>	-3,72	-5,98	2,27
<b>TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub></b>	-3,75	-6,09	2,34
<b>TIPS-TPDO-<i>p</i>NO<sub>2</sub></b>	-4,02	-6,13	2,12
<b>TIPS-TPDT-4CN</b>	-4,10	-6,11	2,01
<b>TIPS-TPDO-4CN</b>	-4,14	-6,30	2,16

Tableau IV.1 : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO des molécules cible (référéncés par rapport au vide) - B3LYP/6-31+G(d,p) avec modèle du continuum polarisable IEF-PCM (solvant : dichlorométhane).

Toutes les molécules présentent des niveaux d'énergie LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) et HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ) plus faibles comparés à la molécule **TIPS-TPDO** initiale. Les molécules **TIPS-TPDO-*p*CN**, **TIPS-TPDO-*o*CN** et **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** possèdent une  $E_{\text{LUMO}}$  d'environ -3,7 eV, contrairement aux molécules **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>**, **TIPS-TPDO-4CN** et **TIPS-TPDT-4CN** qui

montrent une  $E_{\text{LUMO}}$  plus basse (environ -4,1 eV). De plus, les molécules substituées en *ortho* et en *para* **TIPS-TPDO-*o*CN** et **TIPS-TPDO-*p*CN** par un groupement nitrile présentent une énergie de la LUMO bien plus faible ( $\Delta \approx 0,55$  eV) que la molécule non substituée démontrant une interaction orbitale forte entre le substituant et le cœur TPDO sur ces positions. L'influence de la position de substitution, *ortho* ou *para*, sur la variation du niveau d'énergie LUMO est négligeable comme l'indique le faible écart, c'est-à-dire 0,03 eV, entre les énergies des LUMO de ces deux molécules. En outre, la comparaison des énergies des LUMOs de la **TIPS-TPDO-*p*CN** et de la **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>** d'une part, et de la **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et de la **TIPS-TPDO-4CN** d'autre part, permet de classer les substituants par effet électroattracteur croissant comme suit  $\text{CF}_3 < \text{CN} < \text{NO}_2$ . Pour le substituant le plus puissant ( $\text{NO}_2$ ), l'écart de niveau énergétique de la LUMO entre la **TIPS-TPDO** et la **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>** est de 0,88 eV. D'après cet écart, le passage de deux à quatre substituants nitro en *ortho* et *para* pourrait conduire à un composé ayant une  $E_{\text{LUMO}}$  proche de -4,9 eV, valeur en dehors de la zone de stabilité définie dans le chapitre précédent ( $\geq 4,4$  eV).<sup>[141,225,226]</sup> Ainsi, ce composé au potentiel de réduction très élevé devrait être instable dans les conditions ambiantes et difficilement isolable.

Les différents substituants influencent aussi l' $E_{\text{HOMO}}$  des molécules et par conséquent le gap énergétique. La comparaison entre les différents gaps énergétiques des dérivés **TPDO** montrent une conjugaison croissante entre les substituants et le cœur TPDO suivant l'ordre  $\text{CF}_3 < \text{CN} < \text{NO}_2$ . Comme attendu, le groupe  $\text{CF}_3$  ne possédant pas de liaisons  $\pi$ , d'orbitale vacante ou de doublet libre disponible, le gap énergétique de la molécule **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** est très proche de celui de la molécule non substituée.

En ce qui concerne le cœur aromatique soufré (**TIPS-TPDT-4CN**), le gap énergétique est plus faible que celui de la molécule oxygénée (**TIPS-TPDO-4CN**) montrant une meilleure conjugaison du système  $\pi$  avec l'atome de soufre qu'avec l'atome d'oxygène, comme cela a été déjà démontré dans le cas de la comparaison du thiophène et du furane. Néanmoins, il mérite d'être souligné que l'atome de soufre modifie peu le niveau d'énergie LUMO.

Ces calculs théoriques permettent aussi de représenter la distribution électronique des orbitales frontières (Tableau IV.2). Toutes les molécules portant des groupements électroattracteurs modifiant le gap énergétique ( $\text{CN}$  et  $\text{NO}_2$ ) montrent une densité électronique non nulle sur le substituant. La densité électronique de la HOMO et la LUMO se répartit aussi sur les triples liaisons prouvant leur conjugaison avec les cœurs TPDOs et TPDTs. Par ailleurs, la densité électronique est plus élevée sur l'atome de soufre que sur l'atome d'oxygène, ce qui est en accord avec le plus faible gap énergétique obtenu

précédemment. Enfin, cette densité électronique est aussi très importante sur les groupements nitro de la molécule **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>**, montrant la forte conjugaison du groupement NO<sub>2</sub> au système π conduisant au plus faible gap énergétique de la série des TPDOs synthétisées dans ce travail.

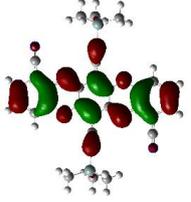
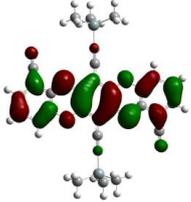
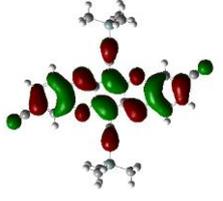
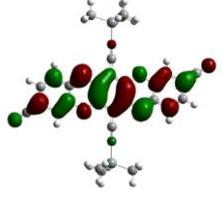
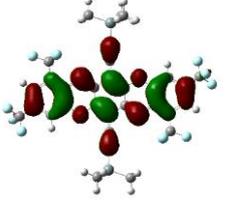
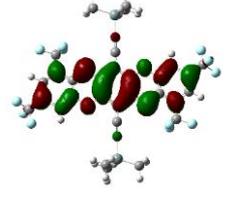
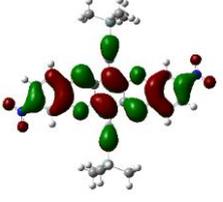
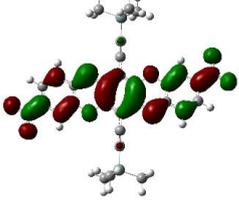
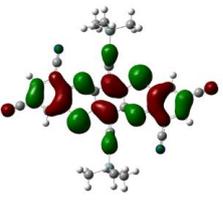
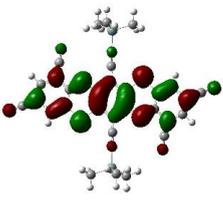
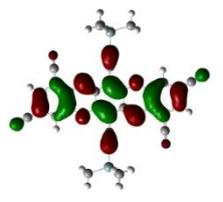
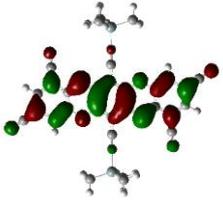
Molécule	HOMO	LUMO
TIPS-TPDO- <i>o</i> CN		
TIPS-TPDO- <i>p</i> CN		
TIPS-TPDO-4CF <sub>3</sub>		
TIPS-TPDO- <i>p</i> NO <sub>2</sub>		
TIPS-TPDT-4CN		
TIPS-TPDO-4CN		

Tableau IV.2 : Représentations des orbitales frontières des molécules cible

### 1.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible et d'émission de fluorescence

Afin de comparer les valeurs calculées dans le paragraphe précédent aux valeurs déterminées expérimentalement, les nouvelles molécules ont été étudiées par spectrométrie d'absorption et d'émission de fluorescence dans l'UV-Visible en solution dans le dichlorométhane. Les données expérimentales pertinentes compilées dans le tableau IV.3 sont les longueurs d'ondes des différents maxima d'absorption ( $\lambda_{abs}$ ), les coefficients d'extinction molaire correspondants ( $\epsilon$ ), la longueur d'onde du maximum d'émission ( $\lambda_{\text{émi,max}}$ ) ainsi que le gap optique ( $\Delta E_{opt}$ ). Les longueurs d'ondes d'excitation des molécules correspondent aux longueurs d'ondes d'absorption maximales ( $\lambda_{abs,max}$ ). Les spectres enregistrés pour les composés **TES-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-4CN** et **TIBS-TPDO-4CN** sont superposables comme suggéré par les calculs de type DFT. Ainsi seul le spectre de la molécule **TIPS-TPDO-4CN** est présenté pour les dérivés tétra-cyanés avec ceux des autres dérivés TPDO et TPDT. Les spectres d'absorption UV-Vis non normalisés sont représentés en annexe 1.

Molécule	$\lambda_{abs,max}$ (nm)	$\epsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{abs,1}$ (nm)	$\epsilon_{\lambda 1}$ (% $\epsilon$ )	$\lambda_{abs,2}$ (nm)	$\epsilon_{\lambda 2}$ (% $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{émi,max}}$ (nm)	$\Delta E_{opt}$ (eV)
<b>TIPS-TPDO</b>	521	46000	487	86	456	44	558	2,33
<b>TIPS-TPDO-<i>o</i>CN</b>	540	61600	504	91	472	47	653	2,20
<b>TIPS-TPDO-<i>p</i>CN</b>	535	55500	501	97	470	55	652	2,21
<b>TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub></b>	520	40000	493	65	463	51	678	2,17
<b>TIPS-TPDO-<i>p</i>NO<sub>2</sub></b>	555	53000	517	97	484	55	673	2,15
<b>TIPS-TPDT-4CN</b>	622	60500	577	88	535	42	696	1,91
<b>TIPS-TPDO-4CN</b>	553	60900	519	90	484	50	724	2,06

Tableau IV.3 : Propriétés optiques des molécules cible en solution dans le dichlorométhane avec  $\lambda_{abs}$  les longueurs d'ondes des maxima d'absorption,  $\epsilon$  les coefficients d'extinction molaire correspondants,  $\lambda_{\text{émi,max}}$  la longueur d'onde du maximum d'émission et  $\Delta E_{opt}$  le gap optique

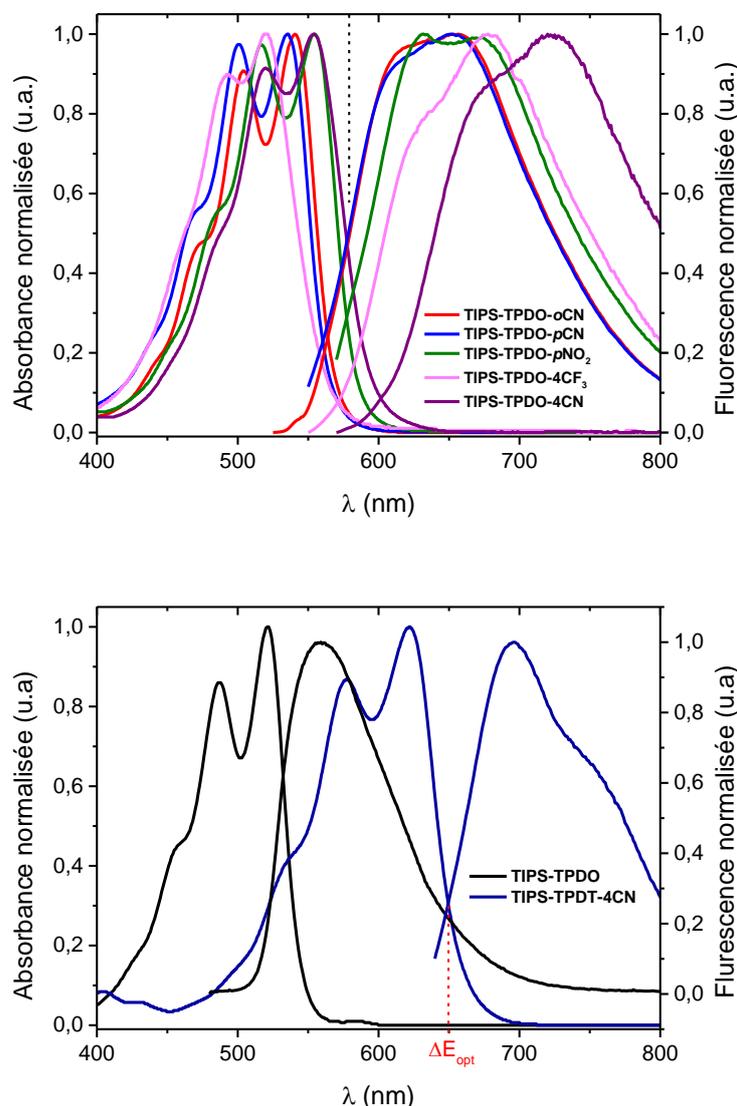


Figure IV.1 : Spectres d'absorption (partie gauche) et d'émission de fluorescence (partie droite) des molécules cibles enregistrés dans le dichlorométhane. Le gap optique ( $\Delta E_{opt}$ ) est défini comme la longueur d'onde d'intersection des courbes d'absorption et de fluorescence pour un composé.

Excepté pour la molécule **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**, toutes les molécules présentent des bandes d'absorption (Figure IV.1) dans le domaine du visible et sont déplacées vers le rouge comparé à la molécule initiale **TIPS-TPDO**, ce qui est en accord avec l'extension de la conjugaison mise en évidence par les calculs quantiques. Ce résultat conforte l'hypothèse que l'effet des groupements trifluorométhyle sur le système  $\pi$ -conjugué est purement inductif, contrairement aux autres groupements qui conduisent à des effets mésomères. De même, l'allongement du système  $\pi$ -conjugué est responsable sur les motifs TPDO symétriques et linéaires de l'augmentation du coefficient d'extinction molaire observée. De plus, tous les composés présentent une structure vibronique fine bien définie, ce qui montre la rigidité du système polycyclique. Par exemple, le spectre du composé **TIPS-TPDO-4CN**

présente deux bandes d'absorption centrées à 553 et 519 nm ainsi qu'un épaulement à 485 nm. La différence d'énergie entre ces trois bandes est d'environ  $1400\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux énergies de vibration des systèmes  $\pi$ -conjugués.<sup>[227]</sup> Par ailleurs, le remplacement de l'oxygène par le soufre conduit à un large déplacement bathochrome du maximum d'absorption passant de 553 nm pour le **TIPS-TPDO-4CN** à 622 nm pour la **TIPS-TPDT-4CN**. Ce résultat est en bon accord avec les calculs quantiques.

Les spectres d'émission de fluorescence enregistrés à partir des solutions utilisées lors de l'acquisition des spectres d'absorption ont été comparés et normalisés avec les spectres d'absorption afin de déterminer leur point d'intersection. L'abscisse de ce point a été utilisée pour calculer le gap optique ( $\Delta E_{\text{opt.}}$ ).

Pour la plupart des nouveaux composés synthétisés, l'évolution des valeurs de gap optique en fonction des substituants est identique à celle des gaps énergétiques calculés dans l'étude de modélisation moléculaire avec des écarts compris entre -0,1 et +0,03 eV. Ainsi, la base choisie est adaptée à l'évaluation des spectres optiques de dérivés TPDO et TPDT. Seule la molécule **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** présente un comportement différent. Ainsi, bien que son spectre d'absorption (en particulier son  $\lambda_{\text{abs,max.}}$ ) soit en accord avec les résultats issus des calculs quantiques, son gap optique ( $\Delta E_{\text{opt.}} = 2,17\text{ eV}$ ) est éloigné de la valeur calculée ( $\Delta E_{\text{théo}} = 2,34\text{ eV}$ ). Le plus grand élargissement de sa bande d'absorption comparé à celui de la **TIPS-TPDO** est à l'origine de cet écart. D'une part, l'élargissement relatif peut être lié à l'absorption de photons par des molécules adoptant un plus grand nombre de conformations qui, de plus, peuvent être différentes de la seule conformation retenue par le calcul. D'autre part, le substituant  $\text{CF}_3$ , contrairement aux autres groupes, est peu conjugué avec le système  $\pi$ . Ainsi, la conformation de celui-ci est moins affectée par la stabilisation énergétique liée à la conjugaison entre le substituant et le cœur aromatique et plus par l'encombrement stérique. La rotation du substituant  $\text{CF}_3$  serait alors plus libre. Cette hypothèse pourrait expliquer la plus grande largeur de la bande d'absorption et doit être en partie à l'origine des écarts constatés.

### 1.3. Voltampérométrie cyclique

La détermination des potentiels d'oxydation et de réduction par voltampérométrie cyclique des semi-conducteurs organiques synthétisés est une démarche fréquemment suivie en électronique organique afin d'évaluer l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des futurs matériaux, en complément à la détermination des niveaux d'énergie HOMO et LUMO par modélisation moléculaire. Cette méthode consiste à oxyder ou à réduire

un composé en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans une solution de ce composé et contenant également un sel de fond permettant d'assurer la conductivité du milieu. Dans notre cas, les expériences ont été réalisées dans le dichlorométhane et le sel de fond employé était l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) à la concentration 0,1 M. La référence interne utilisée était le ferrocène et les potentiels mesurés ont été recalculés par rapport au couple ferrocénium/ferrocène. Pour plus de lisibilité, seuls les voltammogrammes des molécules **TIPS-TPDO-*p*CN**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**, **TIPS-TPDT-4CN** et **TIPS-TPDO-4CN** ont été présentés figure IV.2 et les potentiels de demi-vagues de réductions de tous les composés ont été regroupés dans le tableau IV.4.

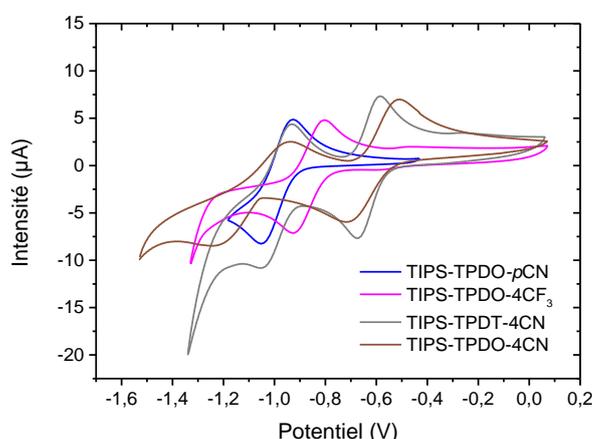


Figure IV.2 : Voltammogrammes des molécules **TIPS-TPDO-*p*CN**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**, **TIPS-TPDT-4CN** et **TIPS-TPDO-4CN**. Vitesse de balayage 0,1 V/s

Dans la fenêtre de potentiel balayée (0 à -1,6 V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), les voltammogrammes des molécules **TIPS-TPDO-*o*CN**, **TIPS-TPDO-*p*CN** et **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** présentent une vague d'oxydo-réduction réversible tandis que ceux des composés **TIPS-TPDT-4CN** et **TIPS-TPDO-4CN** en montrent deux.

Molécules	$E_{\text{red},1/2}$ vs $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ (V)	$E_{\text{red},1/2}^{(2)}$ vs $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ (V)
<b>TIPS-TPDO</b> <sup>[149]</sup>	-1,45	-
<b>TIPS-TPDO-<i>o</i>CN</b>	-1,01	-
<b>TIPS-TPDO-<i>p</i>CN</b>	-0,99	-
<b>TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub></b>	-0,88	-
<b>TIPS-TPDO-<i>p</i>NO<sub>2</sub></b>	-0,86	-1,04
<b>TIPS-TPDT-4CN</b>	-0,63	-0,99
<b>TIPS-TPDO-4CN</b>	-0,62	-1,09

Tableau IV.4 : Potentiels de réduction des molécules cible. Vitesse de balayage 0,1 V/s

Comparé à la **TIPS-TPDO** qui possède un potentiel de réduction de -1,45 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc mesuré dans les mêmes conditions,<sup>[149]</sup> l'ajout d'un groupement nitrile augmente ce potentiel d'environ 0,2 V, pour porter le potentiel de réduction de la molécule **TIPS-TPDO-4CN** à -0,62 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc. Conformément au niveau énergétique de la LUMO calculé, **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-pCN** possèdent des potentiels de réduction proches mais plus faibles que celui de la molécule **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**, démontrant, une nouvelle fois, le plus fort pouvoir électroattracteur d'un groupement nitro par rapport au groupement nitrile. Le potentiel de réduction de la molécule comportant quatre groupements trifluorométhyle est de -0,88 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc, confirmant le plus faible effet électroattracteur de ceux-ci dans cette série de substituants. Enfin, les potentiels de première réduction de la molécule soufrée **TIPS-TPDT-4CN** et la molécule **TIPS-TPDO-4CN** sont similaires, respectivement -0,63 et -0,62 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc. Tous ces résultats sont en accord avec l'évaluation des propriétés électroniques établie à partir des calculs quantiques.

Des corrélations directes ont été développées pour les composés organiques entre le potentiel de réduction et l'énergie de la LUMO pour permettre une comparaison rapide entre des composés analysés suivant des méthodologies différentes.<sup>[228]</sup> En appliquant la formule  $E_{LUMO} = - (E_{red \text{ vs } Fc^+/Fc} + 4,8 \text{ eV})$ , qui correspond à la formule la plus fréquemment utilisée dans nos conditions de mesures de potentiel de réduction, les niveaux LUMO ont été estimés. (Tableau IV.5)

Molécules	$E_{LUMO}$ (eV)
<b>TIPS-TPDO-oCN</b>	-3,79
<b>TIPS-TPDO-pCN</b>	-3,81
<b>TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub></b>	-3,92
<b>TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub></b>	-3,94
<b>TIPS-TPDT-4CN</b>	-4,17
<b>TIPS-TPDO-4CN</b>	-4,18

Tableau IV.5 : Niveaux d'énergie de LUMO estimées à partir des mesures de voltampérométrie cyclique pour les molécules cible

Les valeurs  $E_{LUMO}$  déduites de cette approche sont en accord avec celles issues des calculs de type DFT. Il mérite également d'être souligné que seules les molécules tétracyanées (**TIBS**, **TES**, **TIPS-TPDO-4CN** et **TIPS-TPDT-4CN**) possèdent une énergie de LUMO située dans la zone d'énergie (-4,1 à -4,4 eV) permettant d'obtenir des performances stables à l'air pour des OFETs de type n.<sup>[141,225,226]</sup>

Suite à cette étude en voltampérométrie cyclique et à l'observation en laboratoire d'un composé jaune conduisant après oxydation chimique à la molécule **TIPS-TPDO-4CN**, une étude spectroélectrochimique de ce composé a été réalisée par Rita Meunier-Prest, membre de l'équipe de Marcel Bouvet à l'Université de Bourgogne.

Elle a consisté à étudier l'évolution des espèces présentes en solution en fonction du potentiel appliqué, en suivant le spectre d'absorption UV-Vis du système au cours du temps. La molécule **TIPS-TPDO-4CN** présentant le potentiel de réduction le plus élevé, a été étudiée par cette méthode en particulier afin d'évaluer sa stabilité.

L'étude a été effectuée dans l'acétonitrile en présence de tétrabutylammonium hexafluorophosphate ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) comme sel de fond. L'électrode de travail était constituée d'une grille de platine, la contre-électrode d'un fil de platine, et une électrode au calomel saturé (ECS) a été utilisée comme électrode de référence. Le voltammogramme initial présente deux systèmes rédox :  $E^\circ_1 = -0,11 \text{ V/ECS}$  et  $E^\circ_2 = -0,49 \text{ V/ECS}$ . Une première électrolyse a donc été réalisée proche du potentiel  $E^\circ_1$ , l'évolution du spectre UV-Vis au cours du temps étant présenté en figure IV.3.

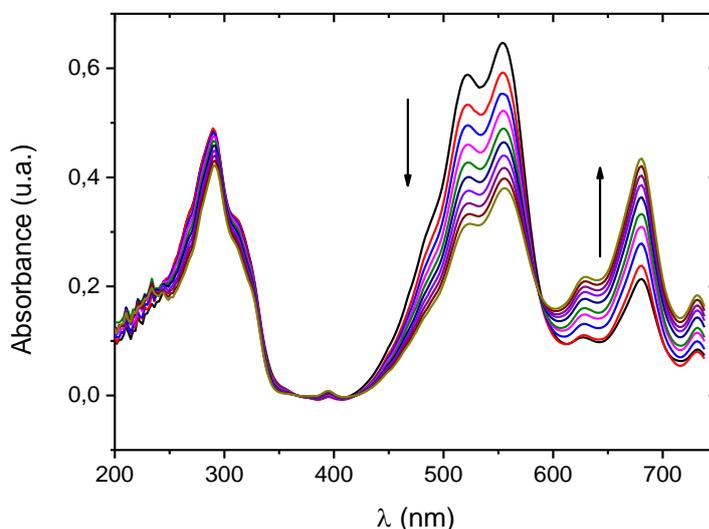


Figure IV.3 : Evolution du spectre d'absorption UV-Vis lors de l'électrolyse de **TIPS-TPDO-4CN** à  $-0.2 \text{ V/ECS}$  ( $t = 2$  à  $600 \text{ s}$ ).

Une diminution progressive de l'intensité des bandes à 520 nm et 553 nm caractéristiques de la forme neutre **TIPS-TPDO-4CN** est observée avec l'augmentation concomitante de l'intensité des bandes à 620 et à 680 nm. L'existence d'un point isobestique à 586 nm suggère la présence d'un équilibre entre la forme neutre **TIPS-TPDO-4CN** et la(les) nouvelle(s) espèce(s) formée(s). Une seconde électrolyse au même potentiel  $E^\circ_1$  a

mené aux mêmes constatations. La charge totale transférée d'environ 40 mC correspond au transfert d'un seul électron.

Une seconde expérience a été conduite sur une nouvelle solution de molécule **TIPS-TPDO-4CN** en imposant un potentiel d'électrolyse de -0,6 V correspondant au second pic de réduction (Figure IV.4).

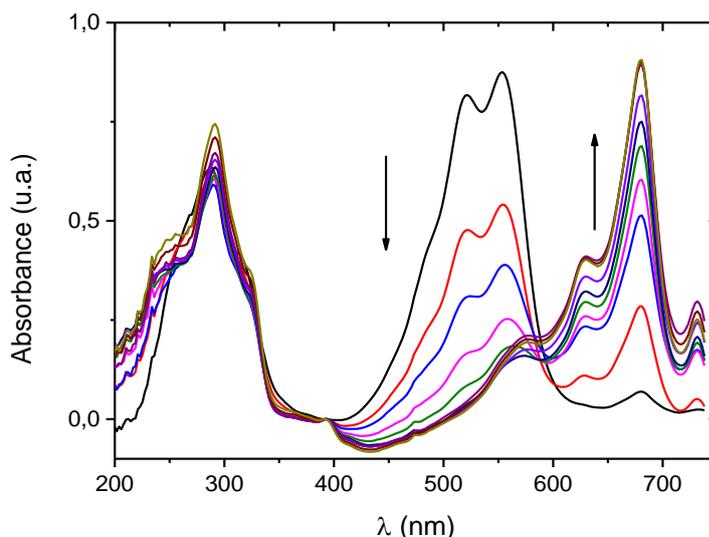


Figure IV.4 : Evolution du spectre d'absorption UV-Vis lors de l'électrolyse de **TIPS-TPDO-4CN** à -0.6 V/ECS (t = 2 à 1800 s)

Comme lors de l'expérience précédente, un point isobestique à 586 nm est observé avec la disparition des bandes de 520 et 553 nm au profit de celle à 680 nm entre le temps  $t = 2$  sec et  $t = 1202$  sec. En outre, au bout d'une heure, les bandes caractéristiques de la forme neutre **TIPS-TPDO-4CN** ont complètement disparu et les spectres cessent d'évoluer. La charge globale transférée est de 90 mC, ce qui correspond au transfert d'environ deux électrons. Par ailleurs, la réoxydation des espèces formées en imposant un potentiel de +0,1 V/ECS a conduit à la disparition progressive de la bande à 680 nm et à la réapparition des bandes à 520 et 553 nm caractéristiques de la forme neutre **TIPS-TPDO-4CN** (Figure IV.5). Le processus est donc réversible.

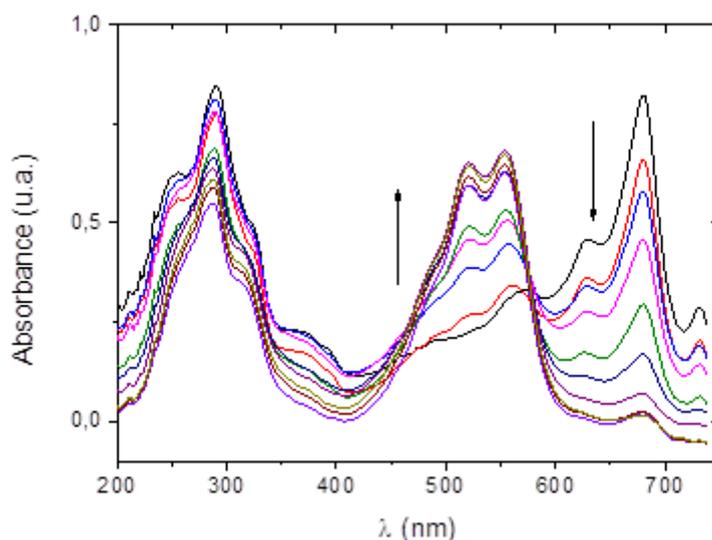


Figure IV.5 : Evolution du spectre d'absorption UV-Vis lors de la réoxydation des espèces formées à = 0.1 V/ECS (t = 2 à 1442 s)

L'étude spectroélectrochimique de **TIPS-TPDO-4CN** a donc conduit à l'observation de deux espèces distinctes. La première est la forme neutre **TIPS-TPDO-4CN** qui conduit à deux maxima d'absorption à 520 et 553 nm, tandis que la seconde présente deux bandes déplacées vers les faibles énergies, i.e. à 620 et 680 nm. Cependant lors de l'étude par voltampérométrie, au moins trois espèces ont été mises en évidence : le produit de départ **TIPS-TPDO-4CN**, le radical anion **TIPS-TPDO-4CN<sup>-</sup>** issu de la réduction à un électron et le di-anion **TIPS-TPDO-4CN<sup>2-</sup>** provenant de la réduction à deux électrons. La différence majeure entre les deux techniques est le temps d'analyse (15 s pour l'enregistrement d'un cyclovoltammogramme et 100 s entre l'enregistrement de deux spectres d'absorption). Ainsi la technique la plus rapide, la voltampérométrie cyclique, a révélé une espèce transitoire, **TIPS-TPDO-4CN<sup>-</sup>**, dont la durée de vie est inférieure au temps d'analyse de la technique la plus lente, la spectroélectrochimie. Le radical anion est consommé au cours d'une réaction qui redonne du produit de départ et le di-anion. Par conséquent, les différentes études de ces systèmes électrochimiques semblent tendre vers un mécanisme présenté schéma IV.1. Des expériences complémentaires vont être menées pour essayer d'identifier les intermédiaires **I<sub>1</sub>** et **I<sub>2</sub>**.

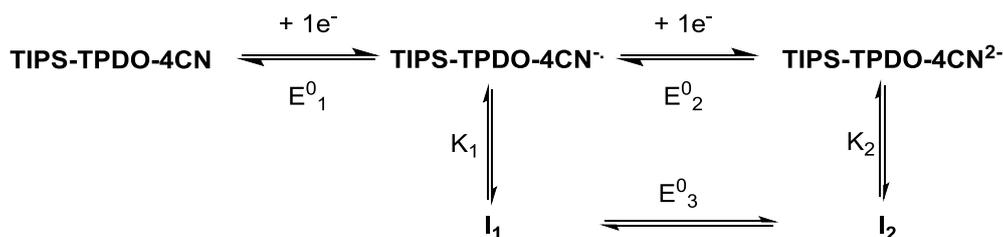


Schéma IV.1 : Evolution proposée des systèmes électrochimiques de la **TIPS-TPDO-4CN**

## 2. Propriétés structurales et électroniques à l'état solide

### 2.1. Structures cristallines par diffraction des rayons X

Afin d'étudier le type d'empilement que les molécules adoptent en phase condensée, elles ont été cristallisées à partir d'une solution de dichlorométhane avec une diffusion lente de méthanol. Les monocristaux ainsi obtenus ont été étudiés par Diffraction des rayons X (DRX). Pour des raisons de lisibilité, les atomes d'hydrogène ont été masqués. Les traits en pointillés bleus représentent les interactions lorsque les distances sont inférieures à la somme des rayons de van der Waals +0,1 Å. Pour chaque structure, deux vues principales sont proposées dans les pages qui suivent, d'autres vues étant disponibles en annexe 2.

#### 2.1.1. TIPS-TPDO-4CN

Tout d'abord, une étude du cœur TPDO a été réalisée (Figure IV.6).

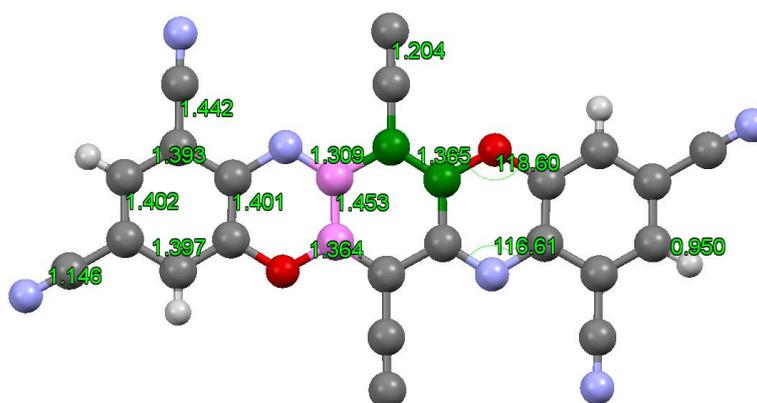


Figure IV.6: Structure cristalline de l'unité TIPS-TPDO-4CN

La résolution de la structure de la **TIPS-TPDO-4CN** a permis de connaître les différentes longueurs de liaison entre les atomes de l'édifice moléculaire. Les distances entre les atomes de carbone sur les cycles extérieurs sont comprises entre 138 et 141 pm, comparables à celles observées dans le benzène (139,9 pm).<sup>[229]</sup> Le cycle central montre, quant à lui, deux longueurs de liaisons carbone – carbone différentes. La première, entre les deux atomes colorés en rose, est de 145 pm et a un caractère entre la simple et la double liaison ( $d_{C-C, \text{cyclohexane}} = 153,5 \text{ pm}$ ).<sup>[230]</sup> L'autre liaison, entre les atomes colorés en vert, possède une longueur de 136,5 pm et montre un fort caractère de liaison double, compatible avec la forme quinoïde recherchée.<sup>[230]</sup> Les groupements nitrile possèdent une distance **N≡C** de 114,6 pm, identique à celle observée dans le TCNQ (114,4 pm) et une distance **C-CN** de 144,2 pm, comparable à une liaison classique de ce type (143,1 pm).<sup>[230]</sup> Par ailleurs, les longueurs des liaisons **C≡C** des groupements TIPS, c'est-à-dire 120,4 pm, est typique d'une

liaison triple  $C_{sp}-C_{sp}$ .<sup>[230]</sup> Enfin, la liaison entre l'atome d'azote et l'atome de carbone sur le cycle central a une longueur de 130,9 pm, conforme à la distance classique observée dans les groupements imine (128 pm). Quant à l'atome d'oxygène, il est situé à égale distance des deux atomes de carbone de 136,6 pm, confirmant la conjugaison d'une des paires non liantes de l'atome d'oxygène avec les systèmes voisins ( $d_{C-O, furane} = 136,8$  pm).<sup>[230]</sup>

Enfin, les répulsions électroniques des doublets non liants portés par les atomes d'oxygène et d'azote du système pentacyclique ont pour effet de réduire l'angle entre les hétéroatomes à 118,6° et 116,61° respectivement, au lieu de 120° pour les atomes de carbone du benzène. Contrairement à l'angle observé dans des systèmes  $sp^3$  de 109,5°, ces angles montrent le caractère double des liaisons au niveau des hétéroatomes du cycle oxazine.

L'empilement moléculaire de la **TIPS-TPDO-4CN** est représenté ci-dessous. (Figure IV.7)

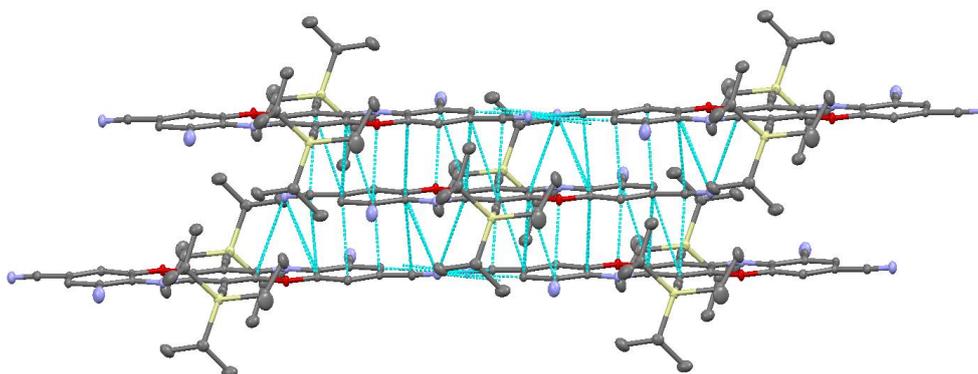


Figure IV.7 : Représentation de l'empilement moléculaire dans les cristaux de **TIPS-TPDO-4CN**

Les molécules **TIPS-TPDO-4CN** s'empilent suivant un arrangement de type mur de briques avec une distance interplanaire de 3,27 Å, favorable à une énergie de l'intégrale de transfert élevée pour tous les dimères et traduisant l'existence de fortes interactions  $\pi$ - $\pi$ . Celles-ci sont premièrement dues aux forces de dispersion de London, de type dipôle induit. Par exemple, deux noyaux benzéniques en contact forment une paire de multipôles. Ce noyau à haut degré de symétrie, possède un moment dipolaire instantané dû aux différents mouvements électroniques, créant un moment dipolaire induit instantané dans les molécules voisines. Les études théoriques et expérimentales en phase gazeuse ont permis d'estimer une énergie de dissociation des dimères de benzène d'environ 2 kcal/mol.<sup>[231]</sup> Dans le cas d'un composé aromatique uniquement hydrocarboné plus grand, la distance interplanaire d'empilement cofacial est proche de 3,4 Å à température ambiante. La plus faible distance

est observée dans le graphite (empilement de graphène) à 3,35 Å.<sup>[232]</sup> Cette distance se réduit à 3,2 Å lorsqu'une molécule appauvrie en électron forme un dimère avec un composé enrichi comme dans le cas de complexes donneur-accepteur mettant en jeu le TCNQ.<sup>[233]</sup> Ainsi, une distance inférieure à 3,35 Å suggère que des forces différentes de celle de van der Waals, comme des forces électrostatiques, interviennent dans la cohésion de l'empilement cofacial et est souvent utilisée comme indicateur de plus fortes interactions entre les orbitales frontières. A contrario, cette distance augmente pour des composés soufrés, dû à la plus grande taille de cet atome comparée à celle de l'atome de carbone.<sup>[233]</sup>

Dans le plan des TPDOs, un large cycle de dix atomes contigus entre deux TPDOs voisines est formé dont la distance entre les fonctions nitrile en *para* est de 3,23 Å ( $d_{C\equiv N...C\equiv N}$ ), la longueur de la liaison hydrogène est de 2,46 Å ( $d_{moy.,N...H}$ ) avec un angle de 147° ( $\theta_{C-H...N}$ ) (Figure IV.8). Par conséquent, les interactions impliquant les fonctions nitrile en *para* semblent aider à l'obtention de l'empilement en mur de briques. En revanche, aucune interaction intermoléculaire impliquant les groupements nitrile en *ortho* n'est visible.

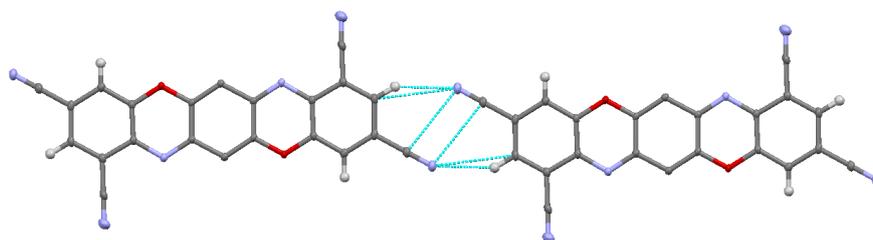


Figure IV.8 : Représentation des interactions intermoléculaires dans un dimère de **TIPS-TPDO-4CN**

### 2.1.2. **TIPS-TPDO-oCN**

La structure de la molécule **TIPS-TPDO-oCN** a également été résolue (Figure IV.9).

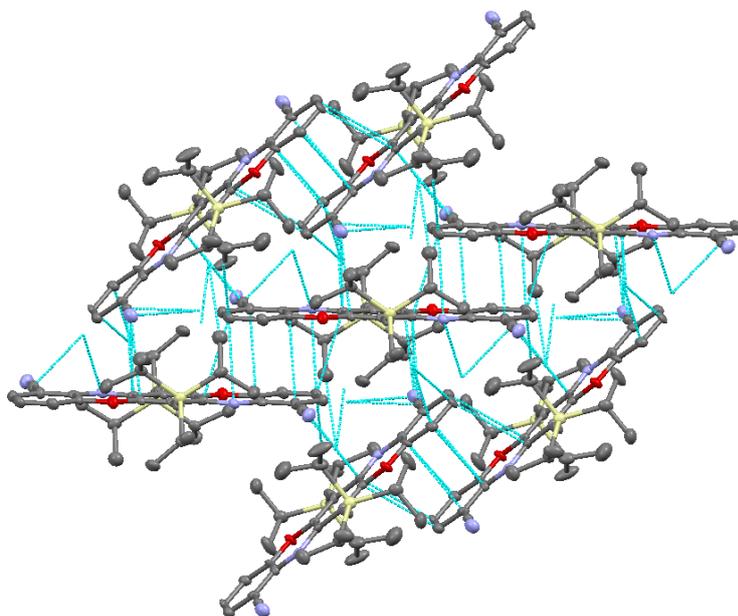


Figure IV.9 : Représentation de l'empilement moléculaire dans les cristaux de **TIPS-TPDO-oCN**

La figure IV.9 montre que les molécules s'arrangent selon un empilement de type chevrons décalés. La distance entre les cycles  $\pi$ -conjugués parallèles est de 3,35 Å correspondant à une valeur couramment observée pour de bons SCOs et typique de l'interaction  $\pi$ - $\pi$  pour un empilement cofacial de cycles aromatiques.<sup>[234]</sup> Cette distance suggère que l'énergie de dissociation du dimère face-face est principalement due aux forces de van der Waals.

Contrairement à la molécule **TIPS-TPDO** qui adopte un mur de briques parfait avec uniquement des interactions face-face,<sup>[149]</sup> cette molécule conduit en partie à des empilements face-côté. (Figure IV.10)

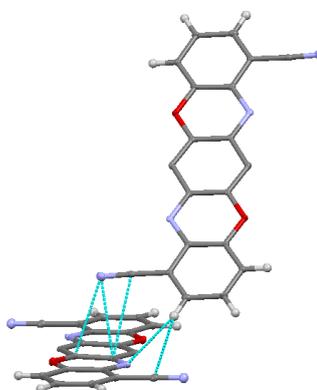


Figure IV.10 : Représentation des interactions intermoléculaires dans un dimère de **TIPS-TPDO-oCN**

Dans les dimères « face-côté », des interactions entre les groupes nitrile et les cycles aromatiques ( $d_{\pi-\pi} = 3.27 \text{ \AA}$ ) sont tout d'abord observées et peuvent être classées comme des interactions  $\pi-\pi$ . Par ailleurs, une liaison hydrogène entre l'atome d'azote du cycle oxazine et un atome d'hydrogène extérieur du cycle ( $d_{N\dots H} = 2,80 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{C-H\dots N} = 130^\circ$ ) est observée. (Figure IV.10). Les longueurs des interactions impliquant les atomes d'hydrogène sont grandes (proches de la somme des rayons de van der Waals et supérieures à  $2,2 \text{ \AA}$ ). L'interaction pourrait être classée parmi les liaisons hydrogène faibles dont l'énergie de dissociation est proche de celle observée pour des interactions de van der Waals.<sup>[235–237]</sup> En effet, comme l'indiquent les données géométriques associées à différentes forces de liaisons hydrogène (Tableau IV.6), les énergies de dissociation des interactions impliquant les groupes nitrile dans ce composé sont à classer dans la même gamme d'énergie que celle des interactions  $\pi-\pi$  décrite pour la structure de type cofaciale, ce qui rend difficile la prédiction d'un empilement.

	Strong	Moderate	Weak
interaction type	strongly covalent	mostly electrostatic	electrostat./ dispers.
bond lengths [ $\text{\AA}$ ]			
H...A	1.2–1.5	1.5–2.2	> 2.2
lengthening of X–H [ $\text{\AA}$ ]	0.08–0.25	0.02–0.08	< 0.02
X–H versus H...A	X–H $\approx$ H...A	X–H < H...A	X–H $\ll$ H...A
X...A [ $\text{\AA}$ ]	2.2–2.5	2.5–3.2	> 3.2
directionality	strong	moderate	weak
bond angles [ $^\circ$ ]	170–180	> 130	> 90
bond energy [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ]	15–40	4–15	< 4
relat. IR shift $\Delta \tilde{\nu}_{XH}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	25 %	10–25 %	< 10 %
$^1\text{H}$ downfield shift	14–22	< 14	

Tableau IV.6 : Classement et propriétés des différentes interactions en fonction de leur force.<sup>[237]</sup>

Enfin, une interaction entre l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone en  $\beta$  de la fonction nitrile de la molécule voisine est visible ( $d_{\pi(\text{CN})\dots H} = 2,75 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{\pi(\text{CN})\dots H-C} = 155^\circ$ ). Cette interaction  $\pi_{(\text{CN})\dots H}$  est rarement observée avec de bons donneurs de liaison hydrogène comme la fonction alcool ou amine.<sup>[236,237]</sup> Le plus souvent, l'hydrogène se place du côté du doublet libre de l'atome d'azote appartenant à la fonction nitrile favorisant l'alignement des atomes C, N et H. Ainsi, l'obtention d'une interaction  $\pi_{(\text{CN})\dots H-Csp2}$  est un résultat inattendu.

### 2.1.3. TIPS-TPDO-*p*CN

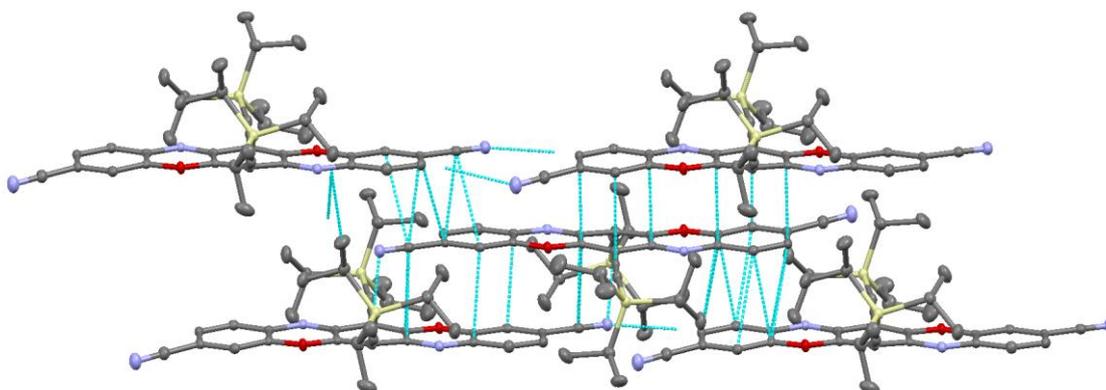


Figure IV.11 : Représentation de l'empilement moléculaire dans les cristaux de **TIPS-TPDO-*p*CN**

Comme la molécule **TIPS-TPDO-4CN**, un empilement des cœurs TPDO suivant un mur de briques est observé pour la molécule **TIPS-TPDO-*p*CN** (Figure IV.11). La distance entre les différents plans aromatiques varie de 3,26 à 3,33 Å. Ces valeurs sont relativement faibles comparées à celles de la bibliographie et sont en partie liées à la taille réduite des atomes d'oxygène et d'azote comparée à celle du carbone. Cependant, cette valeur est aussi plus faible que celle observée pour la molécule **TIPS-TPDO-*o*CN** qui est de la même famille. Par conséquent, certains dimères de la molécule **TIPS-TPDO-*p*CN** semblent être plus fortement associés que ceux de la molécule **TIPS-TPDO-*o*CN** et pourraient conduire à de plus grandes intégrales de transfert. De plus, des interactions dipolaires sont observées entre les nitriles en position *para* de l'azote ( $d_{\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{C}\equiv\text{N}} = 3,63 \text{ \AA}$ ) ainsi que des liaisons hydrogène entre le groupe nitrile et l'hydrogène extérieur du cœur TPDO ( $d_{\text{moy.}, \text{N}\dots\text{H}} = 2,50 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{\text{C-H}\dots\text{N}} = 158^\circ$ ). Cette liaison hydrogène est plus courte et l'angle plus ouvert que ceux observés pour la molécule **TIPS-TPDO-*o*CN** suggérant une énergie de dissociation des dimères associée aux liaisons hydrogène, plus forte dans le cas de la molécule **TIPS-TPDO-*p*CN**. En outre, les liaisons hydrogène et les interactions dipolaires conduisent encore à former le large cycle de dix atomes contigus au plan de la TPDO. Ces interactions étant dans le plan du cœur aromatique, elles doivent renforcer et stabiliser l'arrangement en mur de briques. (Figure IV.12)

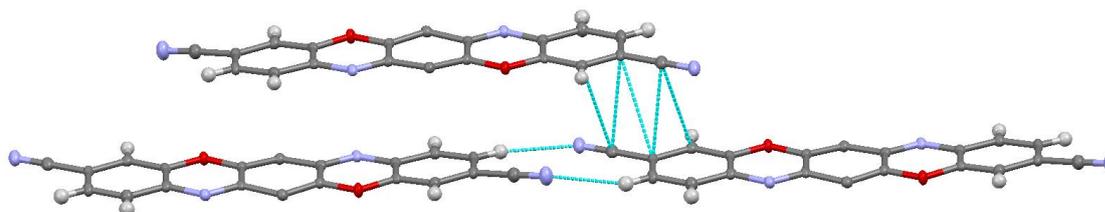


Figure IV.12 : Représentation des interactions intermoléculaires dans des dimères de **TIPS-TPDO-*p*CN**

#### 2.1.4. TIBS-TPDO-4CN

Les molécules de **TIBS-TPDO-4CN** à l'état cristallin s'arrangent également selon une structure mur de briques comme la molécule **TIPS-TPDO-4CN**, avec de nombreuses interactions entre les différents systèmes  $\pi$  (figure IV.13). La distance interplanaire est encore réduite et varie de 3,24 Å à 3,29 Å.

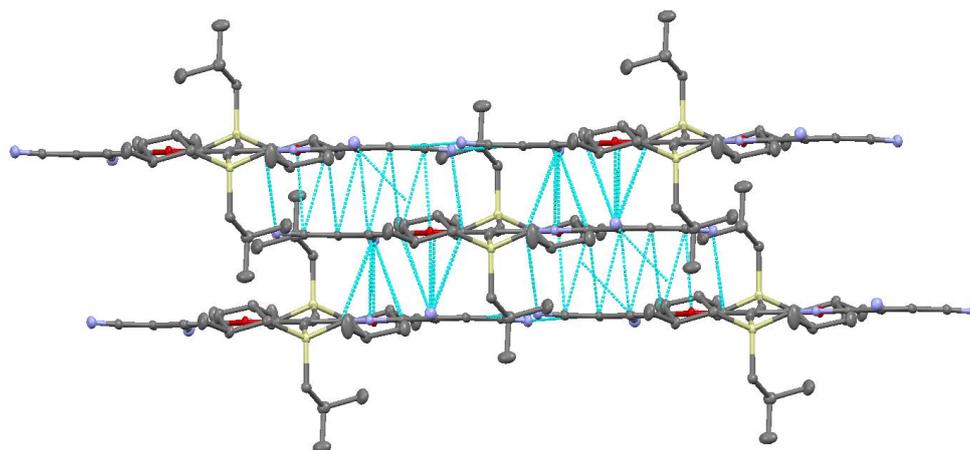


Figure IV.13 : Représentation de l'empilement moléculaire dans les cristaux de **TIBS-TPDO-4CN**

Cependant, l'augmentation de la taille des groupements solubilisants et leur forme devraient augmenter la gêne stérique (figure IV.14). L'encombrement stérique créé à cause des TIBS des molécules du feuillet  $n-1$  (à gauche) et  $n+1$  (à droite) sur la molécule du feuillet  $n$  (au centre) crée un décalage le long du petit axe de la molécule. Ainsi, les fonctions nitrile en *ortho* sont placées au-dessus des cycles aromatiques et précisément au centre du cycle oxazine. L'orientation de la fonction nitrile dont l'atome d'azote pointe vers l'atome d'oxygène du cycle oxazine peut s'expliquer par une interaction dipolaire. En effet, l'atome d'oxygène donnant ces électrons dans le système  $\pi$  peut être chargé partiellement positivement et ainsi interagir avec l'azote de la fonction nitrile. Comme précisé lors du chapitre II, l'intégrale de transfert qui quantifie le recouvrement orbitalaire n'est pas une fonction constamment décroissante en fonction de la distance et peut quand même conduire à un transport efficace.<sup>[234]</sup>

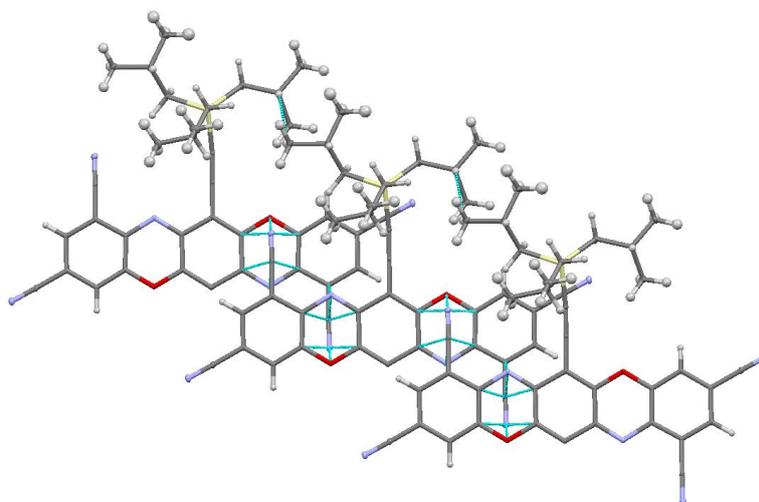


Figure IV.14 : Représentation des interactions intermoléculaires dans des dimères de **TIBS-TPDO-4CN**

#### 2.1.5. **TES-TPDO-4CN**

L'empilement des molécules **TES-TPDO-4CN** présenté sur la figure IV.15 présente également un arrangement de type en mur de briques avec des distances interplanaires particulièrement courtes et comprises entre 3,09 Å et 3,22 Å.

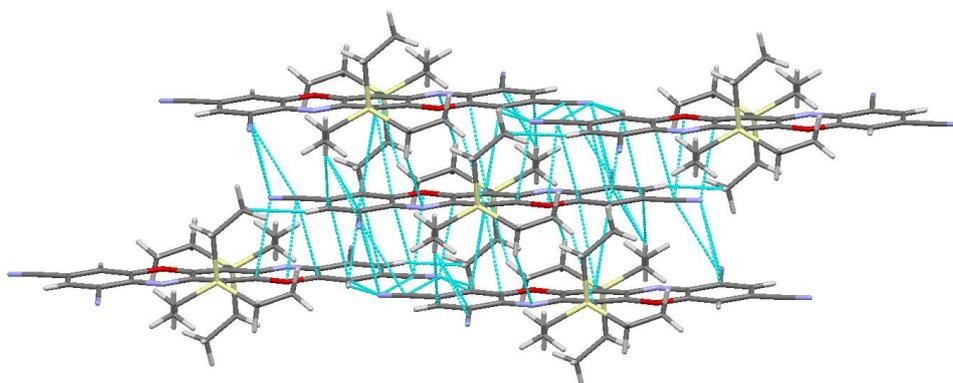


Figure IV.15 : Représentation de l'empilement moléculaire dans les cristaux de **TES-TPDO-4CN**

Comparé à la structure **TIBS-TPDO-4CN**, la gêne stérique entre les groupements silylés diminue et l'empilement est plus fortement influencé par les interactions  $\pi$  et les interactions dipolaires, ce qui explique les distances interplanaires faibles. La comparaison entre les deux structures est représentée sur la figure IV.16. A gauche de la figure, la faible taille des groupements TES permet une très forte imbrication des molécules, ce qui n'est pas le cas avec les groupements TIBS (à droite) où l'encombrement stérique est important. Cette constatation a aussi été faite par J.E. Anthony *et al.* lors d'une étude sur la variation de la

taille des groupements solubilisateurs sur le pentacène : plus la taille des chaînes latérales est importante, plus la gêne stérique entre les chaînes alkyle est prédominante et régit l'empilement, ce qui conduit au décalage des systèmes  $\pi$ .<sup>[145]</sup>

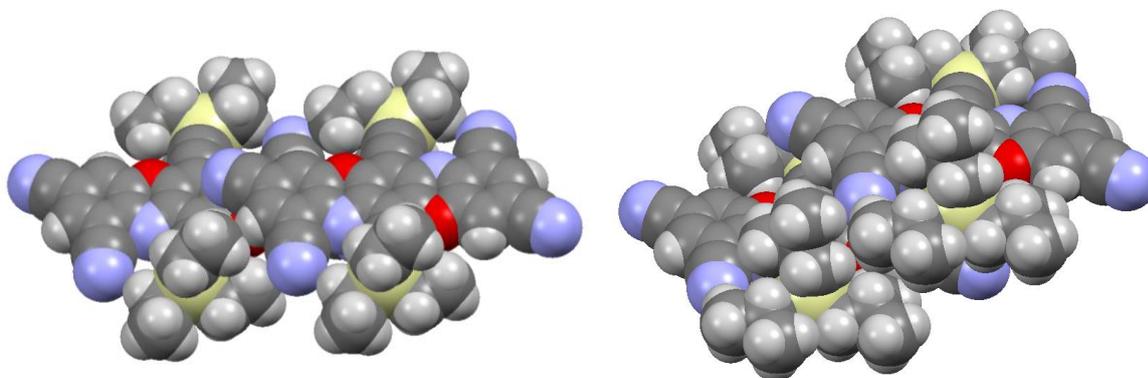


Figure IV.16 : Représentations spatiales de deux molécules **TES-TPDO-4CN** (à gauche) et de deux molécules **TIBS-TPDO-4CN** (à droite)

#### 2.1.6. **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**

La figure IV.17 décrit l'empilement moléculaire de la molécule **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**. Le mur de briques est une fois de plus l'empilement adopté par l'édifice moléculaire. Cependant, la distance interplanaire (3,4 Å) est plus grande que dans les autres cas et cela se traduit par des interactions moindres entre les différents systèmes  $\pi$ .

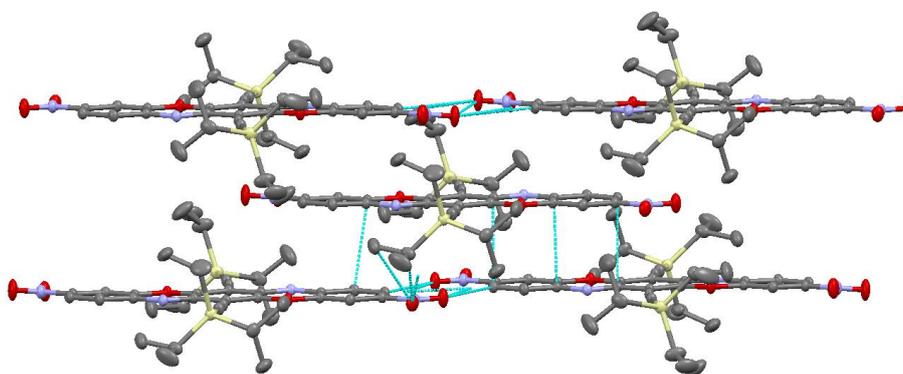


Figure IV.17 : Représentation de la structure de **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**

Des liaisons hydrogène entre les groupements nitro et les atomes d'hydrogène extérieurs du cycle permettent, comme dans le cas des nitriles, de conserver ce type d'empilement ( $d_{\text{moy.}, \text{O} \dots \text{H}} = 2,38 \text{ \AA}$ ,  $\theta_{\text{C-H} \dots \text{O}} = 173^\circ$  et  $142^\circ$ ). (Figure IV.18)

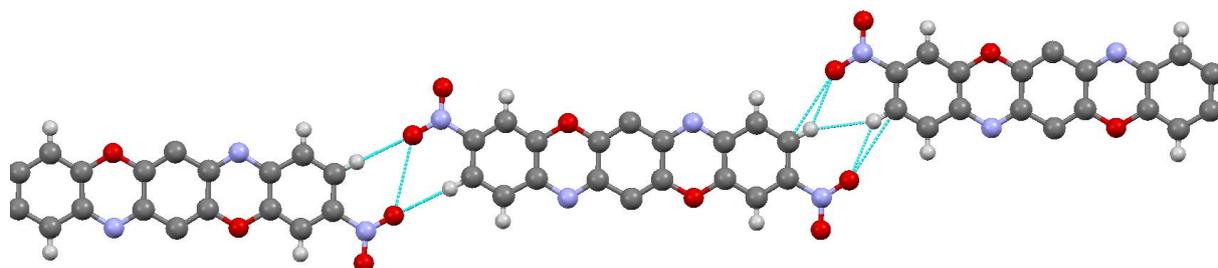


Figure IV.18 : Représentation des interactions intermoléculaires dans des dimères de **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**

## 2.2. Calculs des intégrales de transfert

Afin d'évaluer le recouvrement orbitalaire entre les molécules, les intégrales de transfert pour les électrons ont été calculées par le Prof. Frédéric Castet (Université de Bordeaux, ISM) à partir des coordonnées des atomes issus des structures cristallographiques. La figure IV.19 montre les différentes intégrales calculées dans le cas d'un empilement en mur de briques :

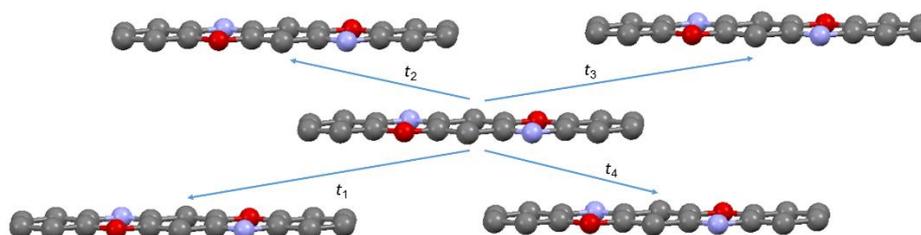


Figure IV.19 : Représentation des intégrales de transfert pour l'empilement de type mur de briques

Comme le composé **TIPS-TPDO-oCN** dont l'empilement n'est pas de type mur de briques, les intégrales de transfert correspondant aux interactions face-face et face-côté représentées ci-dessous ont été calculées (figure IV.20)

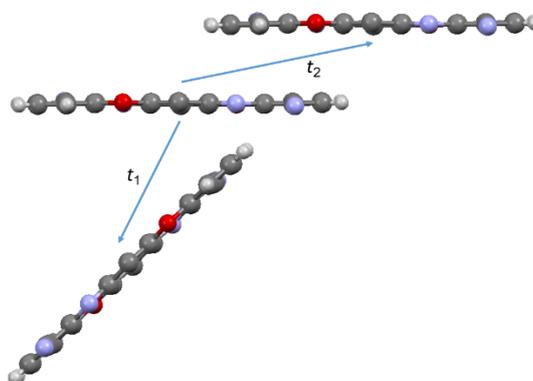


Figure IV.20 : Représentation des intégrales de transfert pour l'empilement de type chevrons décalés

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.7.

Molécules	$t_1$ (meV)	$t_2$ (meV)	$t_3$ (meV)	$t_4$ (meV)
<b>TIPS-TPDO-oCN</b>	1,4	1,4	-	-
<b>TIPS-TPDO pCN</b>	16	13	4,6	5,4
<b>TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub></b>	3,6	14,2	1,3	14,2
<b>TES-TPDO-4CN</b>	13,7	0	13,7	0
<b>TIBS-TPDO-4CN</b>	15,8	2,5	15,4	2,4
<b>TIPS-TPDO 4CN</b>	3,4	15	3,4	15

Tableau IV.7 : Intégrales de transfert obtenues par les calculs théoriques

Ces résultats indiquent que la molécule **TIPS-TPDO-oCN** possède deux intégrales de transfert assez faibles de 1,4 meV. Les autres composés conduisent à un chemin de transport privilégié pour lequel les intégrales de transfert sont supérieures à 13 meV. De plus, les composés **TIPS-TPDO-pCN**, **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**, **TIBS-TPDO-4CN** et **TIPS-TPDO-4CN** offrent des intégrales de transfert suivant des directions différentes dans le plan des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Ainsi, le transport de charges peut être théoriquement défini comme bidimensionnel.

Ces calculs montrent qu'il n'y a pas de différence majeure entre les composés d'un point de vue recouvrement orbitalaire. En effet, malgré une grande diversité des paramètres géométriques présents dans ces structures, toutes les molécules s'arrangeant en mur de briques conduisent à des valeurs maximum d'environ 16 meV. D'après ces résultats, l'existence d'une valeur limite d'intégrale de transfert d'environ 20 meV dans le cas de l'unité triphénodioxazine peut être envisagée.

### 3. Caractérisation des films

#### 3.1. Spectroscopie d'absorption UV-Vis

Les propriétés optiques des films minces des molécules synthétisées ont été également caractérisées. Des solutions de **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-pCN**, **TIPS-TPDO-oCN**, **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>** et **TES-TPDO-4CN** avec une concentration de 5 mg/mL ont été préparées dans le chlorobenzène. Une solution de **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** a été réalisée dans le THF avec une concentration de 10 mg/mL, ainsi qu'une solution de **TIPS-TPDT-4CN** à 4 mg/mL. Afin d'obtenir les spectres d'absorption UV-Vis des molécules à l'état solide, les solutions ont été déposées par voie liquide à la tournette sur des lames de verre sur lesquelles une couche de 30 nm de polystyrène réticulé a été ajoutée (Figure IV.21).

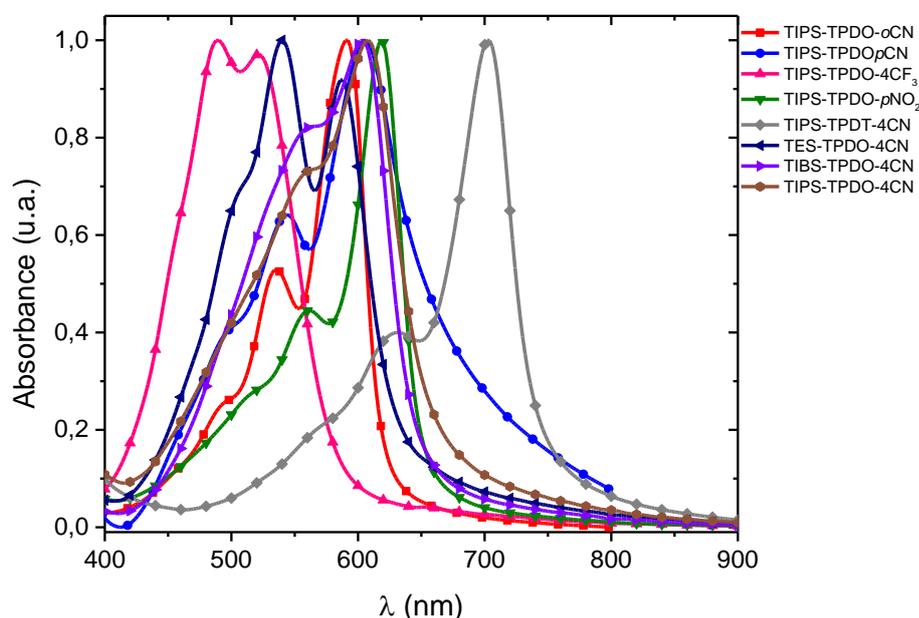


Figure IV.21 : Spectres d'absorption UV-Vis obtenus des molécules cible en films fins

Comparées au spectre enregistré en solution, de nouvelles bandes d'absorption ont été observées à des longueurs d'onde plus élevées pour chaque composé, excepté pour le composé **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** pour lequel une augmentation de l'intensité de la composante vibronique à 470 nm a été détectée. Le déplacement du maxima d'absorption vers le rouge calculé pour les composés **TIPS-TPDO-oCN** ( $\Delta=50$  nm), **TIPS-TPDO-pCN** ( $\Delta=70$ nm), **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>** ( $\Delta=64$  nm) **TES-TPDO-4CN** ( $\Delta=34$  nm), **TIBS-TPDO-4CN** ( $\Delta=52$  nm) **TIPS-TPDO-4CN** ( $\Delta=51$  nm) et **TIPS-TPDT-4CN** ( $\Delta=81$  nm) met en évidence la formation d'agrégats de type *J* en phase condensée en accord avec les structures cristallines résolues par diffraction des rayons X.<sup>[227,238–240]</sup> Ainsi, les films minces de ces composés sont sans doute formés de cristallites. De plus, l'élargissement de la bande d'absorption du composé **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**, ainsi que la faible augmentation de la bande à 470 nm suggèrent la formation d'agrégats *H* avec de faibles interactions  $\pi$ - $\pi$ . Le spectre optique du composé **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** est aussi compatible avec l'obtention d'un film amorphe.

De plus, le décalage vers le rouge augmente en fonction de la translation des cœurs TPDO suivant le grand axe dans les dimères conduisant à une plus grande intégrale de transfert en accord avec la formation d'agrégats *J*. Ainsi, la spectrométrie d'absorption UV-Vis confirme que l'augmentation de la taille du substituant silylé espace les cœurs TPDO suivant le grand axe de la molécule.

### 3.2. Spectroscopie de photoélectrons ultraviolets (UPS) et diagramme énergétique

La spectroscopie de photoélectrons ultraviolets (UPS) est une technique permettant d'estimer l'énergie des orbitales les plus hautes occupées de différents matériaux organiques ou inorganiques. Son principe est le suivant : une onde ultraviolette est envoyée sur le matériau. Sous l'effet de ce rayonnement, des électrons sont arrachés des couches externes. Un détecteur permet alors de mesurer leurs énergies cinétiques, et de remonter au potentiel d'ionisation (PI) selon la formule  $PI = hv - E_c$ , où  $hv$  est l'énergie des photons incidents (21,21 eV) et  $E_c$  l'énergie cinétique mesurée des électrons arrachés. Cette technique permet donc d'évaluer le niveau de la bande de valence du matériau.

Lors de cette expérience réalisée par Hyunbok Lee et Alejandro L. Briseno à l'Université du Massachusetts, seules les molécules **TIPS-TPDO-pCN**, **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-4CN** ont été étudiées. Elles ont été déposées par évaporation thermique (8 nm) sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> recouvert par 7 nm de chrome et 50 nm d'or. Les résultats sont présentés ci-dessous. (Figure IV.2)

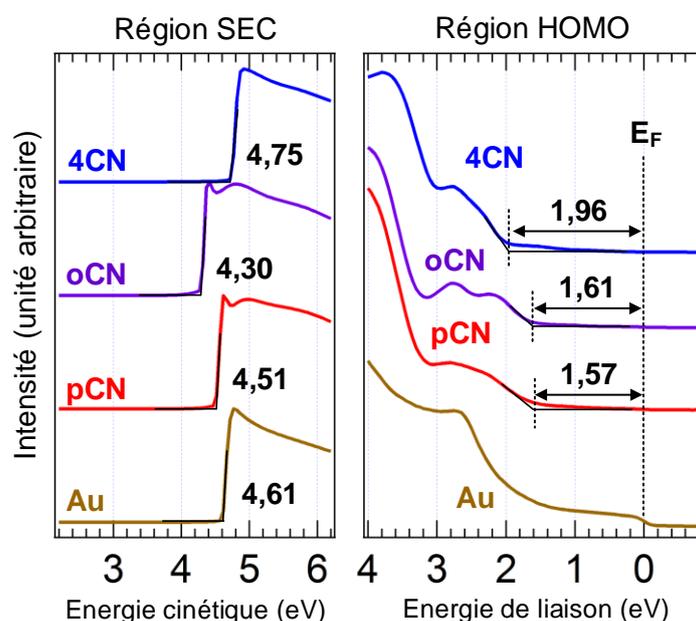


Figure IV.22 : Spectres UPS obtenus avec les trois composés **TIPS-TPDO-pCN**, **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-4CN** SEC (« secondary electron cutoff »)

Le spectre obtenu dans la région SEC (« secondary electron cutoff » ou énergie limite des électrons secondaires) a été normalisé et tracé avec l'énergie cinétique en abscisse, ce qui permet de lire directement le travail de sortie du matériau. Les travaux de sortie des composés **TIPS-TPDO-oCN**, **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-4CN** sont respectivement de 4,30 eV, 4,51 eV et 4,75 eV. Le spectre de la région HOMO a été obtenu après soustraction

d'une ligne de base non linéaire de type Shirley. Dans cette région, les composés **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-oCN** ont montré un écart avec le niveau de Fermi d'environ 1,6 eV, et de 1,96 eV pour la molécule tétra-cyanée. Alors que le potentiel d'ionisation (PI= Travail de sortie + écart avec le niveau de Fermi) des composés **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-oCN** sont presque similaires (5,91 et 6,08 eV), **TIPS-TPDO-4CN** montre un PI de 6,71 eV, ce qui confirme une baisse du niveau HOMO par l'ajout de deux nouveaux groupements nitrile. De plus, les affinités électroniques (AE) ont été estimées à partir du gap optique à l'état solide des molécules ( $AE = PI + E_g$ ). Les AE des composés **TIPS-TPDO-oCN**, **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-4CN** sont respectivement de 3,93, 4,13 et 4,86 eV. L'ordre est en accord avec les potentiels de réduction obtenus en solution, mais aussi avec les niveaux LUMO calculés par DFT. Enfin, les barrières d'injection électroniques ont été évaluées. Les énergies de liaisons de l'exciton n'ayant pas été prises en compte ou ayant été supposées constantes au regard des  $E_g$  similaires, les résultats rapportés ci-dessous sont sans doute légèrement sous-évalués. Les barrières d'injections sont de 0,37 eV/Au pour **TIPS-TPDO-oCN**, 0,38 eV/Au pour **TIPS-TPDO-pCN** et de -0,11 eV/Au pour **TIPS-TPDO-4CN**. Ces résultats sont en accord avec le caractère de semi-conducteur de type n de la série des TPDOs cyanées. Tous ces résultats sont résumés dans le diagramme énergétique présenté ci-dessous. (Figure IV.23)

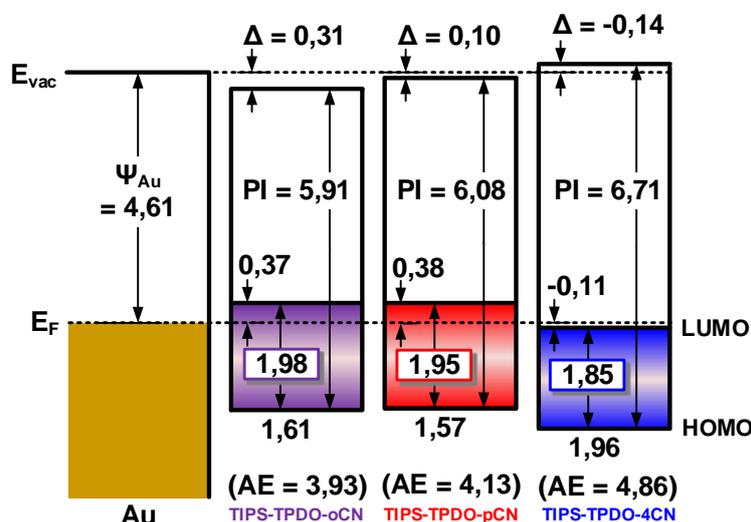


Figure IV.23 : Diagramme énergétique des composés **TIPS-TPDO-pCN**, **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-4CN**

### Conclusion

Au cours de ce chapitre, les calculs théoriques, les propriétés optoélectroniques en solution ainsi que les structures en phase condensée des nouvelles architectures de type TPDO et TPDT ont été déterminées. Tout d'abord, toutes les analyses montrent le caractère très appauvri en électrons de ces structures. De plus, excepté pour la molécule **TIPS-TPDO-**

**4CF<sub>3</sub>**, toutes les molécules s'agrègent à l'état condensé pour former des cristallites au sein desquelles de fortes interactions  $\pi$ - $\pi$  ont été mises en évidence suivant un ou deux axes. Par conséquent, les molécules cible possèdent des propriétés compatibles avec leur utilisation au sein d'OFETs de type n obtenus par voie liquide. Enfin, certaines molécules possèdent un niveau d'énergie LUMO dans la fenêtre de stabilité et leur réduction réversible en font de bonnes candidates à l'obtention de dispositifs non encapsulés stables à l'air.

Dans la suite de ce manuscrit, les résultats obtenus lors des mesures des OFETs seront discutés afin de confirmer que l'intégration de ces molécules est possible dans ces dispositifs électroniques.



**Chapitre V : Etudes des performances des transistors à effet de champ organiques à base de Triphénodioxazines et Triphénodithiazines**



Plan :

### Introduction

1. Etude des films obtenus avec les TIPS-triphénodioxazines cyanées en OFETs
  - 1.1. Architecture Bottom Gate / Bottom Contact (BG/BC)
    - 1.1.1. Utilisation du SiO<sub>2</sub>/PVT comme diélectrique de grille
    - 1.1.2. Modification des électrodes d'or avec un thiol
  - 1.2. Architecture Bottom Gate / Top Contact (BG/TC)
    - 1.2.1. Utilisation du SiO<sub>2</sub>/HMDS comme diélectrique de grille
    - 1.2.2. Modification de la surface de SiO<sub>2</sub> par une SAM OTS suivie d'une évaporation thermique des TPDOs di- et tétra-cyanées
    - 1.2.3. Discussion des performances des OFETs élaborés par évaporation thermique des molécules di- et tétra-cyanées
2. Etude des films obtenus par voie liquide **TIPS-TPDO-4CN**, **TES-TPDO-4CN**, **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDT-4CN** en OFETs
  - 2.1. Utilisation de la méthode de off-centre spin-coating sur **TIPS-TPDO-4CN**
  - 2.2. Utilisation d'un nouveau diélectrique à base de polystyrène
  - 2.3. Elaboration d'OFETs de type n par dépôt par spin-coating des molécules **TIPS-TPDO-4CN**, **TES-TPDO-4CN**, **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDT-4CN**
    - 2.3.1. Caractéristiques des transistors
    - 2.3.2. Analyse des surfaces par microscope à force atomique (AFM)
    - 2.3.3. Analyse par diffraction de rayons X sur les films minces

Conclusion

### Introduction

Après avoir décrit les synthèses (chapitre III) et les propriétés électroniques et structurales des nouvelles TPDOs et TPDTs solubles (chapitre IV), ce chapitre met en lumière la fabrication et les performances des transistors à effet de champ mettant en jeu ces nouveaux matériaux.

Tout d'abord, une première étude a été réalisée sur les molécules **TIPS-TPDO-pCN**, **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-4CN** comprenant des fonctions nitrile. Cette étude a, en partie, pour objectif la compréhension des paramètres régissant la mise en forme et les caractéristiques des OFETs en utilisant un diélectrique de type SiO<sub>2</sub> modifié avec du poly(1-

vinyl-1,2,4-triazole) ou avec des organosilanes. De plus, toutes les mesures effectuées ont permis de rationaliser les performances en OFETs de cette série de trois molécules.

Puis, toutes les molécules synthétisées ont été testées par dépôt par voie liquide sur un nouveau diélectrique à base de polystyrène. Une attention particulière a été portée sur les résistances de contact et la stabilité à l'air des OFETs obtenus.

## 1. Etude des films obtenus avec les TIPS-triphénodioxazines cyanées en OFETs

### 1.1. Architecture Bottom gate / bottom contact (BG/BT)

#### 1.1.1. Utilisation du SiO<sub>2</sub>/PVT comme diélectrique de grille

Lors de cette première approche, le choix d'étudier seulement les molécules **TIPS-TPDO-pCN**, **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-4CN** a été réalisé afin de comprendre l'effet de la position et du nombre de substituants sur les performances en transistors organiques de type n. Dans un premier temps, des substrats déjà préparés et commercialement disponibles chez Fraunhofer ont été utilisés. Ils sont composés d'une couche de silicium dopé n et d'une couche d'oxyde de silicium de 230 nm d'épaisseur. Les électrodes sont constituées de 10 nm d'ITO et de 30 nm d'or. (Figure V.1)

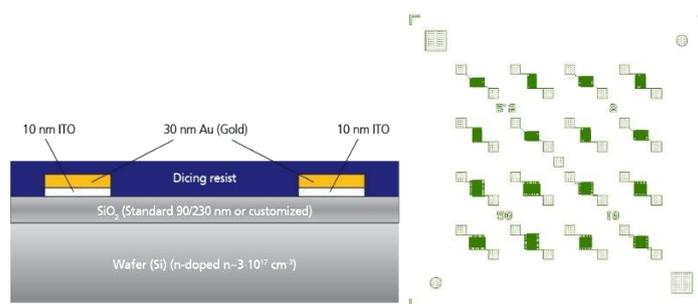


Figure V.1 : Représentation des substrats Fraunhofer

Sur ces substrats composés de seize transistors à électrodes interdigitées définissant un canal de longueur (L) comprise entre 2,5 et 20  $\mu\text{m}$  et de largeur (W) 10  $\mu\text{m}$ , 10 nm supplémentaires de poly(1-vinyl-1,2,4-triazole)<sup>[241]</sup> ont été déposés sur la couche isolante de silice par dépôt par voie liquide à la tournette. Ce polymère possède la propriété d'être hydrosoluble, mais insoluble dans les solvants organiques utilisés pour la préparation des solutions des trois composés. Les trois composés ont été dissous dans le chlorobenzène à la concentration de 15 mg/mL. Les solutions ont toutes été préchauffées à 90°C et les composés déposés à la tournette sur un substrat déjà en rotation à 3000 tours par minute (tr/min) afin d'obtenir des films homogènes sur la surface. Enfin, les substrats ont subi un chauffage à 80°C pendant 30 min afin d'éliminer les traces résiduelles de solvants. Les films obtenus sont présentés figure V.2.

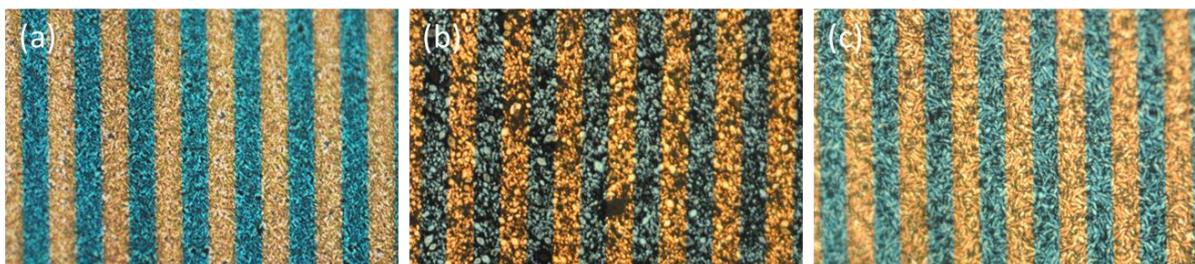


Figure V.2 : Images obtenues au microscope optique polarisé (polariseurs croisés) de (a) **TIPS-TPDO-oCN**, (b) **TIPS-TPDO-pCN**, (c) **TIPS-TPDO-4CN** déposés à la tournette/ échelle : une bande = 20  $\mu\text{m}$

D'après ces images, les trois composés semblent avoir totalement recouvert la surface. Elles indiquent toutes la formation de films polycristallins sur le substrat. Les transistors ont ensuite été caractérisés en boîte à gants en appliquant une tension  $V_{DS} = 50$  V et en faisant varier la tension de grille  $V_{GS}$  entre 0 et +50 V.

La molécule **TIPS-TPDO-oCN** a tout d'abord été testée sur des transistors possédant des canaux de largeur de 10 mm et de longueur 10  $\mu\text{m}$  et a conduit à une mobilité moyenne des électrons très faible de  $4,3 \cdot 10^{-7} \pm 9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en régime de saturation avec un ratio  $I_{on/off}$  de  $10^3$  (figure V.3, partie gauche). La tension de seuil  $V_T$  est de 30 V et l'hystérésis  $H$  d'environ 10 V.

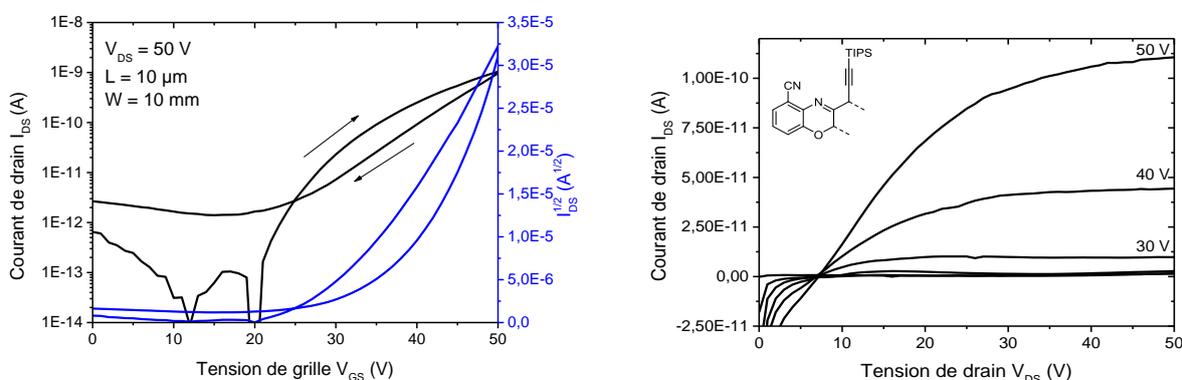


Figure V.3 : Courbes de transfert (à gauche) et de sortie (à droite) des transistors à base de **TIPS-TPDO-oCN** élaborés par voie liquide

Les courbes de sortie (figure V.3, partie droite) montrent un décalage du réseau de courbes à environ 7 V et pouvant s'expliquer par des charges piégées par le diélectrique. De plus, les transistors obtenus se sont révélés instables après plusieurs cycles de mesures, comme le montre la différence entre les courants de drain mesurés à  $V_{DS} = V_{GS} = 50$  V ( $I \approx 10^{-9}$  A à  $V_{GS} = 50$  V (Figure V.3, gauche),  $I \approx 10^{-10}$  A à  $V_{DS} = 50$  V (Figure V.3, droite)).

La molécule **TIPS-TPDO-pCN** a, quant à elle, conduit à de meilleures performances en transistors organiques de type n (Figure V.4).

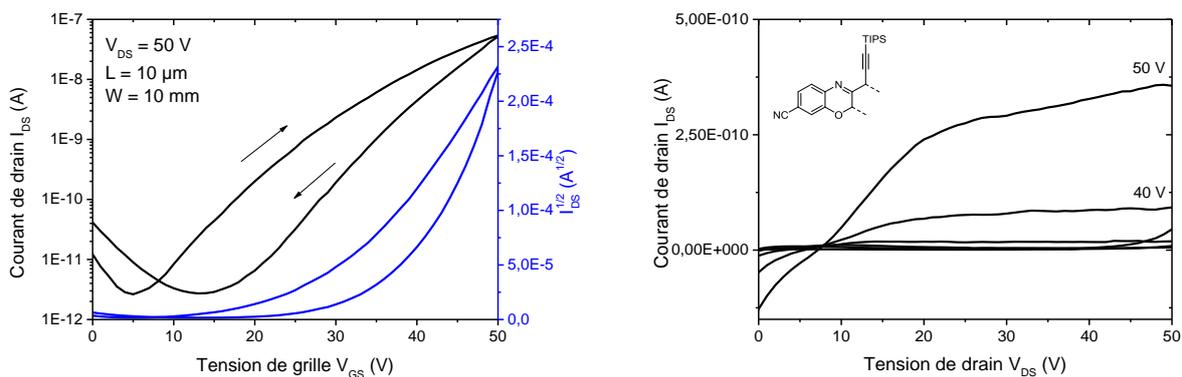


Figure V.4 : Courbes de transfert (à gauche) et de sortie (à droite) des transistors à base de **TIPS-TPDO-pCN** élaborés par voie liquide

En effet, les OFETs fabriqués à partir de cette molécule ont conduit à une mobilité moyenne de  $10^{-5} \pm 4.10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , un  $I_{\text{on/off}}$  de  $10^4$ , une tension de seuil et une hystérésis identiques à celles de la molécule précédente, c'est-à-dire 30 V et 10 V respectivement. Les mêmes remarques sur la stabilité peuvent être formulées avec ces dispositifs.

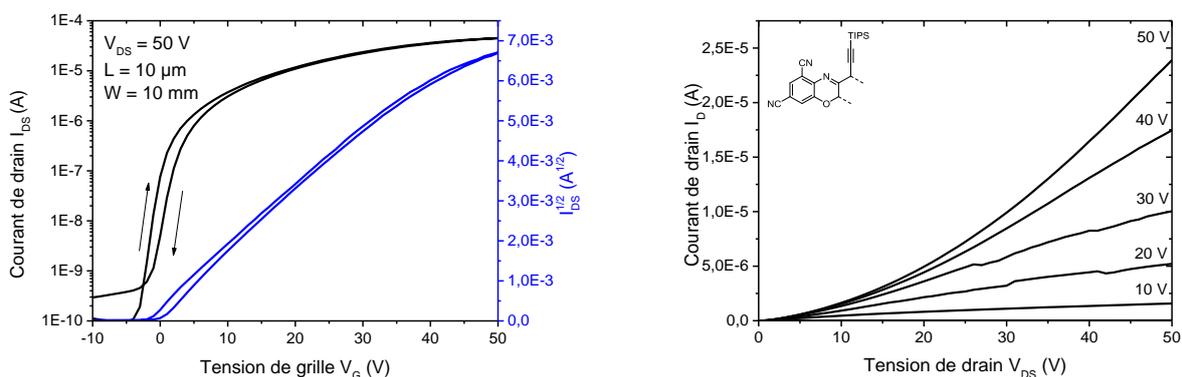


Figure V.5 : Courbes de transfert (à gauche) et de sortie (à droite) des transistors à base de **TIPS-TPDO-4CN** élaborés par voie liquide

Enfin, les OFETs à base de **TIPS-TPDO-4CN** ont conduit à une amélioration significative des performances. Comme l'indique la figure V.5, les caractéristiques des transistors sont plus intéressantes que dans les deux autres cas. La mobilité moyenne est de  $10^{-3} \pm 4.10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , le rapport  $I_{\text{on/off}}$  de  $10^5$ , la tension de seuil de -1 V et l'hystérésis réduite à 1 V. La faible tension de seuil montre une injection de charge beaucoup plus performante qu'avec les molécules précédentes. De plus, l'hystérésis presque nulle révèle que les espèces anioniques sont plus stables lors du transport de charges, moins gênées par les pièges à électrons le long du canal de conduction.

Les résultats sont rassemblés dans tableau V.1.

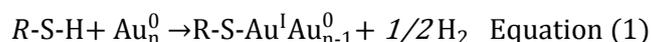
Molécules	$\mu_{\text{moy}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$V_T$ (V)	H (V)
<b>TIPS-TPDO-oCN</b>	$4,3 \cdot 10^{-7} \pm 9 \cdot 10^{-8}$	$10^3$	30	10
<b>TIPS-TPDO-pCN</b>	$10^{-5} \pm 4 \cdot 10^{-6}$	$10^4$	30	10
<b>TIPS-TPDO-4CN</b>	$10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$10^5$	-1	1

Tableau V.1 : Caractéristiques des OFETs obtenus par voie liquide à partir de **TIPS-TPDO-oCN**, **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-4CN** sur les substrats Fraunhofer. L'écart type a été calculé sur au moins 5 transistors.

Cette étude préliminaire sans optimisation met en évidence une tendance entre les trois composés de la série. Les transistors réalisés partir de la molécule tétra-cyanée présentent de meilleures caractéristiques que celles déterminées les molécules di-cyanées. Cependant, les mobilités électroniques restent modestes (c'est-à-dire  $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Comme expliqué dans le chapitre II, les différences entre le niveau de Fermi des métaux constituant les électrodes et l'affinité électronique des composés organiques jouent un rôle prépondérant dans les OFETs. Etant donné que les électrodes sont déjà déposées sur le substrat, une modification par greffage d'un thiol peut s'avérer bénéfique pour les caractéristiques des transistors.

### 1.1.2. Modification des électrodes d'or par un thiol

Le greffage d'un thiol sur des électrodes d'or est une méthode très employée pour modifier le dipôle à l'interface entre le métal et le semi-conducteur organique. Cette modification a pour but de changer le travail de sortie des électrodes. Dans le cas de l'or, le travail de sortie a été mesuré à 5,1 eV. Celui-ci est peu compatible avec la plupart des semi-conducteurs organiques de type n qui présentent souvent un niveau LUMO supérieur à -4,5 eV.



La réaction de greffage s'effectue suivant l'équation (1)<sup>[242]</sup>. Cette réaction irréversible est une addition oxydante du thiol sur la surface d'or suivie d'une élimination réductrice d'hydrogène. Etant donné que la formation d'hydrogène est énergétiquement favorable, cette chimisorption est favorisée. Afin d'étudier l'effet d'un greffage de thiol sur les électrodes de nos dispositifs, le benzènethiol (BT) a été utilisé. Cette molécule permet de réduire le travail de sortie de l'or à 4.3 eV.<sup>[243]</sup> Seule la molécule **TIPS-TPDO-4CN** a été testée dans cette configuration. En plus des dispositifs avec la couche de 10 nm de PVT, une autre modification du diélectrique de grille a été réalisée. La couche de SiO<sub>2</sub> a été fonctionnalisée avec des groupements triméthylsilyle (TMS) grâce à l'utilisation d'hexaméthylidisilazane

(HMDS). Les courbes de transfert et de sortie de ces derniers dispositifs sont présentées figure V.6.

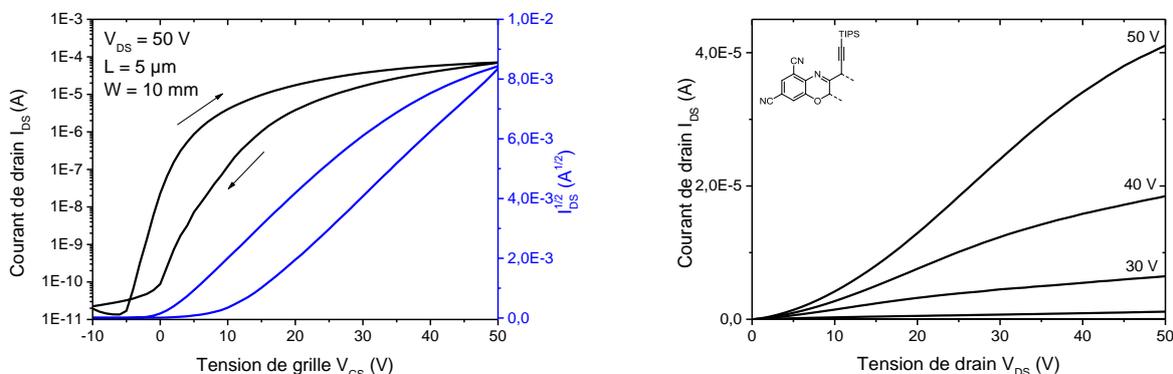


Figure V.6 : Courbes de transfert (à gauche) et de sortie (à droite) des transistors à base de **TIPS-TPDO-4CN** élaborés par voie liquide avec des électrodes d'or modifiées avec le benzènethiol et la couche de SiO<sub>2</sub> par des groupements TMS

Les dispositifs possédant la couche de PVT ont conduit à des mobilités électroniques en régime de saturation de  $2,1 \cdot 10^{-3} \pm 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , un  $I_{\text{on/off}}$  de  $10^5$ , une tension de seuil de -5 V et une hystérésis de 3 V. Les OFETs dont la surface de silice a été modifiée avec des groupements TMS ont conduit à une mobilité électronique moyenne en régime de saturation de  $3,9 \cdot 10^{-3} \pm 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , un rapport  $I_{\text{on/off}}$  de  $10^6$ . La tension de seuil est de 0 V, mais l'hystérésis passe de 3 V à 11 V. Les courbes de sortie montrent des résistances de contact importantes dans ce dernier cas. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.2.

Dispositif	$\mu_{\text{moy}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$I_{\text{on/off}}$	$V_T$ (V)	H (V)
Au / PVT	$10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$10^5$	-1	1
Au + BT / PVT	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 4,7 \cdot 10^{-4}$	$10^5$	-5	3
Au + BT / TMS	$3,9 \cdot 10^{-3} \pm 5,7 \cdot 10^{-4}$	$10^6$	0	11

Tableau V.2 : Caractéristiques des OFETs à base de **TIPS-TPDO-4CN** élaborés par voie liquide avec des électrodes d'or modifiées avec le benzènethiol. L'écart type a été calculé sur au moins 5 transistors.

Tout d'abord, la modification des électrodes par le benzènethiol a eu un effet bénéfique en termes de mobilités électroniques avec au minimum une augmentation d'un facteur deux. Le rapport  $I_{\text{on/off}}$  est conservé avec peu d'effet sur l'hystérésis (+ 2V). Les meilleures mobilités ont été obtenues avec les surfaces modifiées par des groupements TMS, mais cela induit aussi une augmentation de l'hystérésis liée sans doute à l'augmentation du nombre de pièges. Afin d'améliorer l'injection de charges dans le semi-conducteur, une architecture Bottom gate / Top contact a été réalisée.

## 1.2. Architecture Bottom Gate / Top Contact (BG/TC)

### 1.2.1. Utilisation du SiO<sub>2</sub>/ HMDS comme diélectrique de grille

#### 1.2.1.1. Résultats en OFETs de type n

Pour ce type d'architecture, les électrodes sont déposées en dernier par évaporation thermique à travers des masques. Les longueurs de canaux sont alors de 35, 60, 80 ou 120  $\mu\text{m}$ . Afin de déterminer l'influence de la nature des électrodes sur les performances des dispositifs basés sur la molécule **TIPS-TPDO-4CN**, l'or et l'argent ont été utilisés. La figure V.7 présente les courbes de transfert et de sortie des dispositifs ayant des électrodes d'or.

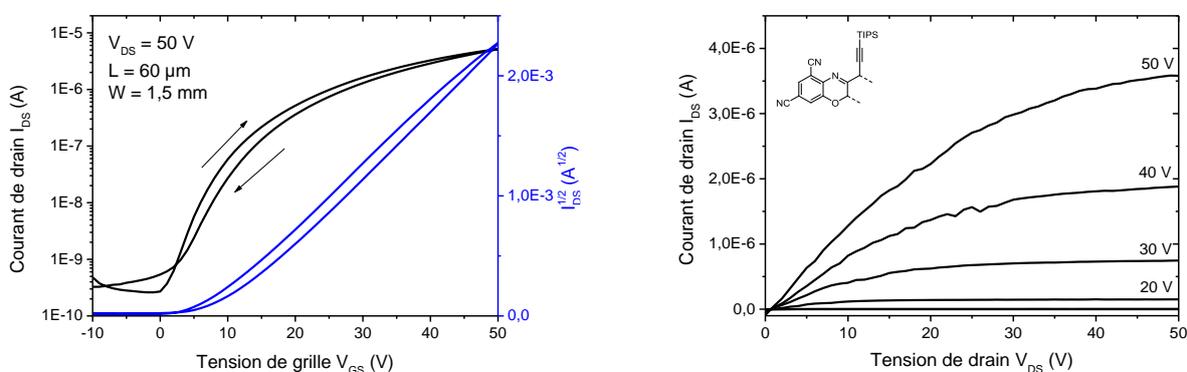


Figure V.7 : Courbes de transfert (à gauche) et de sortie (à droite) des transistors BG/TC à base de **TIPS-TPDO-4CN** élaborés par voie liquide avec des électrodes d'or

Ces dispositifs ont conduit à des mobilités électroniques en régime de saturation de  $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , un  $I_{\text{on/off}}$  de  $10^4$ , une tension de seuil de 6 V et une hystérésis de 3 V. Les courbes obtenues avec les électrodes d'argent sont données figure V.8.

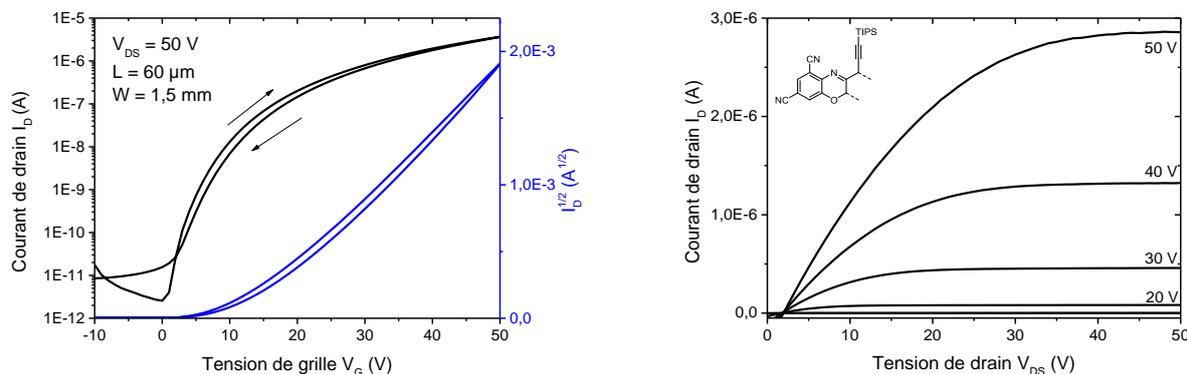


Figure V.8 : Courbes de transfert (à gauche) et de sortie (à droite) des transistors BG/TC à base de **TIPS-TPDO-4CN** élaborés par voie liquide avec des électrodes d'argent

En utilisant des électrodes d'argent à la place des électrodes d'or, les mobilités ont été similaires ( $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), mais le rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  a été augmenté à  $10^5$ . La tension de seuil a elle aussi augmenté à 11 V, mais l'hystérésis a été réduite à 2 V.

Les caractéristiques des transistors avec les électrodes d'argent nous ont amenés à choisir ces paramètres pour étudier dans les mêmes conditions les molécules di-cyanées. Elles ont aussi été déposées par voie liquide, mais les transistors mesurés n'ont montré aucun effet de champ de type n. La grande taille des canaux utilisés et la forte résistivité de ces matériaux sont peut-être à l'origine du mauvais fonctionnement de ces transistors. Afin de s'assurer du recouvrement de la surface et du caractère polycristallin du film, les dispositifs ont été observés par microscopie optique et étudiés par diffraction des rayons X.

### 1.2.1.2. Morphologie des films minces

Afin d'étudier la morphologie des différents films minces formés par les molécules, des analyses optiques et de surface ont été réalisées. Tout d'abord, les images obtenues par microscopie optique à lumière polarisée (polariseurs croisés) sont présentées figure V.9.



Figure V.9 : Images obtenues au microscope optique polarisé (polariseurs croisés) des films de (a) **TIPS-TPDO-oCN**, (b) **TIPS-TPDO-pCN**, (c) **TIPS-TPDO-4CN** déposés par voie liquide – La barre noire représente 50 nm

Les trois films sont formés de grains traduisant le caractère polycristallin du film. Pour la molécule **TIPS-TPDO-oCN**, des trous dans la surface sont observés, ce qui est défavorable à un transport de charges efficace. Pour les deux autres molécules, des films continus à cette échelle ont été obtenus. De plus, la taille des grains est plus grande dans le cas du **TIPS-TPDO-pCN**. Afin de vérifier cela à l'échelle nanométrique, une analyse par microscopie à force atomique (AFM) a été réalisée. Les images correspondantes sont présentées figure V.10.

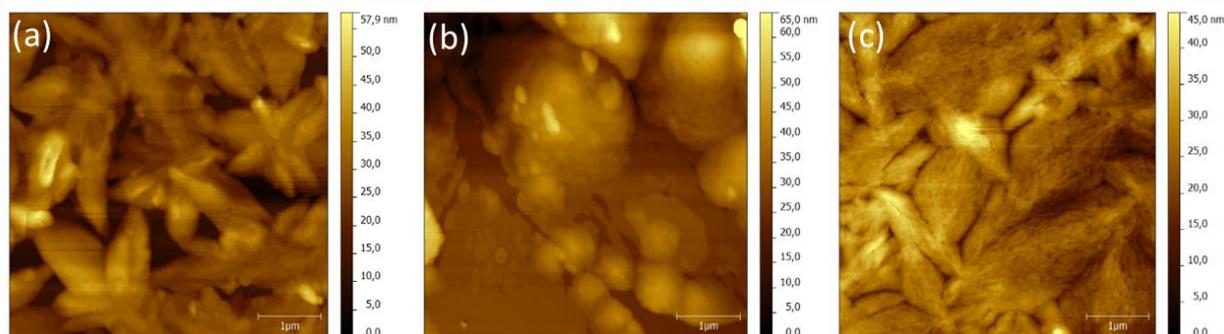


Figure V.10 : Images obtenues au microscope à force atomique des films de (a) **TIPS-TPDO-oCN**, (b) **TIPS-TPDO-pCN** et (c) **TIPS-TPDO-4CN** par voie liquide

Les films étudiés ici sont tous continus et présentent des cristaux de taille maximale 2  $\mu\text{m}$ . Les rugosités ( $R_a$ ) de ces films sont de 5,35 nm pour le composé cyané en *ortho*, 6,40 nm pour le composé cyané en *para* et 4,53 nm pour le composé tétra-cyané.

### 1.2.1.3. Diffraction des rayons X sur les films minces

Les différents films ont également été étudiés par diffraction des RX (Figure V.11).

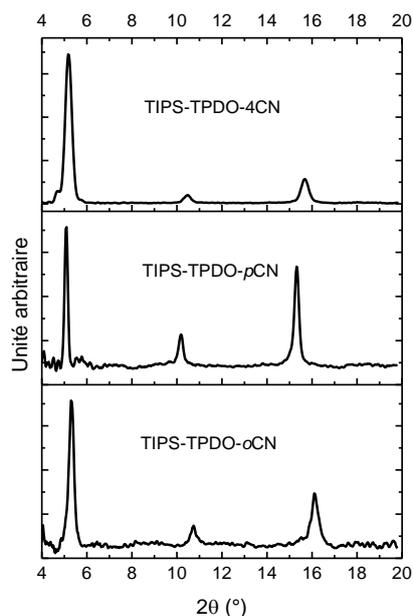


Figure V.11 : Diffractogrammes RX des films de **TIPS-TPDO-oCN**, **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-4CN** préparés par voie liquide

Les films de **TIPS-TPDO-4CN** conduisent à des pics à 5,2°, 10,5° et 15,6° qui correspondent en appliquant la loi de Bragg à une distance interréticulaire  $d$  identique de 16,9 Å. Cela permet de conclure que ces trois plans sont dans la même direction. Le même raisonnement a été tenu pour les deux autres molécules. L'obtention de ces pics confirme le caractère cristallin des films. Les résultats et l'attribution des pics sont rassemblés dans le tableau V.3.

Molécules	$2\theta_{001}$ (°)	$2\theta_{002}$ (°)	$2\theta_{003}$ (°)	$d$ (Å)	$d_{\text{simul}}$ (Å)	Taille cristallites (nm)
<b>TIPS-TPDO-4CN</b>	5,2	10,5	15,6	16,9	16,6	42
<b>TIPS-TPDO-pCN</b>	5,1	10,2	15,3	17,3	16,4	78
<b>TIPS-TPDO-oCN</b>	5,3	10,7	16,1	16,5	15,9	60

Tableau V.3 : Données extraites des diffractogrammes des différents films minces de **TIPS-TPDO-oCN**, **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-4CN** préparés par voie liquide

Les diffractogrammes montrent tous des pics correspondant aux plans d'indice 001, 002 et 003. Par conséquent, tous les cristaux s'orientent de manière identique avec le plan *ab* de leur maille cristalline parallèle au substrat. La valeur *d* obtenue est comparée aux valeurs simulées à partir des données cristallographiques obtenues sur monocristaux pour les trois orientations envisagées (substrat parallèle à *ab*, *ac* ou *bc*). Le tableau montre que la valeur simulée obtenue pour l'orientation "*ab*" est proche de la valeur expérimentale. Comme dans le cas du TIPS-pentacène<sup>[244]</sup> et de la **TIPS-TPDO**,<sup>[149]</sup> ces résultats s'interprètent au mieux par des molécules présentant leur groupe silylé à la surface et un empilement de leur système conjugué parallèle à la surface du diélectrique. Cette orientation est idéale pour transporter des charges dans notre configuration de transistor.<sup>[244]</sup> La faible différence observée entre les données cristallographiques obtenues sur films et sur monocristaux indique que les empilements moléculaires sont semblables mais pas identiques.

Enfin, à partir de ces mesures, la taille des cristallites dans la direction *c* (perpendiculaire au substrat) a été déterminée en utilisant la formule simplifiée de Scherrer (équation (2)) :

$$t = \frac{0,9 * \lambda_{Cu}}{\varepsilon * \cos(\theta)} \quad \text{Equation (2)}$$

où  $\lambda_{Cu}$  est la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre (1,540562 Å),  $\varepsilon$  la largeur du pic à mi-hauteur et  $\theta$  le demi-angle de déviation. Ces tailles sont reportées dans le tableau V.3. Les tailles de cristallites sont de 42 nm pour **TIPS-TPDO-4CN**, 78 nm pour **TIPS-TPDO-pCN** et 60 nm pour **TIPS-TPDO-oCN**. Ces valeurs sont très proches de celles observées sur les échelles en hauteur des images AFM. On peut donc supposer que dans la direction perpendiculaire au substrat, la couche est composée de matière cristallisée avec peu ou pas du tout de phase amorphe.

Cette première étude montre la possibilité d'élaborer des OFETs de type n par voie liquide à partir de triphénodioxazines électrodéficientes solubles avec peu d'hystérésis et une tension de seuil faible. De plus, nous avons montré que ces molécules forment des films polycristallins compatibles avec notre architecture d'OFETs. Cependant, la diversité morphologique limite la rationalisation des performances en termes de structures moléculaires. Par conséquent, cette première étude a été poursuivie en utilisant une autre voie de dépôt : l'évaporation thermique.

### 1.2.2. Modification de la surface de SiO<sub>2</sub> par une SAM OTS suivie d'une évaporation thermique des molécules TPDOs di- et tétra-cyanées

#### 1.2.2.1. Résultats en OFETs de type n

L'utilisation de monocouches auto-assemblées (SAM) permet d'une part, d'augmenter la cristallinité et la taille de grains des composés organiques déposés dessus et d'autre part, de diminuer le nombre de pièges lié à l'utilisation d'une surface de silice. Cela a globalement pour effet d'améliorer la qualité des dispositifs obtenus. Afin de pouvoir comparer les performances des trois molécules cyanées par rapport à celles disponibles dans la bibliographie, l'emploi de conditions similaires est nécessaire. Une revue publiée dans *Adv. Mater.*<sup>[101]</sup> montre que la plupart des meilleures performances ont été obtenues à l'aide de substrats de silicium, avec une couche de SiO<sub>2</sub> modifiée par une SAM préparée à partir d'octadécyltrichlorosilane (OTS). Cette monocouche permet de disposer d'une surface de faible rugosité, avec très peu de défauts et très hydrophobe (angle de contact avec l'eau de 111°).<sup>[245]</sup> Le greffage de l'OTS a été effectué en suivant un protocole spécifique mis au point au groupe C2M.<sup>[246]</sup> Etant donné que le dépôt par voie liquide de nos composés est très difficile sur des surfaces très hydrophobes, des évaporations thermiques ont été réalisées. Les molécules préalablement mises dans des creusets d'alumine, ont été placées sous un vide secondaire à la pression de 10<sup>-6</sup> mbars. Les creusets ont été chauffés progressivement et les molécules sublimées au fur et à mesure. Elles se sont alors déposées sur les substrats situés au-dessus des creusets. Les quantités déposées ont été suivies à l'aide d'une balance à quartz. La vitesse d'évaporation a été de 6 Å/min. Dans un premier temps, les courbes de transfert enregistrées en boîte à gants pour les OFETs à base de **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-pCN** sont présentées figure V.12.

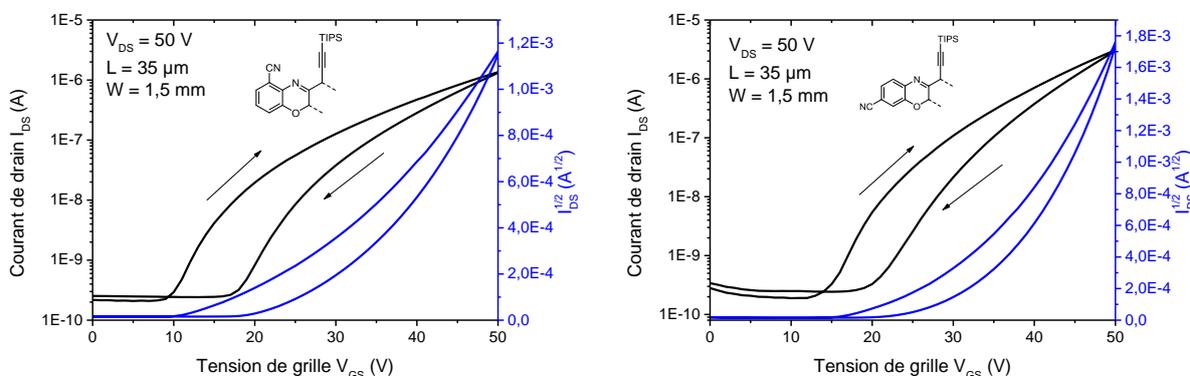


Figure V.12 : Courbes de transfert des dispositifs à base de **TIPS-TPDO-oCN** (à gauche) et **TIPS-TPDO-pCN** (à droite) obtenus par évaporation thermique

Pour les molécules **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-pCN**, les dispositifs ont conduit respectivement à des mobilités moyennes en régime de saturation de  $4,4 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $2,6 \cdot 10^{-2} \pm 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^4$ ,  $V_T = 25$  et  $34 \text{ V}$ ,  $H = 8$  et  $6 \text{ V}$ ). Pour la molécule **TIPS-TPDO-4CN**, les résultats sont présentés figure V.13.

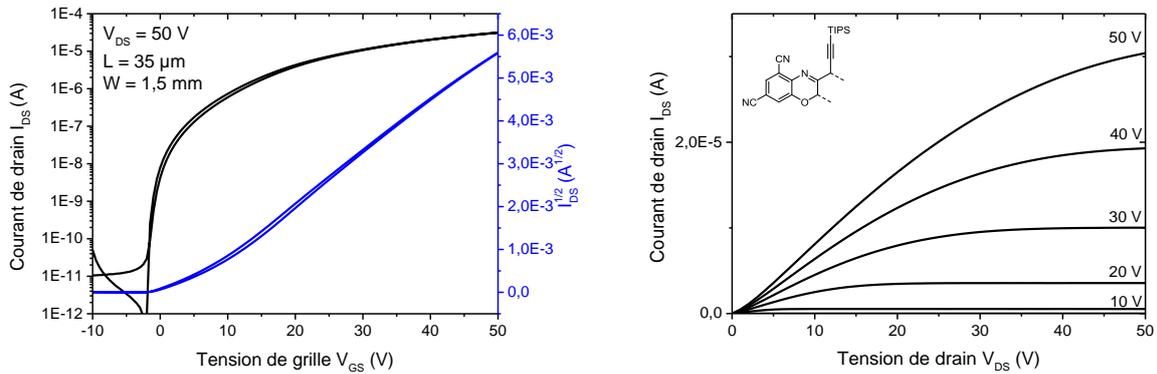


Figure V.13 : Courbes de transfert et de sortie des dispositifs à base de **TIPS-TPDO-4CN** obtenus par évaporation thermique

En régime de saturation, les mobilités électroniques extraites de ces dispositifs sont de  $10^{-1} \pm 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 10^6$ ), une tension de seuil de  $3 \text{ V}$  et une hystérésis nulle. A notre connaissance, ce sont les meilleurs résultats obtenus dans des dispositifs électroniques réalisés à base de triphénodioxazine.<sup>[247]</sup> Puis, les mesures ont été effectuées en dehors de la boîte à gants sans aucune encapsulation. Pour les deux molécules di-cyanées, aucun effet transistor n'a été observé alors que les performances pour la molécule tétra-cyanée ont été conservées (Figure V.14, gauche). Après trente jours de vieillissement hors boîte à gants et sans aucune protection, les mobilités électroniques ont légèrement diminué, les valeurs passant de  $10^{-1}$  à  $8,0 \cdot 10^{-2} \pm 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 4 \cdot 10^5$ ,  $V_T = 14 \text{ V}$ ).

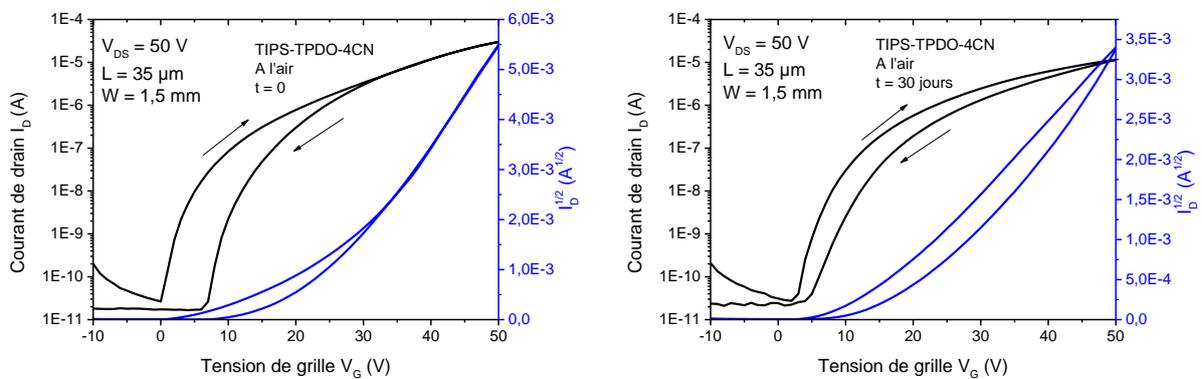


Figure V.14 : Courbes de transfert des dispositifs à base de **TIPS-TPDO-4CN** caractérisés hors boîte à gants

Cette faible perte (20 %) en mobilité électronique après trente jours est un très bon résultat sans encapsulation. En effet, dans des dispositifs industriels, les transistors auraient été protégés avec des films imperméables à l'air et à l'eau. Dans notre cas, il s'agit donc d'un vieillissement accéléré. Afin d'expliquer au mieux les différences de performances des trois molécules, des analyses morphologiques et physico-chimiques ont été réalisées comme pour les films élaborés par voie liquide.

#### 1.2.2.2. Morphologie des films minces

Une étude des différentes surfaces a été entreprise à l'aide d'un microscope à force atomique. Les images obtenues sont présentées figure V.15.

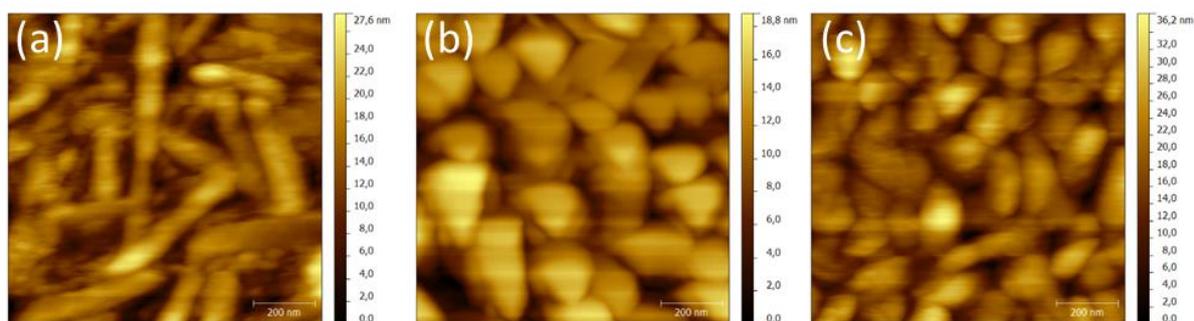


Figure V.15 : Images obtenues au microscope à force atomique des films de (a) **TIPS-TPDO-oCN**, (b) **TIPS-TPDO-pCN** et (c) **TIPS-TPDO-4CN** obtenus par évaporation thermique

Les trois images montrent des petits grains interconnectés de 100 à 300 nm recouvrant ainsi toute la surface. La forme des grains de la **TIPS-TPDO-oCN** est de type bâtonnets tandis que celle des deux autres molécules s'apparente à des galets.

Les épaisseurs mesurées au profilomètre sont de 30 nm pour les molécules di-cyanées et 55 nm pour la molécule tétra-cyanée. Ces valeurs sont supérieures à la différence entre les hauteurs maximale et minimale mesurées sur les images AFM, ce qui montre que tout le substrat a été recouvert.

Ainsi, ces trois molécules conduisent à des films de morphologie relativement proche et indifférenciable pour les deux composés cyanés en position *para*.

#### 1.2.2.3. Diffraction des rayons X sur les films minces

Les différents films préparés par évaporation thermique ont été étudiés par diffraction des RX. Les diffractogrammes obtenus sont présentés figure V.16.

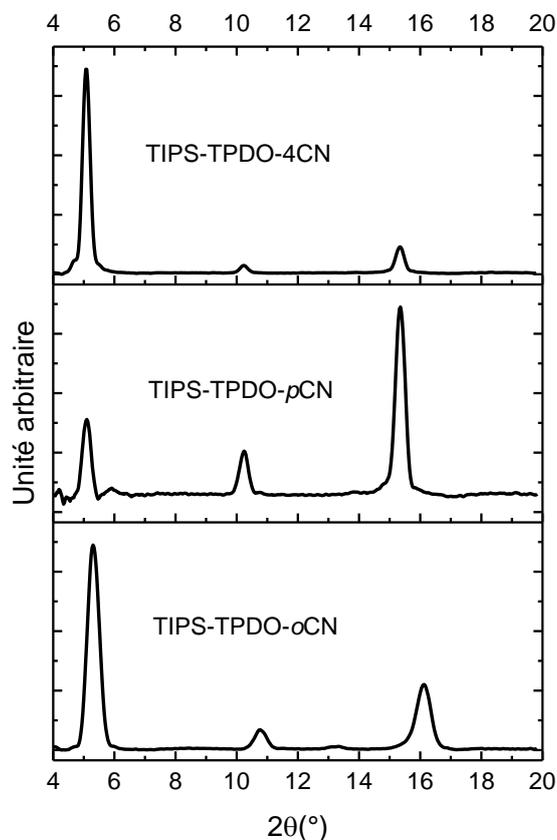


Figure V.16 : Diffractogrammes RX des films de *TIPS-TPDO-oCN*, *TIPS-TPDO-pCN* et *TIPS-TPDO-4CN* préparés par évaporation thermique

Ces diffractogrammes présentent, comme précédemment, trois pics dont les données sont rassemblées dans le tableau V.4.

Molécules	$2\theta_{001}$ (°)	$2\theta_{002}$ (°)	$2\theta_{003}$ (°)	$d$ (Å)	$d_{\text{simul}}$ (Å)	Taille cristallites (nm)
<b>TIPS-TPDO-4CN</b>	5,1	10,2	15,4	17,3	16,6	50
<b>TIPS-TPDO-pCN</b>	5,1	10,3	15,4	17,4	16,4	47
<b>TIPS-TPDO-oCN</b>	5,3	10,7	16,1	16,5	15,9	33

Tableau V.4 : Données extraites des diffractogrammes des différents films minces obtenus par évaporation thermique

Les distances interréticulaires  $d$  pour les films sublimés sont très proches de la valeur du paramètre  $c$  de la maille cristalline déduite des structures aux rayons X des trois molécules. Comme observé pour le TIPS-Pentacène et l'étude précédente, cela indique que l'empilement  $\pi$ - $\pi$  se situe dans un plan parallèle à la surface, ce qui est favorable à un bon transport de charges dans un OFET.<sup>[244]</sup> Contrairement aux deux molécules di-cyanées, la

**TIPS-TPDO-4CN** conduit à une distance  $d$  plus grande lorsque le film est obtenu par évaporation comparé au dépôt liquide. Par conséquent, ce film est constitué d'un autre polymorphe dans lequel la molécule se serait "redressée" suivant l'axe des triples liaisons. Ce phénomène a déjà été observé pour le [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophène BTBT et peut conduire à des modifications de performances significatives.<sup>[94]</sup> Enfin, les composés **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-4CN**, qui sont de même taille suivant l'axe des triple liaisons et s'arrangent en mur de briques, conduisent à la même distance  $d$ .

Enfin, la taille des cristallites pour les trois molécules est comprise entre 30 et 50 nm, plus petites que celles obtenues par voie liquide. Ces résultats sont cohérents avec les épaisseurs de films mesurées, ce qui montre une fois de plus que les films ne contiennent pas de partie amorphe.

### 1.2.3. Discussion des performances des OFETs élaborés par évaporation thermique des molécules di- et tétra-cyanées

D'après les résultats obtenus en transistors, ces trois molécules peuvent être classées dans l'ordre de performances suivant : **TIPS-TPDO-oCN** < **TIPS-TPDO-pCN** < **TIPS-TPDO-4CN**. Comme mentionné dans le chapitre II, plusieurs paramètres régissent le transport électronique :<sup>[248]</sup>

- L'énergie de réorganisation interne ;
- Les intégrales de transfert entre les différents dimères ;
- L'affinité électronique du SCO ;
- Le travail de sortie du métal ;
- Le transport entre grains.

Les calculs quantiques ont montré que les trois composés de cette série possèdent des énergies de réorganisation interne équivalentes (environ 350 meV), principalement du fait de la similarité des structures. De plus, le métal utilisé et son mode de dépôt sont identiques quelle que soit la molécule testée. En revanche, le composé **TIPS-TPDO-oCN** ne possède qu'un axe de conduction dont les intégrales de transfert sont un ordre de grandeur inférieures (1,4 meV) à celles des deux autres molécules. De plus, la morphologie du film **TIPS-TPDO-oCN** est un peu différente des deux autres. Enfin, la **TIPS-TPDO-oCN** possède la même affinité électronique que la **TIPS-TPDO-pCN**. Par conséquent, les plus faibles performances du **TIPS-TPDO-oCN** comparées au **TIPS-TPDO-pCN** peuvent être attribuées principalement aux faibles intégrales de transfert et à l'empilement moléculaire en chevrons décalés. Par ailleurs, comme les analyses développées dans le chapitre IV l'ont montré, le

composé **TIPS-TPDO-4CN** possède une affinité électronique plus grande que le **TIPS-TPDO-pCN**, tandis que toutes les autres propriétés de ces deux molécules sont quasiment identiques. Par conséquent, l'amélioration des performances observée pour la **TIPS-TPDO-4CN** a été attribuée à son niveau LUMO plus faible. Sa très bonne stabilité à l'air au cours de temps peut aussi être attribuée à ce niveau LUMO, mais aussi à une taille supérieure des cristaux conduisant à un film plus dense

Grâce à cette première étude, de nombreux concepts propres à la réalisation de transistors performants ont été abordés. Les mobilités extraites des dispositifs notamment par évaporation permettent de dégager une certaine hiérarchie entre ces molécules. Cependant, l'objectif de l'électronique organique est de créer des molécules solubles et de les déposer par voie liquide. Lors de l'étude suivante, les dispositifs ont uniquement été fabriqués à partir de composés déposés par voie liquide.

## 2. Etude des films obtenus par voie liquide **TIPS-TPDO-4CN**, **TES-TPDO-4CN**, **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDT-4CN** en OFETs

### 2.1. Utilisation de la méthode de « off-centre spin-coating » sur **TIPS-TPDO-4CN**

Comme nous l'avons vu précédemment, les performances en OFETs sont fortement dépendantes des conditions de dépôt comme la nature du solvant, sa vitesse d'évaporation...<sup>[146-148]</sup> Cela a pour effet de changer la morphologie des films obtenus, mais aussi d'engendrer différentes structures cristallines (polymorphes).<sup>[89,249]</sup> Contrairement au C<sub>60</sub> où cette entité montre des propriétés de transport isotropes, les molécules organiques possèdent la plupart du temps une direction de transport privilégiée. En 2014, Z. Bao *et al.* ont publié une méthode simple basée sur un dépôt à la tournette permettant d'orienter la direction de cristallisation conduisant à des records de mobilités des trous pour les OFETs à base de C<sub>8</sub>-[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophène (43 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>).<sup>[94]</sup>

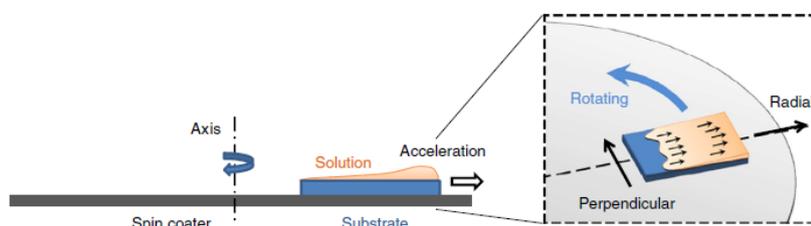


Figure V.17 : Représentation de la méthode de spin-coating desaxé<sup>[94]</sup>

Le substrat est placé à une certaine distance de l'axe de rotation (Figure V.17). Lors du dépôt, ce désaxage induira une direction du séchage de la goutte de l'intérieur vers l'extérieur. Ce montage expérimental a été repris et testé sur la molécule **TIPS-TPDO-4CN**.

L'architecture choisie pour cette étude a été Bottom gate / Top contact (BG/TC) en utilisant un mélange de la molécule tétra-cyanée et de polystyrène (PS). L'ajout de ce polymère a pour effet de passiver la grille et d'obtenir un film continu.<sup>[94]</sup> Une étude concernant la variation du pourcentage de polystyrène a été réalisée. Dans une solution de 5 mg/mL de **TIPS-TPDO-4CN** dans du chlorobenzène, 13 % (0,65 mg), 25 % (1,25 mg) et 40 % (2 mg) de PS ont été ajoutés. Les courbes obtenues avec un mélange à 13 % sont présentées figure V.18.

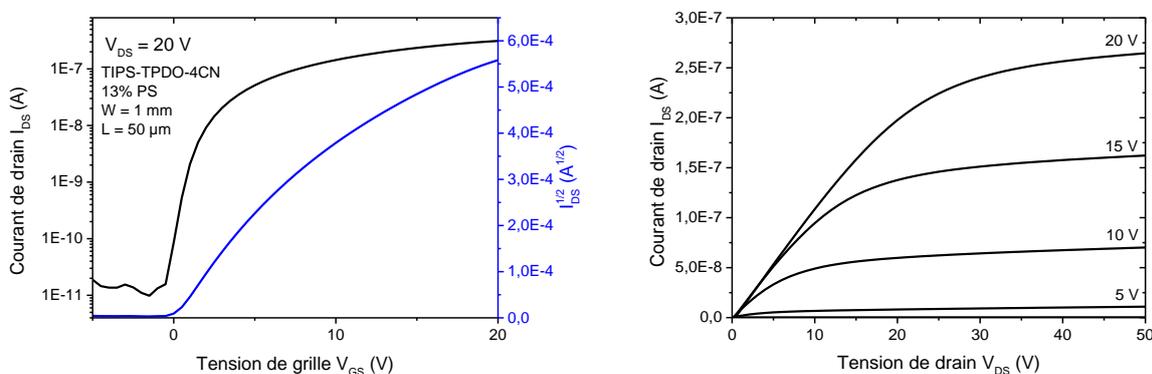


Figure V.18 : Courbes de transfert et de sortie des dispositifs issus du dépôt par voie liquide par spin-coating désaxé de **TIPS-TPDO-4CN** avec 13 % de PS

Les dispositifs ont montré des mobilités électroniques de  $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la solution à 13 % de PS,  $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour celle à 25 % et  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la solution à 40 % (Tableau V.5). Pour les trois conditions, la tension de seuil est de 0 V.

Conditions	$\mu_{\text{moy}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\mu_{\text{min}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\mu_{\text{max}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
<b>13% PS</b>	$1,0 \cdot 10^{-2} \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
<b>25% PS</b>	$3,7 \cdot 10^{-3} \pm 1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$
<b>40% PS</b>	$1,1 \cdot 10^{-3} \pm 2,5 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Tableau V.5 : Caractéristiques des transistors fabriqués par spin-coating désaxé issus du dépôt des solutions de 13%, 25% et 40% de PS. L'écart type a été calculé sur au moins 5 transistors.

La courbe de transfert représentant la racine carrée du courant de drain (en bleu) en fonction de la tension de grille n'est pas une droite et cela met en évidence de fortes résistances de contact. Cela est peut-être dû à du polystyrène placé entre les électrodes et le SCO. Afin de résoudre ce problème, l'utilisation d'un diélectrique soluble dans un solvant

orthogonal à celui utilisé pour les triphénodioxazines a été envisagée afin de déposer successivement le diélectrique, puis le SCO. Ainsi, une couche supplémentaire de PVT (10 nm) ou de PVA (15 nm) a été ajoutée aux 200 nm de SiO<sub>2</sub>. Ces deux polymères étant solubles dans l'eau mais très peu solubles dans le chlorobenzène, le dépôt ultérieur de la **TIPS-TPDO-4CN** seule ne viendra pas altérer l'intégrité de cette couche. Les courbes des transistors avec comme diélectrique SiO<sub>2</sub> + PVT sont présentées figure V.19.

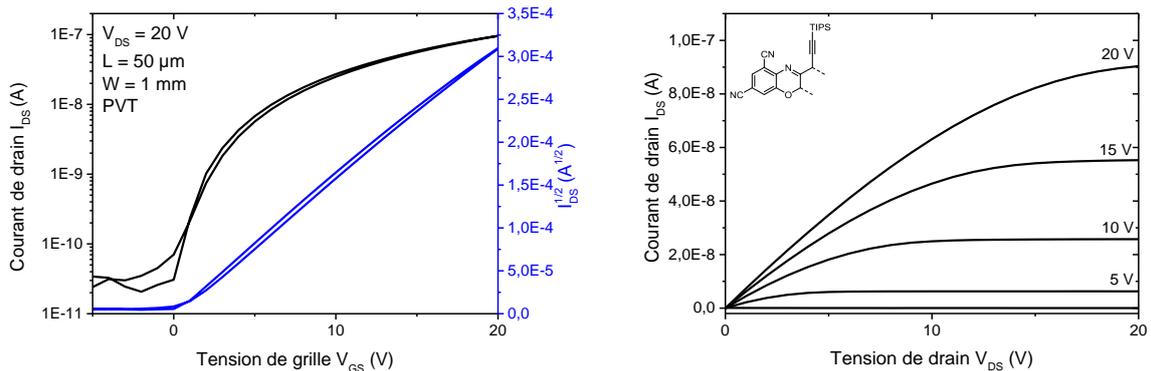


Figure V.19 : Courbes de transfert et de sortie des transistors à partir de **TIPS-TPDO-4CN** par voie liquide par spin-coating désaxé avec SiO<sub>2</sub> + PVT comme diélectrique

La mobilité moyenne mesurée est de  $1,4 \cdot 10^{-3} \pm 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  avec un rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^3$ . La tension de seuil est égale à 0 V et l'hystérésis également presque nulle (<1 V). Des résultats similaires ont été obtenus avec les transistors ayant comme diélectrique SiO<sub>2</sub> + PVA (figure V.20).

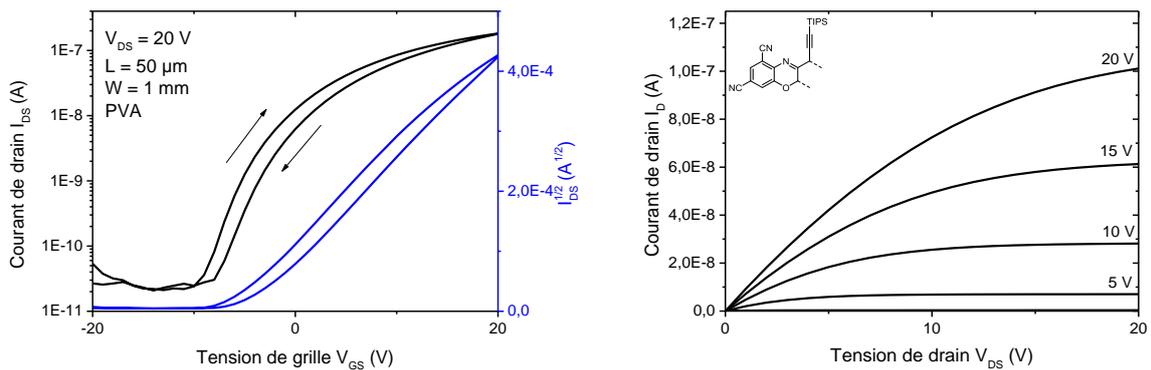


Figure V.20 : Courbes de transfert et de sortie des transistors à partir de **TIPS-TPDO-4CN** par voie liquide par spin-coating désaxé avec SiO<sub>2</sub> + PVA comme diélectrique

Dans cette configuration, les dispositifs ont permis d'extraire une mobilité électronique moyenne de  $2,1 \cdot 10^{-3} \pm 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en régime de saturation avec un rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^{3,5}$ . Cette fois ci, l'hystérésis est plus importante (2 V) et la tension de seuil a diminué à -6 V. Cette variation du  $V_T$  est explicable par la fonction hydroxyle présente sur

les chaînes polymères, ce qui crée un dipôle responsable de ce déplacement. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.6.

Diélectrique	$\mu_{\text{moy}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$V_T$ (V)	H (V)
SiO <sub>2</sub> + PVT	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 6,5 \cdot 10^{-4}$	$10^3$	0	< 1
SiO <sub>2</sub> + PVA	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 6,7 \cdot 10^{-4}$	$10^{3,5}$	-6	2

Tableau V.6 : Caractéristiques des transistors fabriqués par voie liquide par spin-coating désaxé à partir de TIPS-TPDO-4CN et pour deux types de diélectrique. L'écart type a été calculé sur au moins 5 transistors.

Ces performances sont inférieures à celles obtenues avec l'ajout de PS dans la solution lors du dépôt. Cependant, le PVT et le PVA ont une permittivité électrique relative de 5 et 3,5 respectivement alors que celle du PS est de 2,4. Il semblerait donc qu'avec nos composés, l'utilisation d'une couche ayant une permittivité diélectrique plus faible améliore les performances des dispositifs électroniques. Etant donné que le polystyrène est soluble dans les solvants organiques, une collaboration avec la société Specific Polymer a été développée. Cette entreprise nous a fourni un PS réticulable (Ref : SP-F5-001) et des premiers tests avec ce polymère ont été effectués.

## 2.2. Utilisation d'un nouveau diélectrique à base de polystyrène

Ce PS soluble est livré en solution dans le toluène à 100 mg/mL. Dans un premier temps, il a été nécessaire de définir les meilleures conditions de dépôt afin d'obtenir une couche d'une trentaine de nanomètres avec de faibles rugosités. Deux concentrations (2 et 5 mg/mL) et deux vitesses de dépôt (2000 et 4000 tr/min) à la tournette ont été testées et les couches obtenues ont été analysées par AFM. Seules les images AFM de phase sont présentées figure V.21.

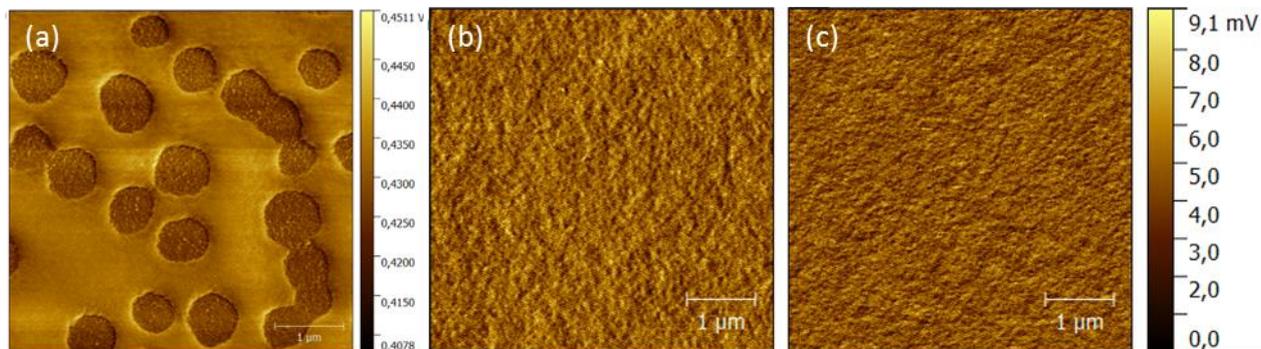


Figure V.21 : Images AFM de phase des couches de PS dans les conditions (a) 2 mg/mL 2000 tr/min (b) 5 mg/mL 2000 tr/min (c) 5 mg/mL 4000 tr/min

Dans les conditions (a), la couche obtenue n'est pas continue et les images montrent la présence de trous de diamètre supérieur à 300 nm. Dans les conditions (b) et (c), le film est continu et présente des rugosités très faibles (Pour (b) :  $R_{a(moy)} = 0,28$  nm, / Pour (c) :  $R_{a(moy)} = 0,27$  nm). Ces valeurs de rugosité sont compatibles avec une application en électronique organique. De plus, la capacitance des substrats formés par les 200 nm de  $SiO_2$  et de la couche de PS a été mesurée à  $13,5$  nF.cm<sup>-1</sup>. Ce résultat est en accord avec l'épaisseur de PS mesuré au profilomètre d'environ 30 nm. Un dépôt par spin-coating désaxé a été réalisé toujours avec le **TIPS-TPDO-4CN**, le film obtenu ayant été caractérisé par profilométrie optique (Figure V.22).

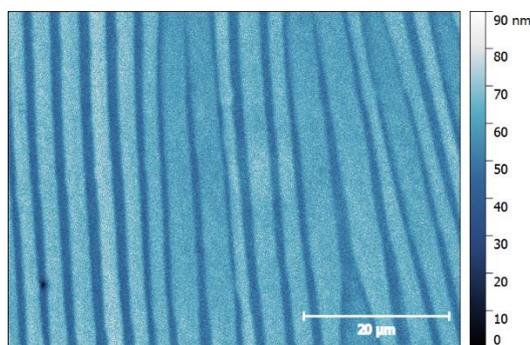


Figure V.22 : Image obtenue par profilomètre optique du film de **TIPS-TPDO-4CN** déposé par spin-coating désaxé sur une surface de PS

L'image montre des bandes espacées les unes des autres et orientées dans une seule direction. Ainsi, le substrat est recouvert partiellement de cristaux orientés dans une seule et même direction de 1 à 3 microns de largeur et d'une centaine de microns en longueur. Des électrodes en argent ont été placées sur les substrats et les transistors mesurés en boîte à gants. Les courbes de transfert et de sortie sont présentées figure V.23.

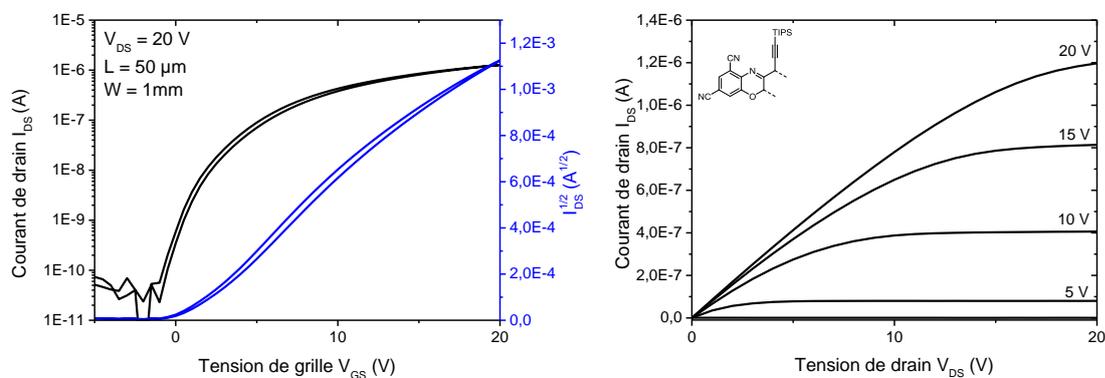


Figure V.23 : Courbes de transfert et de sortie des transistors fabriqués par dépôt spin-coating désaxé de **TIPS-TPDO-4CN** possédant des cristaux orientés

La mobilité moyenne extraite de ces dispositifs est de  $1,7 \cdot 10^{-2} \pm 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  avec un rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^5$ . La tension de seuil est de 1 V et l'hystérésis également de 1 V. Une fois de plus, la courbe de transfert montrant la racine carrée du courant de drain n'est pas une droite et révèle des résistances de contact importantes. Par conséquent ces résistances ont été évaluées par la suite afin d'optimiser les contacts entre les électrodes et le semi-conducteur organique. Cette évaluation peut être réalisée selon trois procédures.<sup>[42]</sup> La première est la méthode Fonction-Y. Elle consiste à introduire une fonction Y telle que (Equation 3):

$$Y = \frac{I_D}{\sqrt{\frac{\delta I_D}{\delta V_G}}} \quad \text{Equation (3)}$$

Après différents traitements mathématiques, il est possible d'extraire les résistances de contacts  $R_c$ . Cette méthode permet d'effectuer ces calculs sur tous les types de structures et de traiter chaque transistor de manière individuelle. En revanche, la dépendance de  $R_c$  par rapport à  $V_{GS}$  est impossible à évaluer et les résistances au niveau du drain et de la source ne peuvent être distinguées. La seconde méthode est la méthode 4-Points. Elle consiste à faire varier la longueur des canaux et à mesurer les différents potentiels. Cette méthode fournit des valeurs séparées des résistances au niveau de la source et du drain très précises, mais demande un traitement mathématique plus conséquent. Enfin la dernière méthode est la méthode TLM (« transfer length method ») qui consiste à mesurer les transistors avec des longueurs de canaux différentes. Les résistances totales  $R_{\text{tot}}$  (somme des résistances de canaux et de contact) sont définies comme la pente de la droite  $V_{DS} = f(I_{DS})$ . Les résistances de contact sont alors l'intersection entre la droite  $R_{\text{tot}} = f(L)$  et l'axe des ordonnées. Cette méthode est très simple d'application et permet de mesurer aussi la dépendance de ces résistances en fonction de  $V_{GS}$ . En revanche, la taille des objets présents dans le film ne doit pas être du même ordre de grandeur que la longueur du canal.

Cette dernière méthode a donc été appliquée sur des transistors obtenus par dépôt à la tournette avec la molécule **TIPS-TPDO-4CN**. Les paramètres géométriques des transistors sont une longueur de canal de 50, 100, 200, 500 ou 1000  $\mu\text{m}$  pour une largeur de 5 mm. Les courbes obtenues par la méthode TLM sont représentées figure V.24.

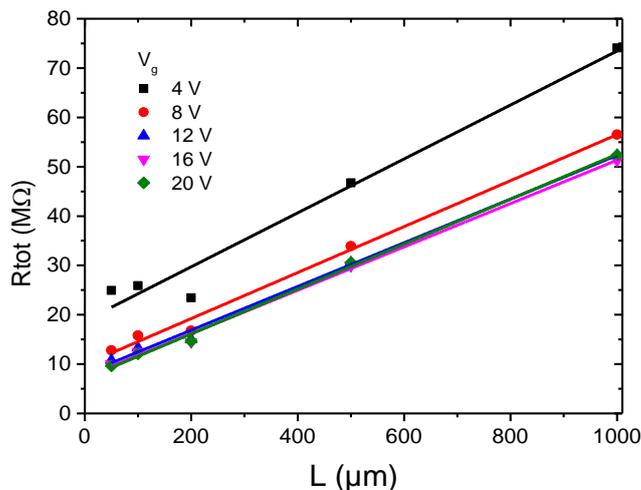


Figure V.24 : Courbes issues de la méthode TLM des transistors à base de **TIPS-TPDO-4CN** déposée par spin-coating désaxé avec  $\text{SiO}_2 + \text{PS}$  comme diélectrique

Tout d'abord, les résistances de contact diminuent lorsque la tension de grille augmente, ce qui était attendu. Les différentes intersections des courbes avec l'axe des ordonnées donnent des résistances de contact évaluées entre 3,5 et 9  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ . Ces valeurs sont très importantes comparées à celles rapportées dans la bibliographie.<sup>[42]</sup> De plus, il est possible grâce à cette méthode d'extraire la mobilité en régime linéaire sans les résistances de contact. Cela donne  $3\cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , valeur assez similaire aux valeurs moyennes mesurées en régime de saturation avec les longueurs de canaux différentes ( $2,9\cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Comme les résultats par spin-coating simple ou spin-coating désaxé sont les mêmes, les molécules **TIPS-TPDO-4CN**, **TES-TPDO-4CN**, **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDT-4CN** ont été déposées par spin-coating classique afin de simplifier la procédure.

### 2.3. Elaboration d'OFETs de type n par dépôt par spin-coating des molécules **TIPS-TPDO-4CN**, **TES-TPDO-4CN**, **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDT-4CN**

#### 2.3.1. Caractéristiques des transistors

Ces six molécules ont été déposées sur la couche de polystyrène réticulé afin que toute la surface soit recouverte. Puis, les électrodes d'argent ont été évaporées à travers des masques. La méthode TLM a été utilisée dès que les courbes étaient exploitables pour

déterminer les résistances de contact. La première molécule étudiée et qui a servi de contrôle a été la molécule tétra-cyanée **TIPS-TPDO-4CN** (Figure V.25).

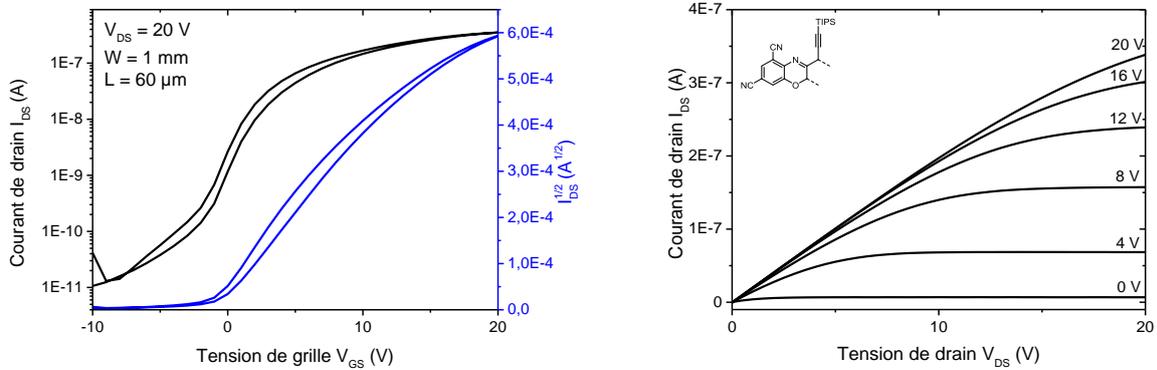


Figure V.25 : Courbes de transfert et de sortie des transistors à base de **TIPS-TPDO-4CN** déposée par spin-coating avec  $\text{SiO}_2$  + PS comme diélectrique

Les dispositifs ont conduit à des mobilités électroniques en régime de saturation de  $1,4 \cdot 10^{-2} \pm 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , un  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^4$ , une tension de seuil de -1 V et une hystérésis de 2 V. Les résistances de contact ont été estimées entre 5 et 6  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  (Figure V.26) et les mesures effectuées à l'air ont montré une diminution d'un ordre de grandeur de la mobilité, c'est-à-dire  $2,0 \cdot 10^{-3} \pm 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , un rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^{3,5}$  et une tension de seuil de 0 V.

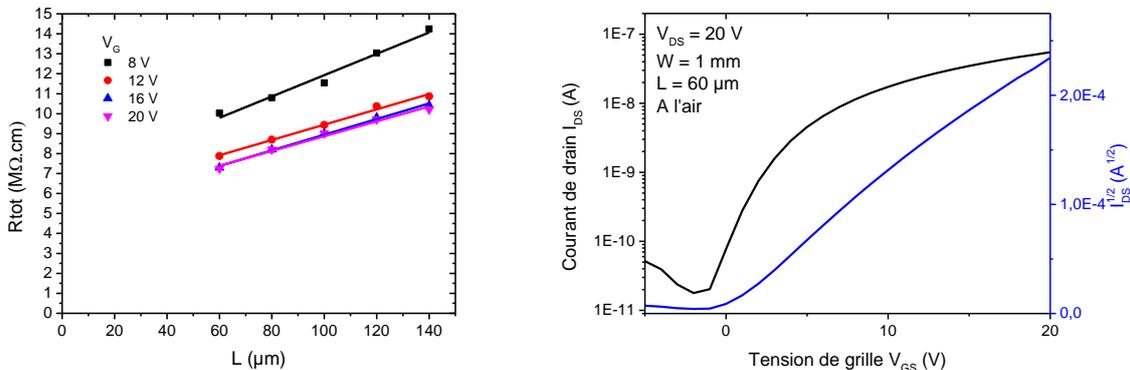


Figure V.26 : Méthode TLM et courbe de transfert à l'air des transistors à base de **TIPS-TPDO-4CN** déposée par spin-coating avec  $\text{SiO}_2$  + PS comme diélectrique

La molécule **TES-TPDO-4CN** a conduit à des performances un ordre de grandeur plus faibles que la **TIPS-TPDO-4CN** (Figure V.27). Les OFETs de type n ont conduit à des mobilités moyennes de  $3,4 \cdot 10^{-3} \pm 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , un rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^4$ . La tension de seuil est alors de 2 V et l'hystérésis nulle. Les résistances de contact étaient ici comprises entre 2 et 7  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  et les mesures à l'air ont montré une légère baisse des performances avec une mobilité de  $1,9 \cdot 10^{-3} \pm 4,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Figure V.28).

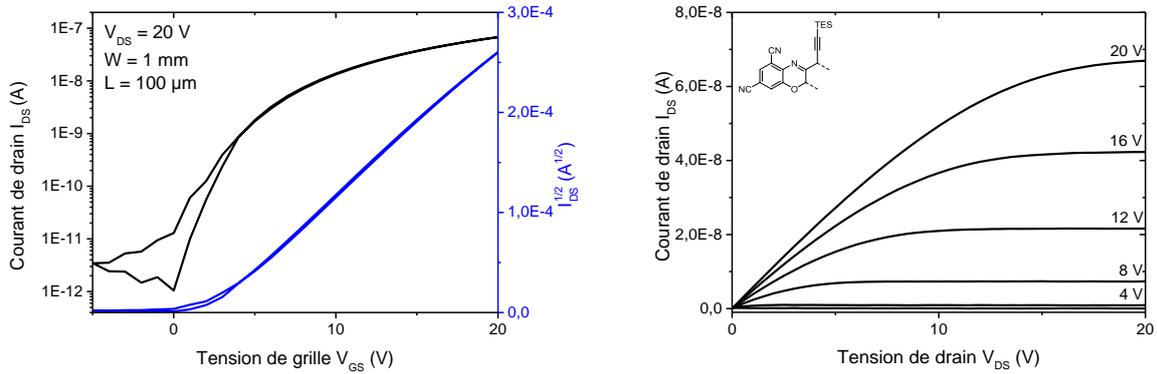


Figure V.27 : Courbes de transfert et de sortie des transistors à base de **TES-TPDO-4CN** déposée par spin-coating avec  $\text{SiO}_2$  + PS comme diélectrique

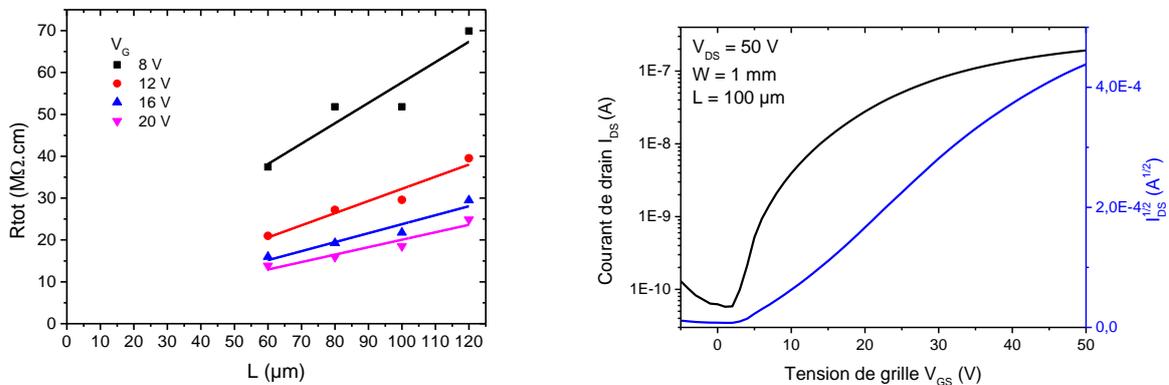


Figure V.28 : Méthode TLM et courbe de transfert à l'air des transistors à base de **TES-TPDO-4CN** déposée par spin-coating avec  $\text{SiO}_2$  + PS comme diélectrique

La dernière molécule ayant des groupements solubilisants différents est la **TIBS-TPDO-4CN**. Les dispositifs fabriqués à partir de cette molécule ont permis d'extraire une mobilité électronique moyenne en régime de saturation de  $1,5 \cdot 10^{-4} \pm 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , un rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^2$ , une tension de seuil de 7 V et une hystérésis de 5 V (Figure V.29). Etant donné que les courbes obtenues sont de très mauvaises qualités à cause des faibles courants de drain observés, la méthode TLM n'a pas pu être appliquée. De plus, les mesures effectuées à l'air n'ont conduit à aucun effet transistor.

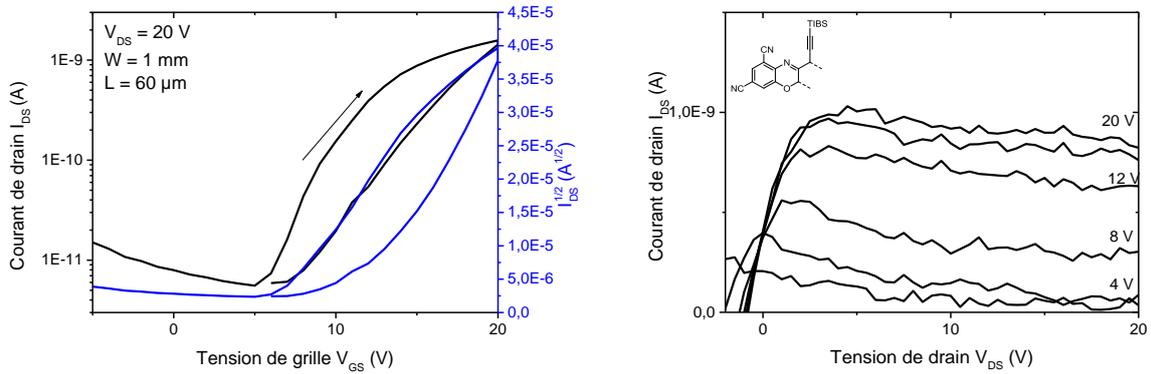


Figure V.29 : Courbes de transfert et de sortie des transistors à base de **TIBS-TPDO-4CN** déposée par spin-coating avec  $\text{SiO}_2$  + PS comme diélectrique

La molécule **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>** a elle aussi été testée. Une mobilité moyenne des électrons de  $1,3 \cdot 10^{-3} \pm 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  a été obtenue avec un rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^2$  (Figure V.30). La tension de seuil est de 10 V et l'hystérésis de 2 V. Les résistances de contact ont été évaluées entre 25 et 50  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$  (Figure V.31). Lorsque les mesures ont été réalisées à l'air, les mobilités extraites sont de  $2,4 \cdot 10^{-4} \pm 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

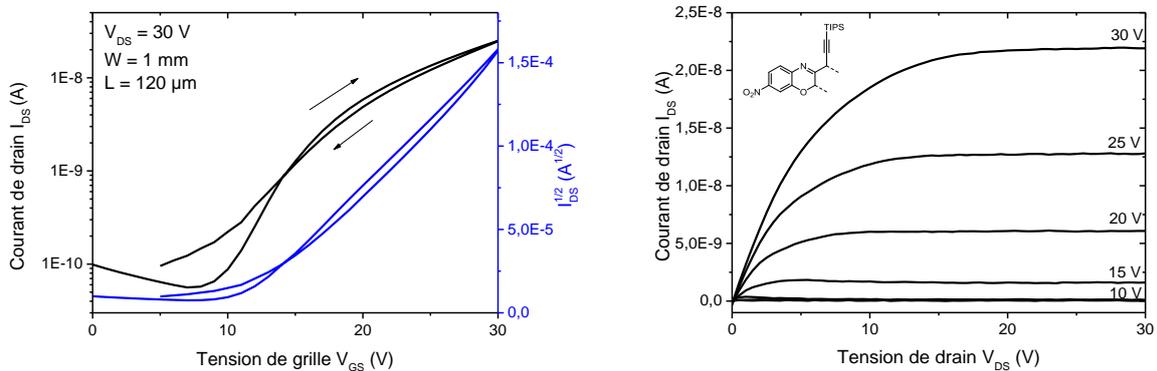


Figure V.30 : Courbes de transfert et de sortie des transistors à base de **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>** déposée par spin-coating avec  $\text{SiO}_2$  + PS comme diélectrique

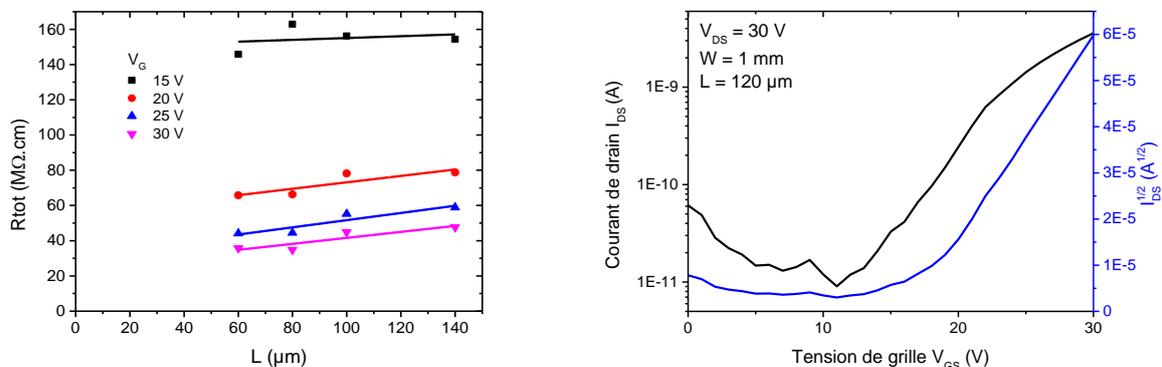


Figure V.31 : Méthode TLM et courbe de transfert à l'air des transistors à base de **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>** déposée par spin-coating avec  $\text{SiO}_2$  + PS comme diélectrique

Enfin la molécule **TIPS-TPDT-4CN** a été évaluée en OFETs de type n. Ces transistors ont permis d'obtenir une mobilité électronique de  $1,1 \cdot 10^{-3} \pm 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , un rapport  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  de  $10^4$ , une tension de seuil de 1 V et une hystérésis de 0 V (Figure V.32). La méthode TLM a aussi été envisagée sur ces transistors, mais les résultats obtenus étaient trop dispersés pour permettre de rapporter une valeur de résistance de contact. Les mesures à l'air de ces transistors ont donné des mobilités un ordre de grandeur plus faibles, c'est-à-dire  $1,2 \cdot 10^{-4} \pm 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Figure V.33).

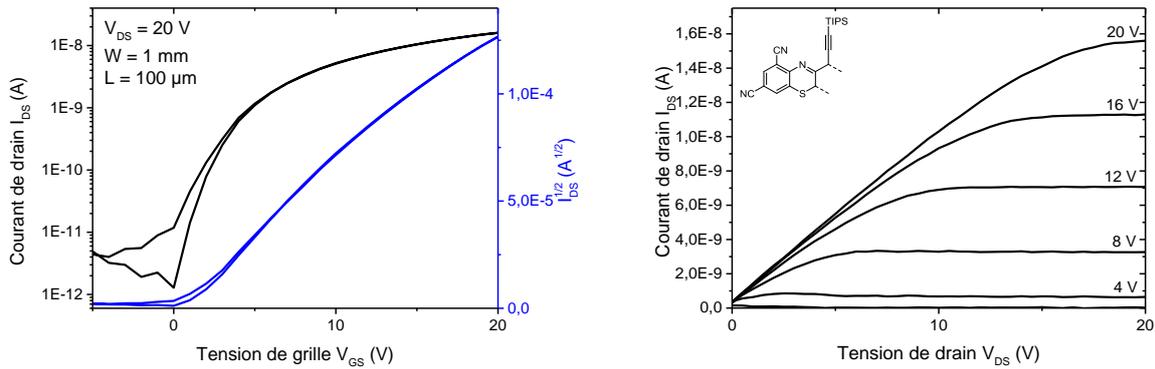


Figure V.32 : Courbes de transfert et de sortie des transistors à base de **TIPS-TPDT-4CN** déposée par spin-coating avec  $\text{SiO}_2 + \text{PS}$  comme diélectrique

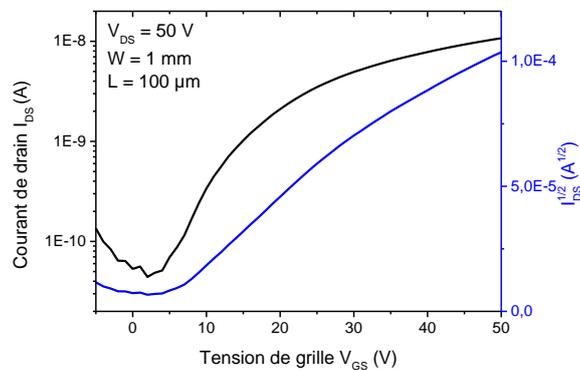


Figure V.33 : Courbe de transfert à l'air des transistors à base de **TIPS-TPDT-4CN** déposée par spin-coating avec  $\text{SiO}_2 + \text{PS}$  comme diélectrique

Enfin, la dernière molécule **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** n'a révélé aucun effet transistor de type n. Tous les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.7.

Molécule	$\mu_{\text{moy}}/\text{N}_2$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\mu_{\text{moy}}/\text{Air}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	$V_T$ (V)	H (V)	$R_c$ ( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ )
<b>TIPS-TPDO-4CN</b>	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $\pm 4,0 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$ $\pm 9,5 \cdot 10^{-4}$	$10^4$	-1	2	5-6
<b>TES-TPDO-4CN</b>	$3,4 \cdot 10^{-3}$ $\pm 5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$ $\pm 4,3 \cdot 10^{-4}$	$10^4$	2	0	2-7
<b>TIBS-TPDO-4CN</b>	$1,5 \cdot 10^{-4}$ $\pm 6,5 \cdot 10^{-5}$	-	$10^2$	7	5	-
<b>TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub></b>	-	-	-	-	-	-
<b>TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub></b>	$1,3 \cdot 10^{-3}$ $\pm 4,5 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$ $\pm 9,6 \cdot 10^{-5}$	$10^2$	10	2	25-50
<b>TIPS-TPDT-4CN</b>	$1,1 \cdot 10^{-3}$ $\pm 3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$ $\pm 2,3 \cdot 10^{-5}$	$10^4$	1	0	-

Tableau V.7 : Résultats obtenus à partir des transistors basés sur les six molécules déposées par spin-coating avec  $\text{SiO}_2 + \text{PS}$  comme diélectrique. L'écart type a été calculé sur au moins 5 transistors.

Tout d'abord, la seule molécule déposée par voie liquide conduisant à des mobilités supérieures à  $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  est la **TIPS-TPDO-4CN**. Excepté pour la molécule **TIBS-TPDO-4CN**, les transistors basés sur les molécules tétra-cyanées montrent des caractéristiques de tension de seuil et d'hystérésis très satisfaisantes. De plus, les OFETs réalisés avec la molécule **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>** possèdent une tension de seuil bien supérieure et des résistances de contact beaucoup plus grandes. Cette augmentation des  $R_c$  est sûrement due à l'écart énergétique entre l'affinité électronique de la molécule et le travail de sortie de l'argent, mieux compatible avec les molécules tétra-cyanées.

Enfin, tous les dispositifs ont conduit à des mobilités réduites de moitié ou d'un ordre de grandeur inférieur à celles mesurées en boîte à gants. Les images AFM ont été enregistrées afin d'avoir plus d'informations concernant l'état de surface des films minces formés par dépôt en solution de ces six molécules.

### 2.3.2. Analyse des surfaces par microscope à force atomique (AFM)

Les surfaces ont été analysées par AFM et les images sont présentées figure V.34.

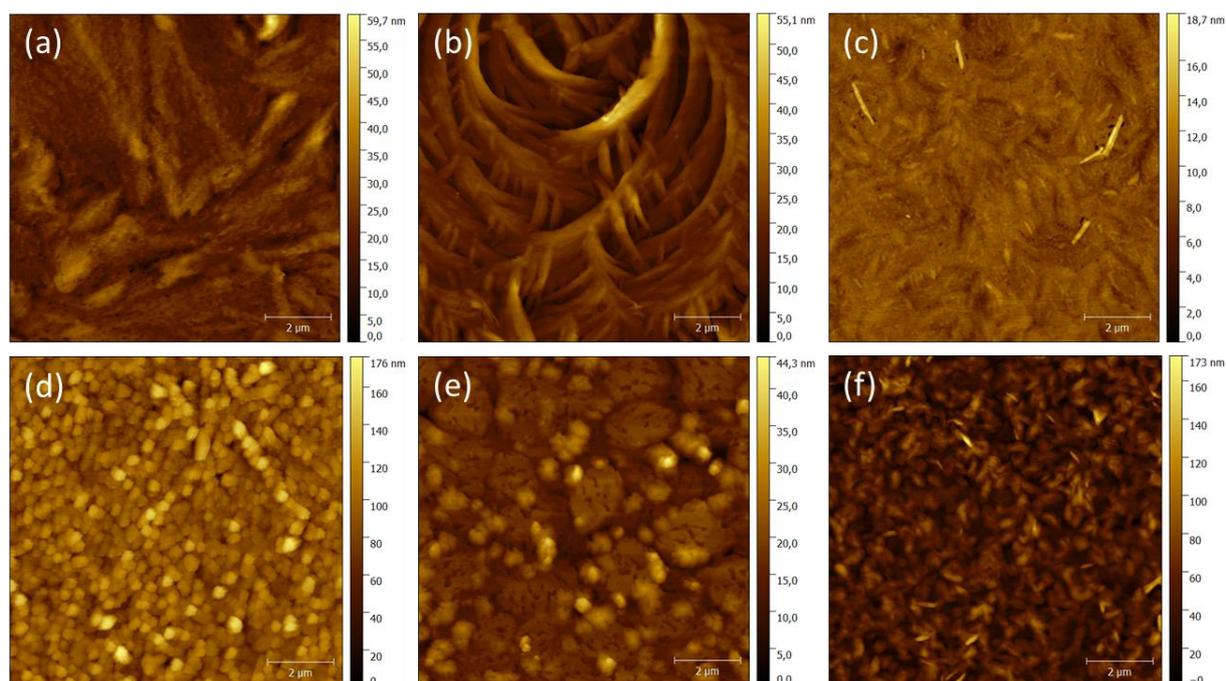


Figure V.34 : Images AFM des surfaces des films déposés par spin-coating de : (a) TIPS-TPDO-4CN, (b) TES-TPDO-4CN, (c) TIBS-TPDO-4CN, (d) TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub> (e) TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub> et (f) TIPS-TPDT-4CN

Comme observé lors de la première étude, la molécule **TIPS-TPDO-4CN** forme des cristaux de 1 à 4  $\mu\text{m}$  qui recouvrent toute la surface avec une rugosité relativement faible pour un film formé à partir de petites molécules qui cristallisent ( $R_a = 3,5 \text{ nm}$ , pic-vallée = 59 nm). La molécule **TES-TPDO-4CN** cristallise en formant de plus longs objets de forme complexe ( $> 10 \mu\text{m}$ ) légèrement plus épais ( $R_a = 4,1 \text{ nm}$ , pic-vallée = 55 nm) tandis que la **TIBS-TPDO-4CN** forme des grains de forme similaire à ceux obtenus pour la **TIPS-TPDO-4CN**, mais de taille réduite en longueur comme en épaisseur (1 à 2  $\mu\text{m}$ ,  $R_a = 0,7 \text{ nm}$ , pic-vallée = 18 nm). Pour cette série des molécules, la solubilité augmente avec la taille des groupes alkyle. Cette propriété physico-chimique peut être mise en parallèle avec la diminution de la taille des grains observée avec l'augmentation de la taille du groupe alkyle. Par ailleurs, la molécule **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** qui est très soluble forme des petits grains d'environ 300 nm de diamètre et de plus grande hauteur comme l'indique la plus grande rugosité de la surface ( $R_a = 13,2 \text{ nm}$ , pic-vallée = 176 nm). Dans le cas de la molécule **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**, le film formé est composé de grains relativement plats ( $R_a = 2,9 \text{ nm}$ , pic-vallée = 44 nm) de forme complexe dont la taille peut être estimée entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ . Enfin, la molécule **TIPS-TPDT-4CN** forme des objets dont la forme se rapproche de celle observée pour la **TIPS-TPDO-4CN**, mais de taille plus petite comprise entre 400 et 600 nm, et de hauteur plus élevée ( $R_a = 14,1 \text{ nm}$ , pic-vallée = 173 nm). **Chaque molécule conduisant à des films de morphologie différente, la rationalisation des propriétés des films en fonction des performances des OFETs est donc difficile à effectuer.**

Néanmoins, toutes les surfaces montrent des rugosités assez élevées pouvant expliquer les différences de performances entre les mesures effectuées en boîte à gants et à l'air. En effet, un des paramètres importants (cf. chap. II) est la perméabilité des couches par rapport à l'air ou à l'eau. Une origine possible de la faible stabilité à l'air des transistors élaborés par voie liquide dans cette seconde étude est la présence de cristaux de taille intermédiaire dans ces films ne permettant pas de constituer une barrière efficace à la pénétration de l'eau ou de l'oxygène. Pour remédier à ce problème, deux solutions existent. La première consiste à diminuer la taille des cristaux afin de former des couches très denses comme celles obtenues par évaporation thermique. La seconde consiste à déposer des cristaux de taille supérieure à la distance entre les deux électrodes de source et de drain afin de réaliser un barrage efficace. Cependant, ces six molécules montrent que le transport électronique à l'air est possible et reste acceptable dans les conditions de fabrication utilisées lors de cette étude (cf. **TIPS-TPDO-pCN** et **TIPS-TPDO-oCN** dont les transistors ne fonctionnent pas à l'air même avec une morphologie de films adaptée).

### 2.3.3. Analyse par diffraction de rayons X des films minces préparés par spin-coating

Les différents films ont été étudiés par diffraction des RX (Figure V.35).

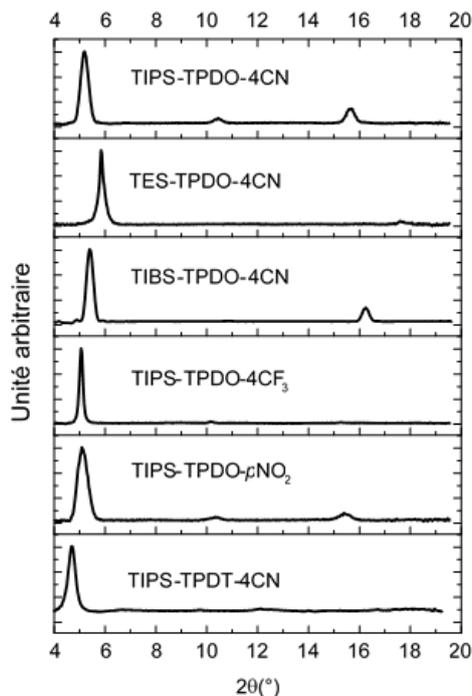


Figure V.35 : Diffractogrammes des films minces basés sur les molécules **TIPS-TPDO-4CN**, **TES-TPDO-4CN**, **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDT-4CN** déposées par spin-coating avec SiO<sub>2</sub> + PS comme diélectrique

Tous les diffractogrammes présentent un pic de diffraction majoritaire entre 4 et 6° et deux pics minoritaires à des plus grands angles, d'intensité faible voire nulle. Ces diffractogrammes ont permis de calculer la distance interréticulaire  $d$  et la taille des cristallites pour chaque molécule en utilisant la formule de Scherrer (Tableau V.8).

Molécules	$2\theta_{001}$ (°)	$2\theta_{002}$ (°)	$2\theta_{003}$ (°)	$2\theta_{006}$	$d$ (Å)	$d_{\text{simul}}$ (Å)	Taille cristallites (nm)
<b>TIPS-TPDO-4CN</b>	5,2	10,5	15,6	-	16,9	16,6	45
<b>TES-TPDO-4CN</b>	-	5,8	-	(17,5)	30,3	30,2	76
<b>TIBS-TPDO-4CN</b>	5,4	(10,9)	16,2	-	16,3	15,9	50
<b>TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub></b>	5,1	10,2	(15,3)	-	17,4	-	99
<b>TIPS-TPDO-<i>p</i>NO<sub>2</sub></b>	5,1	(10,3)	15,4	-	17,3	17,9	34
<b>TIPS-TPDT-4CN</b>	4,7	-	-	-	18,8	-	50

Tableau V.8 : Résultats obtenus à partir des diffractogrammes des films minces basés sur les molécules **TIPS-TPDO-4CN**, **TES-TPDO-4CN**, **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDT-4CN** déposées par spin-coating avec SiO<sub>2</sub> + PS comme diélectrique. Les valeurs entre parenthèses correspondent à des pics de très faible intensité.

Le film mince de la molécule **TIPS-TPDO-4CN** présente des pics de diffraction à 5,2°, 10,5° et 15,6° qui correspondent aux plans d'indice 001, 002 et 003 de la structure cristalline. Comme lors de l'étude précédente par voie liquide, la distance interréticulaire  $d$  est de 16,9 Å, proche de la valeur simulée. De plus, la taille des cristallites est la même que précédemment. Par ailleurs, la molécule **TES-TPDO-4CN**, conduit à seulement deux pics de diffraction à 5,8° (002) et 17,5° (006). La valeur de  $d$  obtenue correspond au paramètre  $c$  de la maille cristalline et les pics de diffraction 001 et 003 sont éteints comme prévus par la simulation. Ces résultats sont donc parfaitement en accord avec la structure déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux. Les molécules **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>** ont conduit aux mêmes pics de diffraction à 5,1°, 10,2° et environ 15,4°, ce qui a fourni une distance interréticulaire de 17,3 Å. Par conséquent, le film de **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** est bien polycristallin. Enfin, la molécule **TIPS-TPDT-4CN** ne conduit qu'à un seul pic de diffraction à 4,7°, ce qui conduit à une distance  $d$  de 18,8 Å. Comme la structure cristalline n'a pas pu être résolue, il n'est pas possible de comparer cette valeur avec celle déterminée sur monocristaux.

Enfin, l'épaisseur des films mesurée par profilométrie (30 nm pour **TIPS-TPDO-4CN**, 25 nm pour **TES-TPDO-4CN**, 20 nm pour **TIBS-TPDO-4CN**, 40 nm pour **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**, 25 nm pour **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>** et 60 nm pour **TIPS-TPDT-4CN**) n'est pas cohérente avec les mesures effectuées par AFM et les calculs de la taille des cristallites. Il est donc difficile dans

ces conditions d'annoncer une épaisseur pour les films. Bien que le profilomètre soit un appareil assez fiable, les résultats dépendent de la dureté des matériaux mesurés. Dans notre cas, les films sont très mous et rugueux, ce qui rend les mesures difficiles. Une solution possible serait de réaliser ces mesures par AFM qui est beaucoup plus adapté à ces matériaux et à ces gammes d'échelle. De plus, le dépôt à la tournette crée des films souvent non homogènes en épaisseur.

### Conclusion

Dans ce chapitre, deux études principales ont été présentées. La première a concerné les molécules cyanées **TIPS-TPDO-*p*CN**, **TIPS-TPDO-*o*CN** et **TIPS-TPDO-4CN** dont le nombre et la position des groupes nitrile varient. Les mesures effectuées sur les films minces déposés par voie liquide et par évaporation ont permis tout d'abord de comprendre les paramètres influant sur la conception de transistors organiques performants. Ensuite, des calculs théoriques couplés à des analyses physico-chimiques ont conduit à rationaliser les différences de mobilités entre les trois molécules. Cette étude complète nous a permis d'en savoir plus sur le design moléculaire à privilégier afin d'avoir des transistors performants et stables comme la fenêtre de potentiel dans laquelle la molécule doit se réduire et la position des groupes CN favorable (en *para*) pour conserver l'empilement moléculaire en mur de briques.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, une étude a été réalisée sur des films déposés par voie liquide des molécules **TIPS-TPDO-4CN**, **TES-TPDO-4CN**, **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDT-4CN** dont les structures sont plus variées. Cela nous a permis de montrer que les molécules (excepté la molécule **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**) conduisent à un transport de charges négatives même lorsque les dispositifs sont exposés à l'air. Les différences de performances obtenues ont été, en partie, attribuées à la morphologie des films. Cependant, cette dernière est très différente d'une molécule à l'autre, ce qui limite la comparaison des performances en fonction de la structure moléculaire.

Enfin, dans la série des molécules **TPDO-4CN** avec des groupements silylés différents, la structure contenant les groupements TIPS semble être la plus performante dans toutes les conditions explorées. Même si les intégrales de transfert sont presque identiques, les propriétés physico-chimiques de ce groupement lui permettent une mise en forme plus aisée avec des cristaux de taille et de forme plus compatibles avec un transport de charges efficace.

Pour les autres molécules qui présentent des morphologies différentes (**TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>** et **TIPS-TPDT-4CN**), cette étude ne permet pas de conclure sur les capacités à conduire les électrons en sein de transistors à effet de champ. Une étude plus approfondie doit être réalisée afin d'optimiser les paramètres de dépôt de ces molécules. Ainsi, des mobilités atteignant 0,1 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ont été obtenues avec la molécule **TIPS-TPDO-4CN** déposée par voie liquide, mais ces résultats se sont avérés non reproductibles.

# **Conclusion**



Dans le cadre de l'électronique organique, de nouvelles molécules pentacycliques solubles ont été conçues afin d'étudier les différents paramètres qui régissent le transport électronique dans les transistors à effet de champ de type n. Les modifications effectuées par rapport à la triphénodioxazine comprenant des groupements TIPS (**TIPS-TPDO**) comme les variations des groupements solubilisants, des groupes électroattracteurs ou encore du remplacement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre, ont eu pour effet de changer les propriétés électroniques, l'empilement à l'état solide, la solubilité et les performances des composés en OFETs.

Pour préparer les molécules cible, une nouvelle voie de synthèse a été mise en place conduisant avec succès aux triphénodioxazines triisopropylsilylées portant deux groupes nitrile en *ortho* de l'azote (**TIPS-TPDO-*o*CN**), en *para* (**TIPS-TPDO-*p*CN**), en *ortho* et en *para* (**TIPS-TPDO-4CN**), deux groupes nitro (**TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>**), quatre groupes trifluorométhyle (**TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**) ainsi que deux triphénodioxazines tétra-cyanées portant, comme groupes silylés, le triéthylsilyle (**TES-TPDO-4CN**) et le triisobutylsilyle (**TIBS-TPDO-4CN**). Cette voie de synthèse a pour avantage d'être convergente en utilisant des synthons solubles comme la 2,5-dichloro-3,6-bis(triisopropylsilylethynyl)parabenzoinone **Q1** et a aussi été appliquée pour obtenir la triphénodithiazine tétra-cyanée (**TIPS-TPDT-4CN**). De plus, des variations autour de cette stratégie de synthèse ont été définies en fonction des groupes électroattracteurs employés. Ces voies de synthèse contenant un très faible nombre d'étapes, ont permis d'atteindre le degré de pureté nécessaire pour des applications en électronique organique. Les recherches développées dans cette thèse ouvrent donc la voie à la conception de nouvelles structures basées sur des dérivés solubles et électrodéficients de triphénodioxazine et triphénodithiazine.

Contrairement à la **TIPS-TPDO**, tous les dérivés synthétisés ont montré des potentiels de réduction plus élevés grâce à l'introduction de groupements électroattracteurs entre -1 V (vs Fc<sup>+</sup>/Fc) pour les molécules **TIPS-TPDO-*o*CN** et **TIPS-TPDO-*p*CN**, -0,87 V (vs Fc<sup>+</sup>/Fc) pour les molécules **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>** et enfin -0,62 V (vs Fc<sup>+</sup>/Fc) pour les molécules tétra-cyanées. Ces valeurs sont en bon accord avec les niveaux d'énergie LUMO issus de calculs quantiques de type DFT. Les potentiels les plus élevés déterminés par électrochimie sont compatibles avec un transport des électrons stable à l'air. L'étude par spectroélectrochimie sur la molécule **TIPS-TPDO-4CN** a montré que les processus de réduction et de réoxydation étaient réversibles. De plus, les espèces anioniques formées étaient stables sur une heure minimum. La résolution des structures cristallines par DRX a montré des empilements en mur de briques pour la plupart des molécules avec des distances entre systèmes conjugués inférieures à 3,3 Å, favorables à un transport de charges performant. L'ajout des groupements nitro et nitrile en position *para* a

généralisé de nouvelles interactions intermoléculaires favorisant l'empilement en mur de briques. Les spectres d'absorption UV-Vis sur films minces ont confirmé la formation d'agrégats de type *J* compatibles avec l'empilement de type mur de briques.

Les calculs des intégrales de transfert électronique basés sur ces structures cristallines ont conduit à des valeurs très faibles pour la molécule **TIPS-TPDO-oCN** à 1,4 meV et jusqu'à 15 meV pour les autres composés.

L'étude par spectroscopie de photoélectrons ultraviolets réalisée sur les films minces de **TIPS-TPDO-pCN**, **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-4CN** a mis en évidence le fort caractère électrodéficient des matériaux avec des affinités électroniques d'environ 4,1 eV pour les molécules di-cyanées et de 4,9 eV pour la molécule tétra-cyanée. Ces résultats ont permis d'orienter le choix des métaux pour les électrodes (or et d'argent) afin d'injecter efficacement les électrons dans les orbitales LUMO des molécules de la série.

Enfin, les molécules synthétisées et caractérisées ont été intégrées au sein de transistors organiques à effet de champ. Une première étude réalisée sur les molécules **TIPS-TPDO-pCN**, **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-4CN** a permis d'étudier différents paramètres modifiant les performances des OFETs comme la modification des électrodes par greffage d'un thiol, conduisant à de meilleures mobilités dans une architecture Bottom Gate / Bottom Contact (BG/BC). Le changement d'architecture en BG/TC a permis d'atteindre les meilleures mobilités ( $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec la molécule **TIPS-TPDO-4CN** préalablement déposée par voie liquide. Puis, l'étude des transistors basés sur des films de ces trois molécules évaporées a conduit aux mobilités maximales en régime de saturation dont la valeur la plus élevée ( $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a été atteinte avec la même molécule **TIPS-TPDO-4CN**. Les transistors ont montré les mêmes performances lorsqu'ils ont été mesurés sous air et sans aucune encapsulation. Du fait de la morphologie similaire des films, les différences de performances entre les trois composés ont pu être attribuées au transport possible dans deux directions comme démontré par les calculs quantiques. De plus, la stabilité des performances a pu être reliée à la stabilité de l'anion et à la plus grande affinité électronique de la molécule tétra-cyanée.<sup>[247]</sup>

Ensuite, les molécules **TIPS-TPDO-4CN**, **TES-TPDO-4CN**, **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>**, **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** et **TIPS-TPDT-4CN** ont toutes été testées par dépôt par voie liquide à la tournette. Encore une fois, la molécule **TIPS-TPDO-4CN** a conduit aux meilleures mobilités de  $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cependant, excepté le composé **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**, toutes les molécules ont présenté un effet de champ de type n. Les mesures à l'air ont permis de mesurer les différences de stabilité des dispositifs en fonction des molécules déposées. Ainsi, les baisses de performances à l'air ont pu être attribuées aux différences de

morphologies de surface qui modifient probablement l'accessibilité des sites porteurs de charge à l'eau et à l'oxygène.

Par conséquent, les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec la **TIPS-TPDO-4CN** dont les caractéristiques et les performances en OFETs remplissent les objectifs fixés pour ce travail de thèse. En effet, cette molécule soluble et électrodéficiente conduit à des mobilités électroniques, d'une part de  $10^{-1} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en OFETs fabriqués par évaporation avec une très bonne stabilité des dispositifs à l'air et d'autre part, d'environ  $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en OFETs fabriqués par voie liquide. Il s'agit donc de l'un des quelques exemples de semi-conducteur moléculaire de type n présentant de bonnes mobilité et stabilité à l'air et pouvant être mis en forme à la fois par évaporation et par voie liquide. La réalisation de circuits organiques associant transistors organiques de type p et de type n permet d'obtenir des dispositifs moins sensibles au bruit et moins énergivores ; ces résultats ouvrent la voie à l'élaboration de circuits plus complexes tels que des inverseurs combinant par exemple cette molécule au TIPS-pentacène.

La communication des performances prometteuses de la **TIPS-TPDO-4CN** dans des congrès internationaux a permis d'initier trois collaborations majeures. La première, avec l'équipe d'Yvan Bonnassieux et de Gilles Horowitz à l'Ecole Polytechnique, avait pour but de fabriquer des OFETs de type n sur support plastique. Dans ce contexte, des dispositifs présentant des mobilités de  $1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ont été obtenus sur supports flexibles en Polyéthylène Téréphtalate (PET), les tensions de seuil, i.e.  $-1,0 \pm 0,13 \text{ V}$ , étant très faibles et peu dispersées et les tensions de fonctionnement inférieures à  $3 \text{ V}$ .<sup>[250]</sup> Une seconde collaboration avec l'équipe de Marcel Bouvet de l'Université de Bourgogne vise à développer des capteurs chimiques sensibles à l'ammoniac à base d'une hétérojonction semi-conducteur moléculaire / isolant dopé (type MSDI). Ces dispositifs présentent une caractéristique  $I(V)$  non linéaire permettant notamment d'obtenir des réponses à l'ammoniac en atmosphère humide plus fiables et reproductibles.<sup>[251,252]</sup> La **TIPS-TPDO-4CN** associée à la bisphthalocyanine de lutécium a ainsi été intégrée avec succès dans ce type de capteur, les résultats préliminaires montrant une bonne réponse à de faibles teneurs en ammoniac. La compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la réduction de la **TIPS-TPDO-4CN** grâce à l'étude spectroélectrochimique présentée au chapitre IV devrait permettre d'interpréter les effets observés en dispositif capteur. Enfin, une étude de la fission de l'état singulet d'un exciton en deux états triplet en phase condensée de la série de molécules **TIPS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-oCN** et **TIPS-TPDO-pCN** est actuellement menée par l'équipe d'Henning Sirringhaus à l'Université de Cambridge.

Nous venons donc de montrer de nouvelles voies de synthèses rationalisées en fonction de la force des groupes électroattracteurs conduisant, dans notre cas, à huit nouvelles molécules solubles ainsi que l'obtention d'un transport électronique efficace et stable au sein d'OFETs de type n. Cependant, les performances obtenues par dépôt liquide restent encore limitées et méritent des optimisations de nature physico-chimique concernant d'une part, les paramètres de dépôt et d'autre part, les motifs structuraux des groupes solubilisants. Nous avons aussi mis en évidence que le transport dans la plupart des cas était un transport bidimensionnel. Afin d'augmenter les performances et concurrencer ainsi le fullerène dans les dispositifs photovoltaïques, un transport tridimensionnel serait profitable. Ainsi, une molécule en forme d'étoile à trois branches qui aurait un recouvrement  $\pi$ - $\pi$  sur chaque branche formant un empilement en nid d'abeilles permettrait d'atteindre cet objectif comme schématisé ci-dessous.

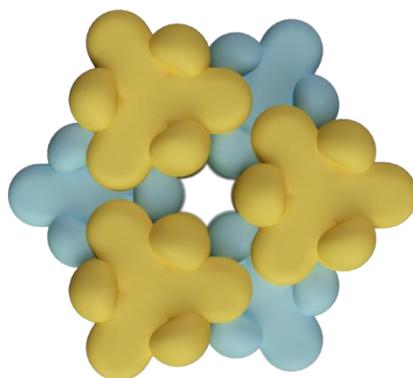


Figure C.1 : Représentation d'un empilement en nid d'abeilles

L'expérience acquise au cours de cette thèse, nous a conduits à concevoir une molécule cible originale et une voie de synthèse associée présentées schéma C.1. Ainsi, de multiples tentatives ont permis de détecter la formation du produit à l'état de traces en spectrométrie de masse. Par conséquent, ces premiers essais et ce nouveau design pourraient être le point de départ de nouveaux composés capables d'être intégrés avec succès dans des OFETs de type n.

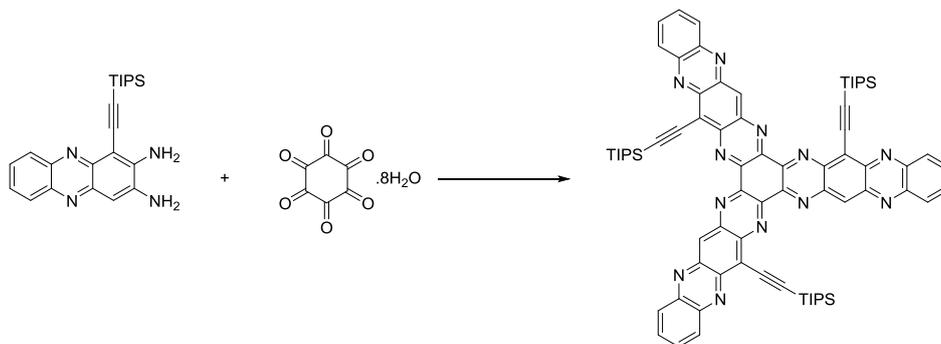


Schéma C.1 : Addition du 1-triisopropylsilyléthynyl-2,3-phénazinediamine sur l'héxacétocyclohexane octahydraté

# **Partie expérimentale**



Cette partie est rédigée en anglais afin de faciliter son utilisation par des non francophones.

### *1. Material and Methods*

All reagents were obtained from commercially available sources and used without any further purification. Solvents were dried from appropriate drying agents (sodium for toluene and tetrahydrofuran; calcium hydride for dichloromethane, chloroform and methanol) and freshly distilled before use.

The facilities offered by the CESAMO (ISM, Bordeaux, France) were used elemental micro-analysis, NMR and mass spectrometry analyses.

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Bruker DPX-300, DPX-400 or DPX-600 spectrometer (Chemical shift values are given in ppm versus tetramethylsilane with reference to solvent residual signals). Mass spectra were recorded on a QStar Elite mass spectrometer (Applied Biosystems) for Electron-spray ionization (ESI) and recorded in the negative mode. The electrospray needle was maintained at 5000 V and operated at room temperature. Samples were introduced by injection through a 20  $\mu\text{L}$  sample loop into a 400  $\mu\text{L}/\text{min}$  flow of methanol from the LC pump. Furthermore, Field-Desorption (FD) spectra were recorded on a TOF mass spectrometer AccuTOF GCv by JEOL using an FD emitter with an emitter voltage of 10 kV. One to two microliters solution of the compound was deposited on a 13  $\mu\text{m}$  emitter wire. Elemental microanalyses were performed on a Thermo Scientific Flash 2000 CHNS/O Analyzers. UV-visible absorption studies in solution ( $C \approx 5.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ) have been carried out with a UV-1650PC Shimadzu spectrophotometers and emission fluorescence spectra were recorded on a FluoroMax-4 HORIBA spectrofluorometer at the same concentration. To measure the optical energy gap ( $E_g$ ) of triphenodioxazine materials, ultraviolet-visible absorption spectroscopy (Shimadzu UV-3600, UV-Visible spectrometer) was carried out on the thin films for all the compounds deposited over a glass substrate. Attenuated total reflectance (ATR-FTIR) spectra were recorded with a Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR.

Cyclic voltammetry analyses were performed using a potentiostat/galvanostat Autolab PGSTAT100 and a three-electrode device (working electrode : Pt disc (1  $\text{mm}^2$ ) ; reference electrode Ag/AgCl, calibrated with ferrocenium/ferrocène as internal reference ; counter-electrode : Pt) with 0.1 M  $^n\text{Bu}_4\text{PF}_6$  as salt support at a scan rate of 100  $\text{mV.s}^{-1}$ ).

Film thicknesses were measured using an AlphaStep IQ profilometer.

Suitable crystals were obtained by slow diffusion of methanol into concentrated dichloromethane solution placed in NMR Tube. The single crystal was mounted and

immersed in a stream of nitrogen gas [ $T = 120(2)$  K]. Data were collected, using a microfocus sealed tube of Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å) on a KappaCCD diffractometer. Data collection and cell refinement were performed using APEX2 2013.10-0 (Bruker AXS Inc.), and SAINT v8.34A (Bruker AXS Inc.). Data reduction was performed using SAINT v8.34A (Bruker AXS Inc.). Correction for absorption was performed using multi-scan integration as included in SADABS V2012/1 (Bruker AXS). Structure solutions were found by direct methods (SHELXS) and refined with (SHELXL). The positions of H atoms were deduced from coordinates of the non-H atoms and Fourier synthesis. H atoms were included for structure factor calculations but not refined.

Powder X-Ray crystallography spectra were recorded with a Bruker AXS diffractometer (D2 PHASER A26-X1-A2B0D3A) using a Cu anode ( $K\alpha_{Cu1\&2} = 1.5418$  Å) on transistor at 25 °C. The abscissa have been corrected to take into account the small difference in height for each substrate, recalibrated with Ag references and baselines have been subtracted.

The optical images have been captured on Zeiss Axio Imager A1 microscope mounted with: Ec Epiplan-Neofluar x50 lens. Atomic force microscopy (AFM) images of the material surface have been recorded on the channel of devices by a VEECO di innova used in tapping mode with a AC160TS Olympus tetrahedral cantilever.

Roughness Average  $R_a$  is the average deviation of all points roughness profile from a mean line over the evaluation length according to this formula:

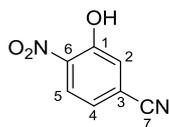
$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|$$

UPS measurements were conducted with thermally evaporated Au/Cr electrode on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate. Ultrathin films of molecules (8 nm) were deposited by thermal evaporation in a high vacuum chamber ( $< 10^{-5}$  mbar).

## 2. Synthesis

All purifications by column chromatography were carried out over silica gel purchased from Fluka (Silica Gel 60 Å, 230-400 mesh, 40-63  $\mu\text{m}$ ) and thin layer chromatographies were performed over silica gel 60 F<sub>254</sub> on aluminum sheets purchased from Merck.

### 5-cyano-2-nitrophenol



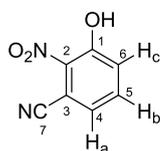
Chemical Formula:  $C_7H_4N_2O_3$   
Molecular Weight: 164,120

Nitric acid 65% (6.3 g, 100 mmol, 1.2 eq) solution was added in 10 mL of glacial acetic acid. 3-cyanophenol (10 g, 84 mmol, 1 eq) in 30 mL of glacial acetic acid was added dropwise at 0°C during 20 min. At the end of addition, the reaction mixture was heated to 40°C and stirred for 4 hours. Then, 450 mL of cold water was added and a precipitate appeared. The reaction mixture was filtered. The liquid phase was extracted with diethyl ether and concentrated under reduced pressure. The two solids were combined and purified by flash chromatography (eluent: chloroform) yielding 2.7 g (20%) of the desired yellow solid.

$^1H$  NMR (300 MHz, Acetone- $d_6$ ):  $\delta$  10.61 (s, 1H, -OH), 8.27 (d, 1H,  $^3J = 8.7$  Hz, **H**<sub>5</sub>), 7.66 (d, 1H,  $^4J = 1.7$  Hz, **H**<sub>2</sub>), 7.47 (dd, 1H,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, **H**<sub>4</sub>).

$^{13}C$  NMR (75 MHz, Acetone- $d_6$ ):  $\delta$  154.5 (**C**<sub>1</sub>), 138.4 (**C**<sub>2</sub>), 127.3 (**C**<sub>3</sub>), 125.0 (**C**<sub>4</sub>), 124.0 (**C**<sub>6</sub>), 120.0 (**C**<sub>5</sub>), 117.5 (**C**<sub>7</sub>).

### 3-cyano-2-nitrophenol



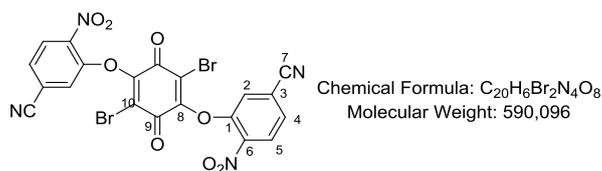
Chemical Formula:  $C_7H_4N_2O_3$   
Molecular Weight: 164,120

The 3-cyano-2-nitrophenol was also isolated during the synthesis of 5-cyano-2-nitrophenol.

Yield: 20% (2.7g).

$^1H$  NMR (300 MHz, Acetone- $d_6$ ):  $\delta$  10.69 (s, 1H, -OH), 7.76 (t, 1H,  $^3J = 8.0$  Hz, **H**<sub>b</sub>), 7.54 (d, 2H,  $^3J = 8.0$  Hz, **H**<sub>c</sub> and **H**<sub>a</sub>).

$^{13}C$  NMR (75 MHz, Acetone- $d_6$ ):  $\delta$  154.5 (**C**<sub>1</sub>), 138.4 (**C**<sub>2</sub>), 127.3 (**C**<sub>3</sub>), 125.0 (**C**<sub>4</sub>), 124.0 (**C**<sub>6</sub>), 120.0 (**C**<sub>5</sub>), 117.5 (**C**<sub>7</sub>).

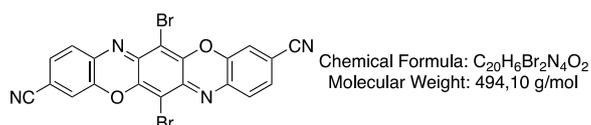
2,5-bis(2-nitro-5-cyanophenoxy)-3,6-bis(bromo)parabenzoquinone **1**

5-cyano-2-nitrophenol (1.8 g, 11 mmol, 1 eq) was added under N<sub>2</sub> atmosphere in a flask containing 40 mL of distilled THF. Potassium tert-butoxide (1.24 g, 11 mmol, 1 eq) was added to the reaction mixture. 100 mL of diethyl ether were added at 0°C after 1 hour to precipitate the salt. The red solid was filtered under N<sub>2</sub> atmosphere and dried under vacuum giving 2.22 g of a red powder. This salt was added to a flask containing 60 mL of dry DMAc and bromanil (2.33 g, 5.49 mmol, 0.5 eq) under N<sub>2</sub> atmosphere. The solution was heated to 70 °C and stirred overnight. HCl 1N was added and a precipitate appeared. It was filtered and then rinsed with HCl 1N, an aqueous solution of NaHCO<sub>3</sub> (2 wt%), water, and diethyl ether to afford 1.81 g (56%) of a yellow/brown solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 8.34 (d, 1H, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, **H**<sub>5</sub>), 8.09 (d, 1H, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, **H**<sub>2</sub>), 7.94 (dd, 1H, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, **H**<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ 173.0, 151.8, 148.2, 142.07, 129.5, 127.8, 126.0, 122.3, 117.4, 117.2.

FD-TOF HRMS: calculated for C<sub>20</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>+</sup>: 587.855, found: 587.853.

3,10-dicyano-6,13-bis(bromo)triphenodioxazine **2**

Compound **1** (2 g, 3.4 mmol, 1 eq) and iron (5.7 g, 102 mmol, 30 eq) in 70 mL of distilled THF were refluxed under vigorous stirring. 16 mL of acetic acid was added dropwise during 30 min. The reaction mixture was heated under reflux during 2h30 and then filtered on glassware with a piece of cotton. Chloranil (4.92 g, 0.02 mmol, 6 eq) was added to the filtered solution and stirred overnight. The reaction mixture was filtered, and the solid was washed with acetone, water, solution of 2% NaHCO<sub>3</sub>, acetone and dried yielding 903.4 mg of a dark red solid (54%).

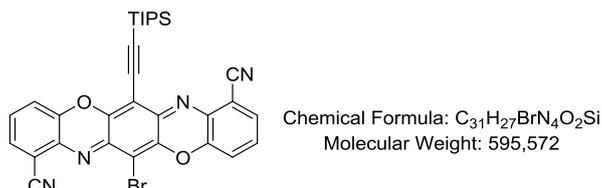
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Tetrachloroethan-*d*<sub>2</sub>, 110°C): δ 7.73 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1H), 7.52 (s, 1H), 7.49 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1H).

The solubility of the molecule was too low in common organic solvent to record suitable  $^{13}\text{C}$  NMR data.

FD-TOF HRMS: calculated for  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2^+$ : 491.886, found: 491.886.

Elemental microanalysis:  $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$  (494.10) calculated: C 48.6, H 1.2, N 11.3; found: C 48.1, H 1.3, N 11.0.

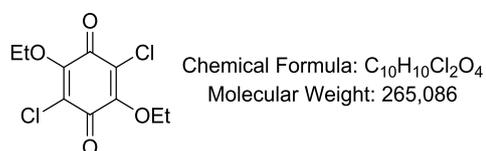
#### 1,8-dicyano-6-bromo-13-triisopropylsilylethynyltriphenodioxazine **monoTIPS-TPDO-oCN**



The experimental protocol was similar to that followed for the synthesis of **1** from 3-cyano-2-nitrophenol giving 903,4 mg of yellow/ brown powder. Then, this powder is used without any further characterization according to the experimental procedure of compound **2** giving 251 mg of a dark red powder. A solution of triisopropylsilylacetylene (180 mg, 0.8 mmol, 4 eq) in 10 mL of dry THF, under a nitrogen atmosphere, was stirred while  $\text{NaAlH}_4$  (10.8 mg, 0.2 mmol, 1eq) was slowly added. The mixture was refluxed overnight. Then, **4** (100 mg, 0.2 mmol, 1eq) and  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (4,7 mg,  $6.7 \cdot 10^{-3}$  mmol, 0,03 eq) were added and the mixture was refluxed during 48h. HCl 1N was added and then dichloromethane. The product was extracted with dichloromethane, the organic phase was washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 1/1 to 0/1).

FD-TOF LRMS: calculated for  $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{BrN}_4\text{O}_2\text{Si}^+$ : 594.11, found 594.2.

#### 2,5-Dichloro-3,6-diethoxy-1,4-benzoquinone **5**<sup>[174]</sup>



Chloranilic acid (10 g, 47.85 mmol) was added to triethyl orthoformate (30 g). The solution was heated at  $136^\circ\text{C}$  during 2 h (The vapors were condensed with a distillation apparatus). At the end of the reaction, the mixture was cooled to room temperature, then dichloromethane and water was added. The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography (Dichloromethane) to afford 12.150 g of red crystals (96 %).

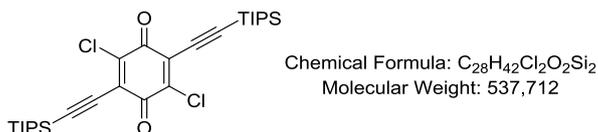
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.56 (q,  $^3J = 7.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.42 (t,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  175.41 (C=O), 154.21 (C-OEt), 123.58 (C-Cl), 71.33 ( $\text{CH}_2$ ), 16.06 ( $\text{CH}_3$ ).

IR (film) 2991(C-H), 1662 (C=O), 1569 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ .

FD-TOF HRMS: calculated for  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_4^+$ : 263.996, found: 263.997.

### 2,5-dichloro-3,6-bis(triisopropylsilylethynyl)parabenzoquinone **Q1**



A solution of 2,5-Dichloro-3,6-diethoxy-benzoquinone **5** (1.68 g, 6.34 mmol, 1 eq) in 35 mL of dry THF, under a nitrogen atmosphere, was stirred at  $0^\circ\text{C}$  while lithium triisopropylsilylacetylide at  $-78^\circ\text{C}$  (15.85 mmol, 2.5 eq, in 20 mL of THF) was added. After the addition was completed, the solution was stirred for 1.25 hour at  $0^\circ\text{C}$  before being quenched with a solution of 10% ammonium chloride (careful). The product was extracted with dichloromethane, washed with water, brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated under vacuum. The residue was taken up with 15 mL of THF and sulphuric acid (850  $\mu\text{L}$ , 15.85 mmol, 2.5 eq) was added. The reaction mixture was refluxed during 1h15, and then diluted with water. The crude product was extracted with dichloromethane, washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$ , concentrated and purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 9/1) to afford 1.22 g of the desired product as a yellow solid (36%).

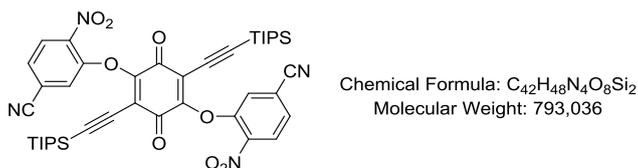
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.14 (42H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  173.81 (C=O), 144.08 (C-C $\equiv$ C-TIPS), 129.51 (C-Cl), 117.97 (C $\equiv$ C-TIPS), 97.03 (C-C $\equiv$ C-TIPS), 18.68 (CH- $\text{CH}_3$ ), 11.27 (CH- $\text{CH}_3$ ).

FTIR (ATR) 2942 ( $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$ ), 2864 ( $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$ ), 2154 (C $\equiv$ C), 1678 (C=O), 1556 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ .

FD-TOF HRMS: calculated for  $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}_2^+$ : 536.212, found: 536.210.

### 2,5-bis(2-nitro-4-cyanophenoxy)-3,6-bis(triisopropylsilylethynyl)parabenzoquinone **6**



To a solution of 5-cyano-2-nitrophenol (82 mg, 0.5 mmol, 2 eq) in 5 mL of dry THF was added potassium *tert*-butoxide (56.1 mg, 0.5 mmol, 2 eq). The solution was stirred during 1 hour at room temperature.  $\text{Et}_2\text{O}$  was added and the solid filtered, rinsed with diethylether and

dried under high vacuum. This salt (84.92 mg, 0.42 mmol, 2 eq) was added to a solution of quinone **Q1** (113 mg, 0.21 mmol, 1 eq) in 5 mL of dry DMAc. The reaction mixture was stirred at 70°C during 1 hour. HCl 1N was added and a solid precipitated. The solid was extracted with dichloromethane, the organic phase was washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under vacuum. The product was isolated as a yellow solid (151 mg, 91 %) and used without any further purification.

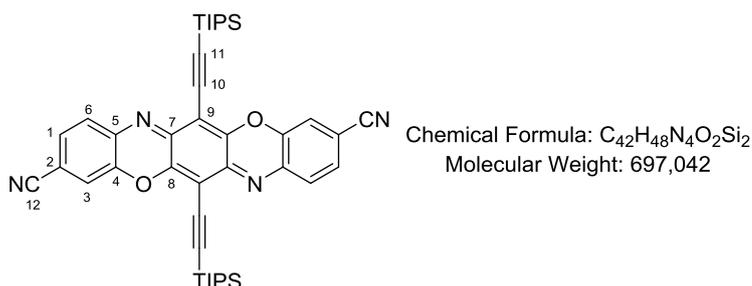
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.14 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H), 7.60 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 7.40 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 0.99 (s, 42H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 175.93, 154.00, 149.24, 142.16, 128.47, 127.22, 123.80, 118.18, 118.01, 117.28, 116.03, 93.37, 18.54, 11.15.

FTIR (ATR) 3105 (C<sub>ar</sub>-H), 2943 (C<sub>sp3</sub>-H), 2846(C<sub>sp3</sub>-H), 2240 (C≡N), 1684 (C=O), 1577 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1529 (NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>.

FD-TOF HRMS: calculated for [C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-<sup>i</sup>Pr]<sup>+</sup>: 749.249, found: 749.246.

### 3,10-dicyano-6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)triphenodioxazine **TIPS-TPDO-pCN**



To a solution of **6** (151 mg, 0.19 mmol, 1 eq) in dry THF (6 mL) were added iron (159 mg, 2.85 mmol, 15 eq) and acetic acid dropwise (1.2 mL). The reaction mixture was refluxed during 2h30. The reaction mixture was filtered to remove iron. Then, chloranil (186 mg, 0.76 mmol, 4 eq) was added to the filtrate. After 1h30 of stirring, water was added and the product was extracted with dichlorométhane, washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 1/1) to afford the desired compound (60 mg, 46%) as a golden shiny purple solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.61 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, **H**<sub>6</sub>), 7.49 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, **H**<sub>1</sub>), 7.36 (d, 2H, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, **H**<sub>3</sub>), 1.22 (s, 42H, **CH-CH**<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 151.79 (**C**<sub>7</sub> or **C**<sub>8</sub>), 148.95 (**C**<sub>7</sub> or **C**<sub>8</sub>), 144.11 (**C**<sub>4</sub>), 138.56 (**C**<sub>5</sub>), 130.17 (**C**<sub>6</sub>), 129.48 (**C**<sub>1</sub>), 119.56 (**C**<sub>3</sub>), 117.93 (**C**<sub>12</sub>), 112.64 (**C**<sub>2</sub>), 107.69 (**C**<sub>11</sub>), 103.13 (**C**<sub>9</sub>), 94.92 (**C**<sub>10</sub>), 18.87 (CH-**CH**<sub>3</sub>), 11.48 (CH-**CH**<sub>3</sub>).

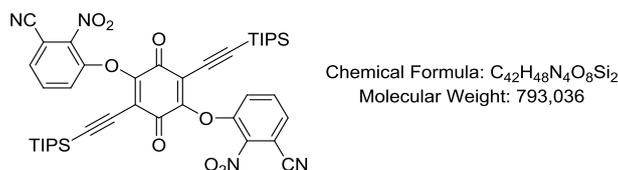
$R_f = 0.30$  (Cyclohexane / Dichloromethane : 1/1)

FD-TOF HRMS: calculated for  $C_{42}H_{48}N_4O_2Si_2^+$ : 696.332, found: 696.334.

FTIR (ATR) 3078 ( $C_{ar}-H$ ), 2921 ( $C_{sp^3}-H$ ), 2864 ( $C_{sp^3}-H$ ), 2230 ( $C\equiv N$ ), 2165 ( $C\equiv C$ ), 1550 ( $C_{ar}-C_{ar}$ ), 1509 ( $C_{ar}-C_{ar}$ ), 1463 ( $C_{ar}-C_{ar}$ ), 1419, 1314, 1273, 1259, 1231  $cm^{-1}$ .

Elemental microanalysis:  $C_{42}H_{48}N_4O_2Si_2$  (697.03) calculated: C 72.3, H 6.9, N 8.0; found: C 72.0, H 6.9, N 7.5.

### 2,5-bis(2-nitro-3-cyanophenoxy)-3,6-bis(triisopropylsilylethynyl)parabenzoquinone **7**



To a solution of 3-cyano-2-nitrophenol (131.3 mg, 0.8 mmol, 2 eq) in 5 mL of dry THF was added potassium *tert*-butoxide (90 mg, 0.8 mmol, 2 eq). The solution was stirred during 1 hour at room temperature.  $Et_2O$  was then added and the mixture was filtered. Then, the solid was rinsed with diethylether and dried under high vacuum. This potassium salt (144 mg, 0.71 mmol, 2 eq) was added to a solution of **Q1** (190 mg, 0.35 mmol, 1 eq) in 8 mL of dry DMAc. The reaction mixture was stirred at 70°C during 1 hour. HCl 1N was added and a solid precipitated. The solid was extracted with dichloromethane. Then, the organic phase was washed with water, dried over  $MgSO_4$  and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 1/1 to 1/2) to afford the desired product (200 mg, 72 %) as a yellow solid.

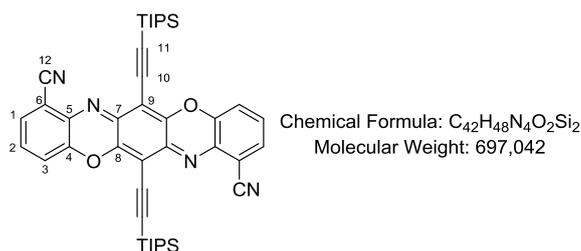
$^1H$  NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  7.70 – 7.60 (m, 4H), 7.34 – 7.26 (m, 2H), 1.00 (s, 42H).

$^{13}C$  NMR (75 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  176.34, 154.18, 148.93, 142.10, 133.73, 130.26, 123.80, 119.03, 118.63, 113.87, 109.46, 93.74, 18.72, 11.58.

FTIR (ATR) 2946 ( $C_{sp^3}-H$ ), 2243 ( $C\equiv N$ ), 1681 ( $C=O$ ), 1581 ( $C_{ar}-C_{ar}$ ), 1574 ( $C_{ar}-C_{ar}$ ), 1537 ( $NO_2$ )  $cm^{-1}$ .

FD-TOF HRMS: calculated for  $C_{42}H_{48}N_4O_8Si_2^+$ : 792.301, found: 792.303.

### 1,8-dicyano-6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)triphenodioxazine **TIPS-TPDO-oCN**



To a solution of **7** (400 mg, 0.504 mmol, 1 eq) in dry THF (16 mL) were added iron (422 mg, 7.56 mmol, 15 eq) and acetic acid dropwise (3.2 mL). The reaction mixture was refluxed during 3h30. The reaction mixture was filtered to remove iron and chloranil (490 mg, 2.02 mmol, 4 eq) was added to the filtrate. After 1h30, water was added and the product was extracted with Dichloromethane, washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 1/1) to afford the desired compound (210 mg, 60%) as a brown solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.55 (dd, *J* = 7.9 Hz, 1.2 Hz, 2H, **H**<sub>1</sub>), 7.36 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 2H, **H**<sub>2</sub>), 7.29 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>), 1.22 (s, 42H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 151.24 (**C**<sub>7</sub> or **C**<sub>8</sub>), 149.58 (**C**<sub>7</sub> or **C**<sub>8</sub>), 144.53 (**C**<sub>4</sub>), 137.07 (**C**<sub>5</sub>), 130.63 (**C**<sub>1</sub>), 129.83 (**C**<sub>2</sub>), 119.95 (**C**<sub>3</sub>), 115.39 (**C**<sub>12</sub>), 112.70 (**C**<sub>6</sub>), 107.88 (**C**<sub>11</sub>), 103.12 (**C**<sub>9</sub>), 94.59 (**C**<sub>10</sub>), 18.95 (CH-CH<sub>3</sub>), 11.45 (CH-CH<sub>3</sub>).

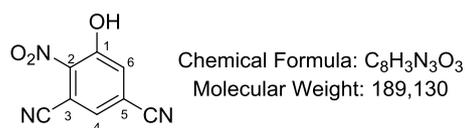
*R*<sub>f</sub> = 0.26 (Cyclohexane / Dichloromethane : 1/1)

FD-TOF HRMS: calculated for C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>+</sup>: 696.332, found: 696.332.

FTIR (ATR) 2943 (C<sub>sp3</sub>-H), 2864 (C<sub>sp3</sub>-H), 2228 (C≡N), 2157 (C≡C), 1541 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1509 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1469 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1312, 1255, 1160 cm<sup>-1</sup>.

Elemental microanalysis: C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (697.03) calculated: C 72.3, H 6.9, N 8.0; found: C 71.9, H 6.8, N 8.1.

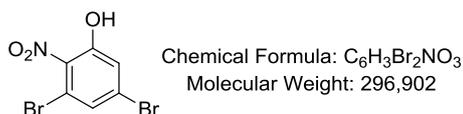
### 5-hydroxy-4-nitroisophthalonitrile **8**



2.85 mL of HNO<sub>3</sub> (65%) was added to a flask containing 5-hydroxyisophthalonitrile (5 g, 34.7 mmol) and 30 mL of acetic acid. The suspension was stirred at 100°C during 1h. Water was added and the product extracted with EtOAc. The organic layer was washed 3 times with water, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Chloroform) to afford the desired product (3,05 g, 47%) as a yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 10.75 (s, 1H, OH), 7.77 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 1H; **H**<sub>6</sub>), 7.68 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 1H, **H**<sub>4</sub>).

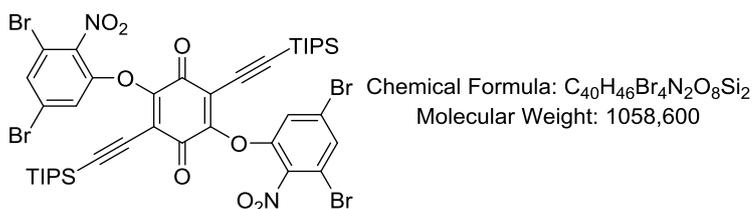
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.83 (**C**<sub>1</sub>), 135.21 (**C**<sub>2</sub>), 129.91 (**C**<sub>4</sub>), 129.45 (**C**<sub>6</sub>), 120.24 (**C**<sub>5</sub>), 114.58, 113.31, 111.24.

3,5-dibromo-2-nitrophenol **10**

1.3 mL of HNO<sub>3</sub> (65%) was added to a flask containing 3,5-dibromophenol (4 g, 15.8 mmol) and 12 mL of acetic acid. The suspension was stirred at 60°C during 3h. Water was added and the product extracted with chloroform. The organic layer was washed 3 times with water, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Chloroform) to afford the desired product (1.32 g, 28 %) as a yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.65 (s, 1H, OH), 7.46 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H), 7.30 (d, <sup>4</sup>J = 2.1 Hz, 1H).

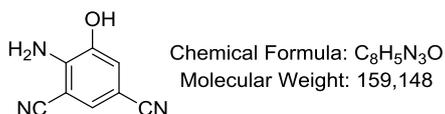
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.02, 134.94, 130.00, 129.42, 122.14, 117.48.

2,5-bis(2-nitro-3,5-dibromophenoxy)-3,6-bis(triisopropylsilylethynyl)parabenzo quinone **11**

To a solution of 3,5-dibromo-2-nitrophenol (240 mg, 0.81 mmol, 2 eq) in 5 mL of dry THF was added potassium *tert*-butoxide (91 mg, 0.81 mmol, 2 eq). The solution was stirred during 1 hour at room temperature. Et<sub>2</sub>O was added and the mixture filtered. Then, the solid was rinsed with diethylether and dried under high vacuum. This potassium salt (249 mg, 0.74 mmol, 2 eq) was added to a solution of quinone **Q1** (200 mg, 0.37 mmol, 1 eq) in 8 mL of dry DMAc. The reaction mixture was stirred at 70°C during 1 hour. HCl 1N was added and a solid precipitated. The solid was extracted with dichloromethane. Then, the organic phase was washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 8/2) to afford the desired product (200 mg, 52 %) as a yellow solid.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.60 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H), 7.05 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H), 1.02 (s, 42H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 175.53, 153.19, 148.03, 141.47, 131.46, 124.87, 119.60, 119.57, 119.40, 115.63, 93.09, 18.57, 11.16.

5-hydroxy-4-aminoisophthalonitrile **12**

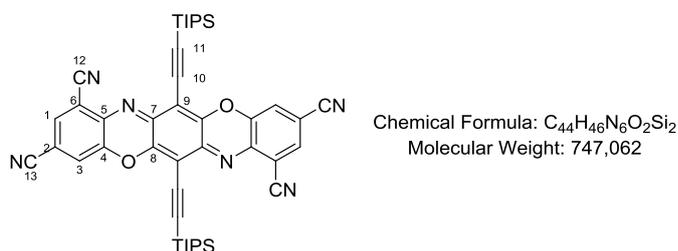
5-Hydroxy-4-nitroisophthalonitrile **8** (810 mg, 4.28 mmol, 1 eq) and iron (1.4 g, 25.7 mmol, 6 eq) was added to a flask containing 16 mL of a THF / AcOH mixture (50:50). The solution was refluxed during 1 h. Water was added and the product was extracted with ethyl acetate. Then, the organic phase was washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The crude mixture was taken up in ethyl acetate and filtered over silica and then the solvent was evaporated affording 637 mg of a white solid (93 %).

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, Acetone) δ 9.79 (s broad, 1H, OH), 7.42 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H), 7.12 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H), 6.02 (s broad, 2H, NH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, Acetone) δ 145.83, 144.99, 129.39, 118.96, 118.90, 116.53, 99.53, 95.39.

ESI-TOF HRMS: calculated for C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sup>-</sup>: 158.036 found: 158.036.

## 1,3,8,10-tetracyano-6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)triphenodioxazine TIPS-TPDO-4CN



5-Hydroxy-4-aminoisophthalonitrile **12** (240 mg, 1.51 mmol, 2 eq) and sodium acetate (123.7 mg, 1.51 mmol, 2 eq) was added to a flask containing 20 mL of dry ethanol. Then, quinone **Q1** (404 mg, 0.75 mmol, 1 eq) was added and the solution was heated under reflux during 20 min. Water was added and the product was extracted with dichloromethane. The organic phase was washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 4/6 to 2:8) to afford the desired compound (205 mg, 37%) as a golden shiny purple solid.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.83 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, H<sub>1</sub>), 7.50 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, H<sub>3</sub>), 1.21 (s, 42H).

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.97 (C<sub>7</sub> or C<sub>8</sub>), 149.01 (C<sub>7</sub> or C<sub>8</sub>), 144.57 (C<sub>4</sub>), 139.75 (C<sub>5</sub>), 133.77 (C<sub>1</sub>), 122.89 (C<sub>3</sub>), 115.99 (C<sub>13</sub>), 114.23 (C<sub>6</sub> or C<sub>2</sub>), 113.43 (C<sub>6</sub> or C<sub>12</sub> or C<sub>2</sub>), 113.41 (C<sub>6</sub> or C<sub>12</sub> or C<sub>2</sub>), 110.87 (C<sub>11</sub>), 104.55 (C<sub>9</sub>), 93.19 (C<sub>10</sub>), 18.90 (CH-CH<sub>3</sub>), 11.36 (CH-CH<sub>3</sub>).

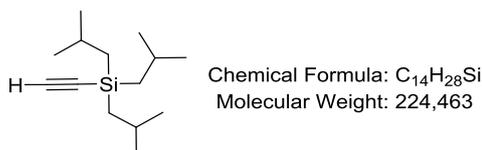
R<sub>f</sub> = 0.49 (Cyclohexane / Dichloromethane : 2/8)

FTIR (ATR) 3071 (C<sub>ar</sub>-H), 2943 (C<sub>sp3</sub>-H), 2865 (C<sub>sp3</sub>-H), 2235 (C≡N), 1564 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1504 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1461 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1304, 1282, 1081, 1015 cm<sup>-1</sup>.

FD-TOF HRMS: calculated for C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>+</sup>: 746.322, found: 746.319.

Elemental microanalysis: C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (747.06) calculated: C 70.4, H 6.2, N 11.3; found: C 70.6, H 6.5, N 11.1.

Tri-*iso*-butylsilylacetylene **13**<sup>[181]</sup>

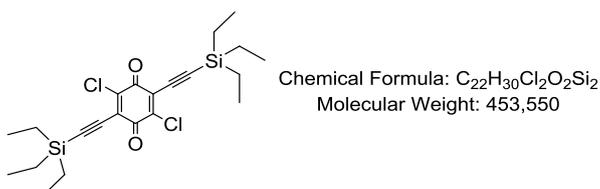


To a solution of ethynylmagnesium bromide (0.5 M in THF, 65 mL, 37.5 mmol) cooled to –15°C was added dropwise tri-*iso*-butylchlorosilane (5 g, 11.4 mL, 21.3 mmol). The solution was allowed to warm to room temperature and was stirred for 2 h. The reaction was cooled to –78 °C and quenched via the addition of a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl (15 mL). Then, H<sub>2</sub>O (75 mL) was added and the compound was extracted with pentane (100 mL, 75 mL). The organic phase layer was washed with H<sub>2</sub>O (125 mL), saturated aqueous solution of brine (100 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, and the solvent was removed in vacuum. The crude oil was filtered over silica gel with pentane to afford tri-*iso*-butylsilylacetylene (3.75 g, 80%).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.40 (s, 1H), 1.88 (apparent nonet, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 3H, CH), 0.99 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 18H, CH<sub>3</sub>), 0.65 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 94.85, 89.61, 26.42, 25.16, 24.98.

2,5-dichloro-3,6-bis(triethylsilylethynyl)parabenzoquinone **14**



A solution of 2,5-Dichloro-3,6-diethoxy-benzoquinone **5** (500 mg, 1.88 mmol, 1 eq) in 10 mL of dry THF, under a nitrogen atmosphere, was stirred at 0°C while lithium triethylsilylacetylide at -78°C (4.7 mmol, 2.5 eq, in 6 mL of THF) was added. After the addition was completed, the solution was stirred for 1.25 hour at 0°C before being quenched with a solution of 10% ammonium chloride (caution, 0.5 eq of acetelide in excess). The product was extracted with dichloromethane. Then, the organic phase was washed with water, brine, dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The residue was taken up with 6 mL of THF and sulphuric acid (253 μL, 4.7 mmol, 2.5 eq) was added. The reaction mixture was refluxed during 1h15, and then diluted with water. The crude product was extracted with

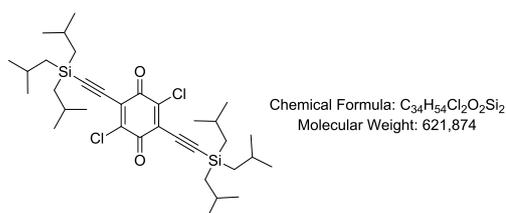
dichloromethane. Then the organic phase was washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$ , concentrated and the crude mixture was purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 9/1) to afford 410 mg of the desired product as a yellow solid (50%).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.03 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 18H,  $\text{CH}_3$ ), 0.69 (q,  $^3J = 7.8$  Hz, 12H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  173.50 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 144.16 ( $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TES}$ ), 129.28 ( $\text{C}-\text{Cl}$ ), 118.14 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{TES}$ ), 96.16 ( $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TES}$ ), 7.42 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 4.09 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).

CI-TOF HRMS: calculated for  $[\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}_2+\text{H}]^+$ : 453.1240, found: 453.1245.

### 2,5-dichloro-3,6-bis(triisobutylsilylethynyl)parabenzoquinone **15**

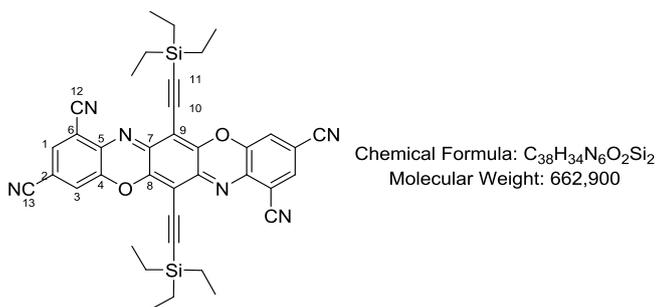


A solution of 2,5-Dichloro-3,6-diethoxy-benzoquinone **5** (1 g, 3.77 mmol, 1 eq) in 20 mL of dry THF, under a nitrogen atmosphere, was stirred at  $0^\circ\text{C}$  while lithium triethylsilylacetylide at  $-78^\circ\text{C}$  (9.42 mmol, 2.5 eq, in 12 mL of THF) was added. After the addition was completed, the solution was stirred for 1.25 hour at  $0^\circ\text{C}$  before being quenched with a solution of 10% ammonium chloride (caution). The product was extracted with dichloromethane. Then, the organic phase was washed with water, brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated under vacuum. The residue was taken up with 6 mL of THF and sulphuric acid (253  $\mu\text{L}$ , 4.7 mmol, 2.5 eq) was added. The reaction mixture was refluxed during 1h15, and then diluted with water. The crude product was extracted with pentane. Then the organic phase was washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$ , concentrated and the crude mixture was purified by column chromatography (Pentane) to afford 574 mg of the desired product as a yellow solid (25%).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  1.91 (nonet,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}$ ), 1.00 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 36H,  $\text{CH}_3$ ), 0.74 (d,  $^3J = 7.0$  Hz, 12H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  173.85 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 143.99 ( $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TIBS}$ ), 129.41 ( $\text{C}-\text{Cl}$ ), 120.45 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{TIBS}$ ), 96.89 ( $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{TIBS}$ ), 26.40, 25.20, 24.66.

FD-TOF HRMS: calculated for  $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Si}_2^+$ : 620.304, found: 620.302.

1,3,8,10-tetracyano-6,13-bis(triethylsilylethynyl)triphenodioxazine **TES-TPDO-4CN**

5-Hydroxy-4-aminoisophthalonitrile **12** (238 mg, 1.5 mmol, 2 eq) and sodium acetate (123 mg, 1.5 mmol, 2 eq) were added to a flask containing 20 mL dry ethanol. Then, quinone **14** (340 mg, 0.75 mmol, 1 eq) was added and the solution was heated under reflux during 20 min. Water was added and the product was extracted with dichloromethane. Then the organic phase was washed with brine, dried over  $MgSO_4$ , filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 4/6 to 0:1) to afford the desired compound (154 mg, 31%) as a black solid.  $^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.83 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 2H, **H**<sub>1</sub>), 7.58 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 2H, **H**<sub>3</sub>), 1.12 (t,  $^3J = 7.9$  Hz, 18H, **CH**<sub>3</sub>), 0.79 (q,  $^3J = 7.9$  Hz, 12H, **CH**<sub>2</sub>).

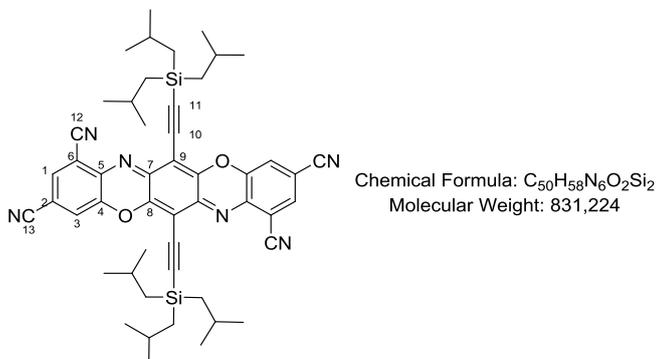
$^{13}C$  NMR (150 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  152.98 (**C**<sub>7</sub> or **C**<sub>8</sub>), 148.67 (**C**<sub>7</sub> or **C**<sub>8</sub>), 144.47 (**C**<sub>4</sub>), 139.71 (**C**<sub>5</sub>), 133.70 (**C**<sub>1</sub>), 123.14 (**C**<sub>3</sub>), 115.95 (**C**<sub>13</sub>), 114.22 (**C**<sub>6</sub> or **C**<sub>12</sub>), 113.48 (**C**<sub>6</sub> or **C**<sub>12</sub> or **C**<sub>2</sub>), 113.43 (**C**<sub>6</sub> or **C**<sub>12</sub> or **C**<sub>2</sub>), 111.78 (**C**<sub>11</sub>), 104.44 (**C**<sub>9</sub>), 92.35 (**C**<sub>10</sub>), 7.78 (**CH**<sub>3</sub>), 4.30 (**CH**<sub>2</sub>).

$R_f = 0.43$  (Cyclohexane / Dichloromethane : 2/8)

FTIR (ATR) 3057 (**C**<sub>ar</sub>-H), 2957 (**C**<sub>sp3</sub>-H), 2876 (**C**<sub>sp3</sub>-H), 2234 (**C** $\equiv$ N), 1567 (**C**<sub>ar</sub>-**C**<sub>ar</sub>), 1507 (**C**<sub>ar</sub>-**C**<sub>ar</sub>), 1462 (**C**<sub>ar</sub>-**C**<sub>ar</sub>), 1309, 1283, 1080, 1013  $cm^{-1}$ .

CI-TOF HRMS: calculated for [ $C_{38}H_{35}N_6O_2Si_2+H$ ]<sup>+</sup>: 663.236, found: 663.237.

Elemental microanalysis:  $C_{38}H_{34}N_6O_2Si_2$  (662.90) calculated: C 68.85, H 5.17, N 12.68; found: C 68.7, H 5.1, N 12.1.

1,3,8,10-tetracyano-6,13-bis(triisobutylsilylethynyl)triphenodioxazine **TIBS-TPDO-4CN**

5-Hydroxy-4-aminoisophthalonitrile **12** (350 mg, 1.79 mmol, 2 eq) and sodium acetate (146.8 mg, 1.79 mmol, 2 eq) were added to a flask containing 30 mL dry ethanol. Then, quinone **15** (557.65 mg, 0.90 mmol, 1 eq) was added and the solution was heated under reflux during 20 min. Water was added and the product was extracted with dichloromethane. Then, the organic phase was washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Pentane / Dichloromethane: 7/3, 6/4, 1/1, 6/4) to afford the desired compound (260 mg, 35%) as a golden shiny purple solid.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.81 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, **H**<sub>1</sub>), 7.51 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, **H**<sub>2</sub>), 1.98 (nonet, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H, **CH**), 1.06 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 36H, **CH**<sub>3</sub>), 0.82 (d, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 12H, Si-**CH**<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.09 (**C**<sub>7</sub> or **C**<sub>8</sub>), 148.56 (**C**<sub>7</sub> or **C**<sub>8</sub>), 144.57 (**C**<sub>4</sub>), 139.80 (**C**<sub>5</sub>), 133.68 (**C**<sub>1</sub>), 122.81 (**C**<sub>3</sub>), 116.00 (**C**<sub>13</sub>), 114.25 (**C**<sub>6</sub> or **C**<sub>12</sub>), 113.91 (**C**<sub>6</sub> or **C**<sub>12</sub> or **C**<sub>2</sub>), 113.47 (**C**<sub>6</sub> or **C**<sub>12</sub> or **C**<sub>2</sub>), 113.40 (**C**<sub>11</sub>), 104.53 (**C**<sub>9</sub>), 93.09 (**C**<sub>10</sub>), 26.51, 25.26, 24.75.

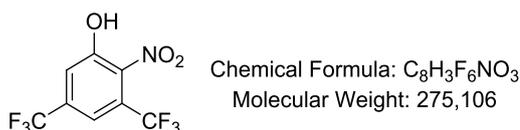
R<sub>f</sub> = 0.23 (Cyclohexane / Dichloromethane : 1/1)

FD-TOF HRMS: calculated for C<sub>50</sub>H<sub>58</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>+</sup>: 830.416, found: 830.416.

FTIR (ATR) 3074 (C<sub>ar</sub>-H), 2951 (C<sub>sp3</sub>-H), 2866 (C<sub>sp3</sub>-H), 2236 (C≡N), 1567 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1506 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1463 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1308, 1286, 1081, 1015 cm<sup>-1</sup>.

Elemental microanalysis: C<sub>40</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> (831.22) calculated: C 72.25, H 7.03, N 10.11; found: C 72.26, H 6.80, N 9.51.

### 3,5-Bis(trifluoromethyl)-2-nitrophenol **16**



Nitric acid 65% (1.55 mL) was added in 17.2 mL of glacial acetic acid. 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenol (4.26 g, 18.5 mmol) was added dropwise to the acidic solution. At the end of addition, the reaction mixture was heated to 115°C and stirred for 2 hours. The reaction mixture was diluted with water and the product extracted with EtOAc. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated. The residue was purified by flash column chromatography (Cyclohexane/ Ethyl acetate: 9/1 to 1/1) to afford 1.4 g of a white solid (27%).

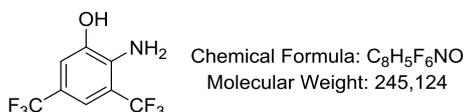
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.31 (s, broad, 1H), 7.67 (s, 1H), 7.61 (s, 1H).

<sup>19</sup>F NMR (376 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -60.58 (s), -64.98 (s).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153.55 (s), 136.11 (q, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 34.5 Hz), 127.16 (q, <sup>2</sup>J<sub>C-F</sub> = 34.4 Hz), 124.85 (s), 122.02 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 274 Hz), 121.69 (s), 121.44 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 274 Hz), 116.85 (s).

ESI-TOF HRMS: calculated for  $C_8H_2NO_3F_6^-$ : 273.994, found: 273.994.

3,5-Bis(trifluoromethyl)-2-aminophenol **17**



3,5-Bis(trifluoromethyl)-2-nitrophenol **16** (600 mg, 2.18 mmol, 1 eq) and iron (714 mg, 12.8 mmol, 5 eq) was added to a flask containing 8 mL of a THF / AcOH mixture (50:50). The solution was heated to reflux during 1 h. Water was added and the product was extracted with dichloromethane. The organic phase was washed with brine, dried over  $MgSO_4$ , filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by flash column chromatography (Cyclohexane/ Ethyl acetate: 9/1 to 8/2) to afford 497 mg of a white solid (93%).

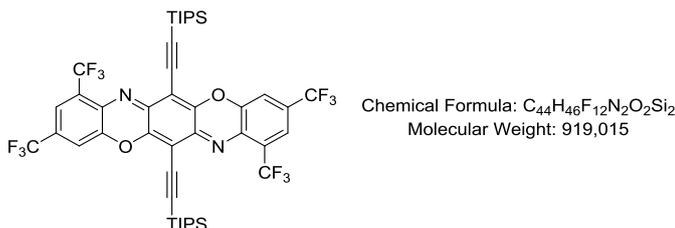
$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.32 (s, 1H), 7.06 (s, 1H), 5.93 (s, broad, 1H), 4.66 (s, broad, 2H).

$^{19}F$  NMR (376 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  -62.63 (s), -63.96 (s).

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  143.36 (s), 137.44 (s), 124.38 (q,  $^1J_{C-F}$  = 272 Hz), 124.01 (q,  $^1J_{C-F}$  = 271 Hz), 118.74 (q,  $^2J_{C-F}$  = 33.8 Hz), 116.47 (s), 113.88 (s), 113,54 (q;  $^2J_{C-F}$  = 31.4 Hz).

ESI-TOF HRMS: calculated for  $C_8H_4NOF_6^-$ : 244.020, found: 244.020.

1,3,8,10-tetratrifluoromethyl-6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)triphenodioxazine **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>**



3,5-Bis(trifluoromethyl)-2-aminophenol (650 mg, 2.63 mmol, 2 eq), quinone **Q1** (707,17 mg, 1.31 mmol, 1 eq) and pyridine (212.7 mg, 2.63 mmol, 2eq) were added to 20 mL of dioxane. The reaction mixture was heated under reflux during 5 hours. The solvent was removed under vacuum and the crude mixture was purified by flash column chromatography (Pentane/ Dichloromethane: 10/0, 19/1 to 9/1) to afford 490 mg of a golden shiny red solid (40%).

$^1H$  NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.77 (s, 2H), 7.49 (s, 2H), 1.21 (s, 42H).

$^{19}F$  NMR (376 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  -61.25 (s), -64.40 (s).

$^{13}\text{C}$  NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.71 (s), 149.11 (s), 144.50 (s), 135.40 (s), 130.99 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 34.5$  Hz), 129.04 (q,  $^2J_{\text{C-F}} = 32.1$  Hz), 122.68 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 273$  Hz) 122.40 (q,  $^1J_{\text{C-F}} = 275$  Hz), 120.57 (s), 116.84 (s), 108.51 (s), 103.80 (s), 94.07 (s), 18.74 (s), 11.40 (s).

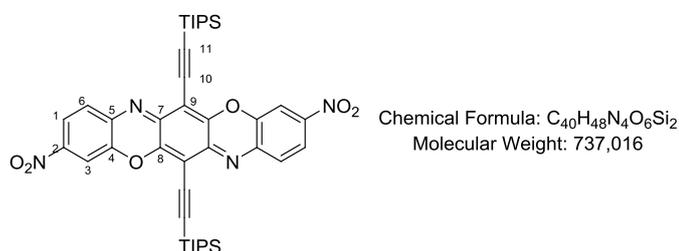
$R_f = 0.36$  (Cyclohexane / Dichloromethane : 9/1)

FD-TOF HRMS: calculated for  $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2^+$ : 918.291, found: 918.289.

FTIR (ATR) 2944 ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2864 ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 1515 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ ), 1465 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ ), 1363, 1303, 1282, 1152, 1132, 1053, 1010  $\text{cm}^{-1}$ .

Elemental microanalysis:  $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$  (919.02) calculated: C 57.5, H 5.1, N 3.0; found: C 58.0, H 5.2, N 2.8.

### 3,10-dinitro-6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)triphenodioxazine **TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>**



2-amino-5-nitrophenol (308.1 mg, 2 mmol, 2 eq., 96%, Alfa Aesar), Quinone **Q1** (537.7 mg, 1 mmol, 1 eq.) and pyridine (161  $\mu\text{L}$ , 2 mmol, 2 eq.) were added to 15 mL of dioxane. The reaction mixture was heated to reflux overnight. After addition of water, the product was extracted with dichloromethane. The organic phase was washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtered and concentrated under vacuum. The crude mixture was purified by flash column chromatography (Pentane/ Dichloromethane: 8/2 to 1/1) to afford 147 mg of a golden shiny purple solid (20%).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.11 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 2H, **H<sub>1</sub>**), 7.98 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 2H, **H<sub>3</sub>**), 7.69 (d,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, **H<sub>6</sub>**), 1.23 (s, 42H).

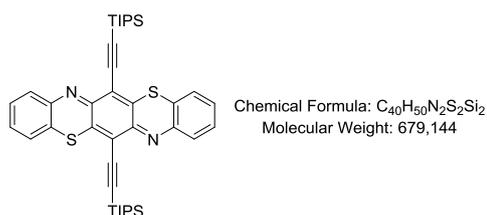
$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  152.10 (**C<sub>7</sub>** or **C<sub>8</sub>**), 149.00 (**C<sub>7</sub>** or **C<sub>8</sub>**), 147.51 (**C<sub>2</sub>**), 143.89 (**C<sub>4</sub>**), 139.79 (**C<sub>5</sub>**), 129.91 (**C<sub>6</sub>**), 121.10 (**C<sub>1</sub>**), 111.80 (**C<sub>3</sub>**), 108.24 (**C<sub>11</sub>**), 103.50 (**C<sub>9</sub>**), 94.76 (**C<sub>10</sub>**), 18.88, 11.50.

$R_f = 0.46$  (Cyclohexane / Dichloromethane : 1/1)

FTIR (ATR) 3100 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ ), 2940 ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2863 ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ ), 2165 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1597 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ ), 1527 ( $\text{NO}_2$ ), 1506 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ ), 1461 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ ), 1338, 1308, 1266, 1219, 1012, 882  $\text{cm}^{-1}$ .

FD-TOF HRMS: calculated for  $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2^+$ : 736.311, found: 736.312.

Elemental microanalysis:  $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_6\text{Si}_2$  (737.02) calculated: C 65.19, H 6.56, N 7.60; found: C 64.85, H 6.24, N 7.07.

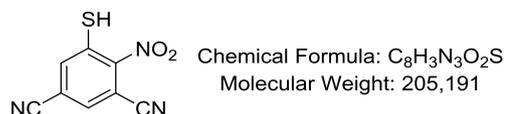
6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)triphenodithiazine **18**

2-aminothiophenol (46.6 mg, 0.37 mmol, 2 eq) and sodium acetate (30.34 mg, 0.37 mmol, 2 eq) was added to a flask containing 5 mL dry ethanol. Then, quinone **Q1** (100 mg, 0.186 mmol, 1 eq) was added and the solution was heated under reflux during 30 min. Water was added and the product was extracted with dichloromethane. Then, the organic phase was washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 9/1 to 8:2) to afford the desired compound (50 mg, 40%) as a purple solid.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.53 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 2H), 7.26 (apparent td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 7.17 (apparent td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 18H), 1.24 (s, 42H).

<sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 147.79, 141.56, 136.89, 132.22, 128.37, 128.15, 125.14, 123.76, 114.91, 109.90, 100.43, 18.97, 11.52.

CI-TOF HRMS: calculated for [C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>: 679.303, found: 679.304.

4-nitro-5-mercaptoisophthalonitrile **19**

The triflic ester **22** (321 mg, 1 mmol, 1 eq) was diluted in 10 mL of DMF. Sodium hydrosulfide hydrate (84 mg, 1 mmol, 1 eq) was added and the reaction mixture was stirred during 45 min at room temperature. The crude product was extracted with ethyl acetate, washed with HCl 1N. The organic layer was dried with MgSO<sub>4</sub> and concentrated under vacuum. The crude product was purified by column chromatography (Pentane/ Ethyl acetate: 1/1) to afford the desired compound (yellow solid, 51 mg, 25 %)

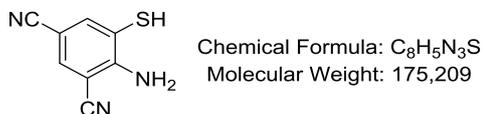
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO) δ 11.74 (s, 1H), 7.90 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H), 7.51 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, DMSO) δ 159.82, 129.49, 127.20, 123.47, 119.75, 116.71, 115.35, 114.65.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Acetone) δ 10.46 (s, 1H), 7.75 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H), 7.60 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Acetone)  $\delta$  160.69, 130.37, 128.61, 124.47, 121.61, 117.12, 116.70, 115.89.

#### 4-amino-5-mercaptoisophthalonitrile **20**



The compound **27** (1 g, 4.38 mmol, 1 eq) and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (666 mg, 4.82 mmol, 1.1 eq) were added to 25 mL of MeOH. The mixture was heated to reflux during 2h. Acidic water (with HCl - pH = 2) was added to the solution and the precipitate was filtered off yielding 617 mg of a yellow solid (80%).

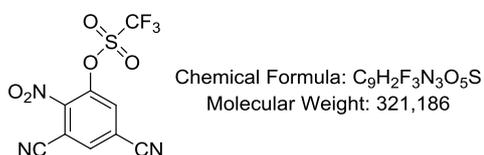
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Acetone)  $\delta$  8.03 (d,  $^4J = 1.9$  Hz, 1H), 7.64 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H), 6.86 (s, broad, 2H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, Acetone)  $\delta$  155.11, 144.96, 140.78, 119.86, 117.75, 116.02, 100.17, 97.86.

FTIR (ATR) 3421 (N-H), 3220 (N-H), 2524 (S-H), 2224 ( $\text{CN}_{\text{Ar}}$ ), 1642 (N-H), 1479 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}_{\text{ar}}$ ), 1235 ( $\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$ ), 894 (Phenyl), 743 (Phenyl)  $\text{cm}^{-1}$ .

ESI-TOF HRMS: calculated for  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_3\text{S}^-$ : 174.013, found: 174.013.

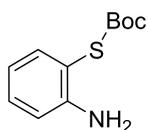
#### 4-nitro-5-triflateisophthalonitrile **22**



Under a  $\text{N}_2$  atmosphere, 5-Hydroxy-4-nitroisophthalonitrile **8** (500 mg, 2.64 mmol) was dissolved in dichloromethane (6 mL). Pyridine (320  $\mu\text{L}$ , 3.96 mmol) was added and the mixture was stirred 15 min at room temperature and then cooled at  $0^\circ\text{C}$ . TfOTf (530  $\mu\text{L}$ , 3.16 mmol) was added dropwise and the reaction mixture was stirred during 1 hour at room temperature. Then, the reaction mixture was directly filtered on a silica plug (eluent Dichloromethane) affording 675 mg of the desired product (yellow oil, 80%).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.17 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H), 8.05 (d,  $^4J = 1.6$  Hz, 1H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  146.11, 141.51, 136.80, 131.47, 118.47, 118.43 (q,  $J = 321$  Hz) 113.68, 111.28, 110.83.

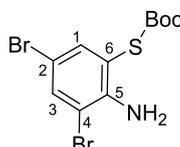
O-(1,1-dimethylethyl)-S-(2-aminophenyl) ester **23**

Chemical Formula: C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S  
Molecular Weight: 225,306

Under a N<sub>2</sub> atmosphere, 2-aminothiophenol (1 g, 8 mmol) was diluted in THF (20 mL). Subsequently, BocOBoc (1.92 g, 2.0 mL, 8.8 mmol) and DMAP (97.7 mg, 0.8 mmol) were added and the reaction mixture was stirred at room temperature. After 2 hours, the reaction mixture was quenched with water. The product was extracted with dichloromethane. The collected organic layers were washed with brine. After drying the organic layer over magnesium sulfate, the crude product was obtained by evaporation under reduced pressure. The purified product was obtained as a white solid after flash column chromatography (SiO<sub>2</sub>, cyclohexane/dichloromethane 7/3 to 1/1, 1.0 g, 55%);

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.36 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 7.22 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 7.5, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H), 6.80 – 6.71 (m, 2H), 4.00 (s, broad, 2H), 1.50 (s, 9H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 166.88, 148.80, 137.46, 131.82, 118.83, 115.81, 111.75, 85.82, 28.28.

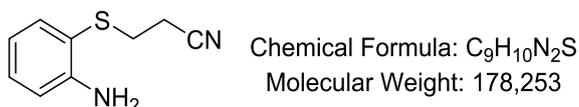
O-(1,1-dimethylethyl)-S-(2-amino-3,5-dibromophenyl) ester **24**

Chemical Formula: C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>S  
Molecular Weight: 383,098

To a solution of 2-amino-O-tert-Butyl S-phenyl thiocarbonate **23** (450 mg, 2.0 mmol) in Dichloromethane (6 mL) was added NBS (712 mg, 4 mmol) portionwise at 0 °C. After stirring for 45 min at the same temperature, the mixture was poured into saturated NaHCO<sub>3</sub> aqueous solution and extracted with Dichloromethane. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The residue was purified by flash column chromatography (Dichloromethane/cyclohexane : 3/7 as eluent) to give the desired product (714 mg, 93 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.60 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, **H**<sub>3</sub>), 7.46 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, **H**<sub>1</sub>), 4.71 (s, broad, 2H), 1.50 (s, 9H).

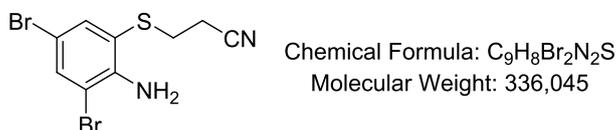
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 165.38 (**C**=O), 145.89 (**C**<sub>5</sub>), 138.75 (**C**<sub>1</sub>), 136.95 (**C**<sub>3</sub>), 113.84 (**C**<sub>6</sub>), 109.66 (**C**<sub>4</sub>), 108.35 (**C**<sub>2</sub>), 86.89 (O-**C**), 28.26(**CH**<sub>3</sub>)

2-(3-mercaptopropionitrile)aniline **25**

Small pieces of metallic Na (399 mg, 17.35 mmol) was added carefully to 20 mL of absolute ethanol under stirring to generate sodium ethoxide solution. Then, 2-aminothiophenol (2.17 g, 17.35 mmol) was added slowly to the solution of sodium ethoxide with continuous stirring at room temperature. After 30 min, 3-chloropropionitrile (1.36 mL, 17.35 mmol) was added. After 1h30, water was added to dissolve the salt. The crude product was extracted with EtOAc. The organic phase was dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The oil was purified by column chromatography (Cyclohexane/ Ethyl acetate: 8/2) to afford the desired compound (colorless oil which solidifies as a white solid, 2.948 g, 95 %)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.39 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H), 7.18 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2H), 6.81 – 6.64 (m, 4H), 4.05 (broad, 2H), 2.95 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H), 2.52 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 149.08, 137.03, 131.11, 118.90, 118.43, 115.39, 114.68, 30.13, 18.44.

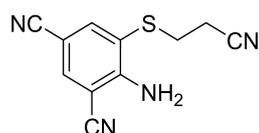
2,4-dibromo-5-(3-mercaptopropionitrile)aniline **26**

To a solution of **25** (7.5 g, 42 mmol) in Dichloromethane (130 mL) was added NBS (14.98 g, 84.1 mmol) portionwise at 0 °C. After stirring for 45 min at the same temperature, the mixture was poured into saturated NaHCO<sub>3</sub> aqueous solution and extracted with Dichloromethane. The organic layer was dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated. The residue was purified by flash column chromatography (Dichloromethane/cyclohexane = 1/9 to 2/8 as eluent) to give the desired product (white solid, 13.05 g, 92 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.59 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H), 7.52 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, 1H), 4.70 (s, broad, 2H), 3.02 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H), 2.59 (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 145.86, 137.76, 136.20, 117.93, 117.16, 109.56, 108.53, 30.30, 18.54.

FD-TOF HRMS: calculated for C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>: 333.878, found: 333.878.

4-amino-5-(3-mercaptopropionitrile)isophthalonitrile **27**

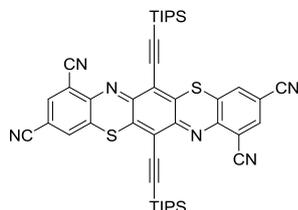
Chemical Formula: C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S  
Molecular Weight: 228,273

Compound **26** (5.04 g, 15 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (550 mg, 0.6 mmol), 1,1'-Ferrocènediyl-bis(diphénylphosphine) (660 mg, 0.9 mmol), Zn powder (200 mg, 3 mmol), and Zn(CN)<sub>2</sub> (2.1 g, 18 mmol) were placed in a dry flask flushed with argon. Then dry DMAc (60 mL) was added via syringe. The resulting mixture was heated at 120 °C for 2 h, then cooled to room temperature and partitioned between H<sub>2</sub>O and AcOEt. The crude product was extracted with EtOAc. The organic phase was dried with MgSO<sub>4</sub>, filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by column chromatography (EtOAc/cyclohexane = 3/7 to 1/1 as eluent) to give the desired product (slightly yellow solid, 1.001 g, 30 %).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Acetone) δ 8.00 (d, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H), 7.94 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H), 3.19 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H), 2.80 (t, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, Acetone) δ 155.14, 144.12, 139.05, 119.05, 118.73, 118.13, 116.19, 100.52, 96.95, 30.50, 18.66.

FD-TOF HRMS: calculated for C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sup>+</sup>: 228.047, found: 228.047.

1,3,8,10-tetracyano-6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)triphenodithiazine **TIPS-TPDT-4CN**

Chemical Formula: C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>  
Molecular Weight: 779,184

4-amino-5-mercaptoisophthalonitrile **20** (325.8 mg, 1.86 mmol, 2 eq) and sodium acetate (152 mg, 1.86 mmol, 2 eq) were added to a flask containing 20 mL of dry *tert*-butanol at 50°C. Then, quinone **1** (500 mg, 0.93 mmol, 1 eq) was added and the solution was stirred during 4h. (5-mercapto-4-aminoisophthalonitrile was added every one hour). The solvent was evaporated and the crude product was purified by column chromatography (Cyclohexane / Dichloromethane: 1/1, 4/6, 3/7 2/8 1/9 to 0/1). The blue fraction were combined and the fraction corresponding to the reduced compound were oxidized with NOBF<sub>4</sub> giving a dark purple solid (> 30%)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.83 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H), 7.65 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H), 1.20 (s, 42H).

R<sub>f</sub> = 0.16 (Cyclohexane / Dichloromethane : 1/1)

FTIR (ATR) 3061 (C<sub>ar</sub>-H), 2941 (C<sub>sp3</sub>-H), 2863 (C<sub>sp3</sub>-H), 2235 (CN), 1535 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1505 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1462 (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>), 1337, 1224, 1208, 1004, 880 cm<sup>-1</sup>.

Elemental microanalysis: C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (779.18) calculated: C 67.83, H 5.95, N 10.79, S 8.23; found: C 67.49, H 5.85, N 10.10, S 8.10.

ESI-TOF HRMS: calculated for C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>+</sup>: 778.277, found: 778.277.

### 3. OFETs procedures

The statistics were made on at least five OFETs.

#### 3.1. OFETs including silanized gate electrode (Chapter V. Part I.)

Highly doped N<sup>+</sup>-Si wafers with 200-nm-thick thermally grown SiO<sub>2</sub> layers were successively washed during 10 min in an ultrasonic bath with acetone, ethanol and isopropanol. The surface energy of the substrate was increased by a 15 min UV/O<sub>3</sub> treatment. The SiO<sub>2</sub> layers were modified with hexamethyldisilazane (HMDS) for solution processing (100 μL, 30 sec then 4000 rpm) or with octadecyltrichlorosilane (OTS) for vacuum processing. The OTS monolayers were prepared according to an experimental procedure<sup>[246]</sup> adapted from the work of Tillman *et al.*<sup>[253]</sup> Silicon substrates were first cleaned by UV-ozone treatment. Monolayers were then prepared by immersing cleaned silicon substrates into a 2.3 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> solution of OTS in dry toluene at 18°C for 40 minutes. The substrates were then removed from the solution, washed with neat toluene and dry in air. A 4 mg/mL solution of molecules **TIPS-TPDO-*p*CN**, **TIPS-TPDO-*o*CN** and **TIPS-TPDO-4CN** were heated at 90°C and spin-coated on rotating substrates at 2500 rpm during one minute and were dried during 1 hour at 90°C. For the vacuum processing, a thin film were deposited by thermal evaporation of molecules with a pressure of 10<sup>-6</sup> mbars and a speed of 0.6 nm.min<sup>-1</sup> (30 nm thickness for **TIPS-TPDO-*o*CN** and **TIPS-TPDO-*p*CN** and 55 nm for **TIPS-TPDO-4CN**). Then, 60 nm of silver was deposited by vacuum deposition as source-drain electrodes through a shadow mask (W = 1 mm, L = 35, 60, 80, 120 or 240 μm). The liquid processed devices were heated at 100°C during 30 min. Electrical measurements were obtained using Keithley 4200-SCS.

#### 3.2. OFETs including gate electrode with an additional layer of crosslinkable PS (Chapter V. Part II.)

Highly doped N<sup>+</sup>-Si wafers with 200-nm-thick thermally grown SiO<sub>2</sub> layers were successively washed during 10 min in a bath with acetone, ethanol and isopropanol. The surface energy of the substrate was increased by a 15 min UV/O<sub>3</sub> treatment. A 5 mg/mL solution of Crosslinkable PS in Toluene (Specific Polymer – Ref SP-F5-001) was spin-coated

at 4000 rpm during 60 sec and heated at 150°C during 3 h. **TIBS-TPDO-4CN**, **TIPS-TPDO-4CN** and **TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>** (5 mg/mL in chlorobenzene) were spin-coated at 2000 rpm. A solution of **TES-TPDO-4CN** (5 mg/mL in chlorobenzene) was heated at 50°C and spin-coated on spinning substrate at 1000 rpm. Then, substrates were put in an oven under vacuum at 80°C overnight. **TIPS-TPDO-4CF<sub>3</sub>** was dissolved in THF (10 mg/mL) and spin-coated at 2000 rpm on spinning substrate. **TIPS-TPDT-4CN** was dissolved in THF (4 mg/mL), heated at 50°C and spin-coated at 2000 rpm on spinning substrate. Ag source-drain electrodes have been deposited through a shadow mask ( $W = 1$  mm,  $L = 60, 80, 100, 120$  or  $140$   $\mu\text{m}$ ). At last process stage, all substrates were annealed during 1h at 115°C. Electrical measurements were performed using Keithley 4200-SCS.

Parameters for transfer curves:

Mode : Sweeping / Speed : Quiet / Sweep Delay 0.5 s / Hold Time 0.8 s.

Parameters for output curves:

Mode : Sweeping / Speed : Custom / Sweep Delay 0 s / Hold Time 0.5 s.

## Bibliographie

- [1] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1013.
- [2] IDTechEx, *Organic Electronics Forecasts, Players & Opportunities*, **2006**.
- [3] <http://www.autoassembly.com>, *Large Reel to Reel Manufacturing*.
- [4] C. Collet, S. Roy, *L'électronique Organique En Allemagne: Un Domaine émergent et Stratégique*, Berlin, **2012**.
- [5] <http://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=16679>, *Bandes Conductions*.
- [6] C. Castagné, A. Vapaille, *Dispositifs et Circuits Intégrés Semi-Conducteurs*, Dunod, **1987**.
- [7] L. W. Shacklette, R. R. Chance, D. M. Ivory, G. G. Miller, R. H. Baughman, *Synth. Met.* **1980**, *1*, 307.
- [8] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 854.
- [9] J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 5843.
- [10] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [11] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [12] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [13] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, *J. Phys. Chem. Solids* **1964**, *25*, 603.
- [14] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 195.
- [15] G. Horowitz, X.-Z. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *Synth. Met.* **1992**, *51*, 419.
- [16] H. Fuchigami, A. Tsumura, H. Koezuka, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 1372.
- [17] G. Horowitz, in *Semicond. Polym.* (Eds.: G. Hadziioannou, P.F. van Hutten), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **1999**, pp. 463–514.
- [18] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. I. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
- [19] H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411.
- [20] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*, Springer, Paris; Berlin; Heidelberg, **2011**.
- [21] M. Pope, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, New York, **1999**.
- [22] C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano, S. Doi, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, 034203.
- [23] <http://www.nasa.gov>, *Panneaux Solaires de l'ISS*.

- [24] A. Lal Shimp, *The Haswell Review: Intel Core i7-4770K & i5-4670K*, <http://www.anandtech.com/show/7003/the-Haswell-Review-Intel-Core-i74770k-i54560k-tested/5>.
- [25] J. Zaumseil, K. W. Baldwin, J. A. Rogers, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 6117.
- [26] C. Wang, J. Zhang, G. Long, N. Aratani, H. Yamada, Y. Zhao, Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**.
- [27] H. Klauk, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2643.
- [28] A. F. Stassen, R. W. I. de Boer, N. N. Iosad, A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 3899.
- [29] J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, S. Mohialdin Khaffaf, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 199.
- [30] C. D. Dimitrakopoulos, S. Purushothaman, J. Kymissis, A. Callegari, J. M. Shaw, *Science* **1999**, 283, 822.
- [31] Y. Jang, D. H. Kim, Y. D. Park, J. H. Cho, M. Hwang, K. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 152105.
- [32] Y. Jang, J. H. Cho, D. H. Kim, Y. D. Park, M. Hwang, K. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 132104.
- [33] M. McDowell, I. G. Hill, J. E. McDermott, S. L. Bernasek, J. Schwartz, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 073505.
- [34] K. Suemori, S. Uemura, M. Yoshida, S. Hoshino, N. Takada, T. Kodzasa, T. Kamata, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 033308.
- [35] C. Di, G. Yu, Y. Liu, Y. Guo, X. Sun, J. Zheng, Y. Wen, Y. Wang, W. Wu, D. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 7268.
- [36] A.-L. Deman, M. Erouel, D. Lallemand, M. Phaner-Goutorbe, P. Lang, J. Tardy, *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 1598.
- [37] D. Lehmann, D. R. T. Zahn, *Appl. Phys. A* **2009**, 95, 203.
- [38] S. Steudel, S. De Vusser, S. De Jonge, D. Janssen, S. Verlaak, J. Genoe, P. Heremans, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 4400.
- [39] H. Yang, C. Yang, S. H. Kim, M. Jang, C. E. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2, 391.
- [40] S. E. Fritz, T. W. Kelley, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 10574.
- [41] J. J. Gooding, S. Ciampi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2704.
- [42] C. Liu, Y. Xu, Y.-Y. Noh, *Mater. Today* **2015**, 18, 79.
- [43] D. Natali, M. Caironi, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 1357.
- [44] J. C. Scott, G. G. Malliaras, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 299, 115.

- [45] K. A. Singh, T. L. Nelson, J. A. Belot, T. M. Young, N. R. Dhumal, T. Kowalewski, R. D. McCullough, P. Nachimuthu, S. Thevuthasan, L. M. Porter, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3, 2973.
- [46] D. Boudinet, M. Benwadih, Y. Qi, S. Altazin, J.-M. Verilhac, M. Kroger, C. Serbutoviez, R. Gwoziecki, R. Coppard, G. Le Blevenec, A. Kahn, G. Horowitz, *Org. Electron.* **2010**, 11, 227.
- [47] X. Cheng, Y.-Y. Noh, J. Wang, M. Tello, J. Frisch, R.-P. Blum, A. Vollmer, J. P. Rabe, N. Koch, H. Sirringhaus, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2407.
- [48] J. Youn, G. R. Dholakia, H. Huang, J. W. Hennek, A. Facchetti, T. J. Marks, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 1856.
- [49] G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer, J.-L. Bredas, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 721.
- [50] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg, P. W. M. Blom, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 621.
- [51] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, Z.-H. Lu, *Nat. Mater.* **2011**, 11, 76.
- [52] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 123301.
- [53] J. Meyer, M. Kröger, S. Hamwi, F. Gnam, T. Riedl, W. Kowalsky, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96, 193302.
- [54] G. Nie, J. Peng, L. Lan, R. Xu, J. Zou, Y. Cao, *Org. Electron.* **2011**, 12, 429.
- [55] H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, M. Sessolo, E. M. Barea, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, J. Prochazka, L. Kavan, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 145.
- [56] H. Choi, J. S. Park, E. Jeong, G.-H. Kim, B. R. Lee, S. O. Kim, M. H. Song, H. Y. Woo, J. Y. Kim, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2759.
- [57] H. Lee, C.-M. Kang, M. Park, J. Kwak, C. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 1977.
- [58] B. R. Lee, E. D. Jung, J. S. Park, Y. S. Nam, S. H. Min, B.-S. Kim, K.-M. Lee, J.-R. Jeong, R. H. Friend, J.-S. Kim, S. O. Kim, M. H. Song, *Nat. Commun.* **2014**, 5, DOI 10.1038/ncomms5840.
- [59] N.-K. Kim, D. Khim, Y. Xu, S.-H. Lee, M. Kang, J. Kim, A. Facchetti, Y.-Y. Noh, D.-Y. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 9614.
- [60] D. Khim, K.-J. Baeg, M. Caironi, C. Liu, Y. Xu, D.-Y. Kim, Y.-Y. Noh, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 6252.
- [61] D. Khim, K.-J. Baeg, J. Kim, J.-S. Yeo, M. Kang, P. S. K. Amegadzea, M.-G. Kim, J. Cho, J. H. Lee, D.-Y. Kim, Y.-Y. Noh, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 16979.
- [62] J. Lee, Y. Park, D. Y. Kim, H. Y. Chu, H. Lee, L.-M. Do, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 173.

- [63] S. Shi, D. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 6337.
- [64] Z. T. Xie, W. H. Zhang, B. F. Ding, X. D. Gao, Y. T. You, Z. Y. Sun, X. M. Ding, X. Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 063302.
- [65] C.-I. Wu, G.-R. Lee, T.-W. Pi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 212108.
- [66] K. R. Choudhury, J. Yoon, F. So, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1456.
- [67] L. Lindell, M. Unge, W. Osikowicz, S. Stafström, W. R. Salaneck, X. Crispin, M. P. de Jong, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 163302.
- [68] B. Bröker, R.-P. Blum, J. Frisch, A. Vollmer, O. T. Hofmann, R. Rieger, K. Müllen, J. P. Rabe, E. Zojer, N. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 243303.
- [69] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen, *Science* **2012**, *336*, 327.
- [70] S.-W. Liu, C.-C. Lee, H.-L. Tai, J.-M. Wen, J.-H. Lee, C.-T. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2282.
- [71] R. Schroeder, L. A. Majewski, M. Grell, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1004.
- [72] B. Gburek, V. Wagner, *Org. Electron.* **2010**, *11*, 814.
- [73] J. Chang, C. Chi, J. Zhang, J. Wu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6442.
- [74] M. Jang, J. H. Park, S. Im, S. H. Kim, H. Yang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 288.
- [75] H. Li, B. C.-K. Tee, J. J. Cha, Y. Cui, J. W. Chung, S. Y. Lee, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2760.
- [76] F. Zhang, Y. Hu, T. Schuettfort, C. Di, X. Gao, C. R. McNeill, L. Thomsen, S. C. B. Mannsfeld, W. Yuan, H. Sirringhaus, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2338.
- [77] P. He, Z. Tu, G. Zhao, Y. Zhen, H. Geng, Y. Yi, Z. Wang, H. Zhang, C. Xu, J. Liu, X. Lu, X. Fu, Q. Zhao, X. Zhang, D. Ji, L. Jiang, H. Dong, W. Hu, *Adv. Mater.* **2014**, *27*, 825.
- [78] D. Liu, Z. He, Y. Su, Y. Diao, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7190.
- [79] K. Takagi, T. Nagase, T. Kobayashi, H. Naito, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 372.
- [80] H. Dong, X. Fu, J. Liu, Z. Wang, W. Hu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6158.
- [81] N. A. Minder, S. Ono, Z. Chen, A. Facchetti, A. F. Morpurgo, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 503.
- [82] M. Kitamura, Y. Arakawa, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 184011.
- [83] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
- [84] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- [85] D. J. Carswell, J. Ferguson, L. E. Lyons, *Nature* **1954**, *173*, 736.

- [86] W. J. Bailey, M. Madoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5603.
- [87] A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, T. O. Graham, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2066.
- [88] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482.
- [89] Y. Diao, B. C.-K. Tee, G. Giri, J. Xu, D. H. Kim, H. A. Becerril, R. M. Stoltenberg, T. H. Lee, G. Xue, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 665.
- [90] M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T.-H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C.-H. Yuan, Y.-T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574.
- [91] H. Okamoto, S. Hamao, H. Goto, Y. Sakai, M. Izumi, S. Gohda, Y. Kubozono, R. Eguchi, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5048.
- [92] L. Zhang, A. Fonari, Y. Liu, A.-L. M. Hoyt, H. Lee, D. Granger, S. Parkin, T. P. Russell, J. E. Anthony, J.-L. Brédas, V. Coropceanu, A. L. Briseno, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9248.
- [93] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, T. Hasegawa, *Nature* **2011**, *475*, 364.
- [94] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, Z. Bao, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, DOI 10.1038/ncomms4005.
- [95] A. Y. Amin, A. Khassanov, K. Reuter, T. Meyer-Friedrichsen, M. Halik, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16548.
- [96] X. Gao, Z. Zhao, *Sci. China Chem.* **2015**, *58*, 947.
- [97] K. Niimi, M. J. Kang, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3430.
- [98] K. Nakayama, Y. Hirose, J. Soeda, M. Yoshizumi, T. Uemura, M. Uno, W. Li, M. J. Kang, M. Yamagishi, Y. Okada, E. Miyazaki, Y. Nakazawa, A. Nakao, K. Takimiya, J. Takeya, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1626.
- [99] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208.
- [100] W. Wu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1489.
- [101] Y. Zhao, Y. Guo, Y. Liu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5372.
- [102] G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J. Simon, M. Bouvet, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 503.
- [103] K. Hoshimono, S. Fujimori, S. Fujita, S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L1070.
- [104] A. R. Brown, D. M. de Leeuw, E. J. Lous, E. E. Havinga, *Synth. Met.* **1994**, *66*, 257.
- [105] G. Horowitz, F. Kouki, P. Spearman, D. Fichou, C. Nogues, X. Pan, F. Garnier, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242.
- [106] B. J. Jung, N. J. Tremblay, M.-L. Yeh, H. E. Katz, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 568.
- [107] Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 207.

- [108] H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin, A. Dodabalapur, *Nature* **2000**, *404*, 478.
- [109] D. Shukla, S. F. Nelson, D. C. Freeman, M. Rajeswaran, W. G. Ahearn, D. M. Meyer, J. T. Carey, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7486.
- [110] B. J. Jung, K. Lee, J. Sun, A. G. Andreou, H. E. Katz, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2930.
- [111] J. H. Oh, S. Suraru, W.-Y. Lee, M. Könemann, H. W. Höffken, C. Röger, R. Schmidt, Y. Chung, W.-C. Chen, F. Würthner, Z. Bao, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2148.
- [112] M. Stolte, M. Gsänger, R. Hofmockel, S.-L. Suraru, F. Würthner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14181.
- [113] T. He, M. Stolte, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6951.
- [114] Y. Zhao, C. Di, X. Gao, Y. Hu, Y. Guo, L. Zhang, Y. Liu, J. Wang, W. Hu, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2448.
- [115] Y. Hu, Y. Qin, X. Gao, F. Zhang, C. Di, Z. Zhao, H. Li, D. Zhu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 292.
- [116] R. J. Chesterfield, J. C. McKeen, C. R. Newman, P. C. Ewbank, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, L. L. Miller, K. R. Mann, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19281.
- [117] J.-D. Oh, H.-S. Seo, D.-K. Kim, E.-S. Shin, J.-H. Choi, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2192.
- [118] R. Schmidt, J. H. Oh, Y.-S. Sun, M. Deppisch, A.-M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könemann, P. Erk, Z. Bao, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215.
- [119] J. Soeda, T. Uemura, Y. Mizuno, A. Nakao, Y. Nakazawa, A. Facchetti, J. Takeya, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3681.
- [120] J. H. Oh, Y.-S. Sun, R. Schmidt, M. F. Toney, D. Nordlund, M. Könemann, F. Würthner, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5508.
- [121] M. Gsänger, J. H. Oh, M. Könemann, H. W. Höffken, A.-M. Krause, Z. Bao, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 740.
- [122] J. Li, J.-J. Chang, H. S. Tan, H. Jiang, X. Chen, Z. Chen, J. Zhang, J. Wu, *Chem Sci* **2012**, *3*, 846.
- [123] S. Schols, L. Van Willigenburg, R. Müller, D. Bode, M. Debucquoy, S. De Jonge, J. Genoe, P. Heremans, S. Lu, A. Facchetti, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 263303.
- [124] M.-H. Yoon, S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1348.
- [125] M. Mamada, H. Shima, Y. Yoneda, T. Shimano, N. Yamada, K. Kakita, T. Machida, Y. Tanaka, S. Aotsuka, D. Kumaki, S. Tokito, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 141.

- [126] Y. Qiao, Y. Guo, C. Yu, F. Zhang, W. Xu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4084.
- [127] H. Zhong, J. Smith, S. Rossbauer, A. J. P. White, T. D. Anthopoulos, M. Heeney, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3205.
- [128] Z. Hao, A. Iqbal, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 203.
- [129] Y. Li, P. Sonar, L. Murphy, W. Hong, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1684.
- [130] C. Zhang, Y. Zang, E. Gann, C. R. McNeill, X. Zhu, C. Di, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16176.
- [131] Q. Wu, R. Li, W. Hong, H. Li, X. Gao, D. Zhu, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3138.
- [132] K. Yui, H. Ishida, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 1547.
- [133] S. Miao, A. L. Appleton, N. Berger, S. Barlow, S. R. Marder, K. I. Hardcastle, U. H. F. Bunz, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 4990.
- [134] Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1535.
- [135] P. J. Jadhav, P. R. Brown, N. Thompson, B. Wunsch, A. Mohanty, S. R. Yost, E. Hontz, T. Van Voorhis, M. G. Bawendi, V. Bulović, M. A. Baldo, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6169.
- [136] H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 7157.
- [137] J. Hwang, A. Wan, A. Kahn, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2009**, *64*, 1.
- [138] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.
- [139] H. Usta, A. Facchetti, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 501.
- [140] T. D. Anthopoulos, G. C. Anyfantis, G. C. Papavassiliou, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 122105.
- [141] Q. Ye, J. Chang, K.-W. Huang, X. Shi, J. Wu, C. Chi, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1194.
- [142] B. A. Jones, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2703.
- [143] X. Gao, Y. Hu, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 3099.
- [144] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259.
- [145] J. Chen, S. Subramanian, S. R. Parkin, M. Siegler, K. Gallup, C. Haughn, D. C. Martin, J. E. Anthony, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1961.
- [146] C. S. Kim, S. Lee, E. D. Gomez, J. E. Anthony, Y.-L. Loo, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 103302.
- [147] J. A. Lim, W. H. Lee, H. S. Lee, J. H. Lee, Y. D. Park, K. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 229.

- [148] J. G. Tait, T. Merckx, W. Li, C. Wong, R. Gehlhaar, D. Cheyons, M. Turbiez, P. Heremans, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 3393.
- [149] Y. Nicolas, F. Castet, M. Devynck, P. Tardy, L. Hirsch, C. Labrugère, H. Allouchi, T. Toupance, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 1392.
- [150] Y.-Y. Liu, C.-L. Song, W.-J. Zeng, K.-G. Zhou, Z.-F. Shi, C.-B. Ma, F. Yang, H.-L. Zhang, X. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16349.
- [151] *Dioxazine Pigments and Processes for Their Manufacture*, **1974**, GB1346332 (A).
- [152] Deur Michel, *Dioxazine Dyestuffs*, **1983**, GB2108995 (A).
- [153] G. D. Franke, W. D. Harms, *Dioxazine Pigments*, **1986**, EP0184711 A2.
- [154] T. Fujita, Y. Kayane, *Production of Dioxazine Compound*, **1988**, US4751300 A.
- [155] B. L. D. Kaul, P. D. Kempter, *Di:chloro-Tri:pheno:di:oxazine Derivs. Used for Pigmenting Plastics*, **1995**, DE4442291 A1.
- [156] B. L. Kaul, P. Kempter, *Triphendioxazines and Their Use as Pigments*, **1999**, EP0889046 A1.
- [157] B. L. Kaul, B. Piastra, P. Steffanut, *New Triphendioxazine Pigments*, **2001**, EP1125986 (A2).
- [158] K. B. Lal, P. Carsten, *Process for the Preparation of Triphenodioxazine Pigments*, **2002**, WO2002046315 A1.
- [159] R. L. Mital, S. K. Jain, *J. Chem. Soc. C Org.* **1971**, 1875.
- [160] L. A. Hick, M. K. Manthey, R. J. W. Truscott, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 1157.
- [161] C. Di, J. Li, G. Yu, Y. Xiao, Y. Guo, Y. Liu, X. Qian, D. Zhu, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3025.
- [162] F. Qiao, A. Liu, Y. Xiao, Y. P. Ou, J. quan Zhang, Y. chang Sang, *Microelectron. J.* **2008**, *39*, 1568.
- [163] D. Döpp, S. Neubauer, *ARKIVOC* **2001**, *1*, 62.
- [164] Y. Nicolas, F. Allama, M. Lepeltier, J. Massin, F. Castet, L. Ducasse, L. Hirsch, Z. Boubegtiten, G. Jonusauskas, C. Olivier, T. Toupance, *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 3678.
- [165] F. N. Ngassa, E. A. Lindsey, B. E. Haines, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4085.
- [166] S. Urgaonkar, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5752.
- [167] J. Atkinson, P. Morand, J. T. Arnason, H. M. Niemeyer, H. R. Bravo, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1788.
- [168] S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8551.
- [169] H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 834.
- [170] D. Gelman, D. Tselikhovsky, G. A. Molander, J. Blum, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6287.
- [171] P. Chini, A. Baradel, E. Pauluzzi, M. DeMalde, *Chim. E Ind.* **1962**, *44*, 1220.
- [172] H. W. Moore, K. Chow, N. V. Nguyen, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2530.
- [173] K. Chow, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 370.

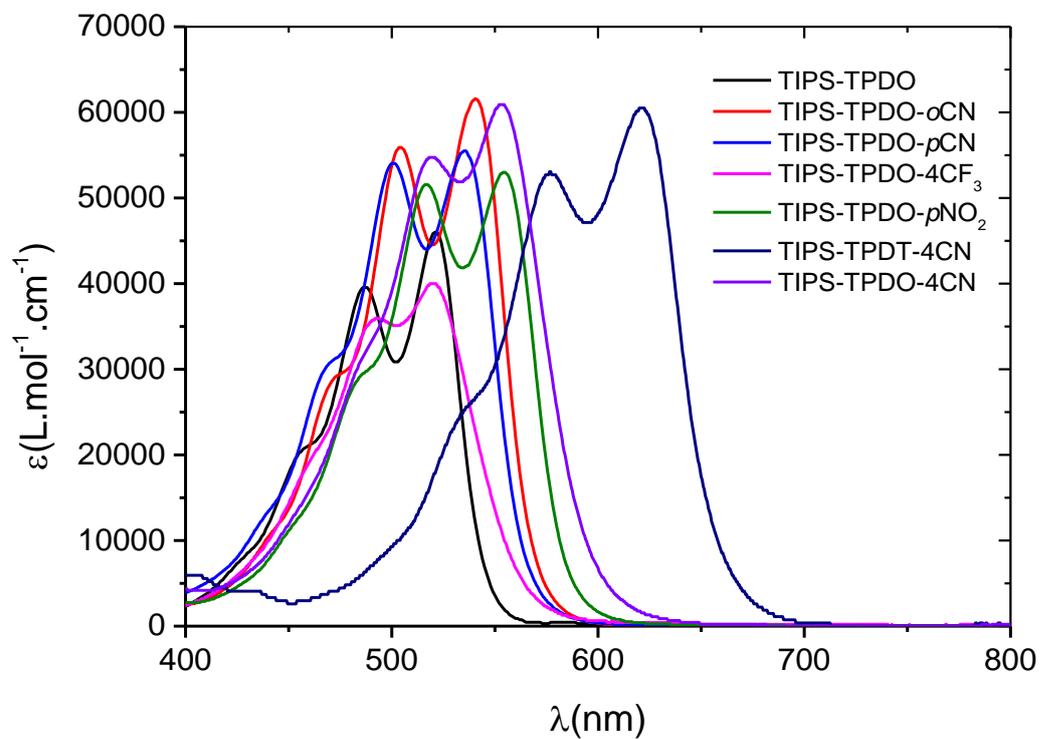
- [174] *Verfahren Zur Herstellung von Benzochinoaethern*, **1970**, FR2013893 (A1).
- [175] K. W. Rosenmund, E. Struck, *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B* **1919**, 52B, 1749.
- [176] J. v. Braun, G. Manz, *Ann. Chem. Justus Liebigs* **1931**, 488, 111.
- [177] X. Jia, Q. Huang, J. Li, S. Li, Q. Yang, *Synlett* **2007**, 0806.
- [178] G.-Q. Li, H. Gao, C. Keene, M. Devonas, D. H. Ess, L. Kürti, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7414.
- [179] A. Sarkar, S. R. Roy, N. Parikh, A. K. Chakraborti, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 7132.
- [180] J. Tykvart, J. Schimer, J. Bařínková, P. Pacht, L. Pořtová-Slavětínská, P. Majer, J. Konvalinka, P. Šácha, *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 4099.
- [181] D. Lehnherr, A. H. Murray, R. McDonald, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6190.
- [182] W. K. Warburton, K. J. Farrington, *Aust. J. Chem.* **1952**, 10, 502.
- [183] H. Nishi, M. Kubo, S. Tokita, A. Eshima, M. Murayama, *Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 588.
- [184] H. Nishi, S. Hoshina, *Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 313.
- [185] H. Nishi, T. Furukawa, K. Kitahara, *Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 522.
- [186] K. Kitahara, T. Murakami, T. Mitamura, H. Nishi, *NIPPON KAGAKU KAISHI* **1986**, 1329.
- [187] K. G. Ojha, M. Kawadiya, N. Jaisinghani, P. Mathur, *Asian J. Chem.* **2001**, 13, 666.
- [188] M. Zhu, H. Luo, L. Wang, G. Yu, Y. Liu, *Acta Chim. Sin.* **2012**, 70, 1599.
- [189] G. Lloyd-Jones, J. Moseley, J. Renny, *Synthesis* **2008**, 661.
- [190] M. Hirano, K. Osakada, H. Nohira, A. Miyashita, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 533.
- [191] T. Itoh, T. Mase, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 2203.
- [192] N. Zheng, J. C. McWilliams, F. J. Fleitz, J. D. Armstrong, R. P. Volante, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9606.
- [193] *Org. Synth.* **2002**, 79, 43.
- [194] T. Itoh, T. Mase, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4587.
- [195] C. Mispelaere-Canivet, J.-F. Spindler, S. Perrio, P. Beslin, *Tetrahedron* **2005**, 61, 5253.
- [196] J.-Y. Lee, P. H. Lee, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7413.
- [197] T. H. Jepsen, M. Larsen, M. Jørgensen, K. A. Solanko, A. D. Bond, A. Kadziola, M. B. Nielsen, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 53.
- [198] T. Ooi, Y. Uematsu, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2548.
- [199] A. V. Ushkov, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10999.
- [200] D. Karak, S. Lohar, A. Banerjee, A. Sahana, I. Hauli, S. K. Mukhopadhyay, J. Sanmartín Matalobos, D. Das, *RSC Adv.* **2012**, 2, 12447.
- [201] J. Zanon, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2890.
- [202] T. Schareina, A. Zapf, M. Beller, *Chem. Commun.* **2004**, 1388.

- [203] W. J. Youngblood, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3345.
- [204] T. Schareina, A. Zapf, W. Mägerlein, N. Müller, M. Beller, *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13*, 6249.
- [205] B. Tylleman, R. Gómez-Aspe, G. Gbabode, Y. H. Geerts, S. Sergeev, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4155.
- [206] Z. Iqbal, A. Lyubimtsev, M. Hanack, *Synlett* **2008**, *2008*, 2287.
- [207] P. A. Renhowe, S. Pecchi, C. M. Shafer, T. D. Machajewski, E. M. Jazan, C. Taylor, W. Antonios-McCrea, C. M. McBride, K. Frazier, M. Wiesmann, G. R. Lapointe, P. H. Feucht, R. L. Warne, C. C. Heise, D. Menezes, K. Aardalen, H. Ye, M. He, V. Le, J. Vora, J. M. Jansen, M. E. Wernette-Hammond, A. L. Harris, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 278.
- [208] L. F. Tietze, F. Behrendt, F. Major, B. Krewer, J. M. von Hof, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 6909.
- [209] S. K. Kundu, W. S. Tan, J.-L. Yan, J.-S. Yang, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4640.
- [210] P. Anbarasan, T. Schareina, M. Beller, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5049.
- [211] H. Qu, W. Cui, J. Li, J. Shao, C. Chi, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 924.
- [212] D. Zhang, H. Sun, L. Zhang, Y. Zhou, C. Li, H. Jiang, K. Chen, H. Liu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2909.
- [213] L. Peyrard, M.-L. Dumartin, S. Chierici, S. Pinet, G. Jonusauskas, P. Meyrand, I. Gosse, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 7023.
- [214] Y. Dai, X. Feng, B. Wang, R. He, M. Bao, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *696*, 4309.
- [215] A. Michaelis, H. Maudling, C. Sayada, B. Eisenstein, *Metal Complexes and Formulations of Rifamycin Analogues and Uses Therof*, **2003**, WO03051300 (A2).
- [216] L. A. Paquette, Z. Liu, I. Efremov, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 514.
- [217] Y. Ie, M. Endou, S. K. Lee, R. Yamada, H. Tada, Y. Aso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11980.
- [218] H. Burrows, R. Weir, J. Stohner, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 931.
- [219] W. Rammal, C. Belle, C. Béguin, C. Duboc, C. Philouze, J.-L. Pierre, L. Le Pape, S. Bertaina, E. Saint-Aman, S. Torelli, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10355.
- [220] A. C. McQuilken, Y. Jiang, M. A. Siegler, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8758.
- [221] A. Thapper, A. Behrens, J. Fryxelius, M. H. Johansson, F. Prestopino, M. Czaun, D. Rehder, E. Nordlander, *Dalton Trans.* **2005**, 3566.
- [222] P. Hohenberg, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [223] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [224] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 18A301.

- [225] H. Usta, C. Risko, Z. Wang, H. Huang, M. K. Deliomeroğlu, A. Zhukhovitskiy, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5586.
- [226] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, R. E. F. Einerhand, *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53.
- [227] A. D. Platt, J. Day, S. Subramanian, J. E. Anthony, O. Ostroverkhova, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14006.
- [228] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.
- [229] K. Tamagawa, T. Iijima, M. Kimura, *J. Mol. Struct.* **1976**, *30*, 243.
- [230] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [231] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887.
- [232] J. B. Nelson, D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.* **1945**, *57*, 477.
- [233] T. Dahl, *Acta Chem. Scand. Cph. 1989* **1994**, *48*, 95.
- [234] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- [235] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires - Les forces en jeu dans la matière condensée*, EDP Sciences, **2012**.
- [236] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, **1999**.
- [237] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [238] E. Da Como, M. A. Loi, M. Murgia, R. Zamboni, M. Muccini, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4277.
- [239] M. Van der Auweraer, I. Scheblykin, *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 285.
- [240] F. C. Spano, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7643.
- [241] M. Abbas, G. Cakmak, N. Tekin, A. Kara, H. Y. Guney, E. Arici, N. S. Sariciftci, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 497.
- [242] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [243] A. M. Munro, B. Zacher, A. Graham, N. R. Armstrong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 863.
- [244] S. C. B. Mannsfeld, M. L. Tang, Z. Bao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 127.
- [245] J. B. Brzoska, I. B. Azouz, F. Rondelez, *Langmuir* **1994**, *10*, 4367.
- [246] E. Siurdyban, L. Thomas, L. Vellutini, *personal communication*, to be published.
- [247] G. Gruntz, H. Lee, L. Hirsch, F. Castet, T. Toupance, A. L. Briseno, Y. Nicolas, *Adv. Electron. Mater.* **2015**, 10.1002/aelm.201500072.
- [248] M.-Y. Kuo, H.-Y. Chen, I. Chao, *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13*, 4750.

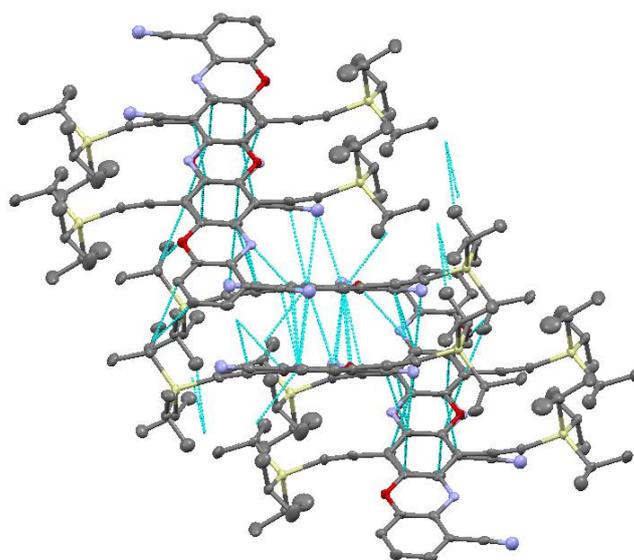
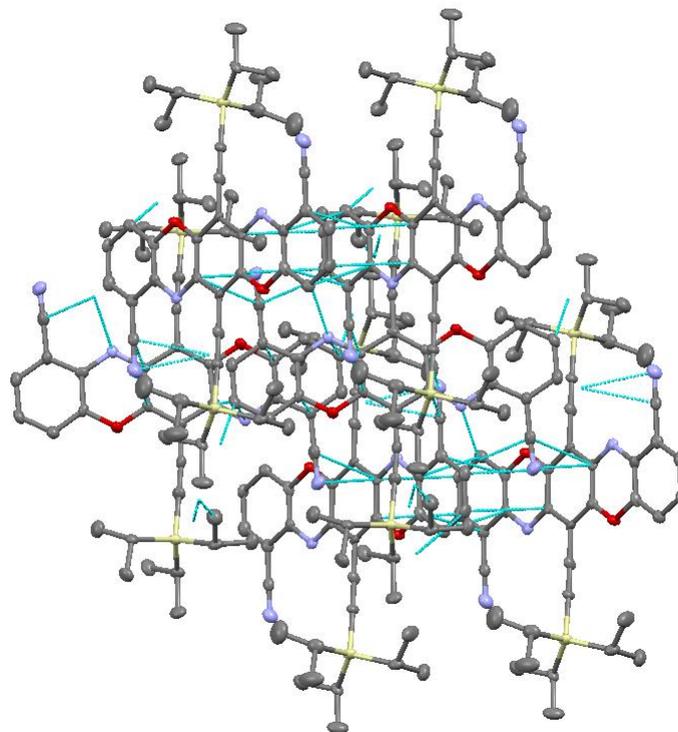
- [249] G. Giri, E. Verploegen, S. C. B. Mannsfeld, S. Atahan-Evrenk, D. H. Kim, S. Y. Lee, H. A. Becerril, A. Aspuru-Guzik, M. F. Toney, Z. Bao, *Nature* **2011**, *480*, 504.
- [250] S. Jung, M. Al-Bariqi, G. Gruntz, T. Al-Hathal, Y. Nicolas, T. Toupance, Y. Bonnassieux, G. Horowitz, submitted.
- [251] P. Gaudillat, J. M. Suisse, M. Bouvet, *Key Eng. Mater.* **2014**, *605*, 181.
- [252] M. Bouvet, P. Gaudillat, A. Kumar, T. Sauerwald, M. Schüler, A. Schütze, J.-M. Suisse, *Org. Electron.* **2015**, *26*, 345.
- [253] N. Tillman, A. Ulman, J. S. Schildkraut, T. L. Penner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6136.

**Annexe 1 :**  
**Spectres d'absorption UV-Vis non normalisés des**  
**composés en solution**

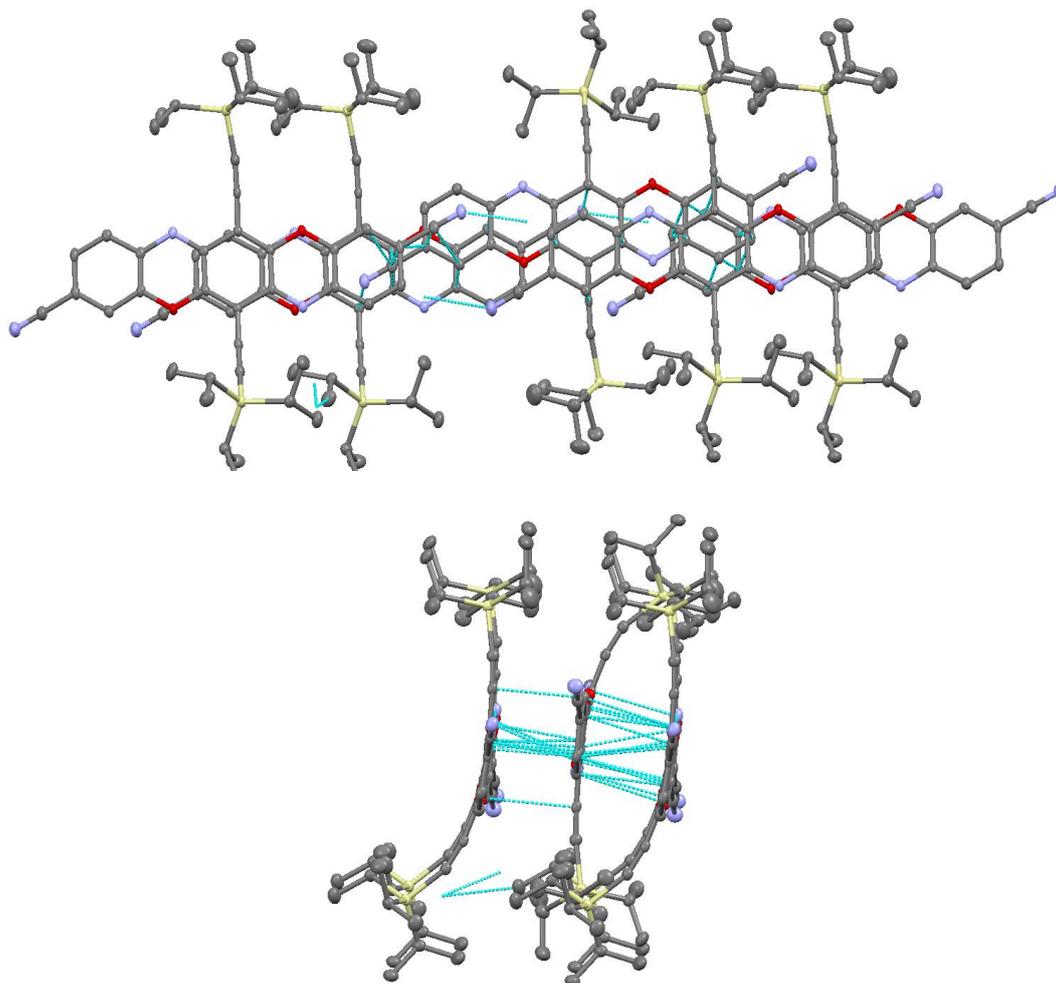


**Annexe 2 :**  
**Autres vues des structures cristallographiques discutées**  
**dans le Chapitre IV.**

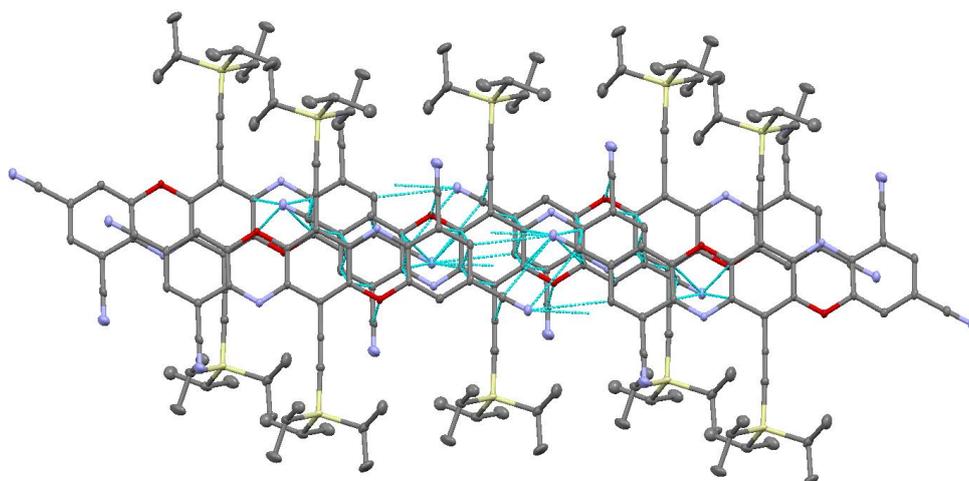
**1. TIPS-TPDO-oCN :**

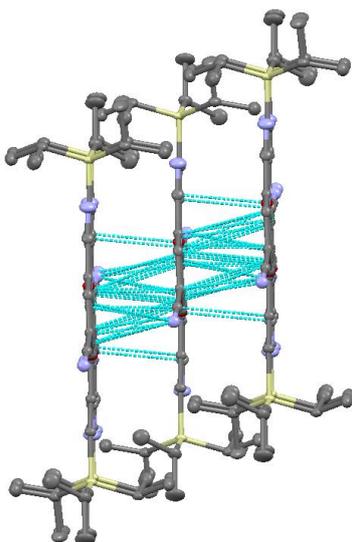


## 2. TIPS-TPDO-pCN

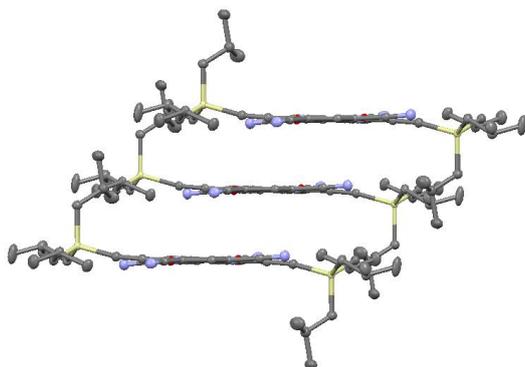
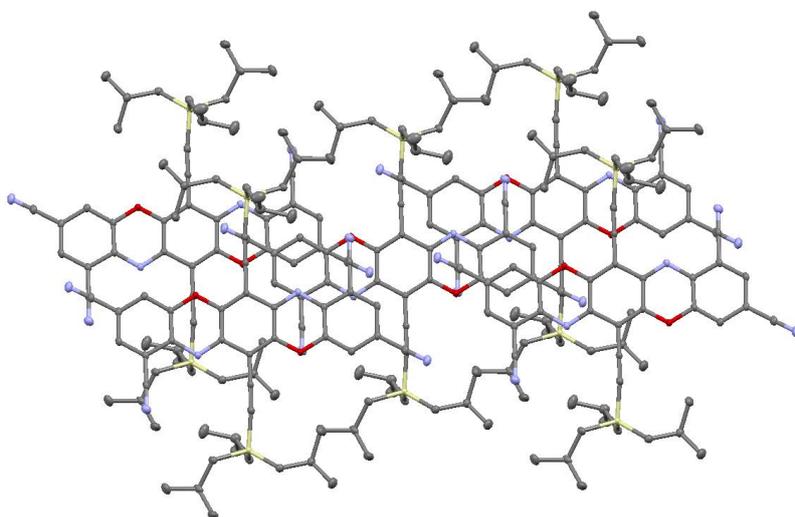


## 3. TIPS-TPDO-4CN

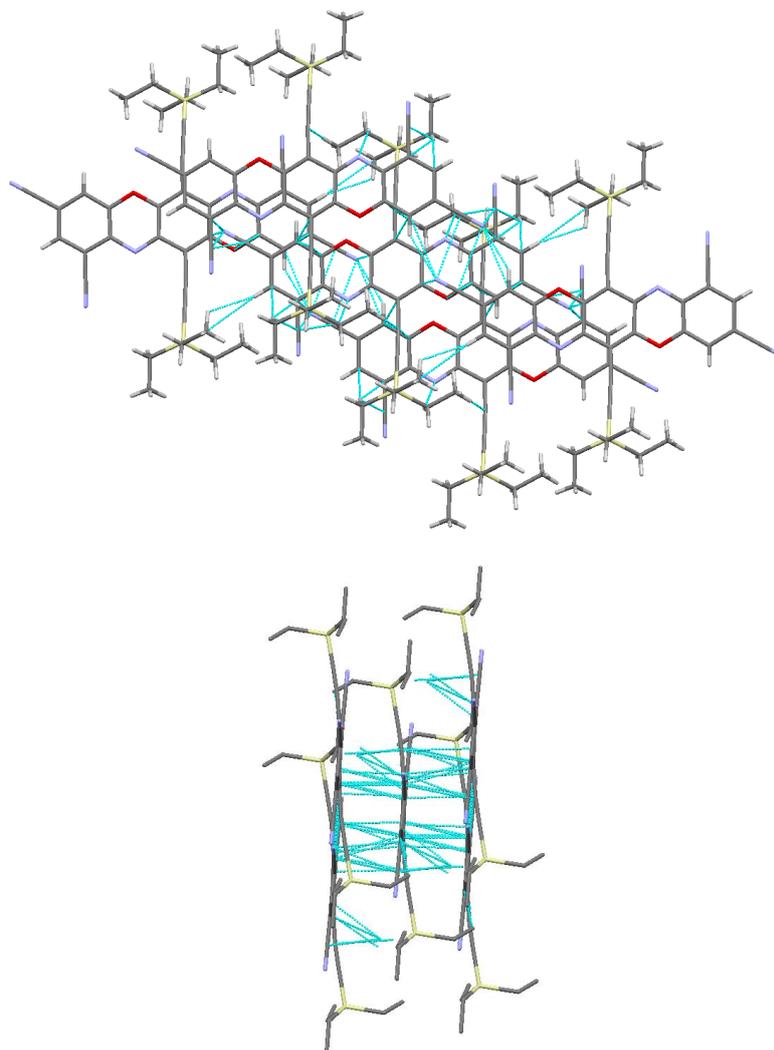




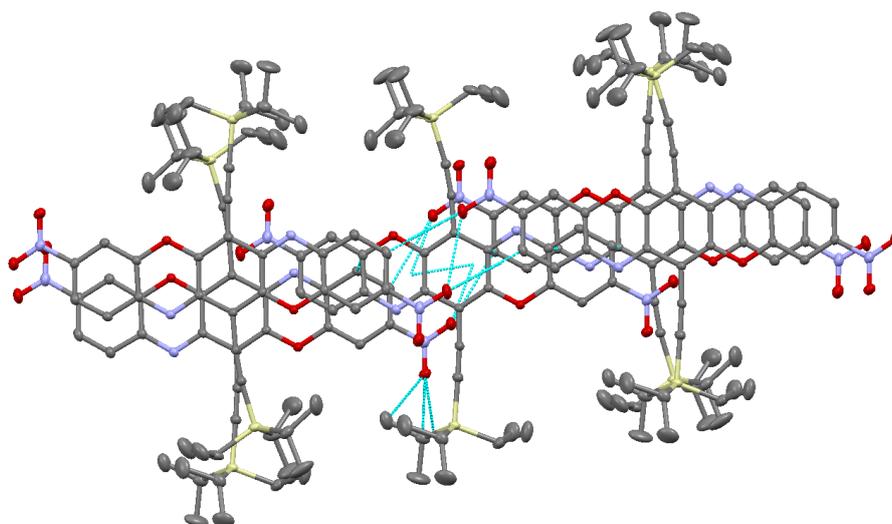
#### 4. TIBS-TPDO-4CN

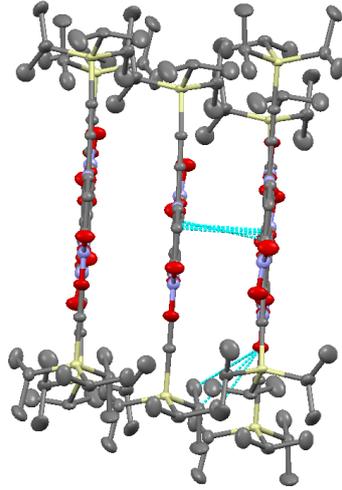


## 5. TES-TPDO-CN



## 6. TIPS-TPDO-pNO<sub>2</sub>





## Annexe 3 :

### Données cristallographiques

#### 1. TIPS-TPDO-oCN

Solvent/precipitant	Dichloromethane/Methanol
Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Formula weight	697.042
Temperature	120 K
Wavelength	0.71073 Å (MoK $\alpha$ )
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.733(4) Å b = 13.910(7) Å c = 17.420(10) Å $\alpha$ = 69.839(12)° $\beta$ = 78.009(12)° $\gamma$ = 89.630(11)°
Volume	1925.0(18) Å <sup>3</sup>
Z	2
Calculated density	1.098 g.cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.128 mm <sup>-1</sup>
F(000)	636
Crystal size	-
$\theta$ range for data collection	1.57 to 24.49
Index range	-10 $\leq$ h $\leq$ 10, -16 $\leq$ k $\leq$ 16, -19 $\leq$ l $\leq$ 20
Reflections collected	6338
Independent reflections	2404
Refinement method	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)
Data / restraints / parameters	6338 / 0 / 464
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.882
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0671, wR <sup>2</sup> = 0.1176
R indices (all data)	R1 = 0.2343, wR <sup>2</sup> = 0.1607

#### 2. TIPS-TPDO-pCN

Solvent/precipitant	Dichloromethane/Methanol
Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>48</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Formula weight	697.02
Temperature	120 K
Wavelength	0.71073 Å (MoK $\alpha$ )
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1

Unit cell dimensions	a = 7.9210(11) Å b = 14.6577(19) Å c = 17.062(2) Å $\alpha$ = 74.479(3)° $\beta$ = 87.380(3)° $\gamma$ = 83.772(3)°
Volume	1897.1(4) Å <sup>3</sup>
Z	2
Calculated density	1.220 g.cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.135 mm <sup>-1</sup>
F(000)	744
Crystal size	0.46 x 0.49 x 0.01 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	1.24 to 27.97
Index range	-10 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	8853
Independent reflections	6030
Refinement method	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)
Data / restraints / parameters	8853 / 5 / 463
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0553, wR <sup>2</sup> = 0.1301
R indices (all data)	R1 = 0.0931, wR <sup>2</sup> = 0.1484

### 3. TIPS-TPDO-4CN

Solvent/precipitant	Dichloromethane/Methanol
Empirical formula	C <sub>44</sub> H <sub>46</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	747.05
Temperature	120 K
Wavelength	0.71073 Å (MoK $\alpha$ )
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 7.6655(4) Å b = 8.1108(4) Å c = 17.0518(10) Å $\alpha$ = 83.788(2)° $\beta$ = 78.364(2)° $\gamma$ = 89.566(2)°
Volume	1032.17(10) Å <sup>3</sup>
Z	1
Calculated density	1.202 g.cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.130 mm <sup>-1</sup>
F(000)	396
Crystal size	0.33 x 0.32 x 0.05 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	2.45 to 28.33
Index range	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	5103

Independent reflections	4623
Refinement method	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)
Data / restraints / parameters	5103/ 0 /251
Goodness-of-fit on $F^2$	1.113
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0357$ , $wR^2 = 0.1011$
R indices (all data)	$R1 = 0.0398$ , $wR^2 = 0.1043$

#### 4. TIBS-TPDO-4CN

Solvent/precipitant	Dichloromethane/Methanol
Empirical formula	$C_{25}H_{29}N_3O Si$
Formula weight	415.60
Temperature	120 K
Wavelength	0.71073 Å (MoK $\alpha$ )
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 8.5814(6)$ Å $b = 8.9829(6)$ Å $c = 16.2469(10)$ Å $\alpha = 77.842(2)^\circ$ $\beta = 85.710(2)^\circ$ $\gamma = 73.606(2)^\circ$
Volume	1174.38(13) Å <sup>3</sup>
Z	2
Calculated density	1.175 g.cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.120 mm <sup>-1</sup>
F(000)	444
Crystal size	0.31 x 0.20 x 0.07 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	2.41 to 29.63
Index range	$-11 \leq h \leq 11$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-22 \leq l \leq 22$
Reflections collected	6608
Independent reflections	5440
Refinement method	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)
Data / restraints / parameters	6608/ 1 /291
Goodness-of-fit on $F^2$	1.057
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0421$ , $wR^2 = 0.1101$
R indices (all data)	$R1 = 0.0537$ , $wR^2 = 0.1177$

#### 5. TES-TPDO-4CN

Solvent/precipitant	Dichloromethane/Methanol
Empirical formula	$C_{28}H_{34}N_6O_2 Si_2$
Formula weight	662.89
Temperature	130 K
Wavelength	1.54178 Å (CuK $\alpha$ )
Crystal system	Mono
Space group	P 21/n

Unit cell dimensions	a = 6.4306(13) Å b = 8.749(2) Å c = 30.216(7) Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 92.730(8)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1699.99 Å <sup>3</sup>
Z	2
Calculated density	1.297 g.cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	1.299 mm <sup>-1</sup>
F(000)	696
Crystal size	-
$\theta$ range for data collection	2.41 to 29.63
Index range	-7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, -35 ≤ l ≤ 35
Reflections collected	2587
Independent reflections	-
Refinement method	-
Data / restraints / parameters	-
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	-
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0394, wR <sup>2</sup> = 0.1131
R indices (all data)	-

## 6. TIPS-TPDO-*p*NO<sub>2</sub>

Solvent/precipitant	Dichloromethane/Methanol
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Si <sub>2</sub>
Formula weight	737.00
Temperature	120 K
Wavelength	0.71073 Å (MoK $\alpha$ )
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	a = 9.5175(13) Å b = 12.2588(17) Å c = 18.535(3) Å $\alpha = 92.235(4)^\circ$ $\beta = 104.469(4)^\circ$ $\gamma = 101.269(4)^\circ$
Volume	2044.8(5) Å <sup>3</sup>
Z	2
Calculated density	1.197 g.cm <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.135 mm <sup>-1</sup>
F(000)	784
Crystal size	0.25 x 0.22 x 0.03 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	2.41 to 29.63
Index range	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	7249

Independent reflections	4073
Refinement method	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)
Data / restraints / parameters	7249/ 0 /482
Goodness-of-fit on $F^2$	1.024
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0588, wR <sup>2</sup> = 0.1377
R indices (all data)	R1 = 0.1188, wR <sup>2</sup> = 0.1690

## **Titre : Nouvelles architectures moléculaires électrodéficientes et solubles pour les transistors organiques à effet de champ de type n stables à l'air**

**Résumé :** Un des enjeux principaux de l'électronique organique est le développement de circuits associant des transistors organiques à effet de champ (OFETs) de type p et de type n stables à l'air ainsi que leur fabrication par voie liquide. Si de nombreux matériaux de type p existent, les exemples de matériaux de type n stables sont plus rares. L'objectif de ce travail de thèse a ainsi été de concevoir, de synthétiser, et de caractériser de nouvelles molécules  $\pi$ -conjuguées électrodéficientes solubles afin de les intégrer dans des transistors organiques à effet de champ de type n (OFETs) stables à l'air. Dans ce but, le cœur aromatique d'un pigment reconnu très stable chimiquement, la triphénodioxazine (TPDO), a été fonctionnalisé avec des fonctions solubilisantes et des groupements électroattracteurs pour moduler ses propriétés de solubilité et augmenter son affinité électronique. Les nombreuses variations structurales réalisées ont conduit à une famille complète de dérivés électrodéficients. Les nouveaux composés, caractérisés à l'état liquide et solide, ont été intégrés dans des OFETs et ont démontré, pour la plupart, un transport de charges négatives efficace. Au-delà de la rationalisation des résultats obtenus lors des synthèses, des caractérisations des matériaux et des performances des dispositifs électroniques, un dérivé tétracyané a rempli l'ensemble du cahier des charges initial (solubilité, mobilité de type n, stabilité à l'air), ce qui valide la démarche adoptée.

**Mots clés :** Transistor organique à effet de champ – Transport de charges négatives – Solubilité – Stabilité – Triphénodioxazine - Triphénodithiazine

---

## **Title: New soluble molecular electron-acceptor architectures for air-stable n-type organic field effect transistors**

**Abstract:** One the main challenges of organic electronics is the fabrication of electronic circuits combining p-type and n-type organic field effect transistors which can be processed by liquid route and are stable in air. Even though many efficient p-type organic materials have been reported, the examples of n-type analogues are rare. The aim of this PhD research work was therefore to design, synthesize and characterize new soluble and electron-acceptor  $\pi$ -conjugated molecules and determine their ability to transport electrons in organic field effect transistors (OFETs) under air. In this aim, the aromatic core of a well-known stable pigment, the Triphenodioxazine (TPDO), was functionalized with solubilizing groups and electron-withdrawing functions to tune the solubility and to yield a higher electron affinity. The various structural modifications achieved provided a complete family of electro-deficient materials. The new compounds were characterized in liquid and solid state, and then integrated in OFETs. Most of them led to an efficient negative charge carrier transport. Hereafter of the rationalization of the results during synthesis, characterization of new materials and physical characterizations of devices, a tetracyano derivative has fulfilled the initial project specifications in terms of solubility, electron mobility and air stability of the performances.

**Keywords:** Organic field effect transistor – Negative charge carrier transport – Solubility – Stability – Triphenodioxazine – Triphenodithiazine

---

### **Unité de recherche**

Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, Bâtiment A12, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence cedex