

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE

École doctorale Carnot-Pasteur

Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline

Chimie

Présentée par :

Amélie WANNEBROUCQ

Pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Bourgogne Franche-Comté

SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES ET HÉTÉROJONCTIONS, DE L'INTERÊT DES MATÉRIAUX AMBIPOLAIRES DANS LES CAPTEURS DE GAZ CONDUCTIMÉTRIQUES

Directeur de thèse : Marcel BOUVET

Soutenue le 4 octobre 2017, devant le jury composé de :

Rapporteur :	M. Philippe BLANCHARD	Directeur de Recherches CNRS	(UA, Angers)
Rapporteur :	M. Jérôme BRUNET	Maître de Conférences	(UCA, Clermont-Ferrand)
Examineur :	M. Jean-Paul VIRICELLE	Directeur de Recherches ENSM	(ENSM-SE, Saint-Etienne)
Examineur :	M. Richard DECREAU	Maître de Conférences	(UB, Dijon)
Directeur de thèse :	M. Marcel BOUVET	Professeur des Universités	(UB, Dijon)
Co-encadrant :	M. Jean-Moïse SUISSE	Maître de Conférences	(UB, Dijon)

À mes grands-parents et mon tonton,

REMERCIEMENTS

Remerciements

Je remercie Philippe Blanchard et Jérôme Brunet d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et d'avoir pris du temps pendant la période estivale pour évaluer mon travail. Je souhaite également remercier Jean-Paul Viricelle et Richard Decréau d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont entourée pendant ces trois années de recherches :

- Tout d'abord le professeur Marcel Bouvet qui a accepté de me proposer un sujet de recherche sur mesure afin de répondre à mes souhaits professionnels en accord avec les axes de recherche de l'équipe EMMD. Je voudrais également le remercier pour sa disponibilité scientifique infaillible pendant ma thèse. Il m'a également permis de m'investir au niveau de l'UFR en tant que représentante des doctorants au conseil plénier de l'UFR Sciences et Techniques, mais également au sein de la Société Chimique de France.
- Le docteur Jean Suisse, mon co-encadrant, qui a été un soutien moral de tous les jours essentiel pendant ces trois ans. Je voudrais aussi le remercier pour le développement du logiciel JSSensors et le banc de mesure mis en place au laboratoire.
- Le docteur Rita Meunier-Prest avec qui j'ai pu travailler pour l'étude électrochimique d'une des molécules synthétisées au cours de ma thèse. Tous ces petits moments de discussions, scientifiques ou non, ont toujours été agréables. Rita a toujours eu une oreille bienveillante. Elle est un modèle de femme pour moi.
- Le docteur Yohann Nicolas et le professeur Thierry Toupance de l'Université de Bordeaux avec qui nous avons pu collaborer.
- Le directeur de recherche Jean-Claude Chambron pour ses précieux conseils qui m'ont permis de trouver certaines solutions et d'avancer en synthèse et de sa disponibilité autant au niveau scientifique que lorsque que nous avons eu besoin de lui au Club de Jeunes chimistes de la SCF.
- Jean-Marc Strub du laboratoire de spectrométrie de masse bio-organique de Strasbourg pour les spectres de masse qu'il a réalisés sur certains de mes produits, mais également pour son expertise lors de l'analyse de certains spectres complexes.
- Le docteur Yohan Rousselin pour avoir déterminé la structure cristalline d'un de mes produits.

- Le docteur Laurent Brachais qui m'a encadrée dans mon activité complémentaire d'enseignement à l'ESIREM. Il a toujours été disponible lors de mes préparations de TD et TP.
- Le docteur Claire-Hélène Brachais pour son encadrement lors des TP que j'ai pu faire à l'ESIREM, mais aussi pour tous les petits moments de discussion que nous avons pu avoir ensemble.
- Le docteur Charles Devillers, membre de l'équipe Électrochimie Matériaux Moléculaire et Dispositifs, EMMD, pour sa disponibilité lorsque que j'ai eu des questions et aussi pour sa bonne humeur.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble de l'équipe EMMD.

Il y a également Isabelle Miconnet qui a toujours été disponible et souriante et nous a toujours rendu service lorsqu'elle le pouvait.

Mes collègues doctorants... J'aurais vécu ma thèse autrement sans eux... Cette bonne humeur et cette cohésion entre les doctorants a été essentielle pour passer ces trois années. La thèse reste un travail très solitaire face à sa recherche et c'est ce côté très humain autour de la recherche qui aide à garder le moral et la motivation dans les périodes plus difficiles.

Je voudrais remercier Micka, qui est arrivé il y a deux ans, pour tous les moments de fou rire que l'on a eu au labo notamment en regardant le site de Ciel mon doctorat... Pour la vaisselle aussi parfois... bon d'accord souvent... J'espère qu'après ma thèse je pourrai encore le faire rager en choisissant une bonne bouteille de vin parce que l'étiquette est jolie. Enfin je vais m'arrêter là sinon je pourrais en écrire des pages et des pages.

Merci aussi à Mathieu et Julie, les doctorants du quatrième étage, d'être toujours autant de bonne humeur.

Merci à Mathieu qui a été dans l'équipe pendant ma première année de thèse, avec qui nous avons bien rigolé.

Merci à Baptiste, mon coloc cool.

Et je ne vais pas tous les citer, alors merci à tous les doctorants du labo qui sont passés ou qui sont encore présents.

Je tiens également à remercier les membres de la section régionale de la Société Chimique de France, mais aussi toutes les personnes au niveau du bureau national, notamment Gilberte Chambaud. Le personnel de la SCF, Halima, David, Cécile et Martine avec qui j'ai eu beaucoup de contacts pendant ces trois ans d'investissement en région et qui vont continuer dans le

cadre du réseau jeune national. Je remercie Patrick Zanini, délégué général de l'UIC-BFC, de soutenir le Club de Jeunes dans ses actions mais aussi personnellement. Il a toujours été disponible, à l'écoute et de très bon conseil. Dans le cadre de l'UIC j'aimerais remercier également Laurent, qui est intervenu pour le Club de Jeunes, qui a été de bon conseil et qui m'a aussi soutenue lors de la fin de ma thèse.

Et enfin je souhaite remercier, mes amis proches, ma famille, mes deux sœurs, mes quatre petits neveux et mes parents, sans qui je n'aurais pas pu faire de longues études et qui m'ont toujours soutenue dans mes choix et encouragée.

Et enfin, mon cœur qui m'a encouragée, soutenue, remotivée, supportée depuis deux ans, mais surtout pendant cette période de rédaction qui n'aura pas toujours été facile.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

Sommaire général

Remerciements.....	5
Sommaire général.....	9
Introduction générale.....	11
1 Matériaux moléculaires pour capteurs conductimétriques.....	16
1.1 Matériaux moléculaires.....	16
1.2 Phtalocyanines.....	21
1.3 Transducteurs conductimétriques.....	27
1.4 Ammoniac <i>versus</i> humidité ?.....	35
1.5 Matériaux ambipolaires pour capteurs ?.....	39
Bibliographie.....	42
2 Synthèse de matériaux moléculaires : phtalocyanines et leurs précurseurs.....	48
2.1 Les précurseurs.....	48
2.2 Phtalocyanines.....	70
2.3 Partie expérimentale.....	85
2.4 Protocoles expérimentaux.....	87
Bibliographie.....	91
3 Mesures physiques.....	96
3.1 Mise en forme des matériaux.....	96
3.2 Mesures capteurs.....	100
3.3 MSDI au comportement ambipolaire.....	139
Bibliographie.....	145
Conclusion générale.....	147
Annexe.....	151
Listes de publications et communications.....	155

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Depuis plusieurs années le contrôle de la qualité de l'air est un problème de santé publique autant en zones urbaines que rurales, mais aussi à l'intérieur des bâtiments. C'est pourquoi l'Europe réglemente l'exposition à de nombreux polluants. Ces polluants peuvent être des particules fines de 10 μm ou 2,5 μm de diamètre, des composés organiques volatils, COV, les BTEX qui comprennent le benzène, le toluène, l'éthyl benzène et le xylène ou encore des composés inorganiques volatils comme l'ozone, le dioxyde d'azote ou l'ammoniac.

En décembre 2011 au niveau européen a démarrée l'action COST TD1105 EuNetAir « *European Network on New Sensing Technologies for Air-Pollution Control and Environmental Sustainability* » qui implique une trentaine de pays. Pendant cinq ans, de nombreux chercheurs se sont réunis afin de mettre en place des stratégies de recherche pour développer des systèmes innovants et fiables de détection de polluants dans l'atmosphère. Cette action COST dépendant de l'« *European Cooperation in Science and Technology* » a conduit à la création du cluster européen ESSC « *European Sensor Systems Cluster* ».

Nous nous sommes intéressés aux composés inorganiques volatils et plus particulièrement à l'ammoniac. Des normes européennes réglementent l'exposition à ce gaz. En France, c'est l'Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques, l'INERIS, qui impose notamment une valeur moyenne d'exposition aux postes de travail de 10 ppm afin de protéger le personnel qui peut être au contact de ce gaz. La majorité de la production d'ammoniac est utilisée pour la fabrication d'engrais notamment pour l'agriculture. Une autre application importante de l'ammoniac est son utilisation comme fluide frigorigène à la place des fréons.

Des capteurs chimiques sont développés afin de détecter la présence de ce gaz et de le quantifier. Les capteurs doivent prendre en compte une donnée essentielle, qui est le taux d'humidité présent dans l'atmosphère. En effet, la molécule d'eau est très similaire à la molécule d'ammoniac en termes de taille, de capacité à former des liaisons hydrogène et de propriétés électroniques. Il est donc essentiel que le capteur soit capable de discriminer l'ammoniac de l'humidité ambiante.

Alors que la plupart des capteurs chimiques commerciaux utilisent des matériaux inorganiques comme matériaux sensibles, de nombreuses recherches portent sur l'utilisation de matériaux moléculaires. Ces deux grandes familles impliquent différents types de transducteurs, comme les transducteurs optiques, électrochimiques, piezoélectriques, calorimétriques ou

conductimétriques. Les capteurs développés au laboratoire sont des capteurs conductimétriques à base de matériaux moléculaires. Les matériaux moléculaires regroupent un grand nombre de familles de molécules dont les phtalocyanines qui seront étudiées lors de ces travaux de recherche.

L'innovation constante dans le domaine de l'électronique à base de matériaux moléculaires a permis un important développement industriel de l'électronique organique. Cette innovation est marquée par le développement de dispositifs sur supports souples. Leur forte industrialisation nécessite des techniques de mise en forme des matériaux de faible coût, désignées par le vocable anglo-saxon « *solution processing* ». Il regroupe des techniques de mise en forme à partir de solutions. Il est donc nécessaire de développer des matériaux moléculaires solubles, ce qui est possible grâce à la synthèse de nouvelles molécules dérivées des matériaux moléculaires actuellement connus.

Ces travaux de recherche sont divisés en deux parties complémentaires, la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires et la conception de dispositifs conductimétriques. Ils seront testés en présence d'ammoniac et d'un taux d'humidité relative compris entre 0 % et 70 %.

Le premier chapitre est une introduction aux matériaux moléculaires pour capteurs conductimétriques. Une présentation de ces matériaux sera faite, notamment les semi-conducteurs intrinsèques et les différentes familles de matériaux moléculaires utilisables. Puis les différentes voies de synthèses des phtalocyanines seront abordées ainsi que leurs propriétés. Dans la dernière partie de ce chapitre seront abordés les transducteurs conductimétriques utilisés dans le domaine des capteurs, en particulier les hétérojonctions de type MSDI, acronyme de « *Molecular Semiconductor – Doped Insulator heterojunction* », dispositifs étudiés lors de ces travaux de recherche.

Le deuxième chapitre met en avant les synthèses réalisées au laboratoire pendant ces trois ans. Les difficultés rencontrées ainsi que les moyens mis en place pour pallier ces difficultés lors de la synthèse des molécules cibles seront développés, ainsi que leur caractérisation.

Le dernier chapitre de cette thèse sera consacré aux mesures physiques effectuées sur les MSDIs conçues au laboratoire. Nous avons déterminé la caractéristique courant-tension et le

comportement de six MSDIs vis-à-vis de l'ammoniac en présence ou non d'humidité. S'en suivra une discussion autour du comportement ambipolaire d'un capteur et de l'intérêt de disposer de matériaux sensibles ambipolaires.

CHAPITRE 1

MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES POUR CAPTEURS CONDUCTIMÉTRIQUES

Sommaire chapitre 1

1	Matériaux moléculaires pour capteurs conductimétriques	16
1.1	Matériaux moléculaires.....	16
1.1.1	<i>Semi-conducteur moléculaire intrinsèque.....</i>	<i>16</i>
1.1.2	<i>Matériaux de type p et de type n</i>	<i>18</i>
1.2	Phtalocyanines	21
1.2.1	<i>Synthèse de phtalocyanines</i>	<i>21</i>
1.2.2	<i>Propriétés des phtalocyanines</i>	<i>25</i>
1.3	Transducteurs conductimétriques	27
1.3.1	<i>Résistor organique</i>	<i>28</i>
1.3.2	<i>Diode organique p-n</i>	<i>29</i>
1.3.3	<i>Transistor à effet de champ organique (OFET)</i>	<i>31</i>
1.3.4	<i>Molecular Semiconductor-Doped Insulator heterojunction (MSDI)</i>	<i>32</i>
1.4	Ammoniac versus humidité ?	35
1.4.1	<i>Ammoniac</i>	<i>35</i>
1.4.2	<i>Humidité.....</i>	<i>36</i>
1.4.3	<i>Détection de l'ammoniac en présence l'humidité</i>	<i>37</i>
1.5	Matériaux ambipolaires pour capteurs ?	39
	Bibliographie	42

1 Matériaux moléculaires pour capteurs conductimétriques

1.1 Matériaux moléculaires

Un matériau moléculaire est composé d'unités moléculaires qui peuvent être synthétisées indépendamment les unes des autres. La cohésion des matériaux moléculaires est assurée à l'état solide par des interactions intermoléculaires souvent faibles ($0,1 - 4 \text{ kcal.mol}^{-1}$), de type van der Waals, π - π ou dipôle-dipôle. Les propriétés électriques du matériau moléculaire dépendent des propriétés de ces unités. Ces propriétés électriques sont liées aux niveaux d'énergie de leurs orbitales moléculaires, HOMO (plus haute orbitale moléculaire occupée) et LUMO (plus basse orbitale moléculaire vide).¹ À l'inverse, dans les matériaux inorganiques, tel que le silicium (semi-conducteur le plus utilisé en électronique), les atomes qui composent le matériau sont liés par des interactions fortes ou des liaisons covalentes (55 kcal.mol^{-1} dans le cas du silicium).² Leurs propriétés électroniques sont définies par des niveaux d'énergie, haut de la bande de valence et bas de la bande de conduction, qui sont les équivalents des HOMOs et LUMOs dans les matériaux moléculaires.

1.1.1 Semi-conducteur moléculaire intrinsèque

Les molécules que nous allons considérer dans cette partie sont des molécules qui possèdent un nuage électronique π étendu.

Un transfert électronique est possible entre les états liants, HOMO d'une molécule, et anti-liants, LUMO d'une autre molécule. Ce phénomène, qui entraîne la création de porteurs de charge au sein du matériau, est directement lié à son potentiel d'ionisation et à son affinité électronique. Ils dépendent des potentiels de première oxydation (E_{ox1}^0) et de première réduction (E_{red1}^0) de la molécule.

Un semi-conducteur est un matériau au travers duquel sont capables de circuler des charges et qui possède généralement une conductivité électrique intrinsèque comprise entre 10^{-6} et $10^{-1} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Ce phénomène est à l'origine de l'utilisation des semi-conducteurs comme matériaux sensibles dans les capteurs conductimétriques.

La conductivité électrique σ ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est proportionnelle à la densité n (cm^{-3}) de porteurs de charge, et à leur mobilité μ :

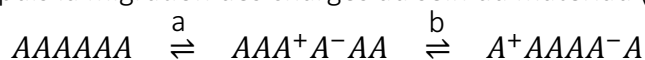
$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (1)$$

- e est la charge élémentaire ($1,6.10^{-19} \text{ C}$)

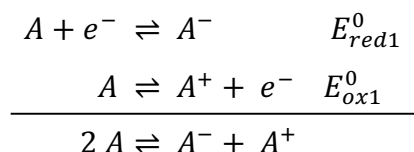
- la mobilité μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) décrit la migration des porteurs de charge dans un champ électrique E unité ($\mu = \frac{v}{E}$)

La création de porteurs de charge peut être décomposée en deux étapes :

- La réduction d'une unité moléculaire (A) et l'oxydation d'une autre (a)
- La séparation puis la migration des charges au sein du matériau (b)



On peut donc relier E_{ox1}^0 et E_{red1}^0 à la densité de porteurs de charge :



La loi d'Arrhenius nous permet de déterminer la densité n de porteurs de charge pour un matériau moléculaire donné :

$$p = n = [A^+] = [A^-] = [A]_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (2)$$

- k est la constante de Boltzmann
- T la température (K)
- $[A]_0$ la densité de molécule (cm^{-3})
- $\Delta E = e(E_{\text{ox1}}^0 - E_{\text{red1}}^0)$ en acceptant quelques approximations^{3,4}

L'expression de la conductivité (1) devient alors : $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right)$ (3) avec $\sigma_0 = [A]_0 e \mu$.

Dans les matériaux moléculaires, le recouvrement des orbitales entre deux molécules reste en général faible, sauf dans le cas où la distance intermoléculaire devient inférieure à la distance de van der Waals. La migration des charges au sein d'un matériau se fait par sauts électroniques successifs entre les molécules. À cause des faibles interactions entre les molécules, la mobilité des charges sera plus faible dans un matériau moléculaire que dans les matériaux inorganiques. À température ambiante, pour des monocristaux moléculaires, cette mobilité est d'environ $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, contre environ mille fois plus dans les matériaux inorganiques. Dans le cas du silicium, la mobilité des électrons est de $1350 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et celle des trous de $450 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dans le cas des matériaux moléculaires, la présence d'impuretés ne désorganisera que localement le réseau et aura un faible impact sur les propriétés électriques du matériau, contrairement au cas des matériaux inorganiques où la structure cristalline doit être sans défauts pour conserver ses propriétés.

Les premiers semi-conducteurs moléculaires à avoir répondu à ces critères sont la bisphthalocyanine de lutécium, Pc_2Lu et la monophthalocyanine de lithium, PcLi , toutes deux des molécules radicalaires (Fig. 1).^{5,6} Elles peuvent être sublimées sous vide et présentent une excellente stabilité à l'air.

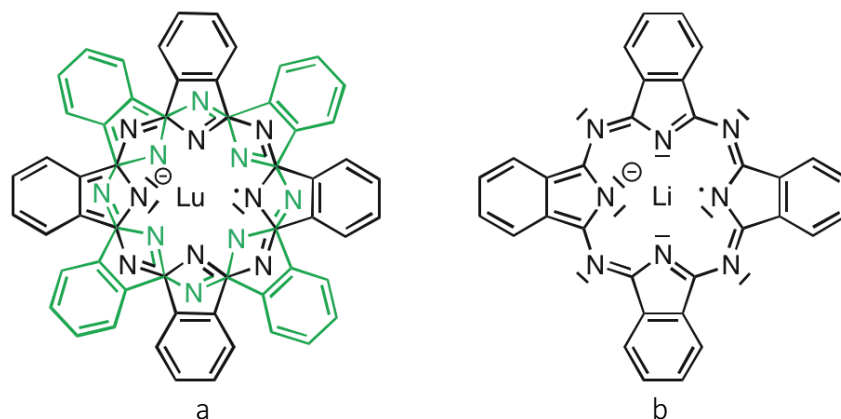
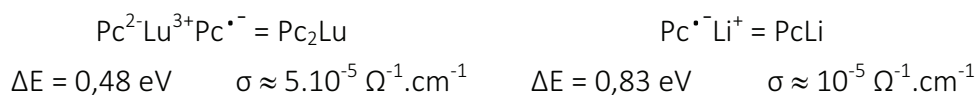
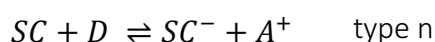
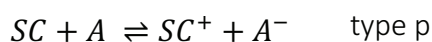


Figure 1 : a) bisphthalocyanine de lutécium.
b) monophthalocyanine de lithium ; les doublets non liants et l'électron célibataire ont été indiqués sur le macrocycle $\text{Pc}^{\bullet-}$.^{5,6}

Ces deux phthalocyanines peuvent être comparées aux metallophthalocyanines PcM ($M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni} \dots$) qui ont une énergie d'activation d'environ 2 eV. Les conductivités des films minces réalisés avec ces PcM sont de l'ordre de $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

1.1.2 Matériaux de type p et de type n

Lorsqu'un semi-conducteur, SC, est dopé par des espèces acceptrices, A, ou donneuses d'électrons, D, on parle de semi-conducteur extrinsèque de type p ou n, respectivement. Le dopage d'un semi-conducteur moléculaire entraîne une augmentation de sa conductivité.



On peut également faire circuler des charges au travers d'un matériau moléculaire qui possède une conduction intrinsèque très faible, grâce au phénomène d'injection depuis une électrode. Lorsqu'un matériau moléculaire est soumis à cette injection, il peut être soit de type p soit de type n. Les matériaux de type p sont capables de libérer un électron de leur HOMO vers le

niveau de Fermi, E_F , de l'électrode. Pour être de type n les matériaux doivent être capables d'accepter un électron venant de l'électrode et donc posséder une orbitale LUMO basse en énergie. Le type du matériau dépend du niveau d'énergie de ses orbitales moléculaires (HOMO et LUMO), mais également du niveau de Fermi de l'électrode⁷ (Fig. 2). Le niveau de Fermi d'une électrode Oxyde d'Indium dopé à l'Étain, ITO, est d'environ $-4,8 \text{ eV}$ ⁸ (similaire à celui de l'or⁹).

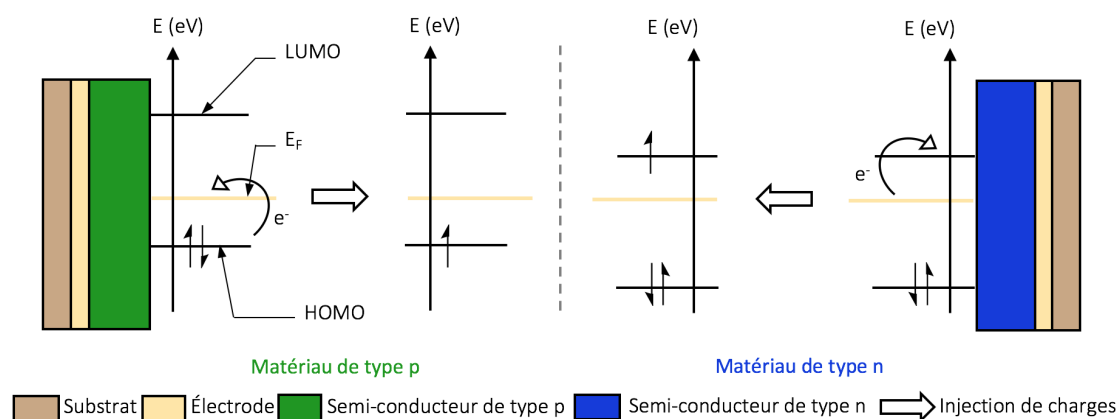


Figure 2 : Schéma du processus d'injection de charge entre un matériau moléculaire (p et n) et une électrode, caractérisée par son niveau de Fermi (E_F).

Il existe de nombreux matériaux moléculaires de type p.^{7,10} On peut citer par exemple les hydrocarbures aromatiques qui ont tous un gap d'énergie, ΔE supérieur à 2 eV et sont donc considérés comme des isolants de type p. Les oligothiophènes (α -sexithiophène, α -6T) et leurs dérivés (dihexylsexithiophène, DH-6T), des polymères semi-conducteurs (poly(3-hexylthiophène), P3HT) ou encore les phtalocyanines métallées (PcM M=Cu, Zn, Ni)¹¹ sont également des isolants de type p (Fig. 3, Tableau 1). Contrairement aux matériaux de type p, il

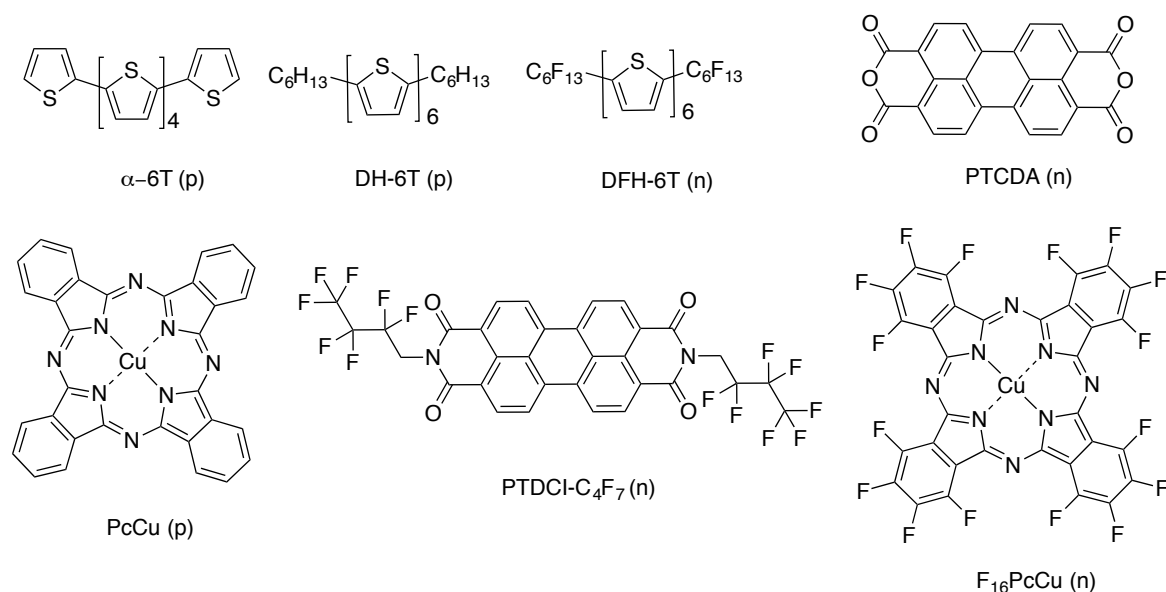


Figure 3 : Exemple de matériaux moléculaires ; le type de conductivité est indiqué entre parenthèses.

est difficile d'obtenir des matériaux de type n stables à l'air, en raison de leur sensibilité à l'eau et à l'oxygène présents dans l'air ambiant. L'eau et l'oxygène diffusent dans le film mince déposé à la surface des électrodes et peuvent interagir avec les anions présents dans la couche et donc neutraliser les porteurs négatifs. En 1997, De Leeuw *et al.* ont abordé pour la première fois cette question.¹² Si le potentiel standard de réduction E_{red} du couple PcM^-/PcM est inférieur à celui de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et O_2/OH^- (équations 3 et 4, Fig 4), il pourra y avoir oxydation de la PcM^- en PcM . Pour que l'espèce PcM^- soit stable en présence d'eau et d'oxygène, il faut que E_{red} soit supérieur à +0,57 V, potentiel standard de réduction du couple O_2/OH^- (à pH = 7).

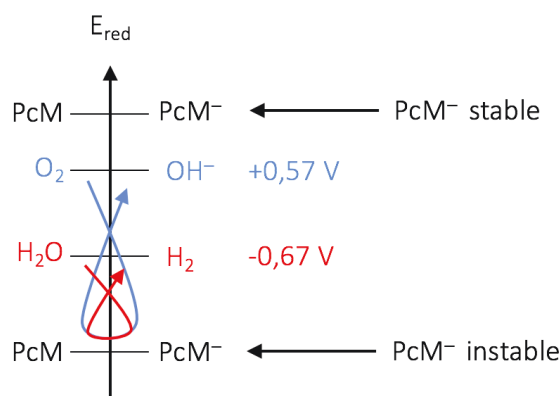
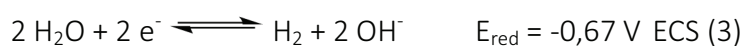


Figure 4 : Diagramme des potentiels standard de réduction des couples entrant en jeu pour la stabilité des matériaux de type n.

Par ailleurs, Anthopoulos *et al.* ont démontré que les matériaux moléculaires possédant une LUMO inférieure à -4,0 eV (versus le niveau du vide) étaient considérés comme stables vis-à-vis de l'air.¹³

Néanmoins, certaines familles de molécules possèdent les caractéristiques nécessaires pour être des matériaux de type n (Tableau 1). Nous pouvons citer le fullerène C_{60} et ses dérivés (PCBM par exemple), le dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique PTCDI et ses dérivés,¹⁴ les pérylènes diimides PTCDI,^{10,15} La présence de fluor sur les matériaux moléculaires permet de stabiliser les niveaux d'énergies (HOMO - LUMO) comme par exemple l'hexadécafluoro phtalocyanine de cuivre, F_{16}PcCu ,¹¹ les pérylènes fluorés^{14,16} (2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl-pérylène-bisimide C_4F_7 -PTCDI) ou les dérivés fluorés des oligothiophènes (diperfluorohexylsexithiophène DFH-6T) (Fig. 3).

Type p			Type n		
Molécules	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Molécules	HOMO (eV)	LUMO (eV)
6T ¹⁷	-5,82	-3,13	DFH-6T ¹⁷	-5,90	-3,42
DH-6T ¹⁷	-5,71	-3,06	PTCDA ¹⁴	-6,45	-4,5
PCBM ¹⁸	-5,93	-3,91	PTCDI ¹⁴	-5,95	-3,85
PcCu ¹¹	-5,20	-3,16	F ₁₆ PcCu ¹¹	-6,39	-4,46

Tableau 1 : Valeurs des HOMO - LUMO de quelques matériaux moléculaires de type p et n.

1.2 Phtalocyanines

Linstead a développé la synthèse de nombreuses phtalocyanines métallées¹⁹ après leur découverte au début du 20^{ème} siècle.²⁰ Les phtalocyanines font partie de la famille des macrocycles tétrapyrroliques tout comme les porphyrines.

1.2.1 Synthèse de phtalocyanines

Les phtalocyanines sont obtenues par condensation de quatre équivalents d'anhydride phtalique (PAn), de phtalimide (PA) ou encore de phthalonitrile (PN) (et leurs dérivés) qui sont les précurseurs utilisés lors de synthèses de phtalocyanine (Fig. 5).

Les conditions opératoires peuvent être variées selon que l'on souhaite une phtalocyanine métallée (PcM) ou non (PcH₂). Dans le premier cas, trois conditions différentes peuvent être utilisées²¹ :

- Sans solvant, en présence de sel métallique ou de métal à haute température (Δ). Ces conditions sont utilisées pour la synthèse de la *bis*phtalocyanine de lutécium (Pc₂Lu)²² par exemple.
- En présence de solvant comme le pentanol, d'une base telle que le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ène (DBU),²³ le 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN) ou en présence d'un solvant basique comme le N,N-diméthylaminoéthanol (DMAE),²⁴ d'un sel métallique ou de métal et à haute température. Ces conditions peuvent être utilisées lorsque les substituants portés par le précurseur ne risquent pas de subir de substitution nucléophile aromatique. Si tel est le cas la méthode suivante sera utilisée.

- En présence de solvant à haut point d'ébullition, tels que la quinoline ou le chloronaphtalène (CIN), de sel métallique ou de métal et à haute température. Ces conditions seront utilisées lorsque le tétrafluorophthalonitrile (F_4PN) (Fig. 5) est choisi comme précurseur.¹

Dans le deuxième cas, lorsqu'on veut synthétiser une PCH_2 , trois modes opératoires sont également possibles²¹ :

- La présence de solvant alcoolique, d'une base (DBU ou DBN) ou un solvant basique (DMAE) et à haute température. Il faut être prudent quant à l'utilisation de ces conditions, pour les mêmes raisons que précédemment.
- Un solvant alcoolique en présence d'ion métallique (Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}) et à haute température, suivi d'un traitement en milieu acide.
- En présence d'hydroquinoline et à haute température.

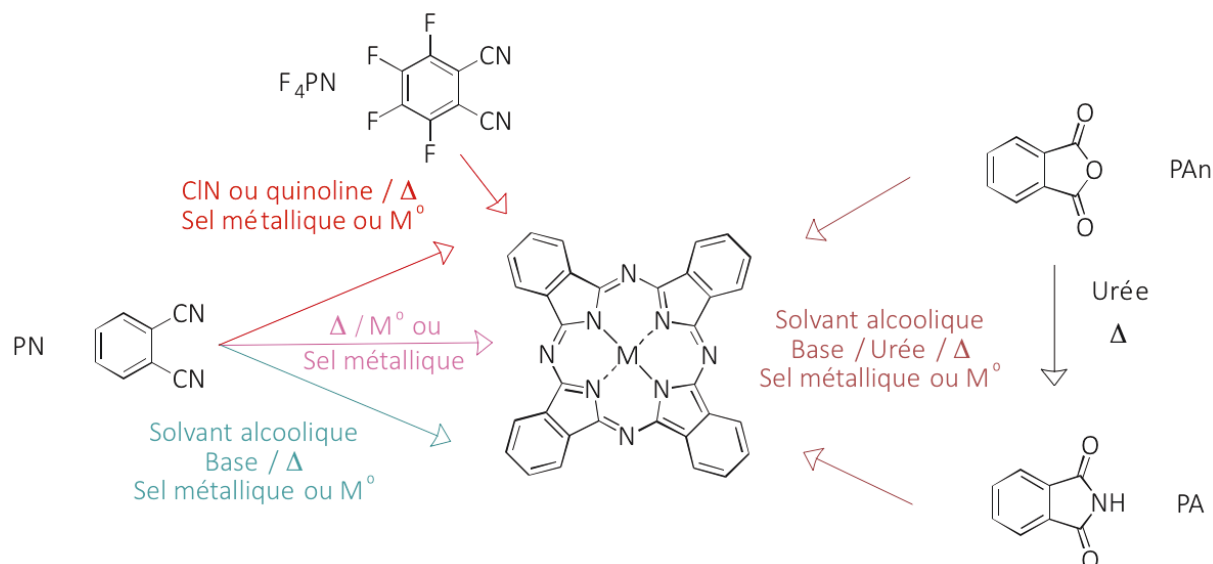


Figure 5 : Représentation de quatre précurseurs ainsi que les différentes voies de synthèses de phtalocyanines.

La phtalocyanine est composée d'un cœur aromatique étendu (Fig. 6 b) qui lui confère des propriétés hydrophobes. A cause des interactions $\pi - \pi$ entre leurs cœurs plans, les solutions de phtalocyanines conduisent souvent à la formation d'agrégats.^{25,26} Leur solubilité est donc fortement réduite dans les solvants organiques usuels tels que le N,N-diméthylformamide (DMF), le tétrahydrofurane (THF), le diméthylsulphoxide (DMSO).²⁷ Elles seront légèrement solubles (concentration $\approx 10^{-5}$ M) dans les solvants comme la quinoline ou le chloronaphtalène qui sont des solvants fortement aromatiques. Cependant, ces solvants sont très difficiles à éliminer à cause de leur point d'ébullition élevé, respectivement de 238 °C et 250 °C.

Dans l'industrie, les phtalocyanines sont des molécules très utilisées comme pigments mais aussi comme catalyseurs. En revanche, elles sont utilisées pour leurs propriétés optiques et électroniques, en particulier dans le domaine de l'électronique organique. Les avancées technologiques dans ce domaine ont permis l'émergence de dispositifs souples.^{28,29} En vue de leur possible industrialisation, les techniques de mises en forme des matériaux moléculaires ont dû être adaptées. Il est nécessaire de disposer de phtalocyanines solubles afin de développer des procédés simples et peu coûteux de dépôts à partir de solutions, on parle de « *solution processing* » comme le « *solvent-cast* ».

L'introduction de substituants sur la phtalocyanine permet d'augmenter sa solubilité. Il existe deux possibilités pour obtenir des phtalocyanines substituées :

- La substitution d'une phtalocyanine déjà existante.
- La modification chimique des précurseurs.

En ce qui concerne la substitution d'une phtalocyanine déjà existante nous pouvons citer l'exemple de la sulfonation de phtalocyanines.³⁰ Le résultat de cette modification chimique donne un mélange d'isomères ainsi qu'un degré de substitution très varié puisqu'une phtalocyanine comporte seize sites de substitution (Fig. 6 b).

La méthode la plus répandue pour la synthèse de phtalocyanines substituées est la modification chimique du ou des précurseur(s) utilisé(s).³¹ Tout d'abord il faut déterminer le précurseur à utiliser (Fig. 5). L'utilisation des anhydrides phtaliques et phtalimides présente un inconvénient : ils requièrent la présence d'une source d'azote comme l'urée, mais également celle d'un catalyseur de type molybdate d'ammonium ou acide borique, afin de permettre la formation du macrocycle. La modification chimique de ces deux précurseurs est plus

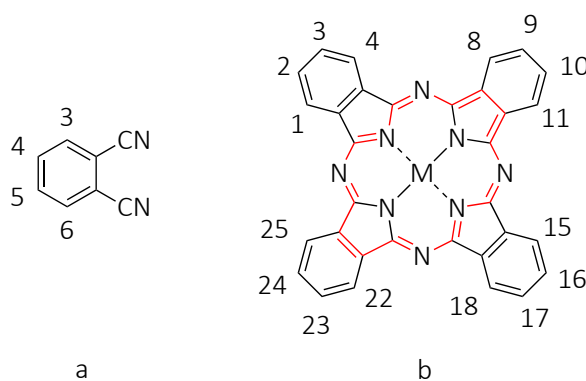


Figure 6 : a) Identification des quatre sites de substitution du phtalonitrile.
b) Identification des seize sites potentiels de substitution des phtalocyanines. Cette numérotation est utilisée pour nommer les phtalocyanines. Le cycle rouge correspond au cœur aromatique du macrocycle (zone de délocalisation des électrons).

compliquée qu'avec le phthalonitrile et la diversification des phthalocyanines est donc plus restreinte. Dans ce travail nous nous intéresserons particulièrement aux phthalonitriles (PN).

Il existe principalement trois types de phthalonitriles substitués, les *monosubstitués*, les *disubstitués* et les *tétrasubstitués*. On retrouve trois familles principales de substituants, les chaînes aliphatiques, les groupements électroattracteurs ou électrodonneurs. Les interactions de van der Waals entre les chaînes aliphatiques et le solvant augmentent la solubilité de la molécule. Par ailleurs, l'arrangement des molécules à l'état solide dépendra de la présence de ces substituants, notamment en raison de la modification des interactions de van der Waals mises en jeu.¹⁰ La présence de groupements électroattracteurs sur les phthalonitriles stabilisera les niveaux d'énergie alors que les groupements électrodonneurs auront l'effet inverse.

Le phthalonitrile commercial le plus connu pour ses groupements électroattracteurs est le tétrafluorophthalonitrile F₄PN (Fig. 5). Les atomes de fluor sont connus pour être de très bons groupes partants lors de substitutions nucléophiles aromatiques, car ils permettent l'activation du cycle aromatique. Ce phthalonitrile est utilisé pour obtenir des phthalonitriles tétraalkoxysubstitués²⁴ par exemple. Il existe quelques exemples de F₄PN substitués en position 4 par un groupement alkoxy ou amino^{1,32} (Fig. 6 a).

La condensation de quatre phthalonitriles identique substitués de manière non symétrique mène à la synthèse de phthalocyanines composées d'un mélange d'isomères. Il existe quatre isomères possibles qui appartiennent aux groupes de symétrie C_{4h}, D_{2h}, C_{2v} et C_s, avec un ratio statistique de 1:1:2:4, respectivement³³ (Fig. 7). Dans la suite de ce document nous parlerons de phthalocyanines symétriques pour les molécules synthétisées à partir d'un seul type de phthalonitrile.

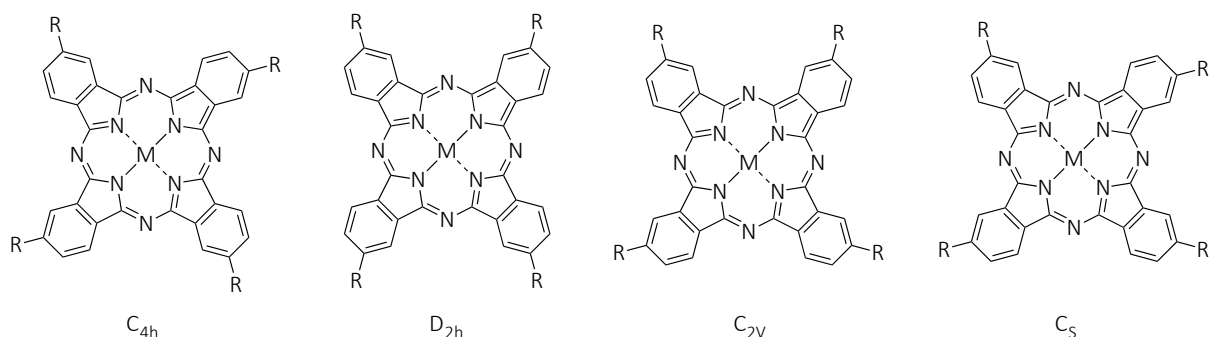


Figure 7 : Représentation des isomères obtenus lors de la synthèse de phthalocyanines tétrasubstituées associées à leur groupe de symétrie.

La synthèse de phtalocyanines peut être envisagée en présence de deux phtalonitriles différents ; on parlera alors de phtalocyanines dissymétriques. Un mélange complexe de phtalocyanines notées A_nB_{4-n} , avec n variant de 4 à 0, est ainsi obtenu (Fig. 8).

Une optimisation des conditions opératoires est possible afin de cibler préférentiellement une molécule, en prenant en compte le caractère électroattracteur ou électrodonneur du phtalonitrile.³⁴

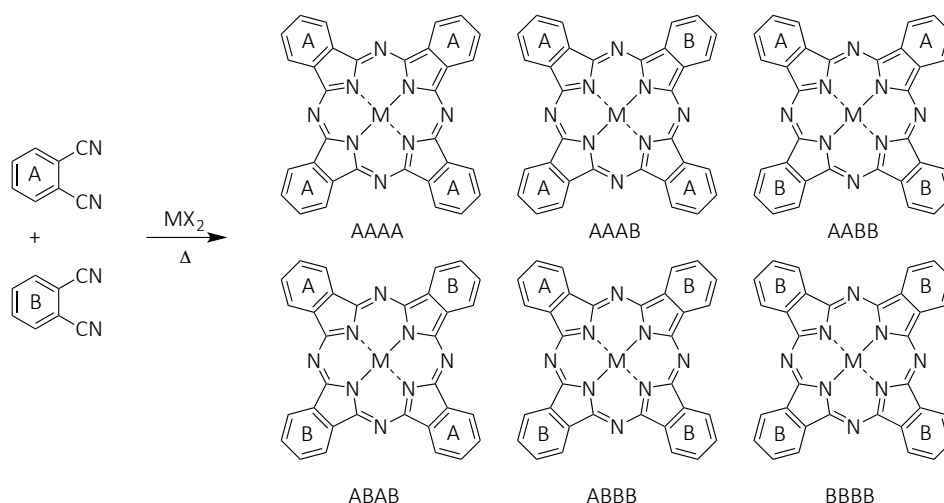


Figure 8 : Représentation de la condensation statistique de 2 phtalonitriles A et B.

1.2.2 Propriétés des phtalocyanines

Les phtalocyanines non substituées sont des molécules extrêmement stables, chimiquement et thermiquement. Cette stabilité est due à la présence d'un système conjugué de dix-huit électrons qui est délocalisé sur le macrocycle (Fig. 6 b). L'ajout d'un métal et sa substitution³⁵ sont possible sans dénaturer la molécule.

Les études électrochimiques des phtalocyanines permettent de déterminer les niveaux d'énergie de la HOMO et de la LUMO qui sont des valeurs nécessaires à la compréhension du fonctionnement des dispositifs électroniques réalisés avec ces molécules. Ce point sera détaillé dans le chapitre 2.

L'état stable de la phtalocyanine est le dianion Pc^{2-} , qui peut s'oxyder une fois pour donner le radical anion $Pc^{\cdot-}$ et deux fois pour donner la forme neutre Pc^0 . Le macrocycle peut également être réduit pour obtenir les états Pc^{3-} puis Pc^{4-} . Les potentiels auxquels ont lieu ces oxydations et réductions peuvent être déterminés par voltammétrie cyclique. L'électrode, le solvant et le sel de fond doivent être choisis pour disposer d'un domaine d'électroactivité suffisant pour observer les états Pc^0 et Pc^{4-} qui sont associés aux potentiels de deuxième oxydation et de

deuxième réduction du dianion Pc^{2-} ,³⁶ mais aussi afin de limiter l'agrégation au sein de la solution.

Ce phénomène d'agrégation des phtalocyanines^{25,26} a été largement décrit pour la première fois en 1944 par Sheppard et Geddes³⁷ à cause de ses nombreuses implications. Il est régi par les interactions intermoléculaires de type van der Waals ou π - π . Leurs structures planaires facilitent l'agrégation. Dans le cas des phtalocyanines coordonnées aux atomes du groupe IV, notamment le silicium, possédant un site de coordination octaédrique, la présence de ligands axiaux sur l'atome central bloque les interactions entre les macrocycles³⁸ et donc réduit le phénomène d'agrégation. Ainsi le choix de l'atome central et du solvant a une incidence sur la solubilité des phtalocyanines. Il existe deux types d'agrégats : les agrégats de type H et de type J qu'il est possible de différencier grâce à la spectroscopie UV-Visible. Un déplacement des longueurs d'ondes d'absorption est observé, soit hypsochrome (longueur d'onde plus petite) pour les agrégats de type H, soit bathochrome (longueur d'onde plus élevée) pour les agrégats de type J.²⁶ Ce décalage est dû à une organisation spatiale précise des molécules à l'intérieur des agrégats qui modifie le couplage entre les moments de transition de molécules voisines. Ce couplage est relié à la valeur de l'angle α entre le plan des macrocycles et l'axe des colonnes passant par les atomes centraux. La valeur de cet angle est de 90° pour les agrégats de type H et proche de 0° pour les agrégats de type J²⁵ (Fig. 9). Le décalage des longueurs d'ondes est observé sur les deux bandes d'absorption les plus intenses, entre 300 et 350 nm (bande de Soret ou bande B) et entre 600 et 750 nm (Bande Q). Le coefficient d'extinction molaire ϵ de ces bandes d'absorption est de l'ordre de $10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Lorsque la phtalocyanine ne possède pas d'atome central mais deux protons un dédoublement de la bande Q est observé en raison de l'abaissement de symétrie de la molécule qui lève la dégénérescence de la HOMO.^{39,40}

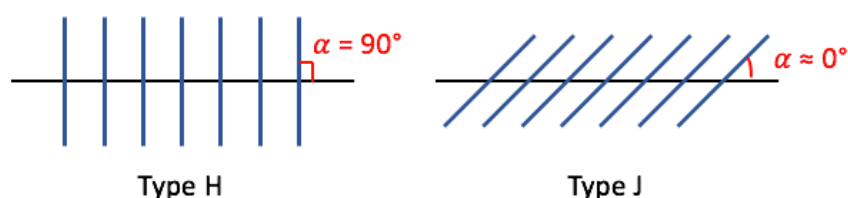


Figure 9 : Schéma de l'orientation co-planaire des agrégats de type H et J.

1.3 Transducteurs conductimétriques

Un transducteur permet la traduction d'un phénomène de reconnaissance chimique ou biochimique en un signal mesurable, le plus souvent électrique.⁴¹ Plus particulièrement dans le cas des capteurs de gaz conductimétriques le transducteur convertira la concentration en gaz en un courant, à cause de l'interaction entre le gaz et le matériau sensible. Il existe différents transducteurs à base de matériaux moléculaires analogues à ceux réalisés à base de matériaux inorganiques, le résistor organique, la diode organique et le transistor à effet de champ organique (OFET). Des détails concernant les dispositifs conductimétriques inorganiques pourront être trouvés dans le livre « Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques » de Henry Mathieu.⁴² Contrairement à ces dispositifs organiques, les MSDIs, acronyme de *Molecular Semiconductor-Doped Insulator heterojunction* (hétérojonction Semi-conducteur moléculaire – Isolant Dopé), breveté en France en 2007 et en 2013 aux États-Unis par le Pr M. Bouvet et le Dr V. Parra,⁴³ n'ont pas d'équivalents avec des matériaux inorganiques.

En général, les transducteurs conductimétriques répondent de manière opposée aux espèces oxydantes (acceptrices d'électrons) comme l'ozone et aux espèces réductrices (donneuses d'électrons) comme l'ammoniac. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la variation de la densité de porteurs de charge dans le matériau sensible dépend de la nature du gaz et du type de semi-conducteur.

1.3.1 Résistor organique

Le résistor est un dispositif composé d'une simple couche de matériau moléculaire qui peut être de type p ou de type n (Fig. 10 a). L'application d'une différence de potentiels entre les électrodes provoque le passage d'un courant qui varie linéairement avec celle-ci. La caractéristique courant-tension $I(V)$ obtenue est soumise à la loi d'Ohm (Fig. 10 b) :

$$U = R \cdot I$$

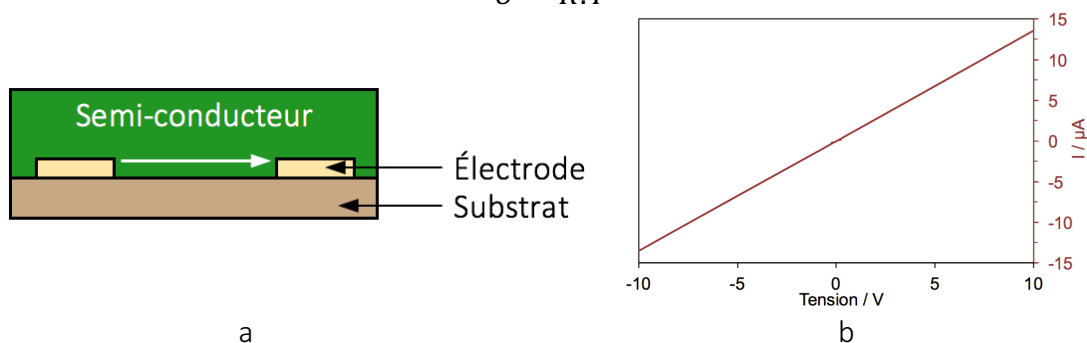


Figure 10 : a) Schéma d'un résistor organique (la flèche indique la circulation des charges).
b) Caractéristique courant-tension d'un résistor de type p.

Le résistor peut être utilisé comme capteur de gaz (Ozone, O_3 , ou NH_3) avec un matériau de type p (Fig. 11).⁴⁴ L'exposition du résistor à un gaz oxydant (accepteur d'électrons) tel que O_3 provoque une augmentation du courant (Fig. 11 a). Grâce au transfert d'électron du matériau sensible vers O_3 , la densité de charges positives augmente, on parle alors de dopage p. Lorsque qu'il est exposé à un gaz réducteur (donneur d'électrons) comme l'ammoniac on observe une diminution du courant qui est due à la neutralisation des porteurs de charge majoritaires (trous) par le doublet électronique non liant de l'ammoniac (Fig. 11 b).⁴⁵

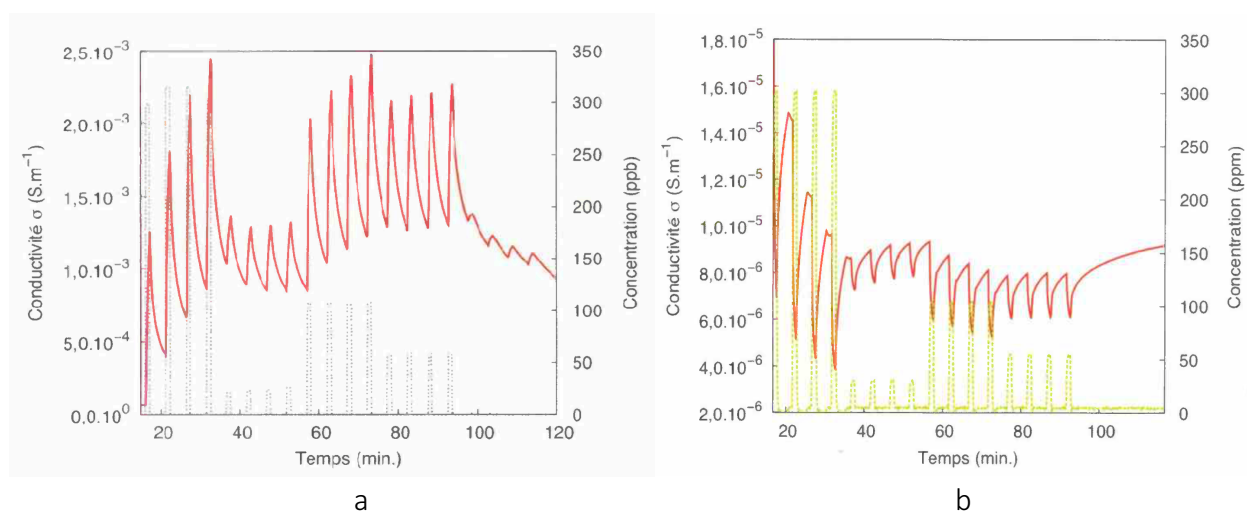


Figure 11 : a) Réponse d'un résistor de PcCo soumis à l'ozone (cycle exposition / repos de 1 min / 4 min courbe grise, pointillés). b) Réponse d'un résistor de PcCo soumis à l'ammoniac (cycle exposition / repos de 1 min / 4 min courbe verte, pointillés).⁴⁵

1.3.2 Diode organique p-n

Une diode p-n est une jonction entre deux couches de matériaux moléculaires l'un de type p et l'autre de type n (jonction p-n) entre deux électrodes (Fig. 12 a).

En électronique inorganique, on utilise généralement du silicium dopé avec du bore pour le matériau p et dopé avec du phosphore pour le matériau n. Lors de la formation de la jonction p-n, un mouvement d'électrons de la partie n vers la partie p provoque l'apparition d'une différence de potentiel à l'interface (potentiel de jonction), et d'une zone sans charge mobile appelée zone de déplétion (Fig. 12 b). Ce phénomène est à l'origine des propriétés des diodes et de leur intérêt en électronique.

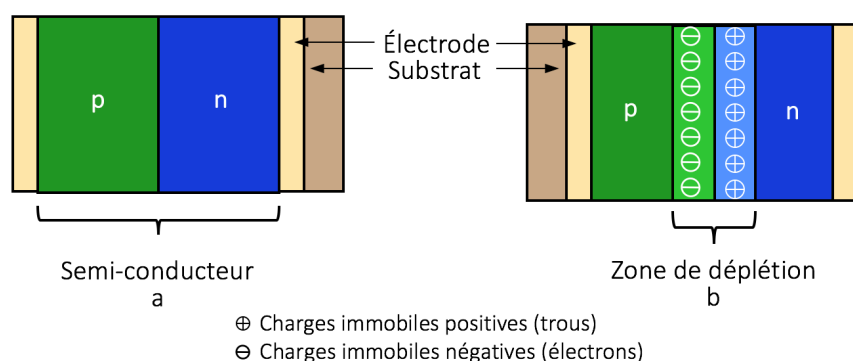


Figure 12 : a) Schéma d'une diode p-n.

b) Représentation des charges immobiles à la jonction entre un matériau de type p et un matériau de type n.

On peut décrire les diodes organiques de manière analogue aux dispositifs inorganiques en considérant le niveau d'énergie des électrons dans les matériaux. Dans un matériau de type n, les porteurs de charge majoritaires sont négatifs (électrons), contrairement au matériau de type p dans lequel les porteurs de charge sont positifs (trous). Lors de la formation d'une diode organique, le niveau d'énergie des électrons dans le matériau de type n est supérieur à celui des trous du matériau de type p. Il s'établit alors un équilibre à l'interface provoqué par la migration des électrons vers le matériau de type p qui résulte en la neutralisation des porteurs de charge majoritaires à l'interface avec la création d'une zone de déplétion (Fig. 12 b).

Lorsqu'une tension est appliquée aux électrodes, un courant apparaît, qui est soumis à l'équation de Shockley :

$$I = I_0 [e^{\frac{eV}{kT}} - 1]$$

Lorsqu'un potentiel positif est appliqué du côté du matériau de type p, l'intensité évolue exponentiellement, on parle alors de polarisation directe. Celle-ci entraîne une élévation du

niveau d'énergie des électrons dans le matériau de type n et aide les électrons à franchir la barrière d'énergie. Lorsque le potentiel appliqué est négatif du côté p, le terme exponentiel tend vers zéro et I tend vers $-I_0$. Ce potentiel s'oppose à la circulation du courant et on parle de polarisation inverse. La caractéristique courant-tension d'une diode p-n est représentée sur la figure 13.⁴⁶ Lors de l'exposition à l'ammoniac le courant augmente que la polarisation soit directe ou inverse. Cependant, la réponse à NH_3 est plus importante lorsque la polarisation est inverse, car le courant initial est plus faible.

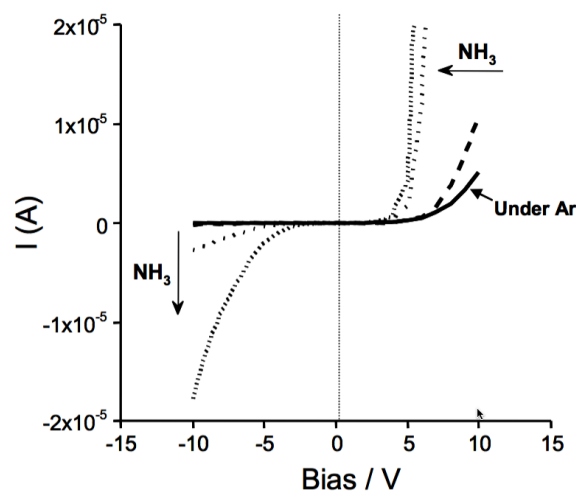
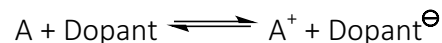


Figure 13 : Caractéristique courant-tension d'une diode p-n (PcNi-F₁₆PcNi), exposé à l'argon (trait continu) ou exposé à NH_3 en tant que capteur de gaz.⁴⁶

On considère ici que la tension positive correspond à une polarisation positive du côté p.

Ce modèle, développé pour les jonctions inorganiques, a été longtemps utilisé pour expliquer le comportement des diodes organiques. Cependant, il ne s'applique qu'aux matériaux dopés dans lesquels coexistent des charges mobiles et des charges immobiles. Ainsi, dans le cas d'un dopant oxydant, on a des charges mobiles positives (+) et des charges immobiles négatives ($\ominus$).



Or, la plupart des matériaux moléculaires sont utilisés sans dopant. Yan a rapporté il y a quelques années une nouvelle interprétation du comportement des hétérojonctions organiques (Fig 14).^{47,48} Il considère que le matériau de type n, pour satisfaire son affinité pour les électrons va récupérer des électrons venant du matériau de type p qui lui veut s'en séparer. Dans ce cas, il apparaît à l'interface entre les deux matériaux une zone enrichie en charges mobiles, appelée zone d'accumulation (Fig. 14).

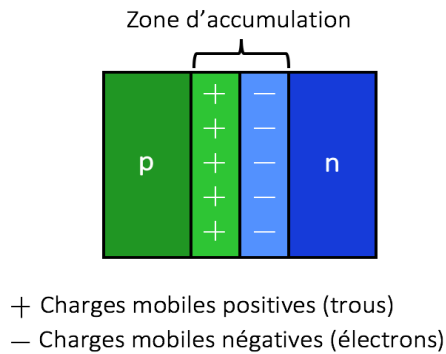


Figure 14 : Schéma d'une jonction p-n avec zone d'accumulation décrite par Yan.⁴⁷

1.3.3 Transistor à effet de champ organique (OFET)

Le transistor à effet de champ organique (OFET) est composé de trois électrodes, la grille G, la source S et le drain D ainsi que d'un film de matériau semi-conducteur entre la source et le drain (Fig. 15 a).^{49,50} Un courant peut être mesuré lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes Source et Drain. Ce qui différencie l'OFET d'un résistor organique est la présence d'une troisième électrode, la grille, qui est séparée du matériau semi-conducteur par un matériau diélectrique. La grille est souvent constituée de silicium fortement dopé. La polarisation de cette électrode permet de moduler le courant circulant entre la Source et Drain. La tension de grille va agir sur les porteurs de charge majoritaires, et minoritaires, au sein du matériau moléculaire qui seront attirés ou repoussés, à l'interface avec le diélectrique. Dans le cas d'un semi-conducteur de type p, lorsque la tension de grille est négative, les charges mobiles positives formeront un canal de type p entre les électrodes Source et Drain (zone d'accumulation des charges). La création de ce canal plus conducteur que le matériau entraîne l'augmentation du courant source-drain (Fig. 15 b).^{51,52} À l'inverse lorsque la tension de grille est positive, les charges mobiles positives majoritaires sont repoussées. Dans le même temps,

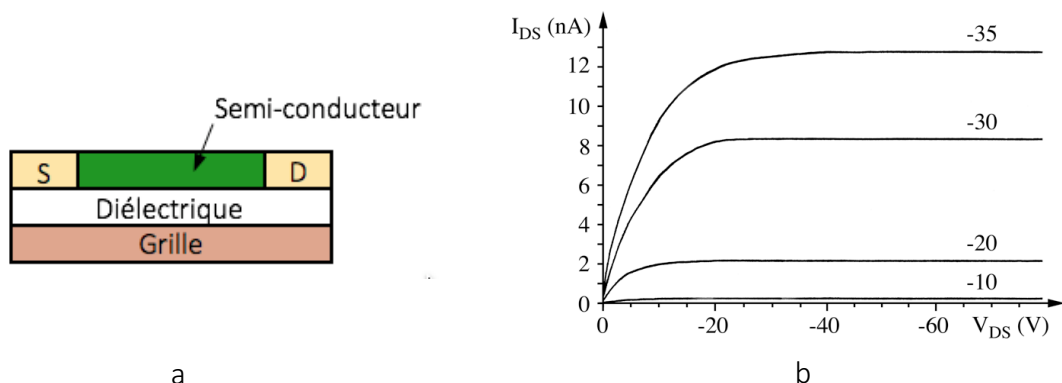


Figure 15 : a) Schéma d'un transistor à effet de champ organique (OFET).
b) Caractéristique courant-tension d'un OFET, cas d'un canal p (PcNi).⁵¹

les charges mobiles négatives minoritaires seront attirées vers le diélectrique. Le plus souvent une faible diminution du courant est alors observée. Cependant, dans le cas de matériaux ambipolaires, comme Pc_2Lu sous vide,²² ou lorsque le transistor combine un matériau de type p et un matériau de type n,⁵³ une amplification du courant est observée pour les deux types de polarisation. L'OFET présente deux caractéristiques : l'amplification du courant mesuré au travers du semi-conducteur avec la tension de grille appliquée et la saturation du dispositif observée à partir d'une certaine tension entre les électrodes S et D. Cette saturation est mise en évidence par l'apparition d'un plateau sur la courbe $I_{\text{DS}} = f(V_{\text{DS}})$ (Fig. 15 b).

Ce dispositif peut être utilisé comme capteur de gaz, par exemple lorsqu'il est constitué d'un semi-conducteur de type p comme PcNi (Fig 16).⁵⁴

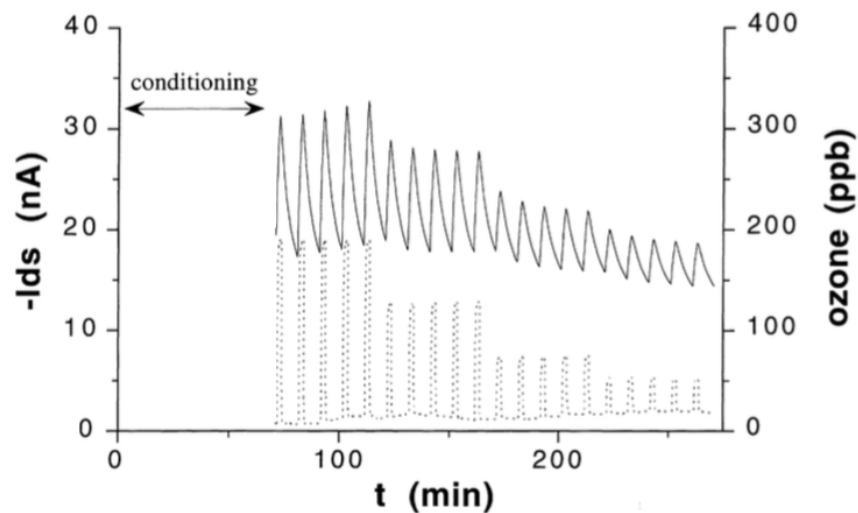


Figure 16 : Réponse typique d'un OFET composé d'un matériau de type p (PcNi) exposé à l'ozone.⁵⁴

1.3.4 Molecular Semiconductor-Doped Insulator heterojunction (MSDI)

1.3.4.1 Description

L'hétérojonction MSDI est le dispositif choisi comme transducteur principal pour ces travaux de recherche.

Ce dispositif est composé de deux couches de matériaux moléculaires différents. À la surface des électrodes est déposé une première couche de matériau moléculaire peu conductrice, appelée historiquement Isolant Dopé pour *Doped Insulator*, *DI*.⁵⁵ Cette première couche recouvre entièrement la surface des électrodes et doit être continue. Un second matériau, plus conducteur, est alors déposé sur l'isolant dopé. Il s'agit d'un semi-conducteur, MS pour

Molecular Semiconductor. Il est à noter que ce second matériau n'est pas en contact avec les électrodes (Fig. 17).

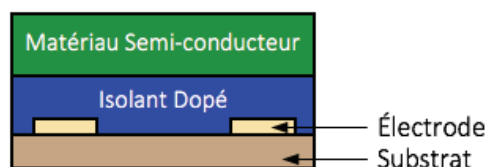


Figure 17 : Schéma d'une MSDI.

Les premiers dispositifs MSDIs rapportés dans la littérature en 2009⁵⁵ utilisaient $F_{16}PcCu$ (type n) et $PcCu$ (type p) en tant qu'isolants dopés et Pc_2Lu comme semi-conducteur. Nous pouvons citer d'autres exemples d'isolants dopés, l' α -6T (type p)¹⁵ et le PTCDA et ses dérivés (type n).¹⁴ Pour ce qui est du semi-conducteur seul Pc_3Eu_2 , molécule comportant trois macrocycles phthalocyanines et deux atomes d'euporium, a été utilisée à la place de Pc_2Lu .⁵⁶

Dans les deux cas, la couche d'Isolant Dopé présente une conductivité très inférieure à celle de la couche de Pc_2Lu qui est d'environ $5.10^{-5} \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Cette conductivité élevée de Pc_2Lu est due à une densité de porteurs de charge importante, $5.10^{16} cm^{-3}$, environ 10 ppm, elle-même associée à un gap d'environ 0,5 eV.

1.3.4.2 Interprétation du comportement électrique des MSDIs

Comme on peut le voir sur la figure 17, les MSDIs présentent deux types d'interfaces, électrode Isolant Dopé et Isolant Dopé Matériau Semi-conducteur. Ces deux interfaces correspondent respectivement à une jonction Schottky et une jonction p-n.

Avant toute polarisation du dispositif, on doit considérer le même état d'équilibre pour la jonction p-n des MSDIs que pour celui d'une diode p-n. Comme vu précédemment, cette interface entraîne une zone de déplétion, si on considère des matériaux dopés, ou à une zone d'accumulation, si on considère des matériaux moléculaires non dopés. Ceci nous amène à deux interprétations différentes du comportement électrique des MSDIs.

1.3.4.2.1 Interprétation historique

Si on considère des matériaux moléculaires dopés, il existe une zone de déplétion à l'interface entre les deux matériaux (Fig. 18) où seuls sont présents les porteurs de charge minoritaires.⁵⁵ Lorsqu'un potentiel est appliqué sur ce dispositif le courant circule en suivant les flèches de la figure 18. Les électrons traversent la couche d'isolant dopé pour circuler au travers de la couche de Pc_2Lu , plus conductrice, et rejoindre l'électrode opposée en traversant à nouveau l'Isolant Dopé. En effet, seuls les électrons peuvent circuler dans F_{16}PcZn et le courant emprunte toujours le trajet le plus conducteur.

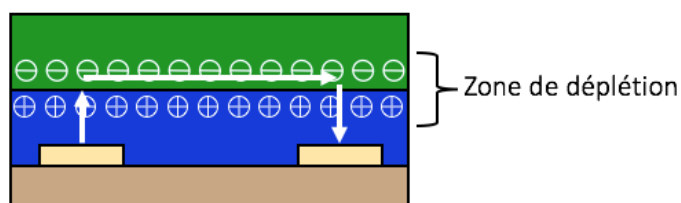


Figure 18 : Schéma du comportement historique des charges à l'hétérojonction p-n (zone de déplétion) d'une MSDI. Les flèches représentent la circulation des électrons.

La caractéristique courant-tension $I(V)$ est très différente des trois dispositifs précédents, résistor, diode et transistor. Elle est symétrique et exhibe un comportement surlinéaire (Fig. 19). La présence d'un plateau est due à l'énergie de barrière qui doit être dépassée afin de permettre aux électrons de circuler au-delà des jonctions.

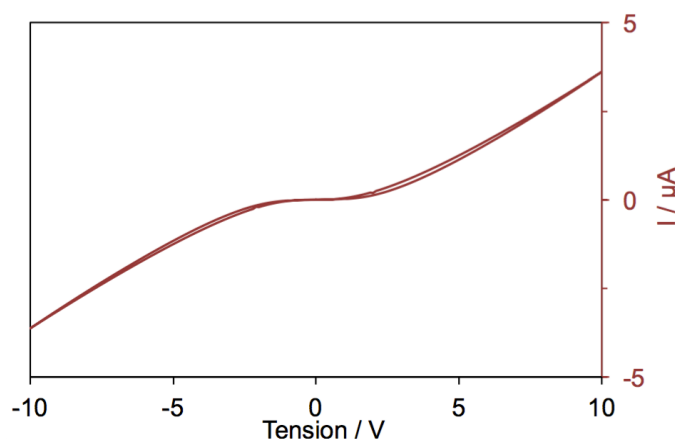


Figure 19 : Courbe courant-tension d'une MSDI F_{16}PcCu (50 nm)/ Pc_2Lu (50 nm).

1.3.4.2.2 Interprétation revisitée

Récemment, une nouvelle interprétation du comportement des MSDIs a été publiée.⁵⁷ Elle est basée sur la formation d'une zone d'accumulation de charges mobiles à l'interface entre les deux matériaux moléculaires. Cette interprétation implique la formation d'un canal conducteur

comparable à celui formé dans un transistor à effet de champ organique lorsqu'il est soumis à une tension de grille.

À l'interface entre les deux couches deux canaux apparaissent, avec une accumulation de charges mobiles, des électrons du côté de l'isolant dopé de type n (en sous-couche) et des trous positifs du côté du semi-conducteur de type p (couche supérieure) (Fig. 20).

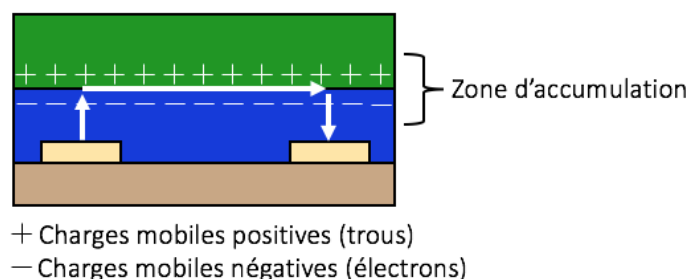


Figure 20 : Schéma du comportement revisité des charges à l'hétérojonction p-n (zone d'accumulation) d'une MSDI. Les flèches représentent la circulation des électrons.

Lorsqu'une MSDI avec sous-couche de type n est polarisée, les électrons circulent au travers de la sous-couche puis dans le canal n et à nouveau retraversent la sous-couche. La couche de $F_{16}PcCu$ attire les charges minoritaires de Pc_2Lu qui est capable d'en fournir à la couche de $F_{16}PcCu$. Pc_2Lu qui possède une très forte densité de porteurs de charge intrinsèques doit être vu comme un réservoir de trous et d'électrons vis-à-vis de la sous-couche. Il est à noter que l'existence d'une énergie de barrière à l'interface entre les électrodes et la sous-couche faiblement conductrice permet d'expliquer la non linéarité de la caractéristique courant-tension.

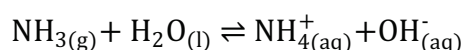
1.4 Ammoniac *versus* humidité ?

1.4.1 Ammoniac

L'ammoniac est une petite molécule composée d'un atome d'azote lié à trois atomes d'hydrogène, de formule NH_3 . Cette petite molécule a une structure tétraédrique avec un angle de 107° entre les liaisons HNH et un diamètre moléculaire de $0,310\text{ nm}$.⁵⁸ Elle existe à l'état gazeux à pression atmosphérique. Cette molécule possède un moment dipolaire de $1,44\text{ D}$. L'ammoniac est à la fois accepteur et donneur de liaisons hydrogène à cause du doublet non liant de l'azote et de la présence d'atomes d'hydrogène. L'ammoniac est un gaz donneur d'électrons.

Ce gaz possède une pression de vapeur saturante, $P_{\text{vsat}(T)}$, égale à 8600 hPa à 20°C , ce qui signifie que l'ammoniac dissous en solution aqueuse ou organique s'échappera sous forme

gazeuse en grande quantité afin d'atteindre l'équilibre entre la phase liquide et gazeuse. C'est une donnée non négligeable, car l'ammoniac est utilisé en grande majorité dans les fluides frigorigènes ou dans le domaine de l'agriculture comme composant majoritaire des engrais organiques. Ce gaz, qui a une odeur extrêmement piquante et très caractéristique, peut engendrer des lésions au niveau de la peau, des muqueuses oculaires ou digestives lors d'expositions aiguës. Des dommages respiratoires peuvent apparaître lors d'expositions répétées à ce gaz. Pour ces raisons, l'Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques, l'INERIS, qui est sous la tutelle du ministère de l'écologie et du développement durable, a déterminé pour l'ammoniac une valeur moyenne d'exposition aux postes de travail, VME, de 10 ppm (ou 7 mg.m⁻³) et une valeur limite d'exposition à court terme, VLCT, de 20 ppm. Ces valeurs sont dépendantes de chaque pays de l'union européenne, mais doivent être inférieures aux valeurs fixées par celle-ci qui sont respectivement de 20 ppm et 50 ppm.⁵⁹ L'ammoniac est une molécule soluble dans de nombreux solvants organiques (alcool, éther, chloroforme ...), mais également dans l'eau. Lorsqu'il est dissous dans l'eau on parle de solution d'« ammoniacale ». Cette solution est basique et met en jeu le couple acido-basique NH₄⁺ / NH₃



Afin de protéger la population qui peut être au contact de ce gaz, en particulier en milieu industriel, il est nécessaire de développer des capteurs d'ammoniac.⁶⁰

1.4.2 Humidité

L'eau est une petite molécule composée d'oxygène et d'hydrogène en proportion 1 pour 2, H₂O. Cette petite molécule a une structure tétraédrique avec un angle de 104,5 ° entre les liaisons HOH et un diamètre moléculaire de 0,343 nm.⁵⁸ L'eau existe sous forme liquide à pression atmosphérique et à température ambiante. Elle possède un moment dipolaire égale à 1,85 D. Les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène entre elles et avec d'autres espèces à cause de la présence de doublets non liants sur l'oxygène et d'atomes d'hydrogène. L'eau possède une pression de vapeur saturante égale à 2313 Pa à une température de 20 °C. Lorsque l'on parle de taux d'humidité dans l'air ambiant, il s'agit le plus souvent d'humidité relative donnée en pourcentage (% HR). L'humidité relative est définie comme le rapport de la pression partielle en eau sur la pression de vapeur saturante à la température considérée.

$$\text{Humidité relative (\%)} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{P_{\text{vsat}}(T)} \times 100$$

Puisque l'humidité relative est définie pour une température donnée, cela signifie que pour un même taux d'humidité relative la pression partielle en eau augmente avec la température. Par exemple, une humidité relative de 50 % à 20 °C correspond à environ 12 000 ppm d'eau dans l'atmosphère, alors qu'à 30 °C, 50 % HR correspond à environ 21 500 ppm.

Lorsque l'eau présente dans l'atmosphère entre en contact avec un matériau, trois phénomènes doivent être considérés. Tout d'abord l'adsorption qui correspond à l'interaction faible des molécules d'eau à la surface du matériau, puis lorsque le taux d'humidité relative augmente, l'adsorption laisse place à l'absorption. Ce phénomène correspond à la pénétration des molécules d'eau au sein du matériau. À l'inverse, lorsque le taux d'humidité relative diminue, les molécules adsorbées à la surface et absorbées à l'intérieur du matériau vont être désorbées. On parle alors de phénomène de désorption.⁶¹ C'est un phénomène plus lent que l'adsorption et l'absorption (Fig. 21).

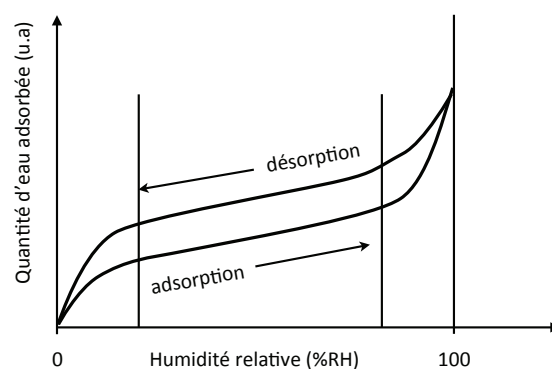


Figure 21 : Isotherme de sorption de l'eau dans un matériau.

1.4.3 Détection de l'ammoniac en présence l'humidité

Après avoir décrit les propriétés physico-chimiques de l'ammoniac et de l'eau on constate que ces deux molécules sont très similaires. L'eau est naturellement présente dans l'air ambiant en général entre 40 et 50 % d'humidité relative. Il sera donc essentiel de développer des capteurs d'ammoniac capables de discriminer une concentration de l'ordre de la dizaine de ppm d'ammoniac en présence de dizaines de milliers de ppm d'eau.

Quelques exemples de capteurs d'ammoniac en présence d'eau ont été rapportés. La réponse d'un résistor de polyaniline, PANi (Fig. 22) a été étudiée à une concentration d'ammoniac de 100 ppm avec des phases d'expositions de 4 h, à des taux d'humidité relative compris entre 0 % et 90 %.⁶² Un autre exemple rapporté est l'étude d'un résistor composé de deux polymères, PEDOT :PSS (Fig. 22), à très haute concentration d'ammoniac (10 000 ppm) et deux taux

d'humidité relative (7 et 55 %) ou à 0,7 ppm d'ammoniac et 12,5 % HR, conditions qui ne sont pas adaptées à des études en milieu réel.⁶³

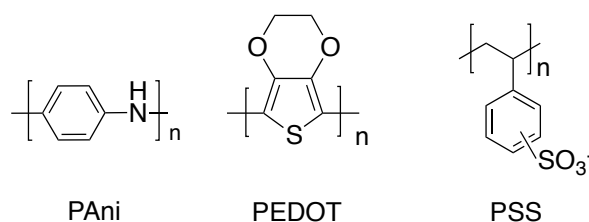


Figure 22 : Représentation schématique de polymères conducteurs, la polyaniline, PAni, le polyéthylènedioxythiophène, PEDOT et le poly(styrène sulfonate), PSS.

Un dernier exemple que nous pouvons citer est l'étude de l'ammoniac dans une large gamme de concentrations (0,1 à 100 ppm) et des taux d'humidité relative variés. Cette étude consiste à étudier la variation de la résistance de capteurs composés d'une couche de nanofils de polyaniline. La polyaniline peut être enrichie avec des dopants (HCl ou H₂SO₄) et des espèces oxydantes (persulfate d'ammonium ou iodate de potassium).⁶⁴ Au sein de notre équipe l'humidité et l'ammoniac sont étudiés conjointement. Le transducteur que nous utilisons est la MSDI. Ainsi, avec le pérylène dianhydride tétracarboxylique, PTCD, recouvert de Pc₂Lu, les expériences effectuées à différentes concentrations d'ammoniac entre 70 et 30 % d'humidité montrent que le courant qui circule à travers le dispositif varie peu avec l'humidité¹⁴ (Fig. 23). L'effet de l'eau sur nos dispositifs est très dépendant des matériaux utilisés en tant que sous-couche.

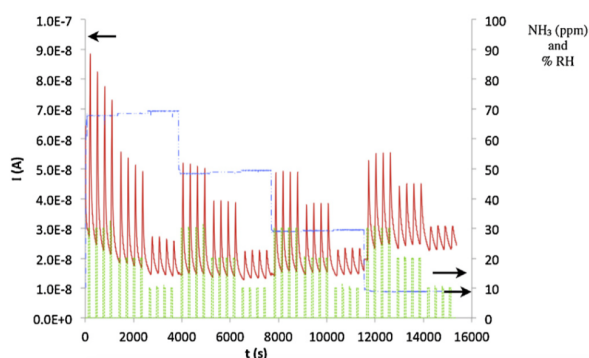


Figure 23 : Variation du courant (rouge) en fonction du temps pour une MSDI PTCD (50 nm) / Pc₂Lu (50 nm) exposée à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm, vert) à différents taux d'humidité relative (70, 50, 30 et 10 % HR, bleu). Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.¹⁴

1.5 Matériaux ambipolaires pour capteurs ?

Un matériau ambipolaire est un matériau qui est capable de transporter aussi bien des électrons que des trous (Fig. 24).

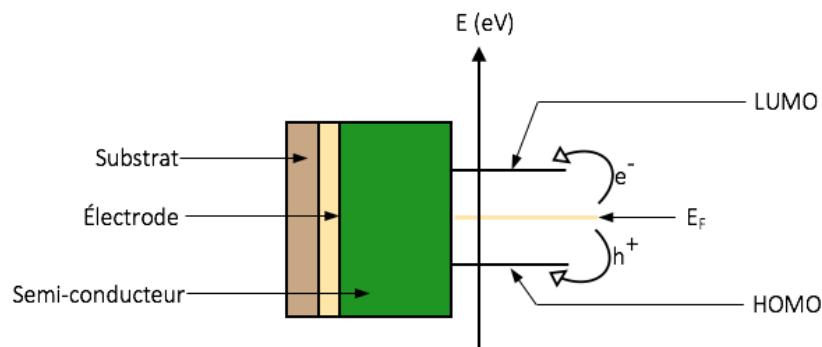


Figure 24 : Représentation schématique du transfert de charge de l'électrode (E_F) vers un semi-conducteur ambipolaire.

Le cas de Pc_2Lu a été abordé précédemment. Utilisé dans un OFET,⁶⁵ il présente un caractère ambipolaire bien que ce terme n'ait pas été utilisé dans la publication. Le caractère ambipolaire de Pc_2Lu est dû à une énergie de gap faible ($\Delta E_g = 0,5$ eV) qui est la conséquence de sa nature radicalaire. Ce fut le premier matériau moléculaire à permettre l'obtention d'un canal n dans un OFET. Pour observer ce canal n, la silice utilisée comme matériau diélectrique devait être soit recouverte de nitrure de silicium et le dispositif chauffé sous vide avant dépôt de Pc_2Lu , soit modifiée par une couche d'alkyl silane. Ce canal n était observé sous vide alors qu'à l'air le transistor présentait un canal p. Cela signifie que les densités de porteurs de charge positives et négatives sont assez proches.⁶⁵ Depuis les années 2000, quelques OFETs ont été réalisés avec une seule couche de matériau semi-conducteur conduisant les électrons et les trous. En 2004, Anthopoulos *et al.* ont montré que le PCBM (type n) pouvait présenter un canal de type p avec des électrodes d'or ayant subi un traitement à l'hexaméthylsiloxane (HDMS).⁶⁶ D'autre part, il existe des polymères conjugués dérivés du BDOPV (*benzodifurandione-based oligo p-phenylene vinylene*) qui sous vide ont un comportement de type n, mais qui seront ambipolaires lorsqu'ils seront dopés avec de l'oxygène.⁶⁷ La variation des conditions opératoires a permis de mettre en évidence un comportement ambipolaire.

Le plus souvent le comportement ambipolaire d'un OFET est obtenu grâce à un mélange⁷ de matériaux moléculaires, l'un de type p et l'autre de type n. Nous pouvons citer, par exemple, un polymère de type p (poly-phenylene vinylene ou le polyhexylthiophene) avec un dérivé du

fullerène, le PCBM, en tant que matériau de type n,⁶⁸ ou un mélange de pentacène et de perfluorophthalocyanine⁶⁹ ou enfin un mélange de phthalocyanines dont une porte des groupements ester à chaîne alkyle $(\text{COOC}_8\text{H}_{17})_8\text{PcCu}$ et une autre des groupements à chaîne alkoxy $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_8\text{PcCu}$.⁵³

À notre connaissance, les matériaux ambipolaires n'ont jamais été étudiés en tant que matériaux sensibles dans des capteurs conductimétriques. Un travail de recherche exploratoire est donc intéressant afin de connaître les avantages et inconvénients de ces matériaux en tant que couches sensibles.

Le comportement ambipolaire d'un matériau est dépendant du niveau d'énergie de ses orbitales frontières, HOMO et LUMO, par rapport niveau de Fermi de l'électrode. Il sera d'autant plus facile à observer que le gap HOMO-LUMO sera faible. Lorsqu'un matériau est de type p, le niveau d'énergie de sa LUMO est trop élevé pour permettre l'injection d'électron à partir de l'électrode. De même, un matériau de type n possède une HOMO trop basse en énergie pour permettre l'injection de trous (Fig. 25). L'ajustement des niveaux d'énergie d'une molécule connue peut-être réalisée chimiquement en modifiant les substituants, afin d'obtenir un matériau ambipolaire. Le choix des substituants électrodonneurs ou électroattracteurs est donc essentiel.

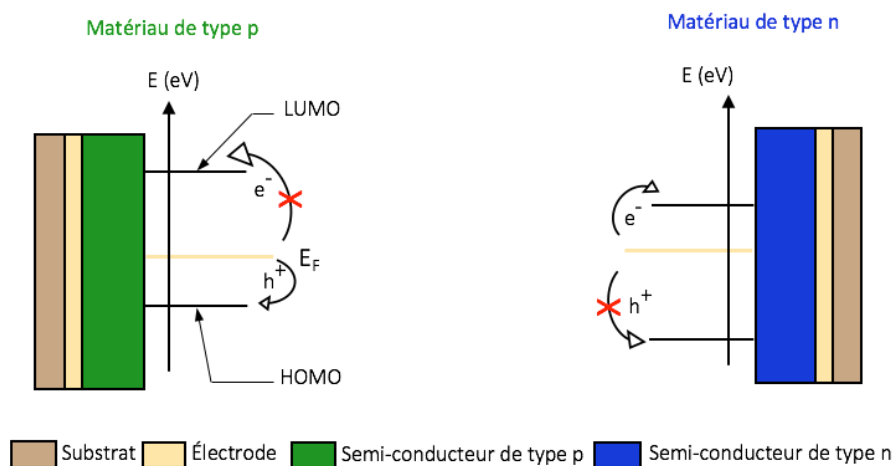


Figure 25 : Injection d'électrons et de trous à partir d'une électrode (E_F) dans des matériaux moléculaires de types p et n. Cette figure est analogue à la figure 2, elle met en avant le concept d'injection de trous et d'électrons.

En tenant compte de l'ensemble de ces informations, nous avons souhaité étudier l'intérêt des matériaux ambipolaires pour les capteurs conductimétriques tels que les MSDIs. Ces travaux de recherche sont composés de deux axes. Tout d'abord, l'élaboration des matériaux ambipolaires nécessite des étapes de synthèse organique, d'optimisation des protocoles expérimentaux et de caractérisation des molécules. D'autre part, les capteurs devront être réalisés et caractérisés. Ils seront caractérisés notamment par spectroscopie UV-visible des couches qui les constituent et par des études conductimétriques.

Bibliographie

- (1) Birchall, J. M.; Haszeldine, R. N.; Morley, J. O. Polyfluoroarenes. Part XI. Reactions of Tetrafluorophthalonitrile with Nucleophilic Reagents. *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, (3), 456.
- (2) Simon, J. Les Premiers Semi-Conducteurs Moléculaires : Les Phthalocyanines Radicales. *Actualité Chimique* **1987**, 349.
- (3) Lyons, L. E. Energy Gaps in Organic Semiconductors Derived from Electrochemical Data. *Aust. J. Chem.* **1980**, 33 (8), 1717.
- (4) Bouvet, M.; Silinsh, E. A.; Simon, J. Determination of Energy Gap Values in Molecular Crystals II. Intrinsic Dark Conductivity and Electrochemical Methods. *Mol. Mater.* **1995**, 5, 255.
- (5) André, J.-J.; Holczer, K.; Petit, P.; Riou, M.-T.; Clarisse, C.; Even, R.; Fourmigue, M.; Simon, J. Electrical and Magnetic Properties of Thin Films and Single Crystals of Bis(Phthalocyaninato)Lutetium. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 115 (4-5), 463.
- (6) Turek, P.; Petit, P.; André, J.-J.; Simon, J.; Even, R.; Boudjema, B.; Guillaud, G.; Maitrot, M. A New Series of Molecular Semiconductors : Phthalocyanine Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109 (17), 5119.
- (7) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1296.
- (8) Schlaf, R.; Murata, H.; Kafafi, Z. H. Work Function Measurements on Indium Tin Oxide Films. *J. Electron. Spectros. Relat. Phenomena* **2001**, 120, 149.
- (9) Kim, F. S.; Ahmed, E.; Subramaniyan, S.; Jenekhe, S. A. Air-Stable Ambipolar Field-Effect Transistors and Complementary Logic Circuits from Solution-Processed n/p Polymer Heterojunctions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (11), 2974.
- (10) Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials. *Chem. Mater.* **2014**, 26 (1), 594.
- (11) Murdey, R.; Sato, N.; Bouvet, M. Frontier Electronic Structures in Fluorinated Copper Phthalocyanine Thin Films Studied Using Ultraviolet and Inverse Photoemission Spectroscopies. *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **2006**, 455 (1), 211.
- (12) De Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. Stability of n-Type Doped Conducting Polymers and Consequences for Polymeric Microelectronic Devices. *Synth. Met.* **1997**, 87 (1), 53.
- (13) Anthopoulos, T. D.; Anyfantis, G. C.; Papavassiliou, G. C.; de Leeuw, D. M. Air-Stable Ambipolar Organic Transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90 (12), 122105.
- (14) Gaudillat, P.; Wannebroucq, A.; Suisse, J.-M.; Bouvet, M. Bias and Humidity Effects on the Ammonia Sensing of Perylene Derivative/Lutetium Bisphthalocyanine MSDI Heterojunctions. *Sens. Actuators B-Chem.* **2016**, 222, 910.
- (15) Bouvet, M.; Xiong, H.; Parra, V. Molecular Semiconductor-Doped Insulator (MSDI) Heterojunctions: Oligothiophene/Bisphthalocyanine (LuPc₂) and Perylene/Bisphthalocyanine as New Structures for Gas Sensing. *Sens. Actuators B-Chem.* **2010**, 145 (1), 501.
- (16) Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; et al. High-Performance Air-Stable N-Channel Organic Thin Film Transistors Based on Halogenated Perylene Bisimide Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (17), 6215.
- (17) Facchetti, A.; Mushrush, M.; Yoon, M.-H.; Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Building Blocks for n-Type Molecular and Polymeric Electronics. Perfluoroalkyl- Versus

- Alkyl-Functionalized Oligothiophenes (nT; n = 2-6). Systematics of Thin Film Microstructure, Semiconductor Performance, and Modeling of Majority Charge Injection in Field-Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (42), 13859.
- (18) Deng, L.-L.; Xie, S.-L.; Yuan, C.; Liu, R.-F.; Feng, J.; Sun, L.-C.; Lu, X.; Xie, S.-Y.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. High LUMO Energy Level C₆₀(OCH₃)₄ Derivatives: Electronic Acceptors for Photovoltaic Cells with Higher Open-Circuit Voltage. *Sol Energ Mat Sol C* **2013**, *111*, 193.
- (19) Byrne, G. T.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R. 213. Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and Some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1017.
- (20) Braun, A.; Tcherniac, J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40* (2), 2709.
- (21) McKeown, N. B. The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds; Academic Press : Amsterdam, 2003; vol. 15, chap. 98, pp 61–124.
- (22) Bouvet, M.; Simon, J. Electrical Properties of Rare Earth Bisphthalocyanine and Bisnaphthalocyanine Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *172* (3-4), 299.
- (23) Toupance, T.; Ahsen, V.; Simon, J. Ionoelectronics. Cation-Induced Nonlinear Complexation: Crown Ether- and Poly(Ethylene Oxide)-Substituted Lutetium Bisphthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (12), 5352.
- (24) Eberhardt, W.; Hanack, M. Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines. *Synthesis* **1997**, 95.
- (25) Snow, A. W. Phthalocyanine Aggregation. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds; Academic Press : Amsterdam, 2003; vol. 17, chap. 109, pp 129–176.
- (26) Vacus, J. Synthèse et Étude de Phtalocyanines Luminescentes pour Le Marquage Biologique, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, **1994**.
- (27) Linstead, R. P. Phthalocyanines. Part I. a New Type of Synthetic Colouring Matters. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016.
- (28) Berggren, M.; Nilsson, D.; Robinson, D. Organic Materials for Printed Electronics. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 3.
- (29) Peet, J.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. "Plastic" Solar Cells: Self-Assembly of Bulk Heterojunction Nanomaterials by Spontaneous Phase Separation. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1700.
- (30) Ali, H.; Langlois, R.; Wagner, J. R.; Brasseur, N.; Paquette, B.; van Lier, J. E. Biological Activities of Phthalocyanines—X. Syntheses and Analyses of Sulfonated Phthalocyanines. *Photochem. Photobiol.* **1988**, *47* (5), 713.
- (31) Sharman, W. M.; van Lier, J. E. Synthesis of Phthalocyanine Precursors. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds; Academic Press : Amsterdam, 2003; vol. 15, chap. 97, pp 1–60.
- (32) Tanabe, T.; Ishikawa, N. Nucleophilic Substitution Reactions on Tetrafluorophthalonitrile and ¹⁹F NMR Spectra of the Product. *J. Syn. Org. Chem., Jpn.* **1971**, 792.
- (33) Nemykin, V. N.; Dudkin, S. V.; Dumoulin, F.; Hirel, C.; Gürek, A. G.; Ahsen, V. Synthetic Approaches to Asymmetric Phthalocyanines and Their Analogues. *Arkivoc* **2014**, (i), 142.
- (34) Salomé Rodríguez-Morgade, M.; De la Torre, G.; Torres, T. Design and Synthesis of

- Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds; Academic Press : Amsterdam, 2003; vol. 15, chap. 99, pp 125–160.
- (35) Kobayashi, N.; Ogata, H.; Nonaka, N.; Luk'yanets, E. A. Effect of Peripheral Substitution on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9 (20), 5123.
- (36) L'Her, M.; Pondaven, A. Electrochemistry of Phthalocyanines. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds.; Academic Press: Amsterdam, 2003; vol. 16, chap. 104, pp 117–169.
- (37) Sheppard, S. E.; Geddes, A. L. Effect of Solvents Upon the Absorption Spectra of Dyes. IV. Water as Solvent : a Common Pattern. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66 (12), 1995.
- (38) McKeown, N. B. *Phthalocyanine Materials*; Cambridge University Press : Cambridge, 1998.
- (39) Rio, Y.; Salomé Rodríguez-Morgade, M.; Torres, T. Modulating the Electronic Properties of Porphyrinoids: a Voyage from the Violet to the Infrared Regions of the Electromagnetic Spectrum. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6 (11), 1877.
- (40) Ortí, E.; Brédas, J. L.; Clarisse, C. Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of the Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers, and Crystals. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92 (2), 1228.
- (41) *Les Capteurs Chimiques*, Jaffrezic, N.; Souteyrand, E.; Martelet, C.; Cosnier, S.; Labbe, P.; Pijolat, C. Eds.; CMC2; **1997**.
- (42) Mathieu, H. *Physique des Semiconducteurs et des Composants Électroniques*, 3rd ed.; Masson, Ed.; **1996**.
- (43) Bouvet, M.; Parra, V. Semiconductor Transducer and its Use in a Sensor for Detecting Electron-Donor or Electron-Acceptor Species. United States, n° US 8450725 B2, **2013**.
- (44) Sizun, T.; Bouvet, M.; Suisse, J.-M. Humidity Effect on Ammonia Sensing Properties of Substituted and Unsubstituted Cobalt Phthalocyanines. *Talanta* **2012**, 97, 318.
- (45) Sizun, T. Effet de l'Humidité sur la Réponse à l'Ammoniac de Capteurs Conductimétriques à Base de Matériaux Moléculaires, thèse, Université de Bourgogne, Dijon, France, 2012.
- (46) Muzikante, I.; Parra, V.; Dobulans, R.; Fonavs, E.; Latvels, J.; Bouvet, M. A Novel Gas Sensor Transducer Based on Phthalocyanine Heterojunction Devices. *Sensors* **2007**, 7, 2984.
- (47) Wang, H.; Yan, D. Organic Heterostructures in Organic Field-Effect Transistors. *NPG Asia Mater.* **2010**, 2 (2), 69.
- (48) Yan, D.; Wang, H.; Du, B. *Introduction to Organic Semiconductor Heterojunctions*; John Wiley & Sons (Asia): Singapore, 2010.
- (49) Madru, R.; Guillaud, G.; Sadoun, Al, M.; Maitrot, M.; Andre, J. J.; Simon, J.; Even, R. A Well-Behaved Field Effect Transistor Based on an Intrinsic Molecular Semiconductor. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 145 (4), 343.
- (50) Guillaud, G.; Simon, J.; Germain, J. P. Metallophthalocyanines Gas Sensors, Resistors and Field Effect Transistors. *Coordin. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 1433.
- (51) Bouvet, M. Capteurs de Gaz Conductimétriques à Base de Matériaux Moléculaires; Lalauze, R., Ed.; Hermès, Lavoisier ; 2012, chap. 6, pp 124-136.
- (52) Guillaud, G.; Simon, J. Transient Properties of Nickel Phthalocyanine Thin Film Transistors. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 219, 123.
- (53) Wu, Y.; Ma, P.; Wu, N.; Kong, X.; Bouvet, M.; Li, X.; Chen, Y.; Jiang, J. Two-Step

- Solution-Processed Two-Component Bilayer Phthalocyaninato Copper-Based Heterojunctions with Interesting Ambipolar Organic Transiting and Ethanol-Sensing Properties. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 3 (16), 1600253.
- (54) Bouvet, M.; Leroy, A.; Simon, J.; Tournilhac, F.; Guillaud, G.; Lessnick, P.; Maillard, A.; Spirkovitch, S.; Debliquy, M.; de Haan, A.; et al. Detection and Titration of Ozone Using Metallophthalocyanine Based Field Effect Transistors. *Sens. Actuators B-Chem.* **2001**, 72 (1), 86.
- (55) Parra, V.; Brunet, J.; Pauly, A.; Bouvet, M. Molecular Semiconductor-Doped Insulator (MSDI) Heterojunctions: an Alternative Transducer for Gas Chemosensing. *Analyst* **2009**, 134 (9), 1776.
- (56) Chen, Y.; Bouvet, M.; Sizun, T.; Barochi, G.; Rossignol, J.; Lesniewska, E. Enhanced Chemosensing of Ammonia Based on the Novel Molecular Semiconductor-Doped Insulator (MSDI) Heterojunctions. *Sens. Actuators B-Chem.* **2011**, 155 (1), 165.
- (57) Bouvet, M.; Gaudillat, P.; Kumar, A.; Sauerwald, T.; Schueler, M.; Schütze, A.; Suisse, J.-M. Revisiting the Electronic Properties of Molecular Semiconductor - Doped Insulator (MSDI) Heterojunctions Through Impedance and Chemosensing Studies. *Org. Electron.* **2015**, 26, 345.
- (58) Marcus, Y. *The Properties of Solvents*; John Wiley & Sons, 1998.
- (59) INRS. Fiches Toxicologique : Ammoniac et Solutions Aqueuses. **2007**, 1.
- (60) Timmer, B.; Olthuis, W.; Berg, A. V. D. Ammonia Sensors and Their Applications—a Review. *Sens Actuators B-Chem.* **2005**, 107 (2), 666.
- (61) Asch, G et al. *Les Capteurs en Instrumentation Industrielle.*, 5 ed.; Dunod, Paris; 1998.
- (62) Matsuguchi, M.; Okamoto, A.; Sakai, Y. Effect of Humidity on NH₃ Gas Sensitivity of Polyaniline Blend Films. *Sens. Actuators B-Chem.* **2003**, 94 (1), 46.
- (63) Pacher, P.; Lex, A.; Eder, S.; Trimmel, G.; Slugovc, C.; List, E. J. W.; Zojer, E. A Novel Concept for Humidity Compensated sub-ppm Ammonia Detection. *Sens Actuators B-Chem.* **2010**, 145 (1), 181.
- (64) Merian, T.; Redon, N.; Zujovic, Z.; Stanisavljev, D.; Wojkiewicz, J. L.; Gizdavic-Nikolaidis, M. Ultra Sensitive Ammonia Sensors Based on Microwave Synthesized Nanofibrillar Polyanilines. *Sens. Actuators B-Chem.* **2014**, 203, 626.
- (65) Guillaud, G.; Sadoun, Al, M.; Maitrot, M.; Simon, J.; Bouvet, M. Field-Effect Transistor Based on Intrinsic Molecular Semiconductors. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 167 (6), 503.
- (66) Anthopoulos, T. D.; Tanase, C.; Setayesh, S.; Meijer, E. J.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M.; De Leeuw, D. M. Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on a Solution-Processed Methanofullerene. *Adv. Mater.* **2004**, 16 (23-24), 2174.
- (67) Lei, T.; Dou, J.-H.; Cao, X.-Y.; Wang, J.-Y.; Pei, J. A BDOPV-Based Donor-Acceptor Polymer for High-Performance n-Type and Oxygen-Doped Ambipolar Field-Effect Transistors. *Adv. Mater.* **2013**, 25 (45), 6589.
- (68) Meijer, E. J.; De Leeuw, D. M.; Setayesh, S.; van Veenendaal, E.; Huisman, B. H.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Scherf, U.; Kadam, J.; Klapwijk, T. M. Solution-Processed Ambipolar Organic Field-Effect Transistors and Inverters. *Nat. Mater.* **2003**, 2 (10), 678.
- (69) Jea, M.; Kumar, A.; Cho, H.; Yang, D.; Shim, H.; Palai, A. K.; Pyo, S. An Organic Microcrystal Array-Embedded Layer: Highly Directional Alternating p- and n-Channels for Ambipolar Transistors and Inverters. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2 (20), 3980.

CHAPITRE 2

SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES : PHTALOCYANINES ET LEURS PRÉCURSEURS

SOMMAIRE CHAPITRE 2

2	Synthèse de matériaux moléculaires : phtalocyanines et leurs précurseurs.....	48
2.1	Les précurseurs	48
2.1.1	Choix des précurseurs	48
2.1.2	4-{2-(2-thiénylethoxy)-3,5,6-trifluorophthalonitrile 1a	49
2.1.2.1	Synthèses de 1a	49
2.1.2.2	Caractérisation du T ₁ F ₃ PN.....	56
2.1.3	4,5-di{2-(2-thiénylethoxy)-3,6-difluorophthalonitrile 2a	62
2.1.4	3,4,5,6-tetra{2-(2-thiénylethoxy)phtalonitrile 4	64
2.1.4.1	Synthèse de 4	65
2.1.4.2	Caractérisation de 4	66
2.2	Phtalocyanines	70
2.2.1	2,9,16,23-tetra{2-(2-thiénylethoxy)-1,3,4,8,10,11,15,17,18,22, 24,25-dodécafluorophthalocyanine de zinc (T ₄ F ₁₂ PcZn-A ₄) 5	70
2.2.1.1	Synthèse de 5	70
2.2.1.2	Caractérisation de 5	72
2.2.2	1,2,3,4-tetra{2-(2-thiénylethoxy)-8,9,10,11,15,16,17,18,22, 23,24,25-dodécafluorophthalocyanine de zinc (T ₄ F ₁₂ PcZn-A ₃ B) 6	78
2.2.2.1	Synthèse et caractérisation de 6	79
2.2.3	1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadéca{2-(2-thiénylethoxy)-phtalocyanine de zinc (T ₁₆ PcZn-B ₄) 7	83
2.2.3.1	Synthèse de 7	83
2.3	Partie expérimentale	85
2.3.1	Réactifs et instrumentation.....	85
2.3.1.1	Réactifs et solvants	85
2.3.1.2	Instrumentation.....	85
2.3.1.3	Mesures électrochimiques	86
2.4	Protocoles expérimentaux	87
2.4.1	4-{2-(2-thiénylethoxy)-3,5,6-trifluorophthalonitrile 1a	87
2.4.2	3,4,5,6-tetra{2-(2-Thiénylethoxy)phtalonitrile 4	88
2.4.3	2,9,16,23-tetra{2-(2-thiénylethoxy)-1,3,4,8,10,11,15,17,18,22,24,25-dodécafluorophthalocyanine de Zinc 5	89
2.4.4	1,2,3,4-tetra{2-(2-thiénylethoxy)-8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-dodécafluorophthalocyanine de zinc 6	89
	Bibliographie	91

2 Synthèse de matériaux moléculaires : phtalocyanines et leurs précurseurs

2.1 Les précurseurs

2.1.1 Choix des précurseurs

Initialement les MSDIs ont été étudiées avec notamment l'hexadécafluorophtalocyanine de cuivre, $F_{16}PcCu$, comme sous couche (Fig. 1).¹ Il s'agit d'un matériau moléculaire de type n très stable dans le temps. Des MSDIs avec une sous-couche p ont également été étudiées, avec la phtalocyanine de cuivre non substituée, $PcCu$ ¹ et avec le dihexyl- α,ω -sexithiophène². Dans le domaine des capteurs de gaz, de nombreuses phtalocyanines ont été utilisées dans des résistors. Nous pouvons citer, comme exemples, la série de phtalocyanines substituées par huit chaînes thioalkyles³ qui ont été utilisées pour la détection du dioxyde d'azote (Fig. 1). À notre connaissance, les matériaux ambipolaires ne sont pas utilisés comme matériaux sensibles. C'est pourquoi nous avons choisi d'orienter les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse vers la synthèse de phtalocyanines qui seront porteuses d'atomes de fluor et de groupements électrodonneurs afin d'obtenir des matériaux ambipolaires. Elles pourront être comparées à $F_{16}PcCu$.

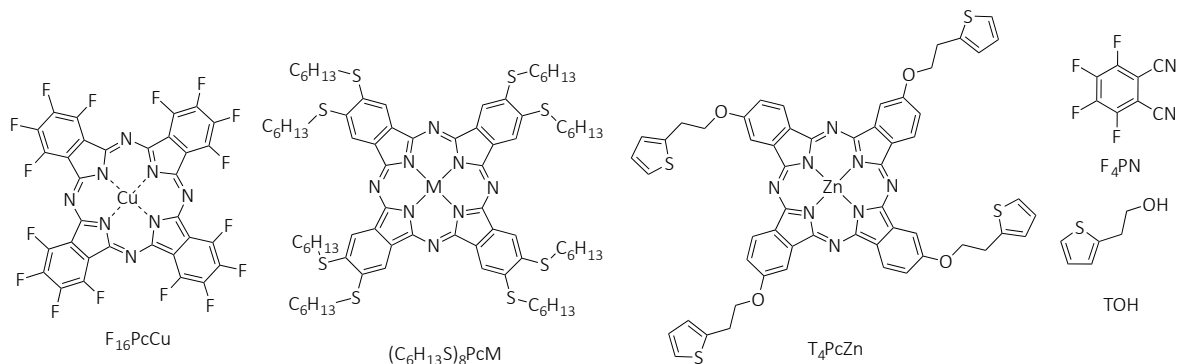


Figure 1 : Représentation des molécules $F_{16}PcCu$, $(C_6H_{13}S)_8PcM^3$, T_4PcZn^6 , TOH et F_4PN .

Le précurseur de $F_{16}PcCu$ qui est utilisé au laboratoire est le tétrafluorophthalonitrile F_4PN (Fig. 1). Ce précurseur porte quatre groupements électroattracteurs (atomes de fluor). L'obtention de phtalocyanines ambipolaires est possible en réduisant le nombre d'atomes de fluor, afin de légèrement déstabiliser les orbitales frontières, HOMO et LUMO, sur le macrocycle ou en substituant un ou plusieurs atomes de fluor du F_4PN par des groupements électrodonneurs comme une chaîne alkoxy.⁴

L'utilisation de techniques de dépôt en solution impose une contrainte de solubilité pour les matériaux ambipolaires synthétisés. Il faut donc faire le choix de chaînes alkyles plus ou moins longues ou de groupements encombrants qui réduiront le phénomène d'agrégation des phtalocyanines.⁵

Nous avons choisi le 2-(2-thiényle)éthanol, TOH comme substituant (Fig. 1). Il s'agit d'un groupement qui a déjà été utilisé pour former des phtalocyanines métallées tétrasubstituées non fluorées, T₄PcM (M = Zn, Mn, Co) (Fig. 1), par T. Nyokong.⁶ Les auteurs de l'étude ont synthétisé ce complexe de cobalt afin d'étudier son activité catalytique et sa stabilité vis-à-vis de l'oxydation de la L-cystéine. Nous avons privilégié le TOH pour substituer le F₄PN, car il porte une fonction alcool qui apporte au phtalonitrile la fonction éther (groupement électrodonneur) après substitution nucléophile aromatique. La présence d'une chaîne éthyle permet une légère flexibilité du groupement thiényle. Afin de limiter l'agrégation des phtalocyanines nous aurions pu choisir un groupement encombrant comme le tertio-butyle classiquement utilisé en chimie organique. Cependant, dans le cas des applications en électronique organique le choix d'un groupement thiophène est justifié par l'affinité particulière du soufre pour l'or qui permet de former des couches auto-assemblées à la surface des électrodes. D'autre part, la présence de ce fragment ouvre la voie à de nombreuses possibilités de modification chimique par l'introduction de fragment sur la phtalocyanine ou sur le précurseur. Dans le cas d'une introduction sur le précurseur, il est nécessaire de s'assurer de sa stabilité thermique en vue de la synthèse de la phtalocyanine correspondante. Cette molécule est introduite sur le F₄PN par substitution nucléophile aromatique d'un alcoolate afin d'obtenir différents précurseurs qui seront ensuite engagés dans les synthèses de phtalocyanines.

2.1.2 4-{2-(2-thiényle)éthoxy}-3,5,6-trifluorophtalonitrile **1a**

L'obtention de ce précurseur a pour but de permettre la synthèse d'une phtalocyanine porteuse de quatre groupements éthoxy et douze atomes de fluor. Cette phtalocyanine sera de type A₄.

2.1.2.1 Synthèses de **1a**

Nous avons utilisé le F₄PN et le TOH en présence d'une base en solution afin d'obtenir le produit cible, **1a**. Le solvant généralement utilisé dans ce chapitre est le tétrahydrofurane, THF, préalablement distillé afin d'éliminer toutes traces d'eau qui pourraient empêcher la formation

de l'alcoolate, mais aussi éliminer le stabilisant (2,6-di-tert-butyl-4méthylphénol, BHT). Toutes les synthèses ont été réalisées sous atmosphère inerte (flux d'argon). L'ensemble des synthèses décrites ici sont résumées dans le tableau 3.

La première synthèse (1) de **1a** a été réalisée à température ambiante, T_a , en présence de sodium métallique, Na. Un équivalent de TOH et un équivalent de sodium sont mélangés dans 30 mL de THF. On observe un dégagement gazeux de dihydrogène. La solution obtenue est orange (Fig. 2 a). Cette solution est transférée à l'aide d'une seringue dans une ampoule à addition afin de permettre l'ajout goutte à goutte de l'alcoolate formé dans 75 mL de THF contenant un équivalent de F_4PN . On peut observer une suspension fine au sein de la solution d'alcoolate (Fig. 2 b).

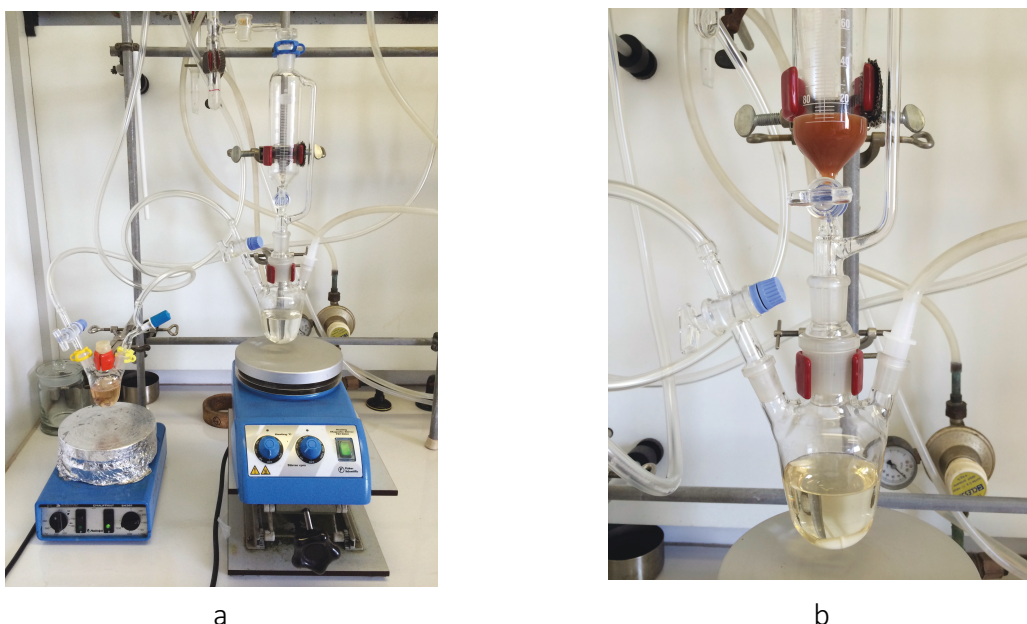


Figure 2 : Photographie du montage réactionnel de la synthèse de **1a** à T_a .

a) Formation de l'alcoolate (solution orangée).

b) La solution d'alcoolate a été transférée pour être additionnée à la solution de F_4PN .

À la fin de l'addition, une chromatographie sur couche mince, CCM, (éluant : toluène, ϕCH_3) est réalisée (Fig. 3). Elle met en évidence la présence des réactifs de départ, le F_4PN (R_f : 0,72), le TOH (R_f : 0,1) ainsi que trois autres taches (R_f : 0,62 ; R_f : 0,48 et R_f : 0,3).

Le brut réactionnel est transféré dans une ampoule à décanter afin d'être lavé puis séché sur sulfate de magnésium anhydre, et le sodium est neutralisé séparément par de l'éthanol. Lors de cette réaction neuf produits différents peuvent se former, dont deux isomères de position monosubstitués **1a**, **1b**, quatre isomères de position disubstitués **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, deux isomères de position trisubstitués **3a**, **3b** et un tétrasubstitué **4** (Fig. 4).

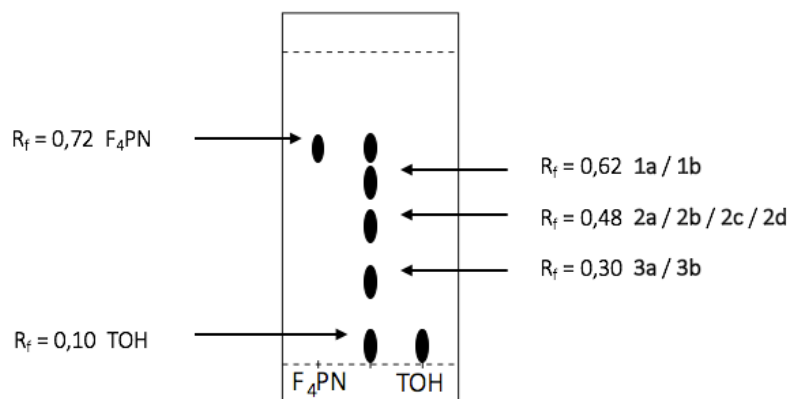


Figure 3 : Chromatographie sur couche mince de silice du brut réactionnel de la synthèse de **1a** à T_0 (éluant : toluène).

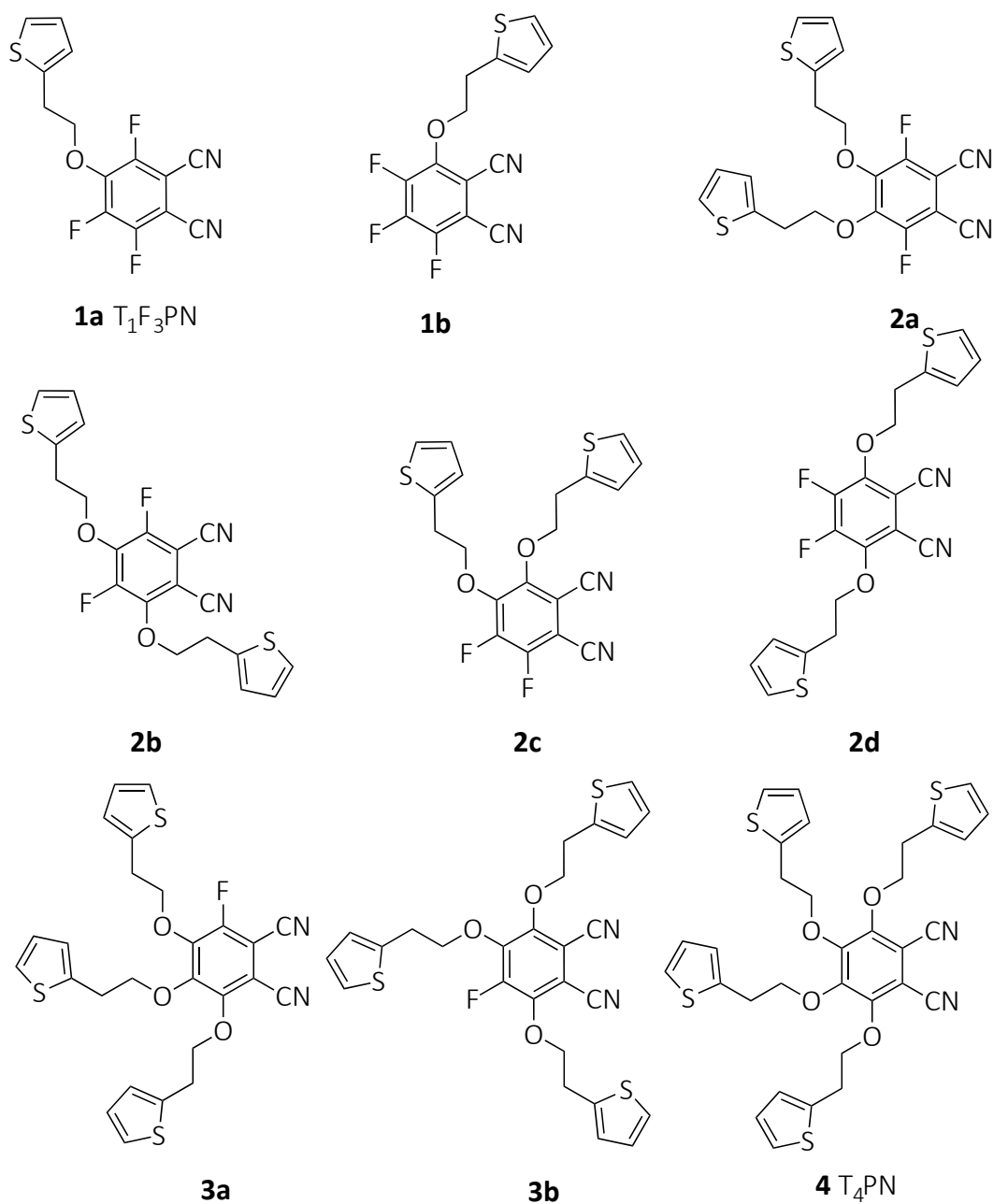


Figure 4 : Représentation de l'ensemble des produits possibles à partir du F_4PN et du TOH .

La RMN ^{19}F permet d'identifier les différentes molécules présentes dans le brut réactionnel. Le spin $\frac{1}{2}$ du fluor et son temps de relaxation faible nous permettent, tout comme pour le proton, l'identification des groupements voisins et l'intégration des signaux. En 1970, Jones et Mooney⁷ ont rapporté les valeurs de couplages fluor-fluor, $J_{\text{F-F}}$, lorsqu'ils sont substituants d'un benzène. $J_{\text{F-F}}$ ortho a une valeur proche de +20 Hz, alors que $J_{\text{F-F}}$ méta est défini sur une large gamme, de -20 Hz à +20 Hz. Dans le cas du couplage en para, la gamme est réduite par rapport au couplage méta, de +5 Hz à +20 Hz. Cependant, en 1971, Tanabe et Ishikawa ont synthétisé des molécules dérivées du 4-méthoxyfluorophthalonitrile⁸ et ont déterminé les couplages ortho, méta et para de leurs molécules qui sont de +20, +14 et +9 Hz respectivement (Tableau 1). Nous nous sommes servis de ces valeurs pour exploiter les spectres RMN.

$J_{\text{F-F}}$	Ortho	Méta	Para
Jones et Mooney ⁷ (Gamme de valeurs)	$\approx +20$ Hz	-20 Hz +20 Hz	+5 Hz +20 Hz
Tanabe et Ishikawa ⁸ (4-méthoxyfluorophthalonitrile)	20 Hz	14 Hz	9 Hz

Tableau 1 : Résumé des valeurs de couplages fluor-fluor, $J_{\text{F-F}}$, observées en général et dans le cas particulier du 4-méthoxyfluorophthalonitrile.

La RMN ^{19}F du brut réactionnel permet d'identifier l'ensemble des produits présents dans le mélange (Fig. 5). Tout d'abord, grâce à l'intégration des signaux, nous pouvons les regrouper par molécule. Ce premier spectre, permet d'identifier huit des neuf molécules (F_4PN , **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **2d**, **3a** et **3b**) et pour chaque molécule tous les signaux peuvent être attribués à un fluor particulier grâce au couplage $J_{\text{F-F}}$. Les informations concernant la molécule **2c** ont été déterminées suite à une purification du brut réactionnel, car ses signaux sont superposés à ceux de la molécule **1b** et du F_4PN . L'ensemble des valeurs sont reportées dans le tableau 2. On peut constater que les groupements cyano ($-\text{CN}$) déblindent les signaux R_1 et R_4 , et les fluors isolés entre un groupement cyano et un groupement alkoxy (R_1 : **1a**, **2a**, **2b** et **3a** R_4 : **2a** ≈ -120 à -122 ppm) sont plus déblindés que les fluors ayant en ortho un groupement cyano et un fluor (R_4 : **1a**, **1b** et **2c** ≈ -127 à -129 ppm). Le signal du fluor situé entre deux groupements alkoxy (R_3 : **2b** et **3b**) apparaît à environ -132 ppm. De plus, entre -136 et -139 ppm, on retrouve les fluors ayant en ortho un fluor et un groupement alkoxy (R_2 : **1b** et **2d** R_3 : **1a**, **2c** et **2d**), et enfin à -143 ppm, le fluor entouré de deux autres fluors (R_3 : **1b**).

		R ₁			R ₂		R ₃		R ₄		
F ₄ PN	δ ppm	-124,8 <i>ddd</i>			-139,9 <i>ddd</i>		-139,9 <i>ddd</i>		-124,8 <i>ddd</i>		
	J _{F-F} Hz	31,8	25,8	16,0	31,4	25,7	16,0		31,8	25,8	16,0
1a	δ ppm	-120,1 <i>dd</i>					-137,8 <i>dd</i>		-127,6 <i>dd</i>		
	J _{F-F} Hz	m 14,0		p 9,6			o 20,2	m	o 20,2	p 9,6	
1b	δ ppm				-136,7 <i>dd</i>		-143,1 <i>dd</i>		-129,1 <i>dd</i>		
	J _{F-F} Hz				o 19,5	p 8,7	o 20,8	o 19,5	o 21,0	p 8,6	
2a	δ ppm	-121,7 <i>s</i>							-121,7 <i>s</i>		
2b	δ ppm	-122,8 <i>d</i>					-131,9 <i>d</i>				
	J _{F-F} Hz	m 12,7					m 12,7				
2c	δ ppm						-139,8 <i>d</i>		-129,0 <i>d</i>		
	J _{F-F} Hz						o 20,4		o 20,4		
2d	δ ppm				-139,1 <i>s</i>		-139,1 <i>s</i>				
3a	δ ppm	-122,6 <i>s</i>									
3b	δ ppm						-133,5 <i>s</i>				

Tableau 2 : Résumé de l'ensemble des valeurs des déplacements chimiques (δ ppm) et des valeurs de couplages J_{F-F} en Hz, (o = ortho, m = méta, p = para) de F₄PN, et des huit molécules pouvant se former lors de la synthèse de **1a**, et identifiables en RMN ¹⁹F (282,4 MHz). La multiplicité des signaux est indiquée en italique.

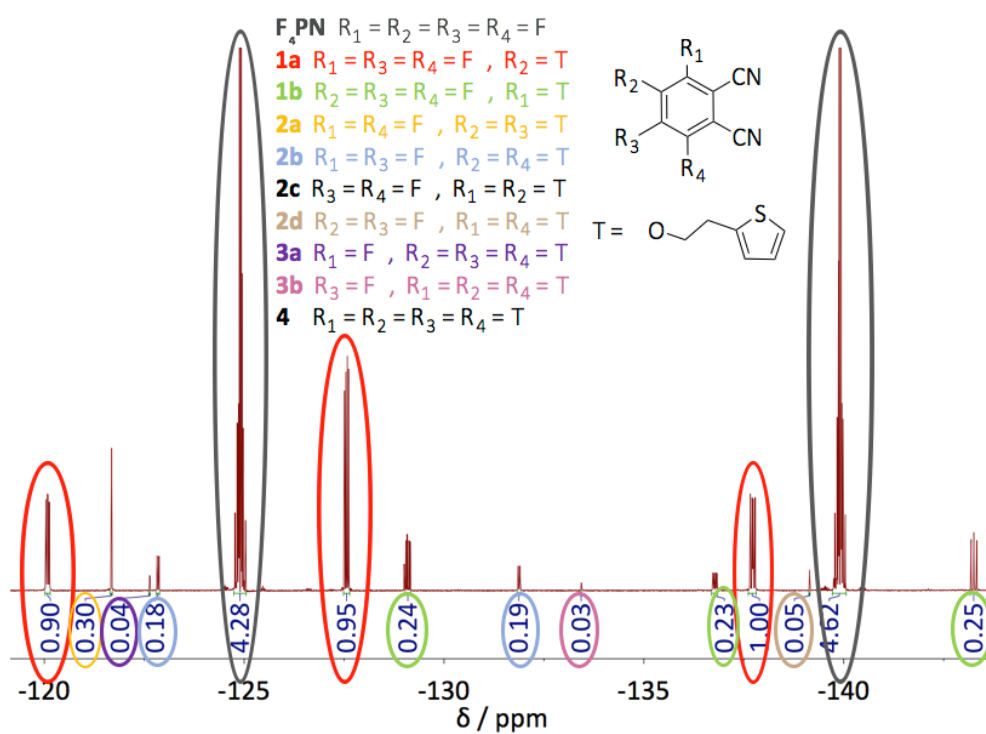


Figure 5 : RMN ¹⁹F de la majorité des produits obtenus lors de la synthèse de **1a** à température ambiante.

La RMN ^{19}F montre que l'espèce majoritaire en présence lors de cette première synthèse est le F_4PN . La synthèse n'est donc pas totale. Cette analyse est confirmée en RMN ^1H , avec la présence majoritaire de TOH. Lors de la réaction, il se forme une gangue de passivation autour du sodium, caractérisée par l'arrêt du dégagement gazeux. De plus, la présence de tous les isomères en fin de réaction traduit la faible sélectivité de la substitution à température ambiante.

Les groupements cyano sont para et ortho orienteurs lors de substitutions nucléophiles sur un benzène (Fig. 6) et ont pour effet de favoriser la position R_2 lors de la substitution. Il est important de maîtriser l'ensemble des paramètres qui influent sur la sélectivité. Afin d'optimiser au mieux le protocole, nous avons fait varier la température, la nature de la base, le nombre d'équivalents et la technique d'addition de l'alcoolate en ne changeant qu'un seul paramètre à la fois.

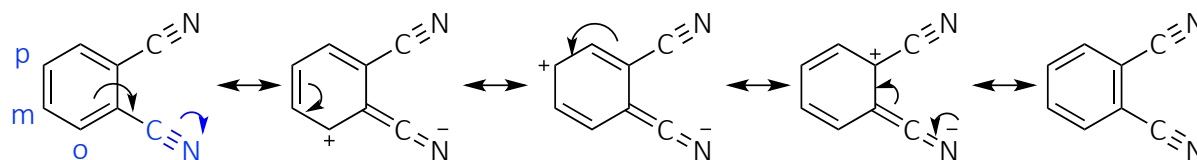


Figure 6 : Orientation de la substitution nucléophile aromatique sur un cycle benzénique porteur d'un groupement cyano (o = ortho, m = méta et p = para).

Nous avons également réalisé des essais à plus basse température en présence de sodium, mais sans succès, à cause de la perte d'activité de celui-ci (synthèses 2 et 3).

La méthode commune pour réaliser cette substitution est l'utilisation de carbonate de potassium, K_2CO_3 , en tant que base, dans du diméthylformamide, DMF.⁶ Cependant, la faible solubilité du K_2CO_3 dans le DMF ou le DMSO et la réaction « one pot » ont été deux problèmes majeurs quant à la sélectivité de la réaction. Les molécules **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **3a** et **3b** ont été obtenues avec K_2CO_3 (synthèses 4 et 5).

L'hydruure de sodium, NaH, est une base forte ($\text{p}K_a = 35$) et totalement soluble dans notre solvant initial, le THF. Les hydruures sont des espèces extrêmement réactives à l'air c'est pourquoi le NaH est protégé par de l'huile minérale (longues chaînes alkyles).

Les nouveaux essais sont réalisés en deux étapes, comme lors des synthèses 1, 2 et 3. Ces nouveaux essais (synthèses 6, 7 et 8) avec le NaH sont faits avec un équivalent de chaque réactif. La température de réaction est modifiée d'un essai à l'autre. L'alcoolate est à présent formé à 0 °C et la température de la solution de F_4PN varie entre -20 et -30 °C. La difficulté de

gestion du goutte à goutte avec l'ampoule à addition rend plus difficile l'obtention de la molécule **1a**. Si l'ajout de l'alcoolate est trop rapide ou non maîtrisé, la sélectivité de la substitution devient beaucoup plus faible et la molécule **1b** est obtenue en proportion plus importante. Afin de maîtriser l'ajout de la solution contenant l'alcoolate, à partir de la synthèse 8 nous avons privilégié l'utilisation d'une canule. L'ajout est contrôlé par la pression d'argon dans le ballon contenant la solution d'alcoolate. Les RMN ^{19}F et ^1H révèlent toujours la présence de F_4PN et de TOH dans le brut réactionnel. Nous avons donc choisi d'augmenter le nombre d'équivalents de base à 1,5 et 2,5, à une température de réaction de $-35\text{ }^\circ\text{C}$ (synthèses 9 et 10). Malgré l'augmentation de la quantité de base, les réactifs de départ sont encore présents en solution à 37 et 27 %, respectivement. Suite à ces constatations, nous avons choisi d'augmenter le nombre d'équivalents d'alcool à 1,3 et celui de NaH diminué à 2 (synthèse 11). La présence de F_4PN en solution a diminué de moitié (15 %). La sélectivité entre la molécule **1a** et **1b** s'est améliorée lorsque l'on a utilisé la canule, mais en augmentant la dilution de la solution de F_4PN , il est possible de faire encore mieux. Nous avons augmenté de 50 mL la solution de F_4PN (synthèse 12). La totalité de F_4PN est alors transformée en **1a** (90 %), **1b** (2 %) et **2** (8 %). Un dernier essai (synthèse 13) a été réalisé dans les mêmes conditions en abaissant la température du bain de F_4PN à $-50\text{ }^\circ\text{C}$, le pourcentage de molécules **2** est abaissé de 3 % en faveur de la molécule **1a** (Tableau 3).

Synthèse	Base	T ($^\circ\text{C}$)		Équivalent			Brut réactionnel %					Addition	Solvant
		TO^-	F_4PN	TOH (A)	Base (B)	F_4PN (C)	F_4PN	1a	1b	2	3		
1	$\text{Na}_{(\text{s})}$	≈ 18	≈ 18	1	1	1	62	23	5	8	2	Ampoule	THF
2	$\text{Na}_{(\text{s})}$	≈ 18	≈ -10	1	1	1	100	0	0	0	0	Ampoule	THF
3	$\text{Na}_{(\text{s})}$	≈ 18	≈ -10	1	1	1	100	0	0	0	0	Ampoule	THF
4	K_2CO_3	≈ 18	≈ 18	1	1	1	100	0	0	0	0	One pot	THF
5	K_2CO_3	≈ 18	≈ 18	1	2,5	1	0	0	0	56	44	One pot	DMSO
6	NaH	≈ 18	≈ -20	1	1	1	41	46	7	6	0	Ampoule	THF
7	NaH	≈ 0	≈ -20	1	1	1	60	34	4	2	0	Ampoule	THF
8	NaH	≈ 0	≈ -25	1	1	1	44	45	10	1	0	Canule	THF
9	NaH	≈ 0	≈ -35	1	1,5	1	37	56	6	1	0	Canule	THF
10	NaH	≈ 0	≈ -35	1	2,5	1	27	67	5	1	0	Canule	THF
11	NaH	≈ 0	≈ -35	1,3	2	1	15	76	7	2	0	Canule	THF
12	NaH	≈ 0	≈ -35	1,3	2	1	0	90	2	8	0	Canule	THF
13	NaH	≈ 0	≈ -50	1,3	2	1	0	93	2	5	0	Canule	THF

Tableau 3 : Résumé de l'optimisation du protocole de synthèse du précurseur monosubstitué **1a**.
Les pourcentages du brut réactionnel sont déterminés à partir de la RMN ^{19}F .

La présence d'huile minérale et de F₄PN nous empêche de séparer les différents précurseurs synthétisés en une seule étape. Les huit synthèses faites avec du NaH ont été purifiées par chromatographie sur colonne au dichlorométhane, CH₂Cl₂, afin de permettre l'élimination de l'huile minérale au front de l'éluant et de l'alcool de départ qui ne migre pas sur la colonne dans ces conditions. Les six synthèses faites avec NaH et contenant du F₄PN ont ensuite été placées dans un montage de sublimation avec un doigt froid afin d'éliminer par sublimation le F₄PN en chauffant le mélange à 50 °C sous vide primaire. Cette étape favorise la séparation ultérieure des molécules **1a**, **1b** et **2** par chromatographie, avec cette fois-ci le toluène comme éluant (Fig. 3). En éluant lentement ce mélange il est possible d'obtenir des fractions contenant jusqu'à 99 % de produit **1a** (Fig. 7).

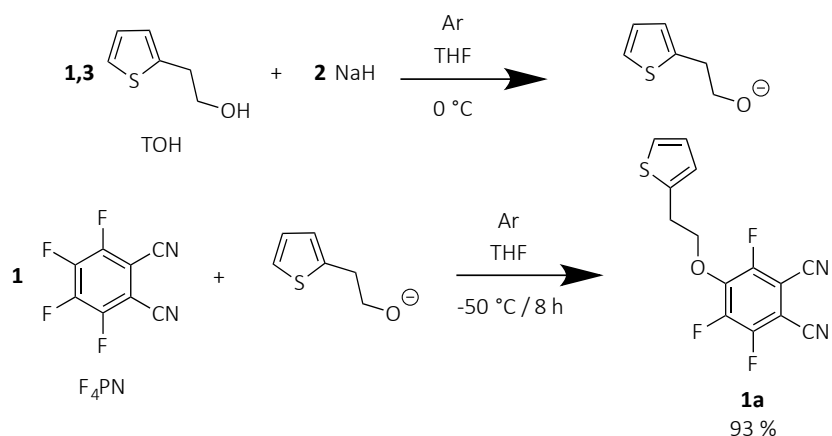


Figure 7 : Schéma réactionnel optimisé pour l'obtention de **1a**. Le rendement exprimé correspond à celui observé sur l'analyse du brut réactionnel. Pureté après purification 99 %.

2.1.2.2 Caractérisation du T₁F₃PN

2.1.2.2.1 Spectroscopie RMN

La caractérisation par RMN ¹⁹F a été abordée dans la partie précédente.

Nous avons pu caractériser le produit par RMN ¹H après la deuxième chromatographie. Le spectre du proton est très complexe à interpréter lorsqu'il s'agit d'un mélange de molécules monosubstituées, disubstituées et trisubstituées. En travaillant sur le spectre d'une fraction contenant 77 % de **1a** et 23 % de **1b**, nous avons pu attribuer l'ensemble des signaux aux deux molécules (Fig. 8).

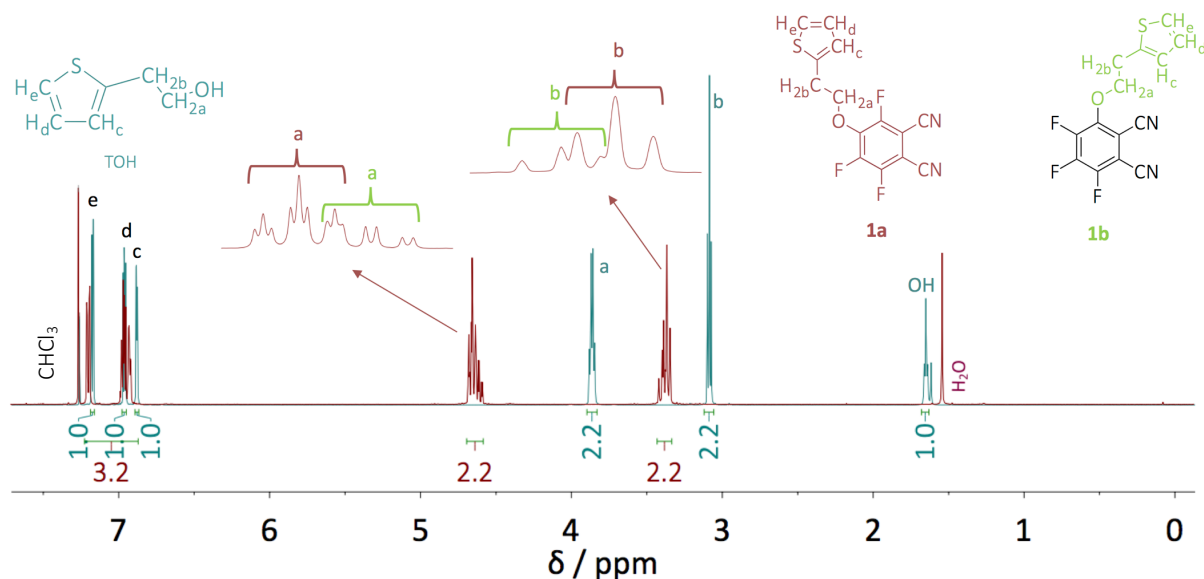


Figure 8 : RMN ^1H de **1a** (molécule rouge) et **1b** (molécule verte) (300 MHz, CDCl_3) (rouge) et du réactif de départ TOH (500 MHz, CDCl_3) (bleu).

Le Spectre RMN du TOH (Fig. 8, bleu) est obtenu avec un spectromètre RMN 500 MHz alors que l'ensemble des autres données RMN sont enregistrées avec un spectromètre RMN 300 MHz (appareil de routine présent sur la plateforme d'analyses au moment des travaux de recherche). Pour cette raison, le couplage $\text{CH}_{2b}\text{-CH}_c$ n'est pas identifiable pour nos nouvelles molécules. Le greffage de TOH sur le phtalonitrile entraîne le déblindage de l'ensemble des signaux associés à la chaîne, avec un effet plus marqué pour les protons les plus proches du phtalonitrile (Tableau 4). Le groupement CH_{2a} de la molécule **1a** est plus déblindé que celui de la molécule **1b**. L'effet inductif attracteur (-I) des deux atomes de fluor proches de la chaîne alkyle s'additionnent aux effets -I et mésomères attracteurs (-M) du cyano en para de la fonction éther, contrairement à **1b** qui ne possède qu'un fluor en ortho et aucun groupement cyano en para. Cette distinction entre les deux molécules est confirmée par la multiplicité des signaux qui indique un couplage avec un ou deux atomes de fluor (Fig. 8).

		CH _e	CH _d	CH _c	CH _{2b}	CH _{2a}	OH
TOH	δ ppm	7,17 <i>dd</i>	6,96 <i>dd</i>	6,88 <i>ddd</i>	3,09 <i>td</i>	3,77 <i>pseudo q</i>	1,65 <i>t</i>
	J _{H-H} J _{H-F} Hz	H _d 5,1 H _c 1,2	H _e 5,1 H _c 3,4	H _d 3,4 H _e 2 H _b 0,7	H _a 6,3 H _c 0,7	H _b et OH 6	H _a 5,7
1a	δ ppm	7,20 <i>dd</i>	6,96 <i>dd</i>	6,92 <i>m</i>	3,35 <i>t</i>	4,65 <i>tt</i>	
	J _{H-H} J _{H-F} Hz	H _d 5,1 H _c 1,2	H _e 5,1 H _c 3,5		H _a 6,4	H _b 6,4 ; R ₁ -R ₂ 1,5	
1b	δ ppm	7,20 <i>dd</i>	6,96 <i>dd</i>	6,92 <i>m</i>	3,38 <i>t</i>	4,60 <i>td</i>	
	J _{H-H} J _{H-F} Hz	H _d 5,1 H _c 1,2	H _e 5,1 H _c 3,5		H _a 6,6	H _b 6,6 ; R ₁ -R ₂ 2	

Tableau 4 : Attribution des signaux (se référer aux Fig. 8) et valeurs des couplages mesurés en RMN ¹H (CDCl₃) du réactif TOH (500 MHz) et des produits **1a** et **1b** (300 MHz).

Le groupement thiényle est trop éloigné du cycle benzénique pour être affecté par sa position sur le cycle ; c'est pourquoi nous ne voyons pas de différence entre les molécules **1a** et **1b** pour les protons de ce groupement. D'ailleurs la différence de déplacement chimique pour ces protons, entre le réactif TOH et les produits **1a** et **1b**, est très faible.

2.1.2.2.2 Spectroscopie infra-rouge (IR)

L'ensemble des spectres IR obtenus pendant ces travaux de recherche ont été réalisés en transmission sur des pastilles en KBr.

La perte de la symétrie de la molécule **1a** par rapport à F₄PN entraîne une complexification de l'ensemble du spectre IR. Les fonctions nitriles présentes sur le phtalonitrile ont une signature très visible en infra-rouge entre 2220 et 2260 cm⁻¹ : une bande fine et de moyenne intensité, caractéristique de cette fonction.

Les liaisons CN du F₄PN résonnent à 2247 cm⁻¹ alors que celle de **1a** résonne à 2240 cm⁻¹. La liaison CN du précurseur [4-{2-(2-thiényl)éthoxy}phtalonitrile], TPN (Fig. 9), de la phtalocyanine T₄PcZn obtenue par T. Nyokong⁶ résonne à 2228 cm⁻¹ (Tableau 5). Entre le F₄PN et **1a** il y a une différence de -7 cm⁻¹ et entre **1a** et TPN la différence est de -12 cm⁻¹.

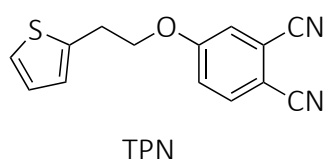


Figure 9 : 4-{2-(2-thiényl)éthoxy}phtalonitrile – TPN.

Molécules	F ₄ PN	1a	TPN ⁶
$\bar{\nu}_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	2247	2240	2228

Tableau 5 : Comparaison des nombres d'ondes correspondant à la vibration de la liaison CN des phthalonitriles **1a**, F₄PN et TPN.

Les effets -I des fluors sont prédominants comparativement à leurs effets mésomères donneurs (+M). L'effet -I entraîne une polarisation de la liaison CN (Fig. 10 a), alors que l'effet +M de l'éther est lui prédominant sur son effet -I. Ceci s'explique par l'existence de formes limites de résonnance (Fig. 10 b). Le passage d'une triple liaison à une double liaison entraîne une diminution de l'énergie de cette liaison et donc du nombre d'onde, $\bar{\nu}$ (1).

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{avec } \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$E = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (1)$$

Avec E : l'énergie (J)

h : la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$)

ν : la fréquence (s^{-1})

c : la vitesse de la lumière (m.s^{-1})

λ : la longueur d'onde (m)

$\bar{\nu}$: le nombre d'onde (m^{-1})

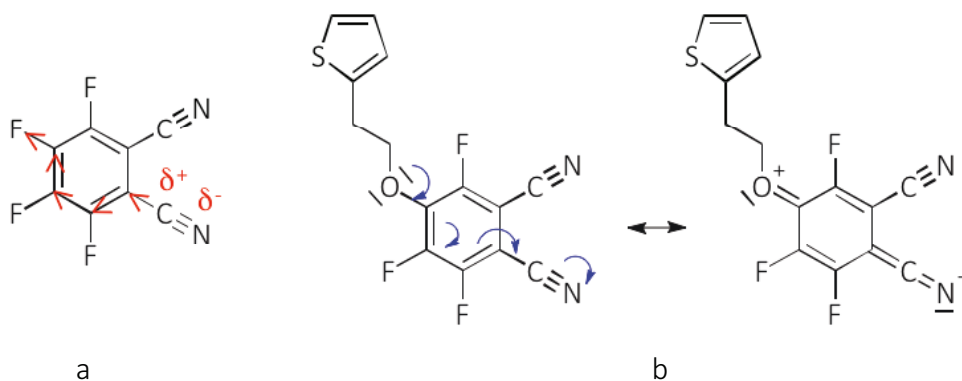


Figure 10 : a) Polarisation de la liaison CN due à l'effet inductif -I du fluor (rouge).

b) Formes limites de résonnance impliquant l'effet mésomère +M de la fonction éther (bleu).

2.1.2.2.3 Diffraction des rayons-X (DRX)

Des cristaux de **1a** sont obtenus par évaporation lente à partir d'une solution dans le toluène.

La molécule **1a** cristallise dans un système cristallin monoclinique de groupe d'espace P2₁ c. La structure cristalline de cette molécule montre que le groupement thiényle occupe deux

positions distinctes, le soufre (S1) est orienté soit vers F3 soit vers F1 à 75 % 25 % (S1A) respectivement (Fig. 11, Annexe).

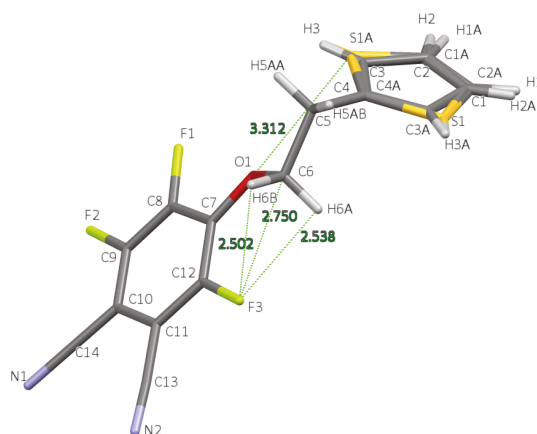


Figure 11 : Représentation de **1a** issue de la structure cristalline et des interactions faibles intramoléculaires, en Å.

L'angle formé entre les deux cycles, benzène et thiophène, est de 120,55°. Quatre distances intramoléculaires sont inférieures à celles calculées à partir de la somme des rayons de van de Waals, faisant apparaître des interactions intramoléculaires faibles (Tableau 6).

Interactions intramoléculaires	Valeurs mesurées (Å)	Valeurs théoriques (Å)
O(1)-S(1A)	3,312	3,32
F(3)-C(6)	2,750	3,17
F(3)-H(6a)	2,502	2,67
F(3)-H(6b)	2,538	2,67

Tableau 6 : Valeurs des distances intramoléculaires inférieures à la somme des rayons de van der Waals **1a**.

Le packing moléculaire présente des interactions particulières. Les plans du thiényle d'une molécule et du cycle benzénique d'une autre molécule sont quasiment parallèles entre eux, avec un angle de 10,15°. La distance entre le centroïde du benzène et le plan du thiényle est de 2,795 Å. À l'inverse 3,408 Å séparent le centroïde du thiényle et le plan du benzène. Il existe quelques distances intermoléculaires faibles, comme celle qui sépare le C(4) du thiényle et le C(8) du cycle benzénique, C(4)-C(8) = 3,273 Å, qui est significativement plus faible que la valeur attendue (3,40 Å) et également la distance qui sépare l'atome de soufre S(1) et l'atome de carbone C(13) de l'une des fonctions cyano, S(1)-C(13) = 3,423 Å, qui est plus faible que la valeur théorique (3,50 Å) (Tableau 7). Ces faibles distances indiquent l'existence d'interactions π - π

entre le thiényle (π_D) et le cycle du phtalonitrile (π_A). Ces interactions sont visibles sur la projection du packing moléculaire dans le plan (b, c) (Fig. 12).

Interactions intermoléculaires	Valeurs mesurées (Å)	Valeurs théoriques (Å)
C(4)-C(8)	3,273	3,40
S(1)-C(13)	3,423	3,50

Tableau 7 : Valeurs des distances intermoléculaires inférieures à la somme des rayons de van der Waals pour le packing moléculaire de **1a**.

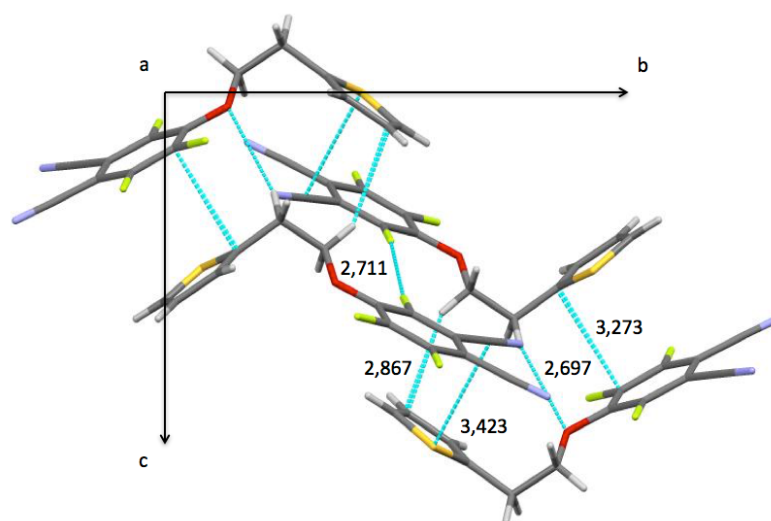


Figure 12 : Projection sur le plan (b,c) du packing moléculaire de **1a**. Les distances intermoléculaires faibles sont indiquées en Å.

2.1.2.2.4 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses DSC et ATG ne sont pas des techniques analytiques courantes pour de petites molécules organiques. Elles sont principalement utilisées pour l'étude des polymères. La DSC est une technique d'analyse qui permet notamment de déterminer la température de transition vitreuse, T_g , la température de cristallisation, T_c , et la température de fusion, T_f , d'une molécule alors que l'ATG permet de déterminer la température de dégradation des molécules. La molécule **1a** cristallise par évaporation lente du toluène à environ 18 °C, alors qu'il est nécessaire de chauffer ce produit pour le faire passer à l'état liquide. Afin de comprendre pourquoi la molécule **1a** ne fond pas à une température proche de celle de la cristallisation nous avons fait une analyse DSC.

La DSC de **1a** présente un pic de fusion à 58,6 °C (enthalpie, $\Delta H = 61,7 \text{ J.g}^{-1}$) qui n'est pas extrêmement fin et un pic de cristallisation lors du refroidissement du produit à 22,2 °C ($\Delta H = 58,0 \text{ J.g}^{-1}$). Le sommet de ce dernier pic n'est pas aussi bien défini que le pic de fusion. La largeur du pic de fusion met en évidence l'hétérogénéité de la phase solide. Cette hétérogénéité se retrouve lors de la cristallisation du produit qui peut présenter plusieurs types de cristaux dans la phase cristalline qui vont cristalliser avec un ΔT très faible. La grande différence entre les températures de cristallisation et de fusion (environ 36 °C), met en évidence un phénomène de surfusion important (Fig. 13).

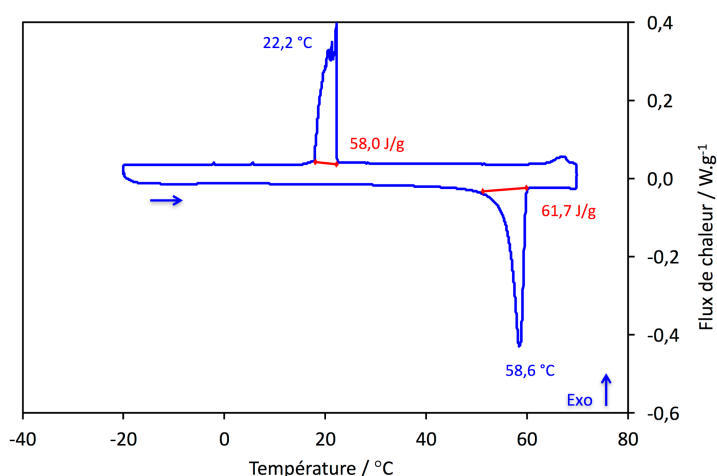


Figure 13 : Thermogramme de **1a** obtenu par DSC de -20 °C à +70 °C à une vitesse de chauffage et refroidissement de 1 °C.min^{-1} sous flux d'azote.

Le choix d'une analyse ATG a été motivé par la nécessité de chauffer les phthalonitriles à des températures peu communes pour les petites molécules organiques (de 175 à 250 °C) lors de la synthèse des phthalocyanines correspondantes. L'ATG de **1a** met en évidence une perte de masse de 99 %, entre 180 et 250 °C. Cette analyse a été réalisée sous flux d'azote à 5 °C.min^{-1} . Nous pourrions nous attendre à voir une première perte de masse de 41 % qui correspond au fragment $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{thiényl})$, mais il n'en est rien. La vitesse de chauffage choisie semble trop rapide pour différencier la dégradation de ce fragment de celle du phthalonitrile.

2.1.3 4,5-di{2-(2-thiényl)éthoxy}-3,6-difluorophthalonitrile **2a**

Ce précurseur est utile pour la synthèse d'une phthalocyanine porteuse de deux groupements éthoxys et quatorze atomes de fluor par réaction avec le F_4PN . Cette phthalocyanine sera de type A_3B .

Lors de la synthèse de **1a**, les conditions ont été optimisées afin d'obtenir en très large majorité la molécule substituée en para du cyano. En adaptant le nombre d'équivalents à la disubstitution et en conservant la solution de F₄PN à -50 °C et la solution d'alcoolate à température ambiante, nous souhaitions obtenir **2a**.

Dans ces conditions (synthèse 1) nous avons obtenu 53 % de **2a**, 32 % de **2b**, 11 % de **2c** et 4 % de **3**. Afin d'éviter la formation de molécules **3** le nombre d'équivalents des différents réactifs a été diminué et la température abaissée à -60 °C (synthèse 2), pour une meilleure sélectivité.

Dans ces conditions nous avons obtenu 31 % de **1a**, 31 % de **2a**, 30 % de **2b** et 8 % de **2c**.

On ne retrouve pas de **1b**, car s'il s'est formé, il est le premier à réagir, puisque la position R₂ est libre. À partir de la molécule **1b**, pourront se former **2b**, **2c** et **2d**. Dans ce cas la formation de **2b** est favorisée par rapport à celle de **2c** à cause de l'encombrement stérique plus faible. La formation de **2d** est très défavorisée, car les deux sites de substitution se trouvent en ortho ou méta des cyanos.

Lors de la synthèse 3, nous avons augmenté le nombre d'équivalents des réactifs de départ pour un même temps de formation de l'alcoolate et avons pu obtenir 79 % de molécules **2**, contre 69 % lors de l'essai précédent, avec 42 % de **2a** contre 31 %.

Pour les synthèses 4 et 5, nous sommes revenus au nombre d'équivalents initial ainsi qu'à la température du bain de formation de l'alcoolate de 0 °C, nous avons constaté que ces conditions ne sont pas favorables à la formation sélective de **2a**. Chaque synthèse a été réalisée sur une journée, avec une neutralisation du NaH environ 7 h après la fin de l'ajout goutte à goutte.

Dans le cas des synthèses 6 et 7, la formation de l'alcoolate a lieu de nouveau à température ambiante. Concernant la synthèse 6, la solution de F₄PN en présence d'alcoolate est laissée à réagir pendant la nuit avec un retour très lent à température ambiante, la neutralisation de NaH n'ayant été faite que le matin, après 22 h de réaction. Lors de cette synthèse on constate la formation de 25 % de **2a**, 52 % de **2b**, 10 % de **3a** et 13 % de **3b**. Ceci met en évidence une cinétique lente lors de la formation de l'alcoolate puisqu'en allongeant le temps de réaction, 23 % de molécules trisubstituées ont été obtenues contre 8% au maximum lors des précédentes synthèses. Lors de la dernière synthèse (7), nous avons obtenu 58 % de **2a**, 25 % de **2b**, 11 % de **2c** ; 2 % de **2d** et 2 % de molécules trisubstituées (Fig. 14, Tableau 8).

Synthèse	Base	T (°C)		Nbr d'équivalent			Brut réactionnel %								
		TO ⁻	F ₄ PN	F ₄ PN	TOH	Base	F ₄ PN	1a	1b	2a	2b	2c	2d	3a	3b
1	NaH	T _a	-50	1	2,55	3,95				53	32	11		2	2
2	NaH	T _a	-60	1	2	2,5		31		31	30	8			
3	NaH	T _a	-60	1	2,19	3,42		20		42	27	10			1
4	NaH	0	-60	1	2,55	3,95	4	79	12,5	1,5	3				
5	NaH	0	-60	1	2,55	3,95		16		23	36	15	2	4	4
6	NaH	T _a	-60	1	2,55	4				25	52			10	13
7	NaH	T _a	-60	1	2,55	4				58	25	11	2	2	2

Tableau 8 : Résumé des étapes de mise au point du protocole de synthèse de **2a** (solvant THF, transfert par canule sous flux d'argon).

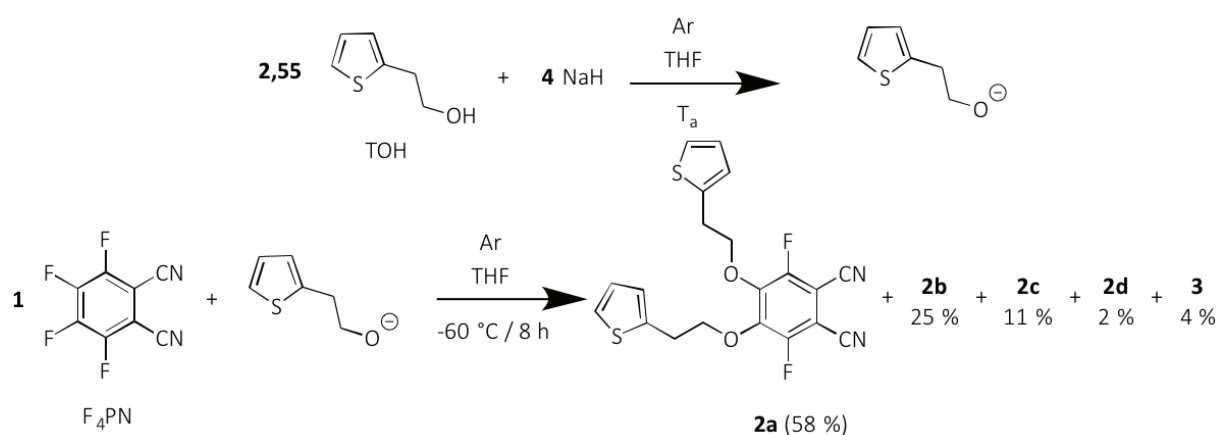


Figure 14 : Schéma réactionnel de **2a**. Les rendements exprimés correspondent à ceux observés d'après l'analyse du brut réactionnel.

Nous avons effectué une chromatographie sur silice pour chacune des synthèses en éluant très lentement le toluène pour séparer au mieux les différents isomères. Cependant, les fractions obtenues sont composées d'un mélange d'isomères dans les mêmes proportions que le brut réactionnel correspondant.

La synthèse de cette molécule présente une sélectivité non reproductible. L'optimisation de la sélectivité n'ayant pas été concluante, nous avons choisi de nous tourner vers un troisième précurseur qui est la molécule tétrasubstituée, **4**.

2.1.4 3,4,5,6-tetra{2-(2-thiénylethoxy)phthalonitrile **4**

La synthèse de ce précurseur a pour but de permettre celle d'une phthalocyanine porteuse de quatre groupements éthoxys et douze atomes de fluor qui sera de type A₃B, par réaction avec

le F₄PN. Cette synthèse conduit également à la formation de la phtalocyanine perfluorée A₄, par tétramérisation de F₄PN.

2.1.4.1 Synthèse de **4**

Nous avons synthétisé ce précurseur en adaptant les conditions expérimentales de **1a** à la tétrasubstitution (6,4 équivalents de TOH et 5,8 équivalents de NaH). Le F₄PN est additionné via un goutte à goutte rapide depuis une ampoule à addition dans la solution d'alcoolate. Le volume de solvant utilisé pour solubiliser le F₄PN a été diminué afin de concentrer le réactif et de favoriser sa substitution totale. Lorsque l'addition arrive à sa fin, le mélange réactionnel est laissé quelques heures sous agitation magnétique pour pallier la cinétique lente de formation de l'alcoolate. L'avancement de la réaction a été suivi par CCM (éluant ϕCH_3). En dehors de l'huile minérale, seul un produit migre. Il s'agit du dérivé **4** ($R_f = 0,22$). Sur la ligne de dépôt on observe des produits qui ne migrent pas. Lors de la réaction la solution est limpide, et comme lors de la synthèse de **1a**, quelques millilitres d'eau déionisée sont ajoutés afin de neutraliser le NaH et l'alcoolate restant. La solution se trouble et devient marron foncé. Le THF est évaporé et le brut réactionnel lavé par des extractions phase organique (chloroforme, CHCl_3) phase aqueuse. L'utilisation du CHCl_3 a permis de diminuer le phénomène d'émulsion lors des lavages. Après séchage de la phase organique et évaporation du solvant, le brut a été analysé par RMN ^1H et ^{19}F . Ces analyses RMN ne montrent pas la présence de molécules fluorées dans le mélange. En plus des signaux attribués à **4**, la RMN ^1H montre des signaux supplémentaires dans la zone des groupements CH_2 du fragment 2-{2-thiényl}éthoxy. Le R_f de **4** étant faible, nous avons effectué des chromatographies sur silice désactivée au méthanol. Après agitation manuelle vive, nous avons homogénéisé la silice par une agitation mécanique du ballon à l'aide d'un évaporateur rotatif, à pression atmosphérique, pendant 30 minutes. L'éluant choisi pour ces premières purifications a été ϕCH_3 . Deux fractions ont été récupérées après une première colonne, la première fraction présentait, en plus de **4**, des traces d'impuretés et d'huile minérale en grande quantité, alors que la deuxième fraction présentait les signaux correspondants à **4** (fortes intensités) ainsi que l'huile minérale (faible intensité), sans les impuretés précédentes. Cette dernière fraction a été purifiée par précipitation dans l'éther de pétrole. Après contrôle par RMN ^1H , l'huile minérale a bien été éliminée. Cependant, des traces d'impuretés restent visibles, comme pour la première fraction (tube RMN probablement plus

concentré). Le produit attendu n'est donc pas totalement purifié, sans doute à cause de la silice désactivée, nous avons dû revoir le protocole de purification.

Nous avons besoin d'un éluant qui permette à la molécule **4** de migrer sur la colonne, tout en séparant cette molécule de l'huile minérale et des impuretés. Lors de la recherche d'éluant pour purifier le mélange réactionnel de la synthèse de **1a** nous avons écarté le CH₂Cl₂, car il ne permettait pas la séparation de l'huile et des molécules monosubstituées. L'ensemble des molécules migrerait au front de l'éluant. Des tests sur CCM avec ce solvant, montrent que la séparation de l'huile minérale et de **4** est bonne. Cependant, même si les impuretés migrent avec un R_f plus faible que **4**, ce n'est pas suffisant pour les séparer. Nous avons ajouté 10 % de φCH₃ au CH₂Cl₂ et obtenu une bonne séparation de l'ensemble des constituants du mélange. Avec ce protocole nous avons pu obtenir la molécule **4** avec un rendement de 46 % (Fig. 15).

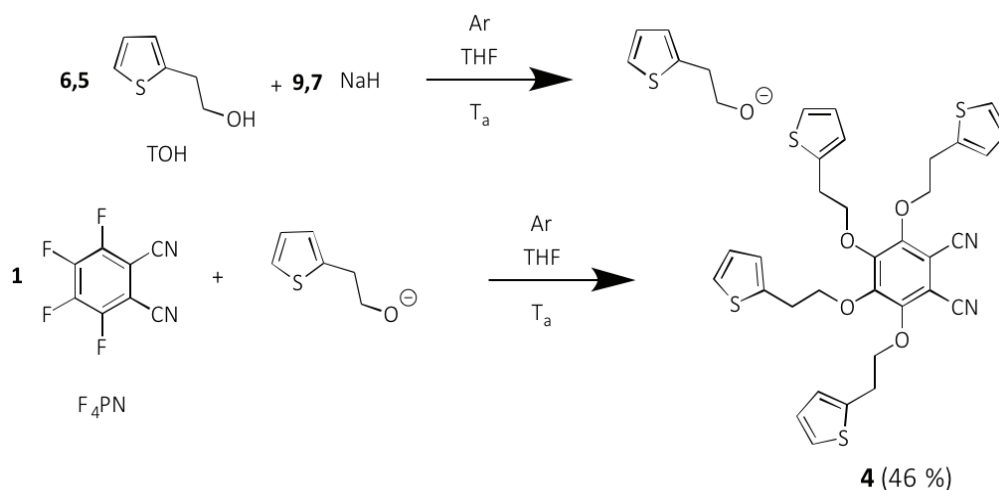


Figure 15 : Schéma réactionnel de **4**. Le rendement exprimé est celui obtenu après purification.

2.1.4.2 Caractérisation de **4**

2.1.4.2.1 Spectroscopie RMN

La RMN ¹⁹F de **4** ne montre aucune espèce fluorée.

En RMN ¹H on retrouve trois groupes de signaux, conformément à ce qui est attendu pour **4**. Cette molécule possède un plan de symétrie qui passe entre les deux groupements cyano, et les deux fragments éthoxy en para des cyanos. Ces groupes de signaux contiennent deux triplets à 3,09 et 3,28 ppm qui correspondent aux CH_{2a}, l'un en ortho l'autre en méta du cyano, et deux triplets à 4,15 et 4,28 ppm qui correspondent aux CH_{2b}. L'attribution de ces signaux peut se faire grâce à la différence de comportement des groupements cyano (-I, -M) et de la

fonction éther (-I, +M). Les groupements entre deux fragments éthoxy ont une densité électronique plus importante que ceux entre des fragments éthoxy et cyano. Les signaux correspondant aux protons du thiényle apparaissent vers 7 ppm, sous forme de deux multiplets à 6,83 et 6,93 ppm qui intègrent à eux deux pour 8 protons. Ils correspondent respectivement à H_c et H_d, et à un signal centré à 7,16 ppm (H_e) qui apparaît comme deux triplets et intègre pour quatre protons. Cependant, cette multiplicité n'a aucune signification valable pour notre molécule et correspond en réalité à deux doublets de doublets avec des constantes de couplage identiques (5,4 Hz et 1,5 Hz) et décalés l'un par rapport à l'autre de façon à apparaître comme deux triplets (Fig. 16, Tableau 9).

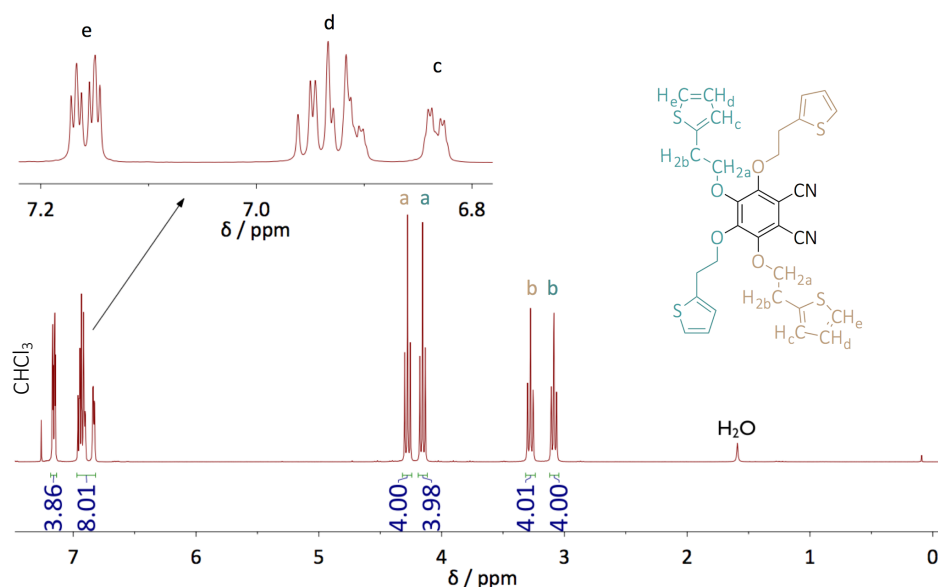


Figure 16 : RMN ¹H de **4** (CDCl₃).

		CH _e	CH _d	CH _c	CH _{2b}		CH _{2a}	
					Ortho	Méta	Ortho	Méta
4	δ ppm	7,15 dd (x2)	6,93 m	6,83 m	3,28 t	3,09 t	4,28 t	4,15 t
	J _{H-H} Hz	H _d 5,4 H _c 1,5			H _a 6,4		H _b 6,9	

Tableau 9 : Déplacements chimiques (ppm) et couplages du composé **4** en RMN ¹H (CDCl₃).

2.1.4.2.2 Spectroscopie infra-rouge

Les liaisons CN de la molécule **4** vibrent à 2232 cm^{-1} .

Cette vibration est comparable à celle obtenues par Eberhardt et Hanack⁴ (Fig. 17, EH 1-3). Ils ont synthétisé des phtalonitriles tétrasubstitués par des fonctions éthoxys avec différentes longueurs de chaînes alkyles saturées (C_6H_{13} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ou bien $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, EH 1-3), différentes longueurs de chaînes alkyles portant des fluors ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ ou $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$, EH 4-5) ou encore avec une extension de la conjugaison du phtalonitrile (1-{3,5-di(tertbutyl)}phenyl, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}$, EH 6) (Fig. 17). Les valeurs des nombres d'onde de la vibration de la liaison CN de ces molécules varient entre 2232 cm^{-1} et 2241 cm^{-1} (Tableau 10).

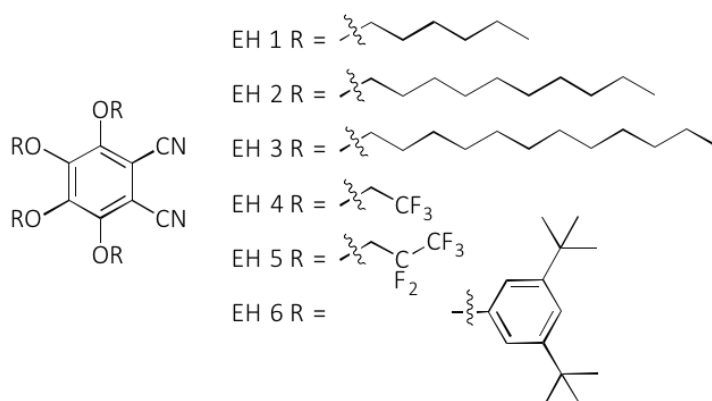


Figure 17 : Phtalonitriles synthétisés par Eberhardt et Hanack en 1997.

Molécules ⁴	EH 1-3	EH 4-5	EH 6
$\bar{\nu}_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	2232 - 2233	2237 - 2241	2237

Tableau 10 : Nombres d'onde de la vibration de la liaison CN des phtalonitriles synthétisés par Eberhardt et Hanack.

L'influence du groupement thiényl n'est pas ressentie par les CN, car il est séparé du cycle par une chaîne saturée à deux carbones et la molécule **4** peut donc être comparée aux molécules EH1 et EH 2 (Tableau 11). On aurait pu attendre un nombre d'onde inférieur à celui obtenu pour TPN. Cependant, dans le cas de **4**, de même que pour les molécules EH 1 et EH 2, il faut tenir compte de la symétrie de la molécule qui est plus élevée que pour TPN.

Molécules	F ₄ PN	1a	4	EH 1-2 ⁴	TPN ⁶
$\bar{\nu}_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	2247	2240	2232	2232	2228

Tableau 11 : Comparaison des nombres d'onde correspondant à la vibration de la liaison CN des phtalonitriles **1a** et **4** avec ceux de F₄PN, EH 1-2 et TPN.

On remarque également la disparition des pics intenses à 1509 cm^{-1} et 1485 cm^{-1} qui correspondaient aux vibrations des liaisons C—F.

2.1.4.2.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse par DSC est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour la molécule **1a**. Nous observons deux phénomènes différents : tout d'abord, lors de la montée en température du premier cycle, un seul pic de fusion est visible (vers 53 °C), ensuite, lors du refroidissement contrôlé de l'échantillon, aucune cristallisation n'est visible. Lors de la deuxième phase de chauffage, un pic de cristallisation apparaît vers $23,2\text{ °C}$. Ce pic est large mais bien défini contrairement à celui de **1a**. On observe également un pic de fusion, légèrement décalé par rapport au premier cycle ($52,6\text{ °C}$). Cette DSC nous indique que la solidification lente de l'échantillon avant l'analyse lui a permis de cristalliser puisque aucune cristallisation n'est visible lors du premier cycle. Malgré l'existence d'une phase cristalline observée en DSC, nous n'avons pas pu isoler de monocristaux. La vitesse de refroidissement de l'échantillon (1 °C.min^{-1}) est trop rapide pour que l'échantillon cristallise. Il se solidifie donc en phase amorphe et cristallise lors du réchauffement autour de 23 °C (Fig. 18).

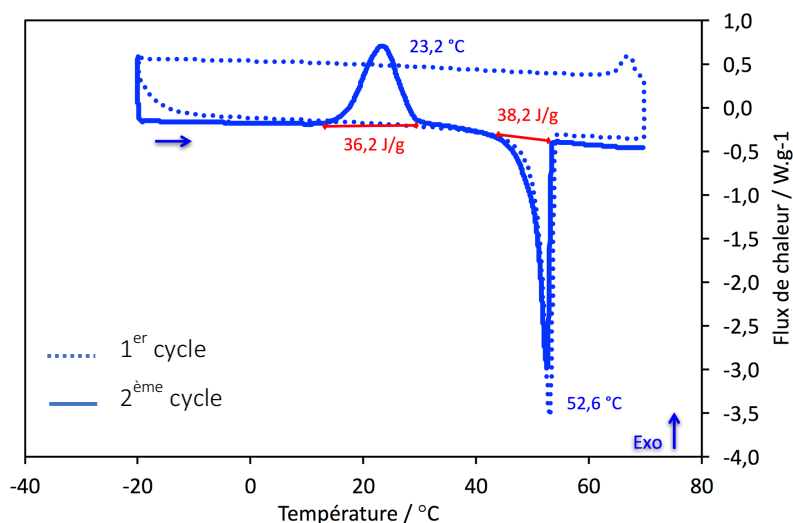


Figure 18 : Calorimétrie différentielle à balayage de **4** de -20 °C à $+70\text{ °C}$ sous flux d'azote à 1 °C.min^{-1} (1^{er} cycle bleu trait pointillé – 2^{ème} cycle bleu trait plein).

Cette difficulté à cristalliser provient de la flexibilité des chaînes qui substituent le phtalonitrile, ainsi que de l'encombrement stérique apporté par la présence de quatre groupements thiényles.

L'ATG de notre molécule montre une dégradation du produit à partir de 280 °C, lorsque la vitesse de chauffage est de 20 °C.min⁻¹. La vitesse de dégradation d'une molécule déterminée par ATG est très dépendante de la vitesse de chauffage, plus cette vitesse est rapide plus les températures de dégradation augmentent. C'est pourquoi nous avons réalisé une seconde expérience à 5 °C.min⁻¹, comme pour **1a**, qui met en évidence une dégradation à partir de 260 °C.

Les résultats de cette analyse permettent d'envisager la synthèse de phtalocyanine avec **4** jusqu'à une température maximale de 260 °C.

2.2 Phtalocyanines

Dans cette deuxième partie, nous aborderons la synthèse de différentes phtalocyanines métallées de types A₄ et A₃B, à partir des précurseurs obtenus précédemment.

Lorsque les phtalonitriles sont porteurs d'atomes de fluor nous ne pouvons pas utiliser la voie de synthèse nécessitant la présence d'une base dans un solvant alcoolique. Les fluors sont de très bons groupes partant lors de substitutions nucléophiles aromatiques et pourraient être substitués par des molécules de solvant. C'est pourquoi nous utiliserons du chloronaphtalène, ClN, pour l'ensemble des synthèses présentées. De plus, ce solvant permet de chauffer le mélange réactionnel jusqu'à 250 °C, si nécessaire, afin d'amorcer la réaction. Ces synthèses à haute température ne nécessitent pas de base. Afin d'obtenir des phtalocyanines métallées nous utiliserons des sels métalliques sous forme de chlorures,⁹⁻¹² ou d'acétates.^{6,13-15}

2.2.1 2,9,16,23-tétra{2-(2-thiénylethoxy)}-1,3,4,8,10,11,15,17,18,22,24,25-dodécafluorophtalocyanine de zinc (T₄F₁₂PcZn-A₄) **5**

Cette phtalocyanine est obtenue par tétramérisation de **1a**.

2.2.1.1 Synthèse de **5**

Avant de synthétiser cette phtalocyanine de zinc, nous avons tout d'abord opté pour le cuivre, puisqu'une série de phtalocyanines de cuivre a déjà été étudiée au laboratoire (F_nPcCu, n = 0, 8 ou 16).^{1,16} Afin d'obtenir notre molécule cuivrée nous avons choisi d'utiliser le chlorure de cuivre, CuCl₂, puis l'acétate de cuivre, Cu(OAc)₂. Plusieurs synthèses ont été réalisées à 250 °C, avant de procéder à l'ATG de **1a**. Elles n'ont pas été concluantes. Les produits obtenus ont été analysés par spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-vis) et analyse de masse (MALDI-ToF ;

matrice utilisée : dithranol $M = 226 \text{ g.mol}^{-1}$). L'analyse du spectre d'absorption UV-vis montre un profil correspondant à celui d'une phthalocyanine (Fig. 19 a, $\lambda = 686 \text{ nm}$, 658 nm , 626 nm et 356 nm) alors que l'analyse MALDI-Tof ne révèle pas d'amas isotopique correspondant à notre molécule (masse calculée à $m/z = 1296,0216$). L'amas isotopique principal apparaît à $m/z = 1360,111$ avec $z = 1$ (Fig. 19 b), nous ne sommes pas parvenus à identifier cette molécule.

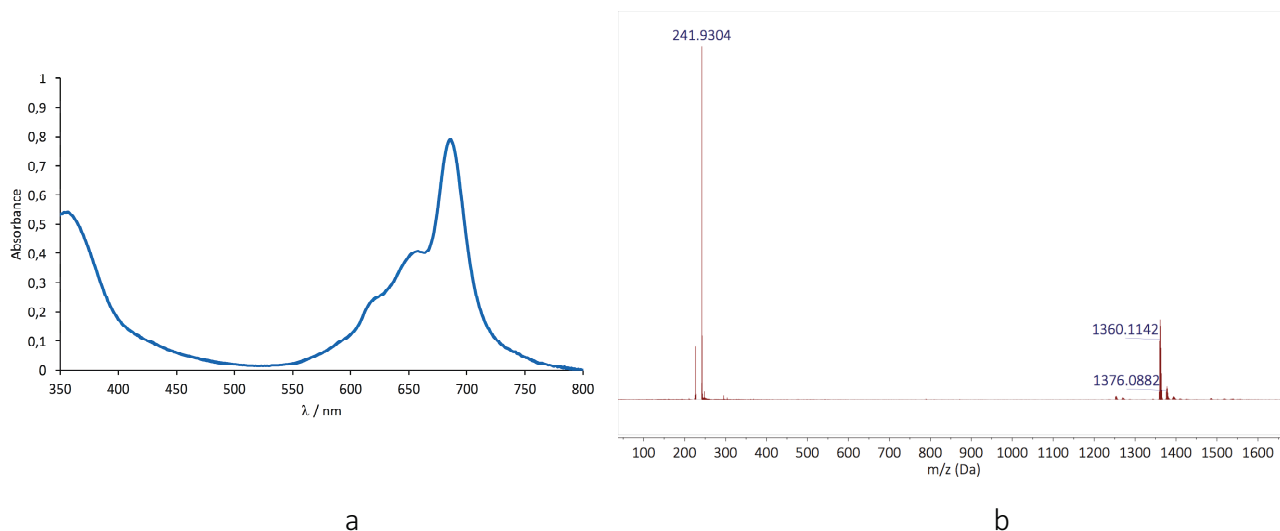


Figure 19 : a) Spectre d'absorption UV-visible de la molécule obtenue lors de la synthèse de $T_4F_{12}PcCu-A_4$.
b) Spectre de masse MALDI-Tof de ce même produit.

Après avoir déterminé la température de dégradation de **1a**, nous avons à nouveau effectué plusieurs synthèses, soit avec $CuCl_2$ soit avec $Cu(OAc)_2$. Ces synthèses nous ont permis d'obtenir la molécule cible, mais nous n'avons pu éliminer une impureté de couleur jaune malgré le recours à différentes techniques de purification. D'après les tests CCM, la chromatographie semblait prometteuse avec une élution en deux temps, CH_2Cl_2 en première élution qui permettait d'éliminer le CIN et l'impureté jaune au front de l'éluant, puis un gradient d'éluant afin de terminer avec du THF pur pour faire migrer la phthalocyanine. Lorsque nous sommes passés sur colonne, la première élution s'est déroulée correctement et nous avons pu éliminer l'impureté jaune et le CIN. Malheureusement, la phthalocyanine a précipité en tête de colonne après l'élimination du CIN et nous ne sommes pas parvenus à la récupérer. T. Nyokong purifiait son mélange par soxhlet au méthanol mais cette méthode n'a pas été concluante dans notre cas. Nous avons décidé de réaliser cette synthèse avec un autre sel métallique et avons choisi l'acétate de zinc, $Zn(OAc)_2$. Le protocole expérimental a été conservé, c'est à dire à $175^\circ C$ sous flux d'argon pendant 48 h. Après l'élimination du solvant par précipitation du produit au cyclohexane, un lavage au méthanol n'a révélé aucune impureté jaune. Nous avons donc

procédé à des lavages à l'éthanol afin d'éliminer les produits organiques issus de la synthèse (Fig. 20). La molécule **5** est obtenue avec un rendement de 77 %.

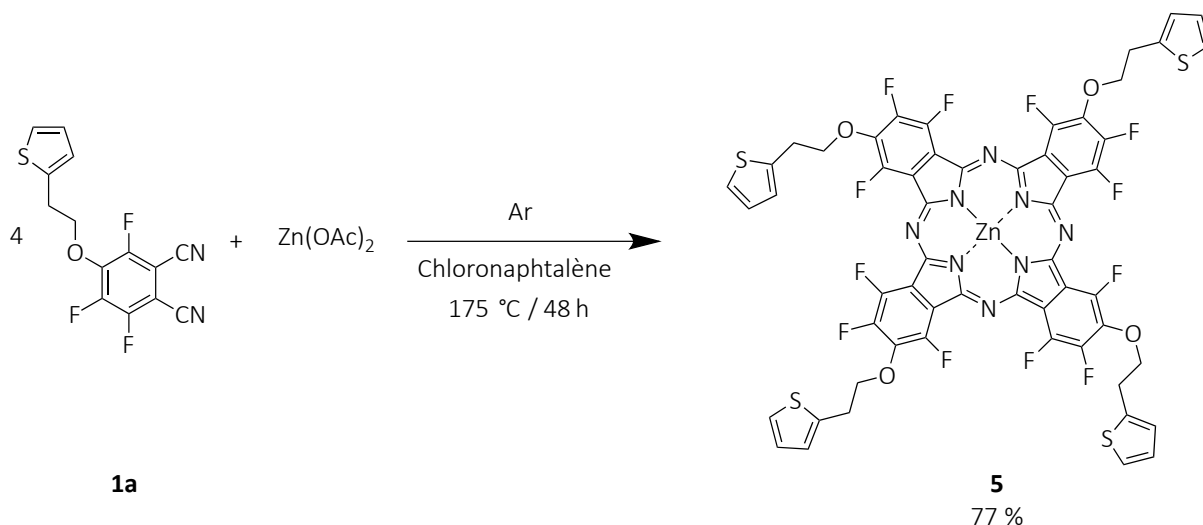


Figure 20 : Synthèse de **5** qui existe sous forme de plusieurs d'isomères. La représentation de **5** correspond ici à l'isomère de symétrie C_{4h}. Le rendement exprimé est celui obtenu après purification.

2.2.1.2 Caractérisation de **5**

2.2.1.2.1 Spectroscopie RMN

Nous avons pu caractériser la molécule **5** par RMN ¹H et ¹⁹F dans du DMSO deutéré, DMSO-d₆. Le spectre RMN ¹⁹F est bruité, car nous avons dû limiter la concentration de la solution afin de limiter le phénomène d'agrégation en solution. Sur ce spectre (Fig. 21 haut) on observe trois signaux majoritaires, à -133,2, -142,5 et -146,3 ppm. En se basant sur l'attribution des signaux de la RMN ¹⁹F des précurseurs, on peut attribuer ces signaux à F₁, F₄ et F₃ respectivement. Les signaux de F₁ et F₄ sont décalés de -13 et -15 ppm par rapport à **1a**, alors que F₃ l'est seulement de -9 ppm. Le décalage est plus prononcé pour les fluors qui se trouvent en ortho du macrocycle (F₁ et F₄), car ils subissent l'effet du courant de cycle qui est perpendiculaire au plan du macrocycle. Sur ce spectre, les signaux sont larges car les phthalocyanines forment malgré tout des agrégats. La synthèse de phthalocyanines de type A₄ conduit en réalité à un mélange de quatre isomères de position qui appartiennent à quatre groupes de symétrie différents, C_{4h}, D_{2h}, C_{2v} et C_s, comme précisé dans l'introduction. On retrouve la présence de ces isomères sur le spectre du fluor avec des pics de faible intensité (-132,6, -140,8 et -141,1 ppm).

Le spectre RMN ¹H (Fig. 21 bas) présente des signaux larges qui sont dus à l'agrégation des molécules. Il comporte un multiplet, centré à 7,20 ppm, qui intègre pour douze protons et

correspond au groupement thiényle du fragment solubilisant. Dans la zone des CH₂, sont présents trois signaux, à 3,72, 4,53, et 5,04 ppm, qui intègrent au total pour douze protons là où on en attend seize. Les signaux à 4,53 et 5,04 ppm peuvent être attribués à H_a, le signal à 3,72 ppm lui peut être attribué à H_b. On peut comparer les deux signaux de H_a à celui de H_b, il est possible qu'un deuxième signal appartenant aux protons H_b soit superposé à celui de l'eau. Il aurait fallu trouver un autre solvant deutéré dans lequel le signal de l'eau n'apparaît pas vers 3,5 ppm, mais cela n'a pas été possible à cause de la tendance à l'agrégation du produit.

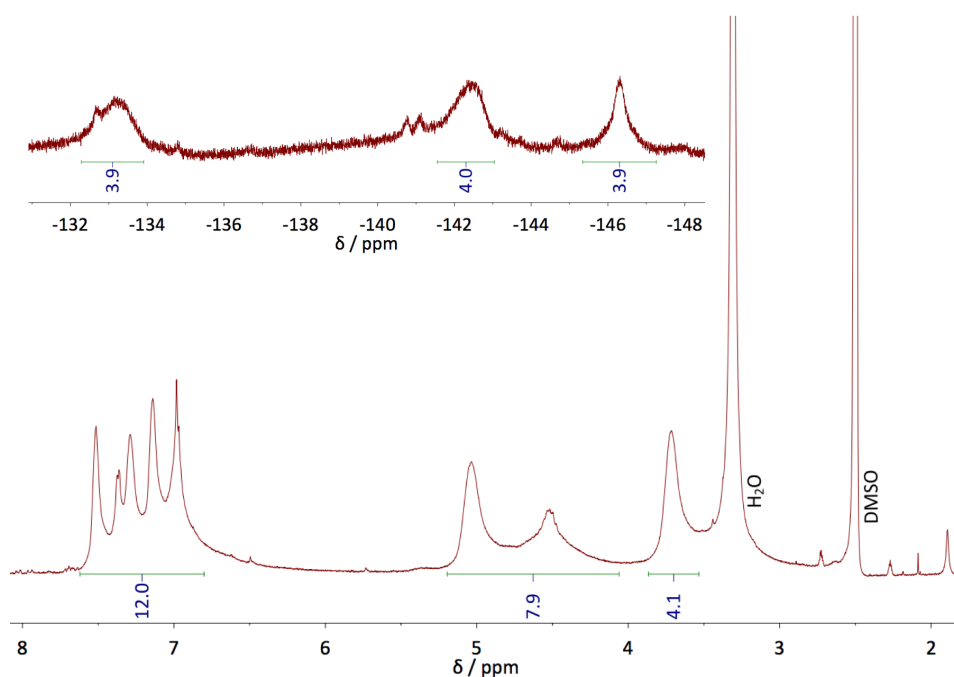


Figure 21 : Spectre RMN (DMSO-*d*₆) de **5**. Haut : ¹⁹F (282 MHz) Bas ¹H (300 MHz).

2.2.1.2.2 Voltammétrie cyclique

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, connaître les valeurs des orbitales frontières, HOMO et LUMO, d'un matériau moléculaire aide à comprendre le comportement des dispositifs électroniques réalisés. C'est pourquoi nous avons fait une étude par voltammétrie cyclique de la molécule **5**.

Il est possible d'estimer les valeurs des potentiels de réduction et d'oxydation de notre molécule avant de commencer l'étude électrochimique. En effet, nous pouvons étudier les valeurs des potentiels redox de phtalocyanines de structure proche de notre molécule **5**. Nous l'avons comparée à la phtalocyanine de zinc, PcZn, la phtalocyanine hexadécafluorée de zinc F₁₆PcZn¹⁷ et la phtalocyanine de zinc portant quatre groupements thiényléthoxys, T₄PcZn.⁶

Leurs potentiels de réduction, E_{red1} , respectifs sont de -0,95 V et -0,43 V par rapport à l'électrode au calomel saturée, ECS. La présence de seize fluors sur la molécule entraîne un décalage de +0,52 V. L'effet des douze fluors sur la molécule **5** peut-être évalué à +0,39 V en considérant un comportement additif des substituants. La phtalocyanine synthétisée et étudiée par T. Nyokong,⁶ T_4PcZn a un potentiel de réduction égal à -0,99 V par rapport à AgCl Ag, ce qui correspond à -1,03 V ECS. Par comparaison avec $PcCu$, l'effet de quatre groupements thiényléthoxys peut-être estimé à -0,08 V. Grâce à ces comparaisons on peut estimer le premier potentiel de réduction de **5** à -0,64 V vs ECS (Fig. 22, Tableau 12).

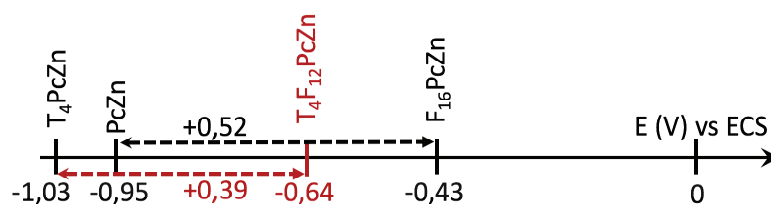


Figure 22 : Schéma représentant l'estimation du premier potentiel de réduction de **5**.

Les potentiels d'oxydation et de réduction de la molécule **5** ont été déterminés expérimentalement dans une solution de DMF, précédemment percolé sur alumine, et contenant de l'hexafluorophosphate de tertbutylammonium, Bu_4NPF_6 , à 0,1 M, avec une électrode de travail, une contre électrode en platine, Pt, et une électrode au calomel saturée comme électrode de référence. La molécule **5** a été étudiée à différentes concentrations ($4 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) ainsi qu'à différentes vitesses de balayage. Parmi toutes les vitesses de balayage étudiées, nous avons fait le choix de travailler à partir des voltammogrammes obtenus à 0,1 V.s⁻¹.

Les potentiels de réduction déterminés sont de -0,78 et -1,05 V qui correspondent respectivement à la première réduction de la phtalocyanine, $Pc^{2-} Pc^{3-}$, $E_{p_{red1}}$ (qui est un système irréversible) et à la deuxième réduction de la phtalocyanine, $Pc^{3-} Pc^{4-}$ (qui est un système réversible) avec $E^\circ_{red2} = (E_{pc_{red2}} + E_{pa_{red2}}) / 2$. Seule la première oxydation a pu être déterminée dans ces conditions, à +0,97 V, et apparaît comme un système irréversible. Après un premier cycle, un nouveau pic cathodique apparaît à -0,4 V, $E_{pc_{agg}}$. À la concentration de $4 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ce pic est visible dès le premier cycle. En même temps un pic anodique apparaît à -0,56 V, $E_{pa_{agg}}$ (Fig 23, Tableau 12). L'intensité de ces deux pics augmente au fur et à mesure des cycles. L'apparition de ces pics met en évidence un phénomène d'adsorption d'agrégats à

la surface de l'électrode. Pour ces raisons nous avons enregistré deux voltammogrammes pour chaque vitesse de balayage et chaque concentration. Le premier après polissage d'électrode et le second sans polir l'électrode.

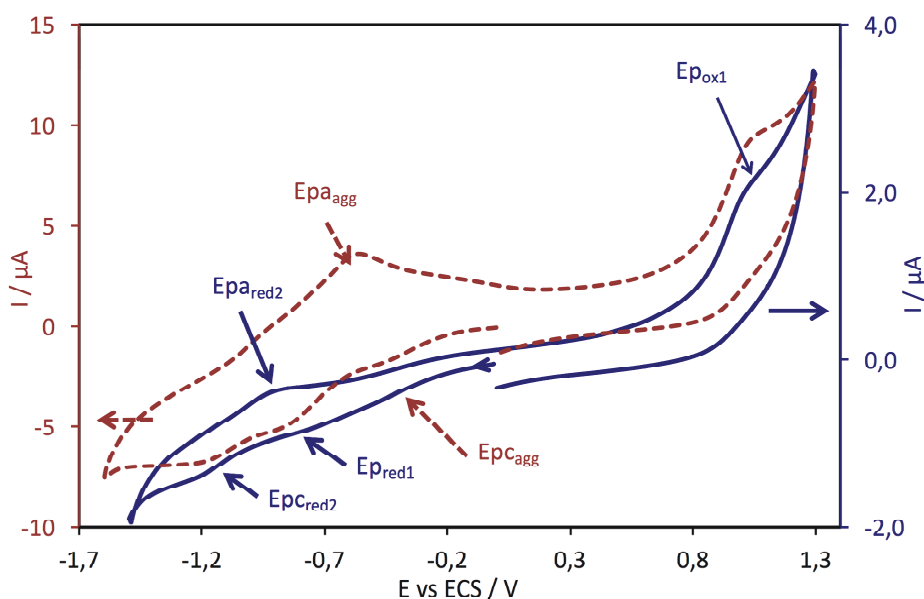


Figure 23 : Voltammogramme cyclique de **5**, sur électrode de platine dans le DMF contenant $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de Bu_4NPF_6 à $0,1 \text{ V.s}^{-1}$.
 Courbe rouge, pointillés : $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Courbe bleue : $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ces potentiels d'oxydoréduction peuvent être utilisés pour déterminer les énergies des HOMOs et LUMOs, qui sont responsables des propriétés électroniques du matériau obtenu à l'état solide, de la molécule correspondante. Il a été montré en 1995 que la différence entre les potentiels redox ($\Delta E_{\text{redox}} = E^\circ_{\text{ox1}} - E^\circ_{\text{red1}}$) était indépendante de la polarité et de la constante diélectrique du milieu utilisé pour les déterminer dans le cas de molécules aromatiques de suffisamment grande taille comme les phtalocyanines. En effet, on observe une très bonne corrélation entre le ΔE_{redox} en Volt et l'énergie de gap en électron-volt, eV.¹⁸ Cependant, lorsque que l'on veut déterminer les niveaux d'énergies à l'état solide, se pose la question de la référence. Cette question a déjà été discutée dans la littérature. Il existe un consensus pour calculer les HOMOs et LUMOs à partir de la valeur du potentiel de l'« onset » du signal. Cette valeur est définie par le début du transfert de l'électron de la HOMO vers l'électrode ou de l'électrode vers la LUMO, c'est-à-dire par le début des pics d'oxydation et de réduction visibles sur le voltammogramme.¹⁹⁻²² Nous avons calculé l'énergie de la HOMO (-5,37 eV) et de la LUMO (-3,56 eV) de **5** à partir de l'« onset » des signaux déterminés en solution par rapport à ECS. Cette valeur est additionnée à celle du potentiel standard du couple ferricinium ferrocène,

Fc^+/Fc , que nous avons déterminée dans nos conditions expérimentales, à savoir +0,44 V ECS (2) et (3) (Tableau 12).

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{onset}/\text{ECS}}^{\text{ox}} + 4,4) \quad (2)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{onset}/\text{ECS}}^{\text{red}} + 4,4) \quad (3)$$

Molécules	Solvant	$E_{\text{red}}^{\text{II}}$ V	$E_{\text{red}}^{\text{I}}$ V	E_{ox}^{I} V	$E_{\text{onset red}}^{\text{I}}$	$E_{\text{onset ox}}^{\text{I}}$	LUMO eV	HOMO eV
T_4PcZn^6	DMF		-1,03 ^a	0,43 ^a $E_{1/2}$			-3,37 ^c	-4,83 ^c
PcZn^{17}	DMF	-1,35 $E_{1/2}$	-0,95 $E_{1/2}$	0,59 $E_{1/2}$			-3,45 ^c	-4,99 ^c
$\text{F}_{16}\text{PcZn}^{17}$	DMF	-0,64 $E_{1/2}$	-0,43 $E_{1/2}$	1,04 ^b			-3,97 ^c	-5,44 ^c
5 $\text{T}_4\text{F}_{12}\text{PcZn}$	DMF	-1,05 $E_{1/2}$	-0,78	0,97	-0,31	0,79	-3,62 ^c -4,14	-5,37 ^c -5,19

^a recalculé à partir des valeurs données par rapport à AgCl/Ag , avec $(E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0) = -0,04$ V vs SCE

^b estimé à partir du travail de Schöllhorn¹⁷ avec un système irréversible

^c déterminé à partir des équations (2) et (3), mais en utilisant la valeur de $E_{1/2}$ à la place de E_{onset}

Tableau 12 : Potentiels d'oxydation et de réduction d'une série de phthalocyanines déterminés par voltammétrie cyclique par rapport à ECS et énergies des HOMOs et LUMOs calculées à partir des équations 2 et 3.

2.2.1.2.3 Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des phthalocyanines se caractérisent par la présence de deux bandes d'absorption intenses, la bande Q et la bande B (ou bande de Soret), ainsi qu'un épaulement au bas de la bande Q et une bande de faible intensité qui en est proche. La bande Q, vers 700 nm, correspond à un transfert électronique entre la HOMO (a_{1u}) et la LUMO (e_g). La bande de Soret (B_1), vers 350 nm, correspond elle a des transferts électroniques entre des

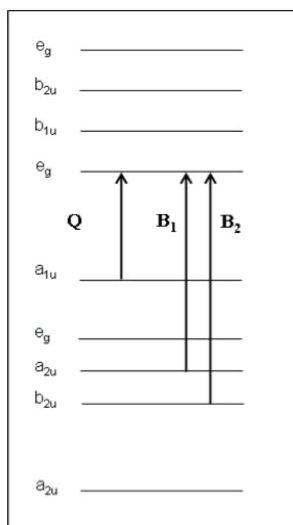


Figure 24 : Transitions électroniques associées aux bandes Q et de Soret pour les phthalocyanines métallées.²³

niveaux plus profonds (a_{2u} et b_{2u}) et la LUMO (e_g)²³ (Fig 24). Les spectres d'absorption UV-vis peuvent varier en fonction de la nature du métal central, de la nature et de la position des substituants périphériques, de la présence d'agrégats et de la nature du solvant.²⁴

Après avoir vérifié que la loi de Beer-Lambert s'appliquait jusqu'à une concentration de $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans notre cas, nous avons pu déterminer la valeur des coefficients d'extinction molaire, ϵ , des différentes transitions (Insert Fig. 25).

Concernant la molécule **5**, les valeurs de longueurs d'onde sont déterminées dans le ClN : 695 nm (bande Q, $\log \epsilon = 4,85$), 666 nm (l'épaulement), 625 nm ($\log \epsilon = 4,14$), 363 nm (bande de Soret) (Fig 25, courbe rouge). La valeur de la bande Q de la molécule **5** est décalée de +9 nm par rapport à celle de $F_{16}\text{PcZn}$.²⁵

Le spectre de cette phtalocyanine a également été enregistré dans du DMF (Fig. 25 courbe bleue, pointillés). Il met en évidence la formation d'agrégats de type H.²⁶ En effet nous observons un décalage de la bande Q (687 nm) vers des longueurs d'onde plus faibles, mais aussi la diminution de son intensité et une augmentation de son épaulement, qui apparaît comme une nouvelle bande à 650 nm.

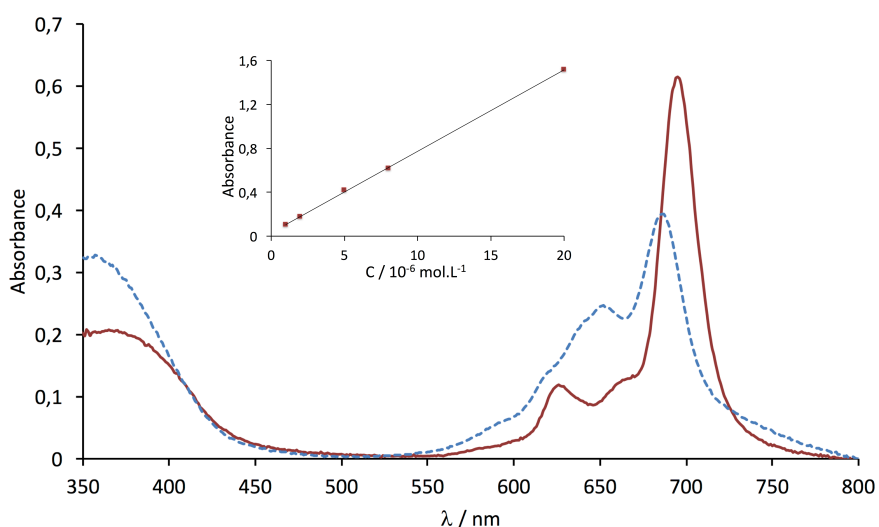


Figure 25 : Spectre d'absorption UV-visible de **5** dans le chloronaphtalène (trait rouge) et dans le diméthylformamide (DMF, courbe bleue, pointillés) à $8.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Insert : variation de l'absorbance au λ_{max} (687 nm, $\log \epsilon = 4,85$) en fonction de la concentration dans le chloronaphtalène.

2.2.1.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique de la molécule **5** a été enregistrée à 2°C.min^{-1} . Le thermogramme met en évidence deux pertes de masse, une première entre 255°C et 330°C

(23 %) qui peut être attribuée à la dégradation des groupements thiényles (valeur calculée 26 %) et une seconde entre 330 °C et 635 °C (66 %) qui correspond à la dégradation du macrocycle ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) $_4\text{F}_{12}\text{Pc}$ (valeur calculée 69 %). À la fin de l'analyse, il restait des résidus dans la coupelle (Fig. 26 a) correspondant d'après le thermogramme à 7 % de la masse qui peuvent être attribués essentiellement au zinc (valeur calculée 5 %) (Fig. 26 b).

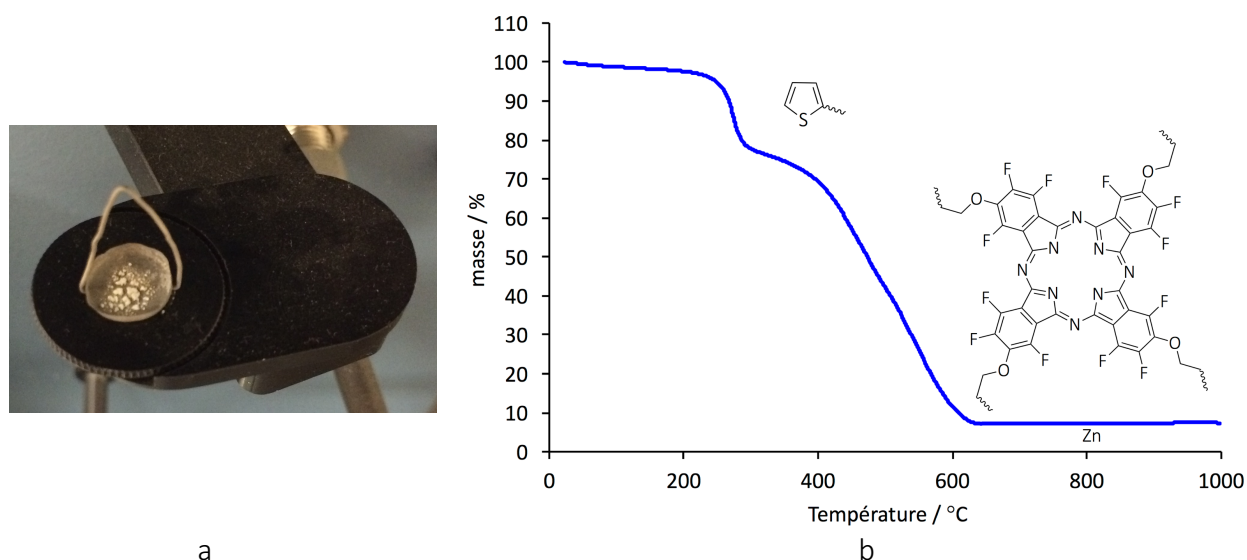


Figure 26 : a) Photographie du creuset après l'ATG de 5.

b) Thermogramme de 5 issu de son analyse ATG de 30 °C à 1000 °C. Les molécules correspondent aux fragments dégradés lors du chauffage.

2.2.2 1,2,3,4-tétra{2-(2-thiényle)éthoxy}-8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-dodécafluorophthalocyanine de zinc ($\text{T}_4\text{F}_{12}\text{PcZn-A}_3\text{B}$) 6

Les synthèses de phthalocyanines dissymétriques²⁷⁻²⁹ se sont extrêmement développées depuis plusieurs années. Le premier article concernant ces phthalocyanines, de Linstead et Elvidge, date de 1955.³⁰ Après 1995 le nombre de publications dans ce domaine a augmenté de façon exponentielle. Plusieurs noms se distinguent comme Kobayashi,³¹ McKeown,³² Leznoff,³³ Torres³⁴ ou encore Ahsen²⁷... L'absence de symétrie pour ces molécules leur confère un moment dipolaire qui peut être à l'origine d'un meilleur arrangement à l'état solide des molécules les unes par rapport aux autres.³⁵ Si la morphologie de la couche est modifiée l'interaction avec le gaz sera différente et donc des réponses capteurs différentes sont attendues.

2.2.2.1 Synthèse et caractérisation de **6**

Le solvant utilisé pour l'ensemble des synthèses décrites ici est le chloronaphtalène, ClN. La molécule **6** est obtenue à partir de trois équivalents de F₄PN (A) et un équivalent de **4** (B). Nous avons choisi de ne pas modifier le nombre d'équivalents de ces deux réactifs qui est en accord avec la condensation statistique utilisée pour la synthèse de phtalocyanines dissymétriques de type A₃B.²⁹ Trois équivalents d'acétate de zinc seront utilisés pour la métallation plutôt que la proportion stoechiométrique, afin de favoriser l'effet template du métal. Nous avons pu suivre l'évolution des synthèses par CCM (éluant THF / ϕ CH₃ 4:1).

La première synthèse de cette molécule a été faite à 180 °C et le suivi CCM ne révélait que deux produits colorés (R_f = 0,56 et 0,78). Après avoir éliminé le solvant par précipitation du brut réactionnel dans du cyclohexane et procédé au lavage du brut réactionnel au cyclohexane puis au séchage de ce brut, nous avons procédé à une analyse de masse (MALDI-Tof) afin de connaître la composition de ce mélange. Pour rappel la synthèse de phtalocyanines dissymétriques peut mener à un mélange de six molécules différentes (A₄, A₃B, A₂B₂, ABAB, AB₃ et B₄). L'analyse de masse a montré la présence majoritaire de **6** (A₃B, $m/z = 1297,1160$ [M+H]⁺), également celle de F₁₆PcZn (A₄, $m/z = 864,1870$ [M]⁺). Nous avons pu identifier la plupart des autres signaux présents. En outre, d'autres signaux ont pu être attribués à des molécules qui proviendraient de la dégradation en solution du précurseur (Fig. 27, Tableau 13). Cependant, ces attributions sont discutables par leur écart avec les valeurs théoriques. Cet écart peut venir de la calibration de l'appareil lorsque nous avons réalisé les mesures.

Fragmentation de **6**

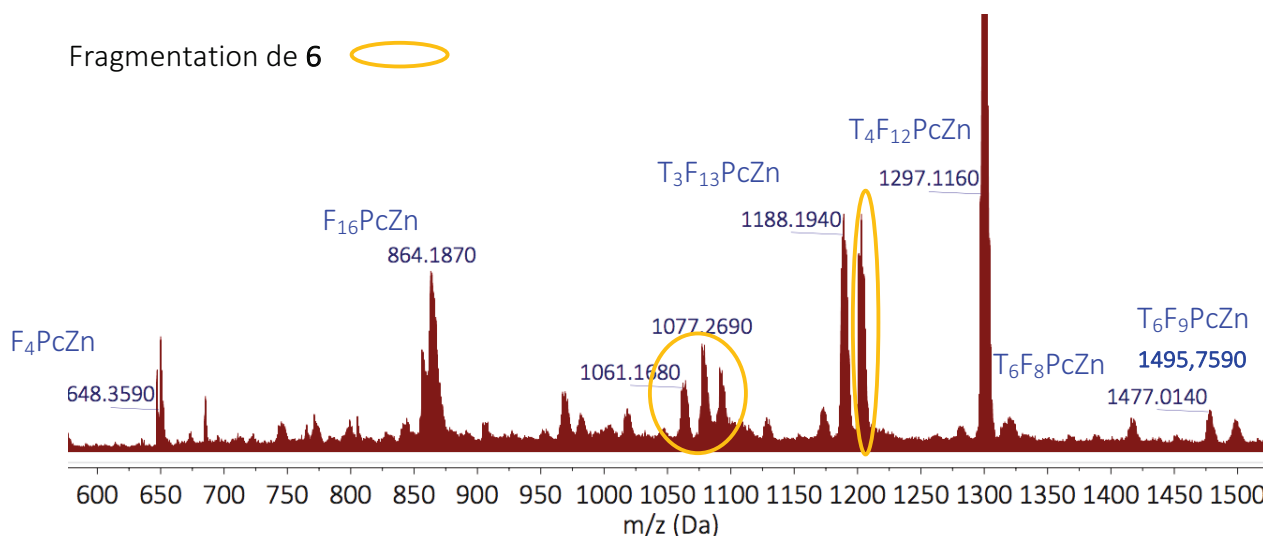


Figure 27 : Spectre de masse MALDI-Tof d'un mélange de phtalocyanines obtenu lors de l'optimisation du protocole de synthèse de **6**.

Molécules	Valeurs calculées	Valeurs expérimentales
T ₆ F ₉ PcZn	1496,093 [M] ⁺	1495,759 [M] ⁺
T ₆ F ₈ PcZn	1477,095 [M+H] ⁺	1477,014 [M+H] ⁺
T ₄ F ₁₂ PcZn–A ₃ B	1297,029 [M+H] ⁺	1297,116 [M+H] ⁺
T ₃ F ₁₃ PcZn	1187,998 [M] ⁺	1188,194 [M] ⁺
F ₁₆ PcZn–A ₄	863,928 [M] ⁺	864,187 [M] ⁺
F ₄ PcZn	648,041 [M] ⁺	648,359 [M] ⁺

Tableau 13 : Identification des molécules présentes sur le spectre de masse (Fig. 27) ainsi que les valeurs calculées de ces molécules.

Les synthèses de **6** ont été testées à différentes températures, 160, 175, 195 et 210 °C avec à chaque fois la présence de deux produits colorés en CCM. Afin d'identifier lequel des deux produits est la molécule **6**, nous avons fait migrer sur plaque CCM large (5 cm) une petite partie du brut réactionnel, puis extrait chaque fraction. Nous avons pu attribuer chaque tache, $R_f = 0,56$ à F₁₆PcZn et $R_f = 0,78$ à T₄F₁₂PcZn. Les analyses de masse des différents bruts mettaient en évidence la présence également de T₈F₈PcZn (Fig 28), qui proviendrait de la réaction de deux molécules de F₄PN et deux molécules **4**.

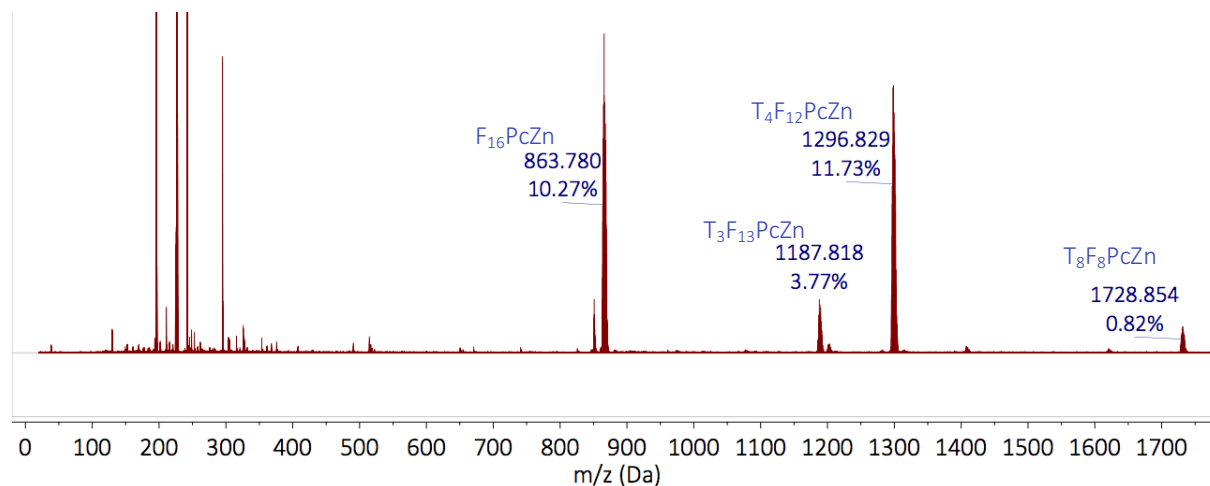


Figure 28 : Spectre de masse MALDI-ToF du brut réactionnel de la synthèse du composé **6**.

Nous avons pu séparer par chromatographie sur colonne de silice (10 cm de diamètre, 15 cm de hauteur) la première tache (**6** et T₈F₈PcZn) de la deuxième (F₁₆PcZn). Il s'est avéré qu'une grande quantité de F₁₆PcZn ne se solubilisait pas malgré une quantité de solvant importante, ce qui ne permettait pas son élution complète. Après cette première colonne, nous nous sommes retrouvés confrontés à un problème inattendu : le spectre de masse des deux fractions

présentait un nouveau pic à $m/z = 650$ avec $z = 1$ (Fig. 29). Nous n'avons pas réussi à identifier cette impureté.

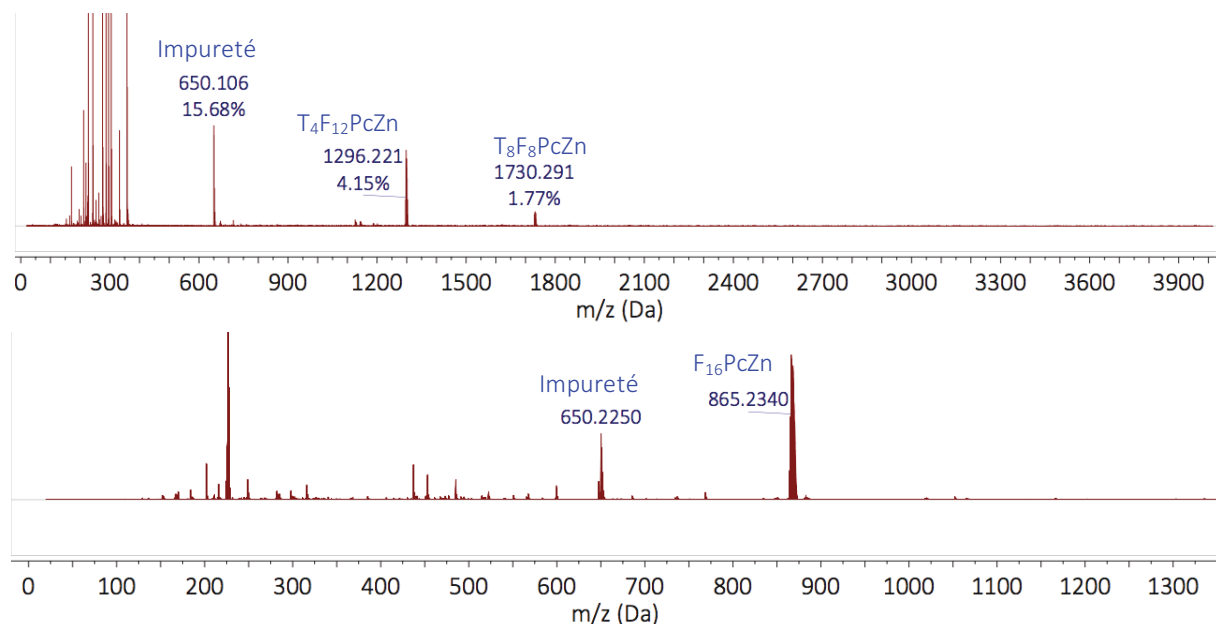


Figure 29 : Spectre de masse MALDI-ToF des deux fractions obtenues après chromatographie (éluant THF/ ϕCH_3) du brut réactionnel (Fig. 28).

Haut : première fraction contenant l'impureté + T_8F_8PcZn .

Bas : deuxième fraction contenant l'impureté + $F_{16}PcZn$.

Nous avons tout d'abord essayé d'éliminer cette impureté par précipitation du composé **6** par ajout d'éther de pétrole comme non solvant après solubilisation dans l'éther diéthylique ou encore avec un mélange de cyclohexane acétate d'éthyle, sans succès. Nous avons également essayé par chromatographie sur colonne avec une élution en deux temps. Avec du CH_2Cl_2 , un produit migrerait au front de l'éluant puis avec le THF migrerait la phtalocyanine. Le test sur CCM était concluant, mais sur colonne le produit qui migrerait au front de l'éluant a traîné sur la colonne et est sorti avec la phtalocyanine. Puisque le comportement était vraiment différent entre la chromatographie sur colonne et le test sur CCM, nous avons tenté de séparer le mélange par chromatographie sur plaque préparative. L'optimisation des conditions expérimentales pour la séparation de l'ensemble des produits présents dans cette fraction, **6**, T_8F_8PcZn et l'impureté visible à $m/z = 650$, nous a amené à utiliser du chloroforme. Cette séparation a été concluante. Nous avons extrait le produit correspondant à **6** de la plaque préparative à l'aide d'acétone (Fig. 30 et 31).

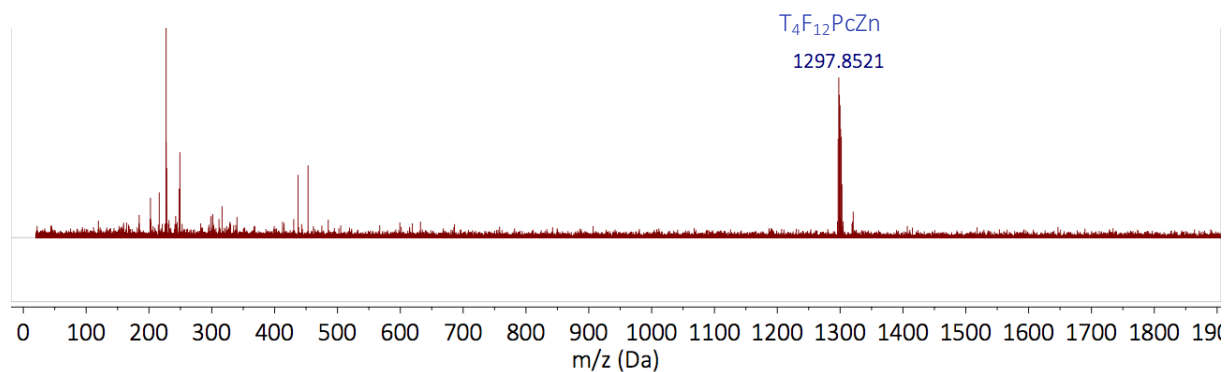


Figure 30 : Spectre de masse MALDI-Tof de **6**.

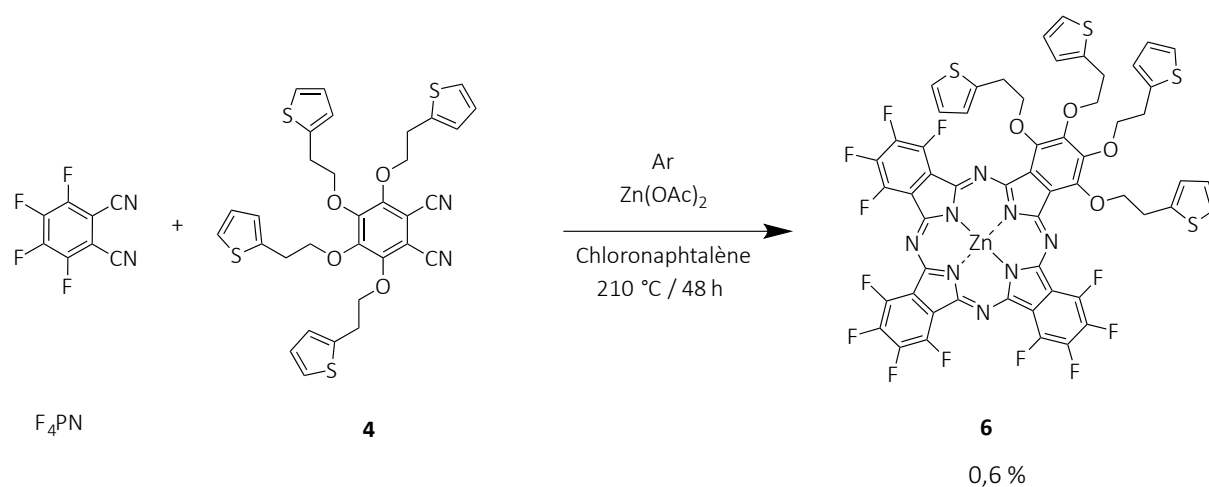


Figure 31 : Schéma réactionnel de **6**. Le rendement exprimé correspond à celui observé après purification.

La phthalocyanine **6** présente un spectre d'absorption UV-visible caractéristique des phthalocyanines, avec une bande Q à $\lambda = 690$ nm, des épaulements à 650 et 619 nm et une bande de Soret à 350 nm, dans CH_2Cl_2 . Cependant, le rapport d'intensité entre la bande Q et le pic à 619 nm ($\approx 2,5$) est très faible par rapport à celui de **5** (cf Fig. 25). Ceci montre l'existence d'agrégats dans CH_2Cl_2 . Nous ne pouvons pas utiliser de CIN afin d'obtenir un spectre UV-vis qui ne présente pas d'agréation, car nous avons besoin de réutiliser le produit après ces analyses, en raison de la très faible quantité de produit disponible (malgré la répétition de cette synthèse). Nous n'avons donc pas pu déterminer le ϵ pour cette molécule (Fig. 32).

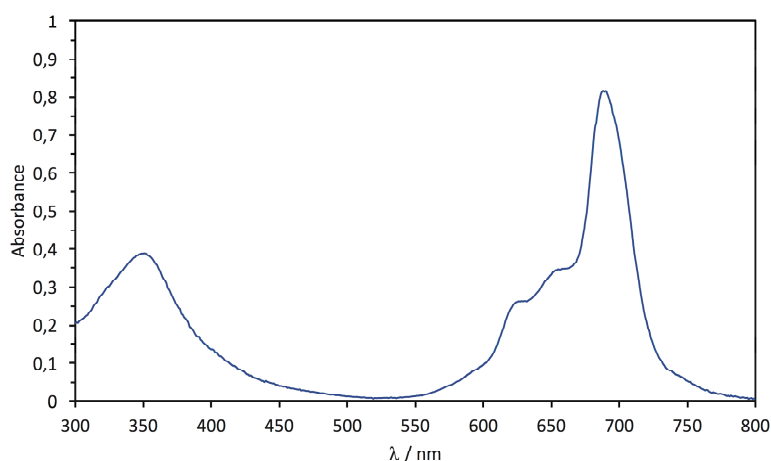


Figure 32 : Spectre d'absorption UV-visible de **6** dans CH_2Cl_2 .

2.2.3 1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-hexadéca{2-(2-thiényl)éthoxy}-phtalocyanine de zinc ($\text{T}_{16}\text{PcZn-B}_4$) **7**

2.2.3.1 Synthèse de **7**

La synthèse de cette molécule (Fig. 33) est principalement réalisée en tube scellé afin d'éviter la présence de solvant qui serait difficile à éliminer, puisque les seize groupements solubilisants ne devraient pas permettre de précipiter facilement la phtalocyanine. Deux températures ont été testées, 225 et 195 °C. L'observation du brut réactionnel laisse à penser que le réactif de départ s'est dégradé dans les deux cas. Suite à ces observations nous avons testé la synthèse en solution à 220 °C. Le choix de l'augmentation de la température est justifié par l'absence de formation de T_{16}PcZn lors de la synthèse de **6** à 210 °C. La fraction colorée que nous avons pu récupérer ne correspondait pas à la molécule attendue (Fig. 34). Le spectre de masse montre une série de signaux avec m/z allant de 1500 à 2350.

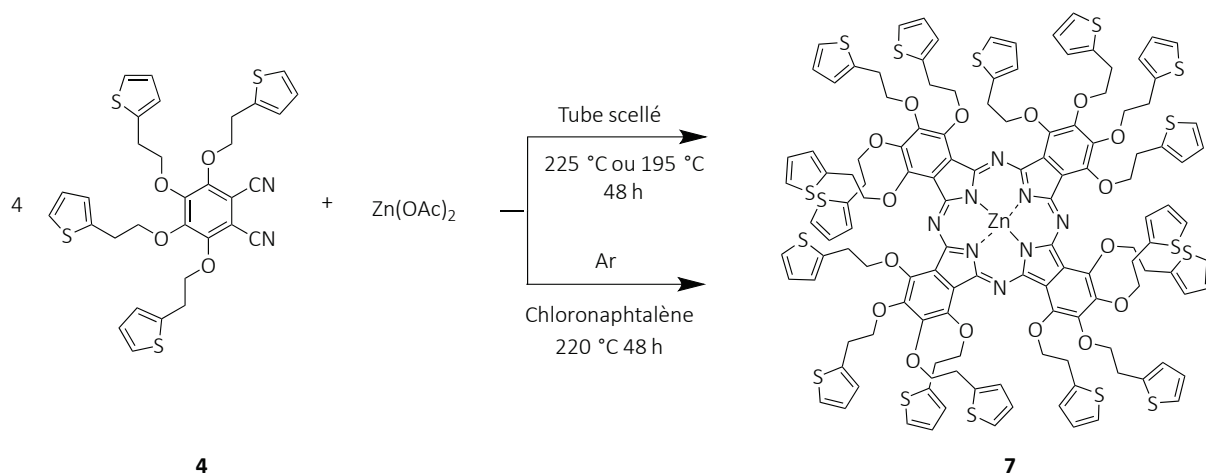


Figure 33 : Schéma réactionnel envisagé pour **7**.

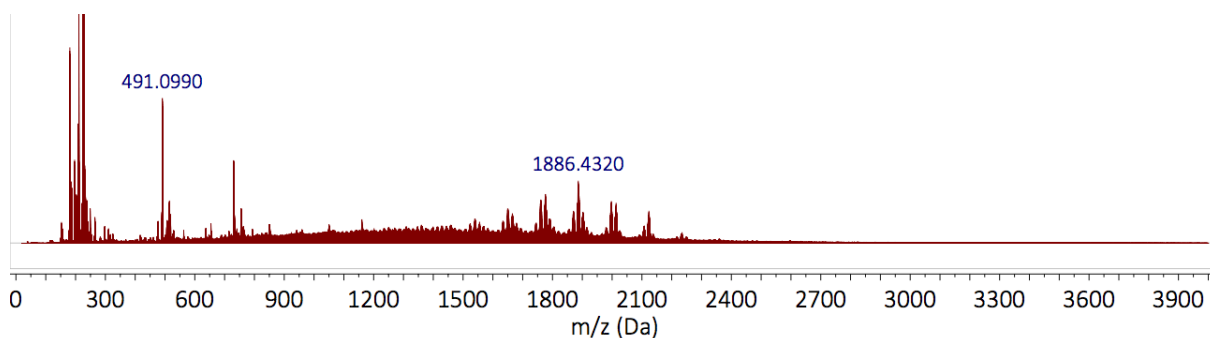


Figure 34 : Spectre de masse MALDI-ToF obtenu lors de la synthèse de **7**.

Lors de cette partie de ma thèse nous avons pu obtenir deux nouveaux phtalonitriles porteurs à la fois de substituants électroattracteurs (F) et de substituants électrodonneurs (OT), **1a** et **4**. À partir de ces phtalonitriles nous avons obtenu deux phtalocyanines porteuses de quatre groupements électrodonneurs et douze groupements électroattracteurs, T₄F₁₂PcZn, soit de type A₄ (**5**) soit de type A₃B (**6**). L'optimisation des différents protocoles expérimentaux et des techniques de purification des molécules aura demandé beaucoup de réflexion et d'expérimentation, mais nous sommes parvenus à développer de nouveaux matériaux semi-conducteurs qui ont permis la réalisation de plusieurs capteurs conductimétriques d'ammoniac de type MSDI (Molecular Semiconductor – Doped Insulator heterojunction) qui seront développés dans la partie suivante.

2.3 Partie expérimentale

2.3.1 Réactifs et instrumentation.

2.3.1.1 Réactifs et solvants

Le 2-(2-thiényl)éthanol, l'acétate de zinc, l'hydruure de sodium (dispersion à 60 % dans l'huile minérale), MgSO_4 , Bu_4NPF_6 , le gel de silice (grade technique, taille des pores 60 Å, 70-230 mesh, 63-220 μm), l'alumine activée (taille des pores 58 Å) et le chloronaphtalène (grade technique) ont été achetés chez Sigma Aldrich et utilisés en l'état.

Le F_4PN a été acheté chez Fluorochem Ltd et utilisé en l'état.

Les plaques de gel de silice 60 F_{254} (20x20 cm), 0,5 mm d'épaisseur, avec une zone de concentration, ont été achetées chez Merck et utilisées en tant que plaques préparatives pour chromatographie liquide.

Le tétrahydrofurane, THF (RPE), a été distillé sur sodium et benzophénone, le toluène (RE), le diméthylformamide, DMF (RPE), le dichlorométhane, CH_2Cl_2 (grade technique), le chloroforme (CHCl_3), et le cyclohexane (RE) ont été achetés chez Carlo Erba. L'éthanol absolu (AnalaR normapur) a été acheté chez VWR.

L'ammoniac gazeux, 1000 ppm dans l'air synthétique, a été acheté chez air Liquide, France.

2.3.1.2 Instrumentation

2.3.1.2.1 DSC et ATG

La température de transition vitreuse T_g et les températures de fusion et de cristallisation ont été mesurées sur la DSC Q1000 (V9.9 Build 303) de TA Instruments. Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage, DSC, ont été réalisées sous flux d'azote à $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La température de dégradation, $T_{\text{deg.}}$, a été mesurée soit avec une TGA Q500 soit avec une TGA Q600 de TA Instruments, en utilisant des creusets de platine, sous flux d'azote. La perte de masse et les différentes températures ont été déterminées avec le logiciel TA Universal Analysis 2000 fourni avec les appareils.

2.3.1.2.2 Analyses élémentaires

Ces analyses ont été réalisées au Pôle Chimie Moléculaire de Welience (Dijon) sur un Analyzer CHNS O Thermo Flash EA 1112 Series par Marcel Soustelle.

2.3.1.2.3 Spectroscopie UV-visible (UV-vis)

Ces analyses ont été faites soit avec un spectromètre Varian UV-visible Cary 50, soit avec un spectromètre UV 2600 de Shimadzu, en utilisant des cuves en quartz.

2.3.1.2.4 Spectroscopie infra-rouge (IR)

Les spectres ont été enregistrés en transmission sur un Bruker Vector 22 par dilution dans des pastilles en KBr.

2.3.1.2.5 Spectroscopie RMN

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker 300 MHz Avance III Nanobay. Les spectres ^1H RMN sont calibrés avec du TMS et les spectres ^{19}F avec du CFCl_3 .

2.3.1.2.6 Analyse de masse

Les spectres de masse sont obtenus soit avec spectromètre Bruker ProFLEX III en utilisant une matrice de dithranol, $M = 226 \text{ g.mol}^{-1}$, soit avec un spectromètre de masse Synapt G2 HDMS, Spectromètre de masse électrospray hybride quadripôle-temps de vol (Synapt G2 HDMS, Water, Manchester, U.K). Les spectres obtenus avec ce second appareil ont été réalisés par J.-M. Strub du Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bioorganique de l'université de Strasbourg.

2.3.1.2.7 Diffraction des rayons X (DRX)

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente de toluène. Un cristal de volume $0,68 \times 0,28 \times 0,28 \text{ mm}^3$ a été étudié sur un diffractomètre Bruker D8 VENTURE. Pendant l'acquisition des données le cristal est maintenu à 100 K. En utilisant Olex2, la structure a été résolue avec le programme ShelXT structure solution en utilisant la Direct Method. Le modèle a été affiné avec la version 2014 7 de ShelXL utilisant la minimisation Least Squares par Yoann Rousselin (ICMUB).

2.3.1.3 Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans du DMF séché par percolation sur alumine en présence de Bu_4NPF_6 à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ comme électrolyte support, avec un potentiostat PGSTAT302 N (Metrohm). Les données ont été collectées et analysées avec le logiciel

Nova® 1.11. La voltammétrie cyclique a été réalisée avec un montage à trois électrodes, avec un disque de platine (1,6 mm de diamètre, Bioanalytical Systems) comme électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode et une électrode au calomel saturé, ECS, comme électrode de référence séparée de la solution par une allonge avec un Vycor poreux remplie d'une solution saturée de Bu_4NPF_6 dans du DMF. Les potentiels sont donnés par rapport à ECS. L'électrode de travail est nettoyée avant chaque utilisation de la façon suivante : 10 min au bain à ultra-sons dans du KOH (2 M), puis polie avec de l'alumine 0,1 μm , et enfin 10 min au bain à ultra-sons dans de l'acide sulfurique concentré (2 M), de l'eau distillée, et de l'éthanol, successivement. Avant les mesures, la solution est dégazée pendant 10 min à l'argon, puis une surpression d'argon est maintenue dans le montage, les mesures ont lieu à température ambiante.

2.4 Protocoles expérimentaux

2.4.1 4-{2-(2-thiénylethoxy)-3,5,6-trifluorophthalonitrile **1a**.

Dans un tricol de 250 mL, 1 mL (9,75 mmol) de 2-(2-thiénylethanol et 600 mg d'une suspension de NaH (15 mmol) dans 100 mL de THF sont agités sous argon et maintenus à 0 °C. La solution contenant le produit formé (2-(2-thiényletholate) est transférée goutte à goutte par une canule, sur une durée d'environ 8 h, dans un tricol de 500 mL contenant 1,5 g (7,5 mmol) de F_4PN solubilisé dans 150 mL de THF maintenu à -50 °C. Lorsque l'addition est terminée la température de la solution est ramenée à température ambiante, 10 mL d'eau distillée sont ajoutés et le THF est évaporé par évaporation sous vide. Après l'addition de 100 mL d'eau distillée, la phase organique est extraite avec 100 mL de CH_2Cl_2 et lavée à 3 reprises avec 100 mL d'eau distillée puis séchée sur MgSO_4 et le CH_2Cl_2 est évaporé. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice avec comme éluant le toluène. Après évaporation du solvant, **1a** est ainsi obtenu sous forme d'une poudre incolore (2,14 g, 93 %).

Pic de cristallisation 22 °C, point de fusion 55 °C (échantillon de 13,200 mg chauffé de -20 °C à 70 °C, et refroidi à -20 °C, à une vitesse de 1 °C.min⁻¹), $T_{\text{dég.}}$ 200 °C (échantillon de 14,255 mg chauffé de 30 °C à 650 °C à une vitesse de 5 °C.min⁻¹).

Analyse élémentaire : obtenu : C, 54,57 ; H, 1,65 ; N, 9,23. Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{F}_3\text{N}_2\text{OS}$: C, 54,55; H, 2,29; N, 9,09.

FTIR (pastille KBr) : $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3108 et 3086 (Ar-H), 2978 et 2964 (Aliph. C-H), 2239 (conj. CN), 1585 (C=C), 1509, 1485 et 1379 (C-F), 1317, 1161 (C-O), 1113, 1033, 713 (C=C).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 7,20 (1 H, dd, $J_{\text{He-Hd}}$ 5,1 Hz, $J_{\text{He-Hc}}$ 1,2 Hz, H_e), 6,96 (1 H, dd, $J_{\text{Hd-He}}$ 5,1 Hz, $J_{\text{Hd-Hc}}$ 3,5 Hz, H_d), 6,92 (1 H, m, $J_{\text{Hc-Hd}}$, $J_{\text{Hc-He}}$, H_c), 4,65 (2 H, tt, $J_{\text{Ha-Hb}}$ 6,4 Hz, $J_{\text{Ha-F1,3}}$ 1,6 Hz, H_a), 3,36 (2 H, t, $J_{\text{Hb-Ha}}$ 6,4 Hz, H_b).

RMN ^{19}F (282,4 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) -120,1 (1F, dd, $J_{\text{F1-F3}}$ 13,8 Hz, $J_{\text{F1-F4}}$ 9,7 Hz, F_1) -127,6 (1F, dd, $J_{\text{F4-F3}}$ 19,9 Hz, $J_{\text{F4-F1}}$ 9,7 Hz, F_4), -137,8 (1F, dd, $J_{\text{F3-F4}}$ 20,0 Hz, $J_{\text{F3-F1}}$ 13,8 Hz, F_3).

m/z (HR-ESMS) : 309,0297 $[\text{M}+\text{H}]^+$, calculée 309,0309.

2.4.2 3,4,5,6-tétra{2-(2-thiénylethoxy)}phthalonitrile 4

Dans un tricol de 250 mL, 2,64 mL (23,8 mmol) de 2-(2-thiénylethanol et 861 mg d'une suspension de NaH (21,5 mmol) dans 100 mL de THF sont agités sous argon à température ambiante pendant 45 min, puis 747 mg (3,7 mmol) de F_4PN dans 50 mL de THF sont ajoutés avec un goutte à goutte rapide depuis une ampoule à addition. Après 2 heures, 2 mL d'eau distillée sont ajoutés et le THF est évaporé par évaporation sous vide. Après l'addition de 100 mL d'eau distillée, la phase organique est extraite avec 100 mL de CHCl_3 et lavée à 3 reprises avec 100 mL d'eau distillée, puis séchée sur MgSO_4 et le CHCl_3 évaporé. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice avec comme éluant un mélange de CH_2Cl_2 et de toluène. Après évaporation du solvant, **4** est obtenu sous forme d'une poudre incolore (1 g, 46 %).

Pic de cristallisation 23,2 °C, point de fusion 52,6 °C (échantillon de 10,700 mg chauffé de -20 °C à 70 °C, et refroidi à -20 °C, à une vitesse de 1 °C min^{-1}), $T_{\text{dég.}}$ 280 °C (échantillon de 8.029 mg chauffé de 30 °C à 650 °C à une vitesse de 20 °C min^{-1}).

Analyse élémentaire : obtenu : C, 60,95; H, 4,42; N, 4,42. Calculé : $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ C, 60,74; H, 4,46; N, 4,43.

FTIR (pastille KBr) : $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ 3103, 3085 et 3071 (Ar-H), 2953, 2915, 2891 et 2856 (Aliph. C-H), 2232 (conj. CN), 1560 (C=C), 1468, 1455, 1443 et 1433 (C-F), 1115, 1042, 1027 et 1014 (C-O), 851, 832, 697.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) 7,15 (4 H, td, H_e), 6,93 (4 H, m, H_d), 6,83 (4 H, m, H_c), 4,28 and 4,15 (2 x 4 H, 2 t, $J_{\text{Ha-Hb}}$ 6,9 Hz, H_a ortho et meta (CN)), 3,28 and 3,09 (2 x 4 H, 2 t, $J_{\text{Hb-Ha}}$ 6,4 Hz, H_b ortho et para (CN)).

m/z (MALDI-ToF) : 671,0654 $[\text{M}+\text{K}]^+$, calculée 671,0569.

2.4.3 2,9,16,23-tétra-{2-(2-thiénylethoxy)}-1,3,4,8,10,11,15,17,18,22,24,25-dodécafluorophthalocyanine de Zinc 5

Dans un tricol de 10 mL, 315 mg (1 mmol) de **1a** et 58 mg (0,32 mmol) d'acétate de zinc précédemment séché sont mélangés dans 2 mL de chloronaphtalène sous argon à 175 °C pendant 48 h. Après un retour à température ambiante, le brut réactionnel est précipité avec du cyclohexane (3x8 mL) et le surnageant éliminé. Le produit est séché à 100 °C pendant 2 h. Le produit est lavé deux fois avec 20 mL d'éthanol au bain à ultra-sons pendant 30 min. Il est filtré à l'aide d'une membrane millipore (nylon, 10,0 µm, 25 mm). Après séchage à 100 °C sous pression réduite pendant 2 h, on obtient une poudre verte (253 mg 78 %).

ATG : 255-330 °C perte de poids 23% {(2-thiényle)₄} (calculé : 26 %), 330-635 °C perte de poids 66,7% ({-CH₂CH₂O})₄F₁₂Pc (calculé : 69 %).

Analyse élémentaire : obtenu : C, 48,80; H, 1,74; N, 8,56. Calculé pour C₅₆H₂₈F₁₂N₈O₄S₄Zn: C, 51,8; H, 2,17; N, 8,63.

Absorption UV-vis : λ_{max}(Chloronaphtalène) nm 695 (log ε 4,85 dm³.mol⁻¹.cm⁻¹), 666 (sh), 625 (log ε 4,14) et 363.

FTIR (pastille KBr) : ν̄ cm⁻¹ 3110, 3070 (Ar-H), 2958, 2925 (Aliph. C-H), 1616 (C=C), 1506, 1476, 1463, 1437, 1380 (C-F), 1306, 1145 (C-O), 995, 700 (C=C).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) 7,20 (3H, m, H_{C-e}), 5,04 (1 H, s, H_a), 4,53 (1 H, s, H_a), 3,72 (1 H, s, H_b).

RMN ¹⁹F (282,4 MHz, DMSO-d₆) : δ (ppm) -133,2 (F₁), -142,5 (F₄), -146,3 (F₃).

m/z (HR-ESMS) : 1297,0381 [M+H]⁺, calculée 1297,0294.

2.4.4 1,2,3,4-tétra-{2-(2-thiénylethoxy)}-8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-dodécafluorophthalocyanine de zinc 6

Dans un tricol de 10 mL, 282 mg (1,41 mmol) de F₄PN, 255 mg (1,38 mmol) de **4** et 255 mg (1,38 mmol) d'acétate de zinc séché sont mélangés dans 2 mL de chloronaphtalène sous argon, le mélange est chauffé à 210 °C pendant 48 h. Après retour à température ambiante, le brut réactionnel est précipité avec du cyclohexane (3x8 mL) et le surnageant éliminé. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice avec comme éluant un mélange THF toluène (9:1) qui permet l'élution d'une fraction verte. Ensuite l'acétate d'éthyle permet l'élution d'une fraction bleue. La fraction verte est ensuite purifiée par chromatographie sur plaque

préparative de silice avec du CHCl_3 comme éluant. Le produit est séché à 100 °C pendant 2 heures sous pression réduite pour obtenir une poudre verte (3,6 mg, 0,6 %).

Analyse élémentaire : obtenu : C, 51,20; H, 2,42; N, 7,86. Calculé pour $\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$: C, 51,8; H, 2,17; N, 8,63.

Absorption UV-vis : $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ nm 690, 650 (sh), 619 (sh) et 350.

FTIR (pastille KBr) : $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) 3115, 3073 (Ar-H), 2924, 2854 (Aliph. C-H), 1636, 1521 (C=C), 1487, 1455, 1418 (C-F), 1369, 1349, 1333, 1313, 1270, 1146, 1127 (C-O), 1011, 955, 693 (C=C).

m/z (MALDI-ToF) : 1297,0806 $[\text{M}]^+$, calculée 1297,0289. La fraction bleue a été identifiée comme F_{16}PcZn , m/z (MALDI-ToF) 863,7301 $[\text{M}]^+$, calculée 863,9282.

Bibliographie

- (1) Parra, V.; Brunet, J.; Pauly, A.; Bouvet, M. Molecular Semiconductor-Doped Insulator (MSDI) Heterojunctions: an Alternative Transducer for Gas Chemosensing. *Analyst* **2009**, *134* (9), 1776.
- (2) Bouvet, M.; Xiong, H.; Parra, V. Molecular Semiconductor-Doped Insulator (MSDI) Heterojunctions: Oligothiophene/Bisphthalocyanine (LuPc₂) and Perylene/Bisphthalocyanine as New Structures for Gas Sensing. *Sens. Actuators B Chem.* **2010**, *145* (1), 501.
- (3) Kılınç, N.; Öztürk, S.; Atilla, D.; Gürek, A. G.; Ahsen, V.; Öztürk, Z. Z. Electrical and NO₂ Sensing Properties of Liquid Crystalline Phthalocyanine Thin Films. *Sens. Actuators B Chem.* **2012**, *173*, 203.
- (4) Eberhardt, W.; Hanack, M. Synthesis of Hexadecaalkoxy-Substituted Nickel and Iron Phthalocyanines. *Synthesis* **1997**, 95.
- (5) Lei, T.; Wang, J.-Y.; Pei, J. Roles of Flexible Chains in Organic Semiconducting Materials. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (1), 594.
- (6) Obirai, J.; Nyokong, T. Synthesis, Electrochemical and Electrocatalytic Behaviour of Thiophene-Appended Cobalt, Manganese and Zinc Phthalocyanine Complexes. *Electrochim. Acta* **2005**, *50* (27), 5427.
- (7) Jones, K.; Mooney, E. F. Fluorine-19 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Mooney, E. F. Ed.; Elsevier, 1970; vol 3, pp 261–421.
- (8) Tanabe, T.; Ishikawa, N. Nucleophilic Substitution Reactions on Tetrafluorophthalonitrile and ¹⁹F NMR Spectra of the Product. *J. Syn. Org. Chem., Jpn.* **1971**, 792.
- (9) Tian, M.; Wada, T.; Sasabe, H. Synthesis of Unsymmetrically Substituted Dodecakis(Trifluoroethoxy)-Phthalocyaninato Vanadyl Complexes. *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34* (1), 171.
- (10) Sommerauer, M.; Rager, C.; Hanack, M. Separation of 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrasubstituted Phthalocyanines with Newly Developed HPLC Phases. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10085.
- (11) Sugimori, T.; Horike, S. I.; Handa, M.; Kasuga, K. Preparation and Some Properties of Perfluoroalkoxy-Substituted Phthalocyanine Complexes of Iron(III), Nickel (II) and Zinc(II). *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 253.
- (12) Napier, A.; Collins, R. A. FTIR Characteristics of Halogenated Phthalocyanines Exhibiting Polymorphism. *Thin Solid Films* **1994**, *248*, 166.
- (13) Kudrevich, S. V.; Ali, H.; van Lier, J. E. Syntheses of Monosulfonated Phthalocyanines, Benzonaphthoporphyrazines and Porphyrins via the Meerwein Reaction. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, No. 19, 2767.
- (14) Maya, E. M.; García, C.; García-Frutos, E. M.; Vázquez, P.; Torres, T. Synthesis of Novel Push–Pull Unsymmetrically Substituted Alkynyl Phthalocyanines. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (9), 2733.
- (15) Kudrik, E. V.; Nikolaev, I. U.; Shaposhnikov, G. P.; Usoltseva, N. V.; Bykova, V. V. New Approach to the Synthesis of Phthalocyanines Containing Strong Accepting and Donating Groups. *Mendeleev Commun.* **1999**, *10* (6), 222.
- (16) Bouvet, M.; Gaudillat, P.; Kumar, A.; Sauerwald, T.; Schueler, M.; Schütze, A.; Suisse, J.-M. Revisiting the Electronic Properties of Molecular Semiconductor - Doped

- Insulator (MSDI) Heterojunctions Through Impedance and Chemosensing Studies. *Org. Electron.* **2015**, *26*, 345.
- (17) Schöllhorn, B.; Germain, J. P.; Pauly, A.; Maleysson, C.; Blanc, J. P. Influence of Peripheral Electron-Withdrawing Substituents on the Conductivity of Zinc Phthalocyanine in the Presence of Gases. Part 1: Reducing Gases. *Thin Solid Films* **1998**, *326*, 245.
 - (18) Bouvet, M.; Silinsh, E. A.; Simon, J. Determination of Energy Gap Values in Molecular Crystals II. Intrinsic Dark Conductivity and Electrochemical Methods. *Mol. Mater.* **1995**, *5*, 255.
 - (19) Ahmida, M. M.; Eichhorn, S. H. Measurements and Prediction of Electronic Properties of Discotic Liquid Crystalline Triphenylenes and Phthalocyanines; ECS, 2010; Vol. 25, pp 1–10.
 - (20) Leonat, L.; Sbârcea, G.; Brânzoi, I. V. Cyclic Voltammetry for Energy Levels Estimation of Organic Materials. *U. P. B. Scientific Bulletin* **2013**, *75* (3), 111.
 - (21) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (20), 2367.
 - (22) Brédas, J. L.; Silbey, R.; Boudreaux, D. S.; Chance, R. R. Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated Systems: Polyacetylene, Polyphenylene, Polythiophene, and Polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6555.
 - (23) Ortí, E.; Brédas, J. L.; Clarisse, C. Electronic Structure of Phthalocyanines: Theoretical Investigation of the Optical Properties of Phthalocyanine Monomers, Dimers, and Crystals. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92* (2), 1228.
 - (24) Rio, Y.; Salomé Rodríguez-Morgade, M.; Torres, T. Modulating the Electronic Properties of Porphyrinoids: a Voyage From the Violet to the Infrared Regions of the Electromagnetic Spectrum. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6* (11), 1877.
 - (25) Hiller, S.; Schlettwein, D.; Armstrong, N. R.; Wöhrle, D. Influence of Surface Reactions and Ionization Gradients on Junction Properties of F₁₆PcZn. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (4), 945.
 - (26) Snow, A. W. Phthalocyanine Aggregation. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds; Academic Press : Amsterdam, 2003; vol. 17, chap. 109, pp 129–176.
 - (27) Nemykin, V. N.; Dudkin, S. V.; Dumoulin, F.; Hirel, C.; Gürek, A. G.; Ahsen, V. Synthetic Approaches to Asymmetric Phthalocyanines and Their Analogues. *Arkivoc* **2014**, (i), 142.
 - (28) Mack, J.; Kobayashi, N. Low Symmetry Phthalocyanines and Their Analogues. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (2), 281.
 - (29) Salomé Rodríguez-Morgade, M.; De la Torre, G.; Torres, T. Design and Synthesis of Low-Symmetry Phthalocyanines and Related Systems. In *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M., Smith, K. M., Guillard, R., Eds; Academic Press : Amsterdam, 2003; vol. 15, chap. 99, pp 125–160.
 - (30) Elvidge, J. A.; Linstead, R. P. Conjugated Macrocycles. Part XXVII. the Formation of Tetrazaporphins From Imidines. Tribenzotetrazaporphin. *J. Chem. Soc.* **1955**, 3536.
 - (31) Kobayashi, N.; Kondo, R.; Nakajima, S.; Osa, T. New Route to Unsymmetrical Phthalocyanine Analogues by the Use of Structurally Distorted Subphthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9640.
 - (32) McKeown, N. B.; Chambrier, I.; Cook, M. J. Synthesis and Characterisation of Some

- 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkyl- and 1,4,8,11,15,18-Hexa-Alkyl-22,25-Bis(Carboxy-propyl)Phthalocyanines. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, No. 4, 1169.
- (33) Leznoff, C. C. 1999 Alfred Bader Award Lecture From Early Developments in Multi-Step Organic Synthesis on Solid Phases to Multi-Nuclear Phthalocyanines. *Can. J. Chem.* **2000**, 78 (2), 167.
- (34) Martínez-Díaz, M. V.; Esperanza, S.; la Escosura, De, A.; Catellani, M.; Yunus, S.; Luzzati, S.; Torres, T. New Polythiophenes Bearing Electron-Acceptor Phthalocyanine Chromophores. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44 (46), 8475.
- (35) Simon, J.; Bassoul, P. *Design of Molecular Materials*, Wiley, Chichester, 2001.

CHAPITRE 3

MESURES PHYSIQUES

Sommaire chapitre 3

3	Mesures physiques	96
3.1	Mise en forme des matériaux	96
3.1.1	Substrats	96
3.1.1.1	Électrodes d oxyde d indium dopé à l étain, ITO	96
3.1.1.2	Électrodes d or, Au	97
3.1.2	Techniques de mise en forme	98
3.1.2.1	Sublimation sous vide secondaire	98
3.1.2.2	Évaporation spontanée de solvant	100
3.2	Mesures capteurs	100
3.2.1	Banc de mesure	100
3.2.1.1	Génération de l humidité	101
3.2.1.2	Génération d ammoniac	101
3.2.2	Les différentes expériences	102
3.2.2.1	La caractéristique $I=f(V)$, $I(V)$	102
3.2.2.2	L exposition à l humidité	103
3.2.2.3	L exposition ammoniac / humidité, NH_3/H_2O	103
3.2.3	Protocole de mesure	103
3.2.4	Analyses des mesures capteurs	105
3.2.4.1	Préambule	105
3.2.4.2	Résistor Pc_2Lu	106
3.2.4.2.1	Électrodes ITO	107
3.2.4.2.2	Électrodes or	110
3.2.4.3	MSDI de type p	112
3.2.4.3.1	MSDI 5/ Pc_2Lu	113
3.2.4.3.2	MSDI 6/ Pc_2Lu	119
3.2.4.4	MSDI de type n	122
3.2.4.4.1	MSDI $F_{16}PcCu/Pc_2Lu$	122
3.2.4.4.2	MSDI PTCDI- C_4F_7 / Pc_2Lu	127
3.2.4.4.3	MSDI TétraCN-TIPS-TPDO / Pc_2Lu	130
3.2.4.5	Bilan des mesures capteurs	134
3.3	MSDI au comportement ambipolaire	139
	Bibliographie	145

3 Mesures physiques

Ce troisième chapitre décrit la deuxième partie des présents travaux de recherche. Il s'agit de l'étape consécutive à la synthèse des phtalocyanines, à savoir l'étude des dispositifs conductimétriques. Que ces dispositifs soient de type résistor ou de type MSDI, nous utiliserons des électrodes interdigitées d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), ou d'or. Cette étude est divisée en deux axes principaux : la mise en forme des matériaux et l'étude des dispositifs obtenus.

3.1 Mise en forme des matériaux

La mise en forme des matériaux consiste en la formation de films minces de matériaux moléculaires comme les phtalocyanines, un pérylène diimide fluoré, et une molécule dérivée de la triphénodioxazine, à la surface d'un substrat porteur d'électrodes, par une technique de dépôt (sublimation sous vide, évaporation de solvant, etc.).

3.1.1 Substrats

3.1.1.1 Électrodes d'oxyde d'indium dopé à l'étain, ITO

Nous avons principalement travaillé sur électrodes interdigitées d'ITO. Ces électrodes ont été lithographiées sur une surface de verre flotté à l'université de Strasbourg, à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (l'IPCMS). Elles sont composées de deux peignes de 16 branches. Ces électrodes sont espacées de 75 μm et ont une épaisseur de 50 nm (Fig. 1, droite, bleu).

Avant de déposer les films minces, les électrodes doivent être nettoyées pour éliminer la résine restante après l'étape de lithographie et toute autre impureté. Les électrodes sont lavées successivement pendant dix minutes au bain à ultra-sons dans du dichlorométhane, puis dans de l'éthanol et enfin séchées à l'étuve pendant 30 minutes. Entre les deux lavages, les électrodes sont rincées plusieurs fois à l'éthanol. Elles seront manipulées à l'aide de gants et de pinces afin de ne pas déposer de graisse à leur surface et donc perturber l'interaction entre le film et les électrodes.

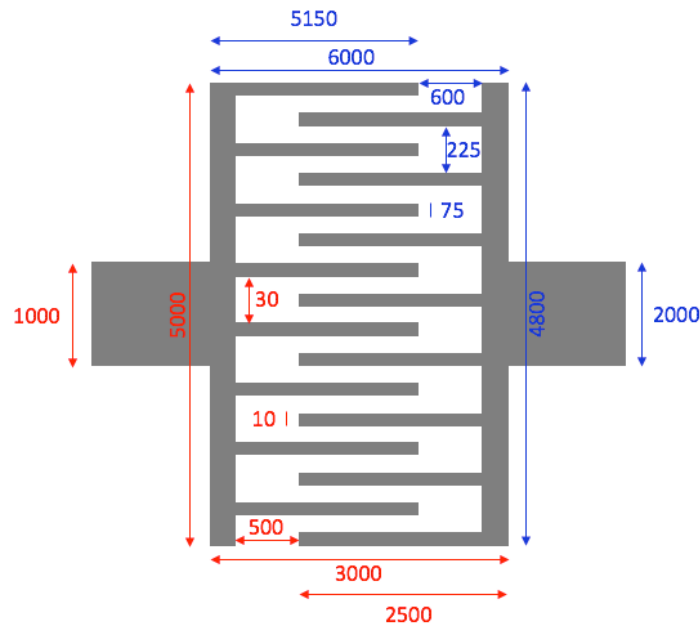


Figure 1 : Représentation schématique d'électrodes interdigitées.
Dimensions correspondantes en rouge aux électrodes d'or (gauche) et en bleu aux électrodes d'ITO (droite).

3.1.1.2 Électrodes d'or, Au

Le deuxième type d'électrodes utilisées pour ces travaux sont des électrodes interdigitées d'or lithographiées également à l'université de Strasbourg. Elles sont composées de deux peignes possédant chacun 125 branches. L'espace interélectrode est de 10 μm . L'épaisseur des électrodes est de 20 nm d'or et 50 nm de titane qui est la couche d'accroche nécessaire au maintien de l'or sur le substrat (Fig. 1, gauche rouge).

Les électrodes d'or seront lavées successivement dix minutes au bain à ultra-sons dans une solution d'hydroxyde de potassium, KOH, à 2 mol.L^{-1} , puis dans l'acide sulfurique, H_2SO_4 , à 2 mol.L^{-1} .

Il faut noter que la distance interélectrode dans le cas des électrodes d'or est 7,5 fois inférieur à celle d'ITO. Ceci signifie qu'à tension égale, le champ électrique $\vec{E}$ entre deux électrodes sera 7,5 fois plus élevé avec les électrodes d'or. En effet le champ électrique $\vec{E}$ est proportionnel à la tension appliquée, V , mais aussi inversement proportionnel à la distance d entre ces deux électrodes, d'après le modèle du condensateur plan.

$$\|\vec{E}\| = \frac{V}{d}$$

Ce modèle ne peut être appliqué directement aux MSDIs en raison du caractère très résistif de la sous-couche ; la circulation des charges ne se fait pas directement d'une électrode à l'autre par le chemin le plus court, mais principalement verticalement.

3.1.2 Techniques de mise en forme

Il existe différentes techniques de mise en forme des matériaux.¹ Lorsque les molécules ne sont pas solubles dans les solvants organiques classiques, la sublimation sous vide est utilisée afin d'obtenir des films minces. L'avantage de cette technique est la possibilité de suivre la vitesse de dépôt ainsi que son épaisseur ce qui permet une reproductibilité des dépôts. En revanche les molécules sublimées doivent être stables sous vide à haute température.

Lorsque les molécules choisies sont solubles en solution (éthanol, CH_2Cl_2 , THF, DMF...) plusieurs techniques de dépôt en solution sont possibles. Nous pouvons citer par exemple l'évaporation spontanée de solvant (*solvent-cast*),² le dépôt à la tournette (*spin-coating*),³ le dépôt couche par couche (*layer by layer*),^{4,5} ou encore les techniques de Langmuir-Blodgett, Langmuir Schäfer ou quasi-Langmuir Schäfer.^{6,7} Lors de ces travaux de recherche nous avons utilisé la sublimation sous vide secondaire ainsi que l'évaporation spontanée du solvant.

3.1.2.1 Sublimation sous vide secondaire

Le bâti d'évaporation sous vide utilisé au laboratoire est un UNIVEX 250 de la société OERLIKON (Fig. 2 a).

Lors de la sublimation de nos produits, nous souhaitons descendre à une pression de 10^{-6} mbar, qui correspond à un vide secondaire, afin de permettre la sublimation de molécules peu volatiles. Afin d'y parvenir, le système est équipé de deux pompes, une pompe primaire (pompe à palette) qui permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-1} mbar et d'une pompe turbo-moléculaire qui permet d'atteindre le vide secondaire.

Le produit à sublimer est placé dans un creuset en tantale. Un thermocouple est fixé sur les parois du creuset afin de suivre l'évolution de la température lors des phases de montée en température et de sublimation. Ces creusets seront nettoyés en suivant le même protocole de nettoyage pour que les électrodes d'ITO (CH_2Cl_2 , éthanol, ultra-sons).

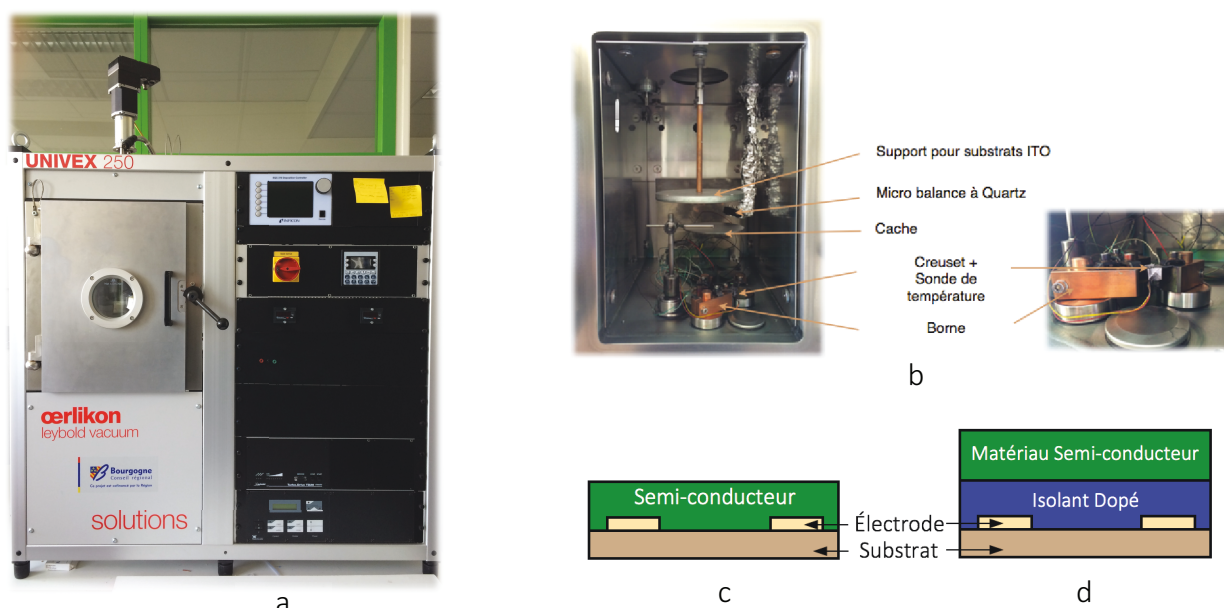


Figure 2 : a) Photo du bâti d'évaporation sous vide Oerlikon.
 b) Photo et description de la chambre d'évaporation sous vide. c) Résistor. d) MSDI.

Lors d'une sublimation, nous pouvons sublimer soit un seul matériau soit deux couches de matériaux moléculaires différents, afin d'obtenir respectivement un résistor ou une MSDI (Fig. 2 c et d). Les deux creusets seront chauffés successivement, par effet Joule, pour atteindre les températures de sublimation des différents produits ($\text{Pc}_2\text{Lu} \approx 480^\circ\text{C}$, $\text{F}_{16}\text{PcCu} \approx 400^\circ\text{C}$ ou $\text{PTCDI-C}_4\text{F}_7 \approx 230^\circ\text{C}$).

La vitesse de sublimation est une variable importante et doit être constante lors de la phase de sublimation. En ce qui concerne les phtalocyanines, nous la maintenons à environ 1 Å.s^{-1} afin que la couche ait une croissance homogène lors de la sublimation et donc une morphologie homogène et assurer une reproductibilité du dépôt. En effet, si la morphologie des couches varie, l'interaction du gaz avec le matériau sensible peut en être modifiée.⁸ Cette vitesse de dépôt, ainsi que l'épaisseur de la couche, sont suivies par une microbalance à quartz présente dans la chambre (Fig. 2 b).

Dans la chambre de sublimation, un cache protège les échantillons lors de la phase de montée en température, afin d'éviter le dépôt d'éventuelles impuretés. Par exemple, lors de la sublimation de Pc_2Lu , il peut y avoir sublimation de phtalocyanine non métallée, PcH_2 qui se sublime aux alentours de 350°C .⁹ L'ensemble des données numériques (pression, température, épaisseur, vitesse de dépôt, courant de chauffe) lors des sublimations sont relevées, l'analyse de ces données peut nous permettre de comprendre une anomalie lors des tests capteurs.

Lors des sublimations sous vide, une lame de verre est placée à côté des substrats pour permettre la caractérisation des couches déposées par spectroscopie d'absorption UV-visible.

3.1.2.2 Évaporation spontanée de solvant

Les molécules **5** et **6** sont déposées par évaporation spontanée de solvant dans le DMF. Deux solutions de la molécule **5** à $6,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, **solution 1** et à $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, **solution 2** et une solution de la molécule **6** à $2,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sont préparées. Un volume de 85 μL de chacune des solutions est déposé sur les électrodes précédemment placées sur une plaque chauffante à 60 °C. Le DMF a une température d'ébullition de 153 °C et l'utilisation de la plaque chauffante permet une évaporation contrôlée du solvant afin d'obtenir des films continus. L'ensemble des films déposés sont ensuite caractérisés par absorption UV-visible sur lame de verre.

3.2 Mesures capteurs

3.2.1 Banc de mesure

Les mesures conductimétriques réalisées sur les dispositifs sont possibles grâce au banc de mesure développé au laboratoire ainsi qu'au logiciel, JSSensors, qui permettent la gestion et l'automatisation des mesures (Fig. 3).



Figure 3 : Photo du banc de mesure utilisé au laboratoire.
Gauche : ordinateur permettant le pilotage du banc et du Keithley (1) ; centre : platine de mesure avec régulateurs de débits massiques (2), colonne d'eau (3), cellule de mesure (4) et capteur d'humidité (5) ; droite : Keithley (6).

Ce banc de mesure schématisé sur la figure 4 se décompose en trois parties, un module de génération d'ammoniac (vert), un module de génération d'humidité (bleu) et une cellule de mesure reliée à un Keithley (rouge) qui a le double rôle de générateur de tension et d'ampèremètre.

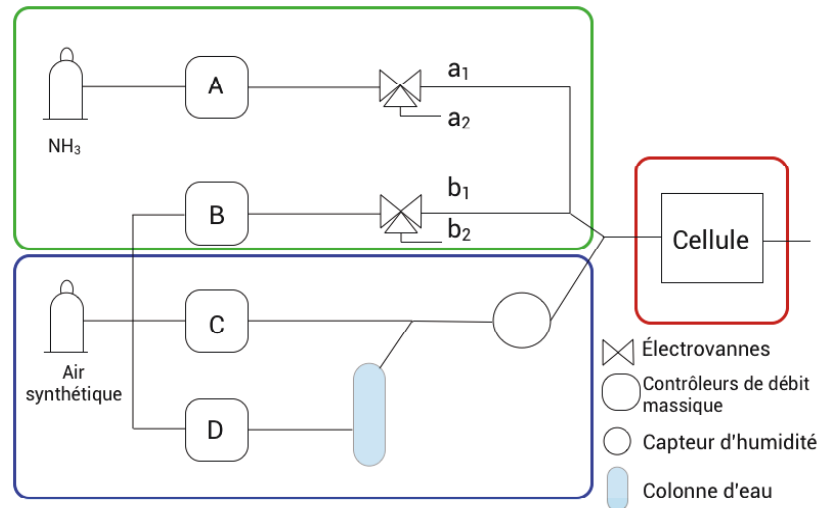


Figure 4 : Schéma des lignes fluidiques du banc de mesure.
Vert : module de génération du flux d'ammoniac, bleu module de génération de l'humidité et rouge cellule de mesure.

3.2.1.1 Génération de l'humidité

Le module de génération d'humidité correspond au module bleu de la figure 4. Ce module est composé de deux lignes fluidiques d'air synthétique, l'une sèche C, l'autre chargée en humidité D, par bullage au travers d'une colonne d'eau. Ces deux voies se mélangent et le taux d'humidité est contrôlé par un capteur d'humidité qui permet d'ajuster le débit des deux contrôleurs C et D en fonction de la valeur d'humidité relative souhaitée. Le flux total pour ce module est fixé informatiquement à 500 NmL.min^{-1} . Ce flux est ensuite mélangé à celui du module de génération d'ammoniac avant d'arriver à la cellule de mesure.

3.2.1.2 Génération d'ammoniac

Le module de génération d'ammoniac correspond au module rouge sur la figure 4. La concentration du flux d'ammoniac arrivant dans la cellule de mesure est obtenue par dilution d'un flux d'ammoniac à 1000 ppm air synthétique sec dans de l'air synthétique humide.

La concentration d'ammoniac est régulée à l'aide du contrôleur de débit massique A. Ce contrôleur délivre un flux entre 5 et 50 NmL.min^{-1} , qui correspond à une gamme de concentration de 10 à 90 ppm d'ammoniac après dilution dans la voie humide. Pour les besoins

de nos mesures, ce contrôleur de débit est suivi d'une électrovanne 3 voies. Le flux d'ammoniac est soit envoyé dans la cellule de mesure (électrovanne a_1 ouverte) pour exposer le capteur au gaz, ceci correspond à la phase d'exposition, soit il est dévié de la cellule de mesure (électrovanne a_2 ouverte), ceci correspond à la phase de repos.

La deuxième voie qui compose le module de génération d'ammoniac est un flux d'air synthétique. Elle est contrôlée également par un contrôleur de débit massique B qui délivre le même flux que le contrôleur A. Lors d'une phase d'exposition ce flux sera dévié de la cellule de mesure (b_2 ouverte) alors qu'en phase de repos ce flux est envoyé dans la cellule de mesure (b_1 ouverte) (Tableau 1). L'utilisation alternée de ces deux voies permet de garder un flux total constant et donc un même taux d'humidité dans la cellule de mesure entre la phase d'exposition et la phase de repos qui lui succède. Lorsque le taux d'ammoniac augmente le flux de la partie génération d'ammoniac augmente également, donc le flux d'air synthétique humide sera plus dilué. C'est ce qui explique la présence de petits paliers pour un taux d'humidité fixé lors des expériences ammoniac humidité. Par exemple, à un taux d'humidité programmé à 50 % lorsque la concentration d'ammoniac est de 90 ppm le taux d'humidité est en réalité de 44,5 %, pour 60 ppm il est de 46 % et pour 30 ppm il est de 47,5 %. En ce qui concerne les expositions à l'humidité seule lorsque que l'on programme un palier à 50 % HR il est bien égal à 50 %.

	Électrovannes voie A	Électrovannes voie B
Phase d'exposition	a_1	b_2
Phase de repos	a_2	b_1

Tableau 1 : État ouvert des électrovannes lors des cycles exposition repos.

3.2.2 Les différentes expériences

Le logiciel JSSensors permet la gestion du banc de mesure. Nous pouvons programmer trois types d'expériences, la caractéristique $I(V)$, l'exposition à l'humidité et l'exposition à l'ammoniac combinée ou non à l'humidité.

3.2.2.1 La caractéristique $I=f(V)$, $I(V)$

Cette expérience consiste à mesurer le courant qui circule au travers du dispositif lorsqu'il est soumis à une tension. Cette tension varie généralement de +10 à -10 V, par pas de 0,1 V pour les dispositifs sur électrodes d'ITO, et au maximum de +2,5 à -2,5 V pour les dispositifs sur

électrodes d'or. Dans le cas d'un résistor nous obtenons une droite puisqu'il est soumis à la loi d'Ohm, $U = R.I$. Dans le cas d'une MSDI nous pouvons observer un effet surlinéaire plus ou moins prononcé en fonction des matériaux utilisés. Il apparaît un plateau qui est dû à l'existence d'une énergie barrière aux interfaces. Il est nécessaire d'appliquer une tension suffisante afin de permettre la circulation des électrons au sein du dispositif.

3.2.2.2 L'exposition à l'humidité

Nous avons la possibilité d'étudier l'effet de l'eau sur nos dispositifs indépendamment de l'ammoniac. Lors de cette étude, le taux d'humidité relative varie de 70 à 10 % et de 10 à 70 %, par pas de 20 % HR, avec des paliers de dix minutes. Elle permet d'étudier les effets de l'adsorption absorption et de la désorption de l'eau sur les propriétés électriques de nos dispositifs.

3.2.2.3 L'exposition ammoniac / humidité, NH_3/H_2O

La troisième expérience que nous pouvons réaliser est l'exposition de nos capteurs à l'ammoniac en présence d'un taux d'humidité connu. Nous faisons varier la concentration d'ammoniac de 90 ppm à 30 ppm, par pas de 30 ppm, et l'humidité de 70 % à 10 %, par pas de 20 % HR. Nous avons la possibilité de programmer le taux d'humidité à 0 % HR afin d'étudier uniquement l'effet de l'ammoniac. Ces expériences sont faites en cycles dynamiques avec des phases d'exposition et de repos généralement de 1 min – 4 min, excepté pour le cycle de conditionnement à l'ammoniac lors de la première exposition à ce gaz. Ce conditionnement consiste à appliquer trois cycles de 15 min – 60 min à 90 ppm d'ammoniac et 0 % HR. Nous pouvons ensuite faire nos études avec des cycles plus court, 1 min – 4 min. Le capteur étant conditionné à l'ammoniac. Lors de ces cycles courts nous pourrions mesurer la réponse du capteur et non son conditionnement à l'ammoniac.

3.2.3 Protocole de mesure

Nous avons choisi un protocole de mesure pour ces travaux de recherche qui sera appliqué à la majorité des MSDIs testées. Cependant, il peut être modifié en fonction des besoins du laboratoire.

Le protocole comporte dix-sept expériences lors des études classiques et dix-huit expériences lors de la première étude, le cycle supplémentaire est le cycle de conditionnement à

l'ammoniac (Tableau 2). Les expériences I(V) nous permettent de suivre l'évolution du capteur en fonction des expériences passées. Il est à noter que la détermination de l'I(V) avant toute exposition à l'ammoniac et l'humidité est fait dans les conditions ambiantes. Le taux d'humidité varie entre 40 % et 55 %.

Type d'expérience	Durée du cycle (min) Nombre de cycles	Tension (V) ITO Au	Concentration NH ₃ (ppm)	Taux d'humidité relative (%)
I(V)	- 5	-10 +10 -2,5 +2,5	-	-
H ₂ O	10 1	+10 +1	-	70
H ₂ O	10 1	+10 +1	-	70 50 30 10 30 50 70
H ₂ O	10 1	+10 +1	-	0
I(V)	- 5	-10 +10 -2,5 +2,5	-	-
NH ₃ conditionnement	15 (E) 60 (R) 5	+10 +1	90	0
NH ₃	1 (E) 4 (R) 5	+10 +1	90 60 30	0
I(V)	- 5	-10 +10 -2,5 +2,5	-	-
H ₂ O	10 1	+10 +1	-	70
NH ₃ H ₂ O	1 (E) 4 (R) 5	+10 +1	90 60 30	70 50 30 10
H ₂ O	10 1	+10 +1	-	70
NH ₃ H ₂ O	1 (E) 4 (R) 5	+10 +1	90 60 30	70 50 30 10
H ₂ O	10 1	+10 +1	-	0
I(V)	- 5	-10 +10 -2,5 +2,5	-	-
H ₂ O	10 1	+10 +1	-	70
H ₂ O	10 1	+10 +1	-	70 50 30 10 30 50 70
H ₂ O	10 1	+10 +1	-	0
I(V)	- 5	-10 +10 -2,5 +2,5	-	-

Tableau 2 Protocole de mesure appliqué aux capteurs testés lors de ces travaux de recherche.
Rouge : I(V). Bleu : H₂O. Vert : NH₃. - : pas de données programmables pour l'expérience.
(E) : Phase d'exposition, (R) : phase de repos.

Les différentes expériences à un seul taux d'humidité relative permettent le conditionnement au taux d'humidité souhaité pour l'expérience suivante. Ce conditionnement permet de mesurer l'effet de l'ammoniac en présence d'eau et non l'effet du changement de taux d'humidité. Lors des expériences NH_3 H_2O chaque changement de taux d'humidité relative est précédé par un cycle de repos de dix minutes afin de permettre le conditionnement à l'eau avant une nouvelle exposition à l'ammoniac.

3.2.4 Analyses des mesures capteurs

Dans cette partie nous présenterons les caractéristiques $I(V)$ ainsi que les résultats obtenus lors des expositions à l'humidité, à l'ammoniac sous air sec et à l'ammoniac en présence d'humidité. Lors de ces travaux de recherche nous nous sommes intéressés aux différents matériaux qui constituent la sous-couche des MSDIs. Nous avons réalisé des MSDIs avec les molécules **5** et **6** en tant que sous-couche. Trois autres molécules de familles différentes ont également été étudiées, un pérylène diimide perfluoré, PTDCDI- C_4F_7 , la phtalocyanine hexadécafluorée de cuivre, F_{16}PcCu , toutes deux synthétisées au laboratoire, et la tétracyanotriphénodioxazine fournie par T. Toupance et Y. Nicolas de l'ISM de l'université de Bordeaux, TétraCN-TPDO. Toutes ces MSDIs sont recouvertes d'une couche de Pc_2Lu de 50 nm déposée par sublimation sous vide.

Nous présenterons tout d'abord les études du résistor de Pc_2Lu , 50 nm, qui est utilisé comme référence. La comparaison de nos résultats à ceux de ce résistor nous permettent de vérifier la continuité de la sous-couche. En effet, si la sous-couche n'est pas continue, Pc_2Lu percole d'une électrode à l'autre et le dispositif se comporte comme un résistor de Pc_2Lu . Lorsqu'une caractéristique $I(V)$ d'une MSDI est linéaire, nous sommes amenés à comparer les valeurs obtenues avec les valeurs du résistor de Pc_2Lu . Cette comparaison nous permet d'affirmer que la sous-couche déposée était bien continue.

3.2.4.1 Préambule

La présentation des résultats qui va suivre nécessite quelques précisions afin de lever l'ambiguïté possible sur les mots-clés utilisés.

En ce qui concerne les expériences $I(V)$, comme les expériences sous ammoniac, en présence ou non d' H_2O , cinq cycles sont programmés afin de déterminer la stabilité des mesures. Les

valeurs numériques présentées seront toutes issues du 5^{ème} cycle afin de limiter les effets dus au changement d'un paramètre.

Il est important d'analyser la stabilité de la ligne de base au cours des cycles pour les expériences avec NH₃ H₂O. Elle est définie par l'ensemble des valeurs initiales de courant de chaque phase d'exposition à l'ammoniac, I_0 (Fig. 5). Cette analyse donne des informations sur la réversibilité des mesures et sur leur évolution en fonction des différents taux d'humidité relative.

Il existe plusieurs moyens de définir les réponses d'un capteur. Nous avons choisi la réponse relative, RR qui est définie ici par :

$$RR (\%) = \frac{\Delta I}{I_0} \times 100 = \frac{I - I_0}{I_0} \times 100$$

Avec I_0 : le courant au temps t_0 au début de la phase d'exposition à l'ammoniac (Fig. 5).

I : le courant à la fin de la phase d'exposition à l'ammoniac (Fig. 5).

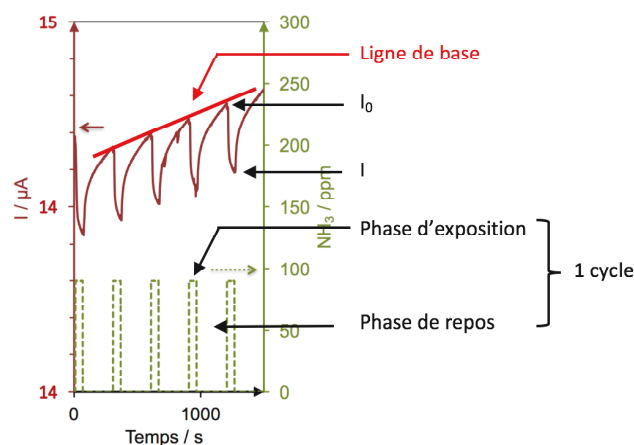


Figure 5 : Schéma des notions clés.

Si la ligne de base varie au cours des cinq cycles pour une concentration d'ammoniac et un taux d'HR donnés alors la RR de chacun de ces cinq cycles sera différente, même si la variation du courant entre exposition repos, $\Delta I = I - I_0$, est identique. Dans ce cas il sera nécessaire de s'intéresser au ΔI pour ces cinq cycles.

3.2.4.2 Résistor Pc_2Lu

Ce résistor est obtenu par sublimation sous vide de la bisphthalocyanine de lutécium, Pc_2Lu , synthétisée au laboratoire.⁹ Le film est caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible

sur une lame de verre et présente un $\lambda_{\max}$ à 670 nm pour la bande Q ainsi que la bande caractéristique due à la présence du radical à 466 nm (Fig. 6, courbe orange).

Un décalage bathochrome des longueurs d'onde existe entre le spectre d'absorption en solution dans le chloronaphtalène, CIN (Fig. 6, courbe bleue), et celui du film mince. Pour un film de 50 nm d'épaisseur, la bande Q est décalée de +12 nm et le pic correspondant à la transition HOMO – SOMO est décalé de +8 nm. La largeur à mi-hauteur de la bande Q du film est plus large. Les largeurs à mi-hauteur de la bande Q en solution et du film mince sont respectivement de 16 nm et de 42 nm, soit un facteur 2,6 entre la solution et le film mince.

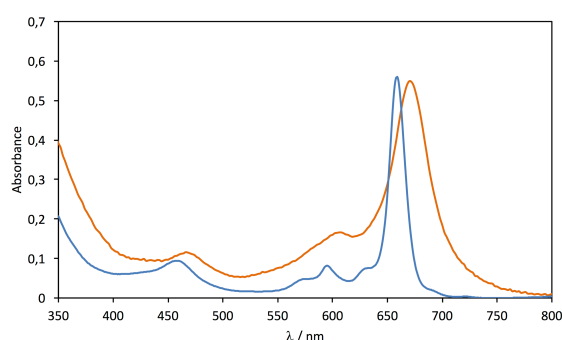


Figure 6 : Spectre d'absorption UV-visible d'un film de Pc_2Lu de 50 nm d'épaisseur (courbe orange) comparé à celui de Pc_2Lu en solution (CIN, courbe bleue).

3.2.4.2.1 Électrodes ITO

a Caractéristique I(V)

La caractéristique courant-tension de ce résistor est linéaire, comme attendu pour un résistor soumis à la loi d'Ohm. Le courant varie de +13,6 à -13,5 μA de +10 à -10 V avant toute exposition à l'ammoniac et à l'humidité (Fig. 7, courbe rouge). Lorsque cette caractéristique est enregistrée après l'ensemble des expériences, le courant reste symétrique mais est plus élevé, +16,4 μA , à +10 V (Fig. 7, courbe bleue).

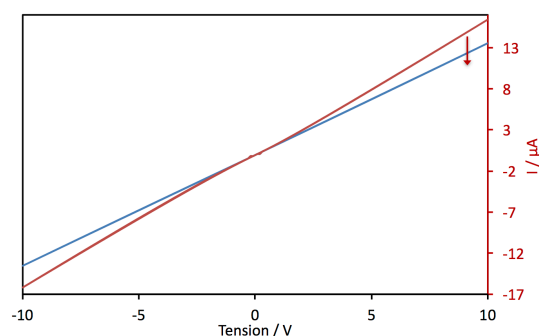


Figure 7 : Caractéristiques $I(V)$ d'un résistor de Pc_2Lu de -10 à +10 V.
Courbe rouge : $I(V)$ avant exposition à NH_3 et H_2O . Courbe bleue : $I(V)$ après exposition à NH_3 et H_2O .

b Exposition à l'humidité

Lors de l'exposition à l'humidité de ce résistor, le courant présente un comportement transitoire à 70 % HR, avec une diminution puis une augmentation du courant. Ensuite, le courant varie comme attendu face à l'humidité. C'est-à-dire que lorsque le taux d'humidité diminue le courant augmente puisque l'eau neutralise les charges positives au sein de Pc_2Lu . Entre 50 et 10 % HR l'augmentation est de +4,2 %, dont 75 % de cette augmentation a lieu entre 30 et 10 % HR. Tandis que la phase d'augmentation du taux d'humidité relative imposée est symétrique de la phase de diminution (Fig 8, courbe bleue), la variation du courant ne l'est pas. Par exemple, à 70 %, le courant est de 1,23 μA pendant la phase de diminution de l'humidité et de 1,27 μA pendant la phase d'augmentation. Cette différence est due à la quantité d'eau restée adsorbée / absorbée sur le capteur. La quantité d'eau désorbée est plus faible que la quantité d'eau adsorbée lors de cycles adsorption / désorption à un taux d'humidité relative donné¹⁰ (Fig 8).

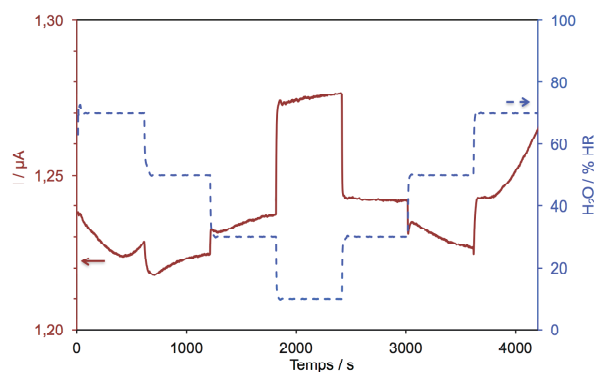


Figure 8 : Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité relative, 70 % $\rightarrow$ 10 % $\rightarrow$ 70 % HR, d'un résistor de Pc_2Lu .

c Exposition à l'ammoniac sous air sec

L'exposition à l'ammoniac sous air sec de ce résistor met en évidence une diminution du courant de -1,5 % à 90 ppm, -1,1 % à 60 ppm et -0,7 % à 30 ppm.

Pour rappel, Pc_2Lu est un matériau de type p, les charges majoritaires capables de circuler au travers de ce matériau sont positives. La diminution du courant est caractéristique de la neutralisation des porteurs de charge majoritaires au sein de la couche de Pc_2Lu . Cette neutralisation entraîne la diminution de la densité de porteurs de charge majoritaires et donc la diminution du courant comme expliqué dans le chapitre 1.

Le courant varie entre 1,3 et 1,4 μA lors de cette expérience. La ligne de base diminue tout au long de la mesure de -2,6 % (Fig. 9). Cependant, la variation du ΔI entre les cinq cycles à une même concentration d'ammoniac est très faible, 0,1 %.

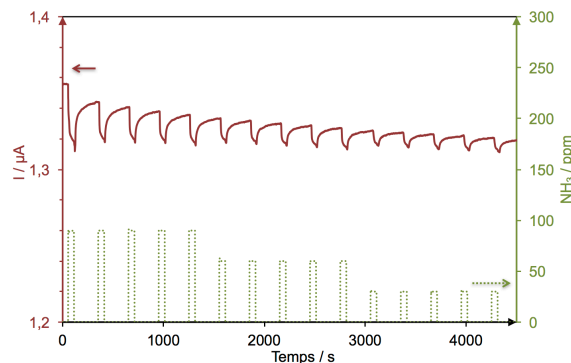


Figure 9 : Variation du courant lors de l'exposition à 3 concentrations d'ammoniac (90, 60 et 30 ppm), sous air sec du résistor de Pc_2Lu . Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

d Exposition à l'ammoniac sous air humide

Cette dernière expérience montre globalement une diminution du courant lors de l'exposition à l'ammoniac (Fig. 10 a). Le phénomène transitoire observé à 70 % HR se retrouve lors des expositions à l'ammoniac, c'est-à-dire qu'au cours d'une exposition à l'ammoniac le courant augmente puis diminue.

Il y a une diminution importante de la ligne de base au cours de la mesure, de -14,1 %, dont -11,7 % de cette diminution a lieu de 70 à 50 % HR.

Qualitativement, plus le taux d'humidité diminue plus la réponse du capteur vis-à-vis de l'ammoniac augmente. À 30 ppm d'ammoniac, la réponse du capteur est de -0,5 % à 70 % HR, -0,6 % à 50 % HR, -1,1 % à 30 % HR et -1,5 à 10 % HR. À un taux d'humidité de 50 % la réponse du capteur face aux différentes concentrations d'ammoniac est de -0,8 % à 90 ppm, -0,8 % à

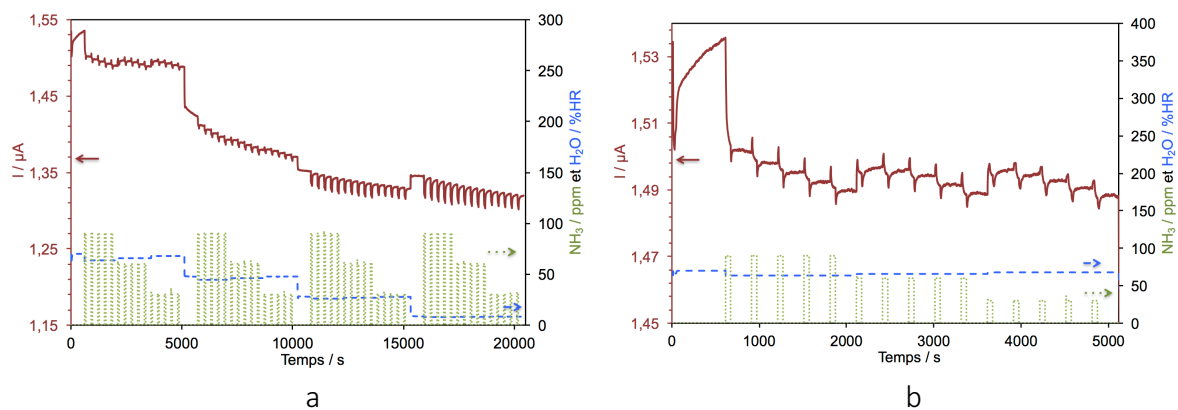


Figure 10 : a) Variation du courant lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) à différents taux d'humidité relative (70, 50, 30 et 10 %) d'un résistor de Pc_2Lu .

b) Zoom de la variation du courant à 70 % HR.

Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

60 ppm et -0,6 % à 30 ppm. Cependant, en raison du comportement transitoire du courant les valeurs relevées à 70 et 50 % HR ne sont pas très significatives (Fig 10 b).

3.2.4.2.2 Électrodes or

Pour rappel, la géométrie des électrodes d'or est différente de celles d'ITO.

a Caractéristique I(V)

La caractéristique courant-tension du résistor de Pc_2Lu sur électrodes d'or enregistrée de -2,5 à +2,5 V est linéaire. Le courant varie de 112,4 à -116,0 μA de +2,5 à -2,5 V avant toute exposition à l'ammoniac et à l'humidité (Fig. 11, courbe rouge). Lorsque cette caractéristique est enregistrée à l'issue de l'ensemble des expériences, le courant varie de 117,4 à -119,8 μA . Il s'agit de valeurs proches de celles mesurées avant exposition. Ce dispositif présente une légère dissymétrie de 2 à 4 μA avant et après les expériences (Fig. 11, courbe bleue).

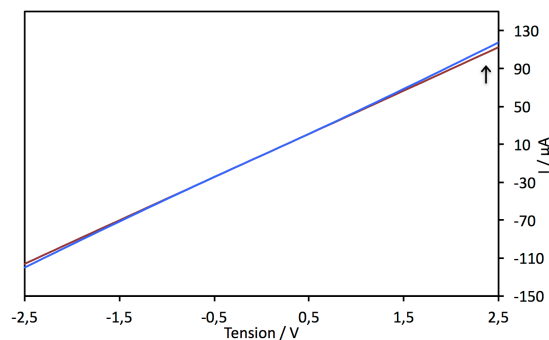


Figure 11 : Caractéristiques $I(V)$ d'un résistor de Pc_2Lu de -10 à +10 V sur électrodes d'or. Courbe rouge : $I(V)$ avant exposition à NH_3 et H_2O . Courbe bleue : $I(V)$ après exposition à NH_3 et H_2O .

b Exposition à l'humidité

Lors de cette expérience le courant est de l'ordre de $4,15 \cdot 10^{-5} \mu A$. La variation du courant en fonction de la variation du taux d'humidité est différente de celle sur électrodes d'ITO. En effet, le courant diminue de 0,3 % entre 70 et 50 % HR, puis de 1 % entre 50 et 30 % HR, et enfin de 3,2 % entre 30 et 10 % HR. Lors de l'augmentation du taux d'humidité relative, le courant augmente de -4,2 % entre 70 et 10 % HR (Fig. 12). L'amplitude du courant sur l'ensemble de l'expérience est $\Delta I = 0,18 \mu A$ alors que pour celle sur électrodes d'ITO elle est de 0,28 μA .

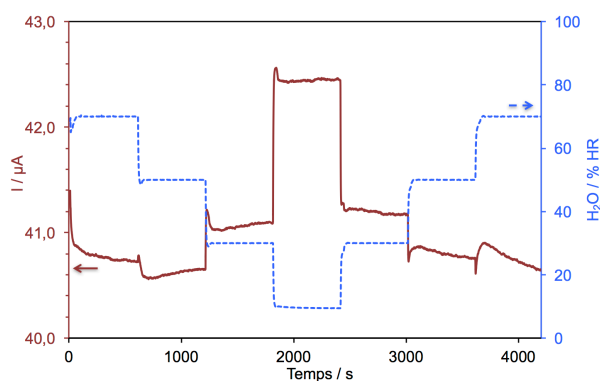


Figure 12 : Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité relative, 70 % → 10 % → 70 % HR, d'un résistor de Pc_2Lu sur électrodes d'or.

c Exposition à l'ammoniac sous air sec

Le courant diminue lors de l'exposition à l'ammoniac, de -0,7 % à 90 ppm, -0,5 % à 60 ppm et de -0,4 % à 30 ppm d'ammoniac (Fig. 13).

Contrairement au comportement sur électrodes d'ITO, la ligne de base diminue sur l'ensemble de la mesure de -2,4 %. Cependant, si l'on compare les ΔI des cinq cycles à 90 ppm et 30 ppm d'ammoniac, ils varient seulement de 0,5 μA . À 60 ppm, les ΔI ne varient donc pas malgré la variation de la ligne de base ; la réponse du capteur vis-à-vis de l'ammoniac est stable.

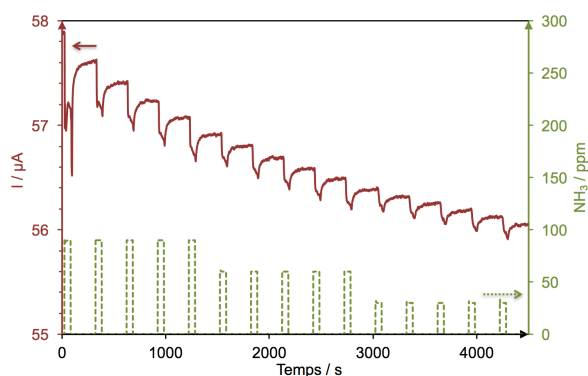


Figure 13 : Variation du courant lors de l'exposition à 3 concentrations d'ammoniac (90, 60 et 30 ppm), sous air sec d'un résistor de Pc_2Lu sur électrodes d'or.
Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

d Exposition à l'ammoniac sous air humide

Tout comme sous air sec, le courant diminue lorsque le capteur est exposé à l'ammoniac en présence d'humidité (Fig. 14). Cependant, la variation de la ligne de base avec le taux d'humidité est différente en présence d'ammoniac par rapport à l'étude en présence d'humidité seule. Les changements de taux d'humidité, de 50 à 30 % HR et de 30 à 10 % HR, induisent une augmentation du courant, comme lors de l'expérience sans ammoniac. Par

contre, pendant la durée des paliers à humidité fixe, la ligne de base dérive alors qu'elle était stable sans ammoniac.

Qualitativement, à 70 % HR le sens de variation du courant est identique à celui sur ITO. Entre 50 et 30 % HR la variation de la ligne de base est de -0,8 % et entre 30 et 10 % HR de +1,2 %. À un taux d'humidité fixe la ligne de base ne se stabilise pas, mais le ΔI pendant la phase d'exposition à l'ammoniac ne varie pas.

Quantitativement, la réponse du capteur vis-à-vis de l'ammoniac diminue avec le taux d'humidité relative comme pour le résistor sur ITO. À 30 ppm d'ammoniac, la réponse du capteur est de -1,7 % à 70 % HR, -1,6 % à 50 % HR, -1,3 % à 30 % HR et -0,9 % à 10 % HR. Si on se place à 50 % HR, la réponse du capteur vis-à-vis de l'ammoniac est de -2,5 % à 90 ppm, -2,1 % à 60 ppm et -1,6 % à 30 ppm. Ces réponses sont plus faibles sur électrodes d'or que sur ITO.

Le résistor de Pc_2Lu montre une sensibilité importante à l'humidité. Cependant, cette sensibilité est moindre sur électrodes d'or.

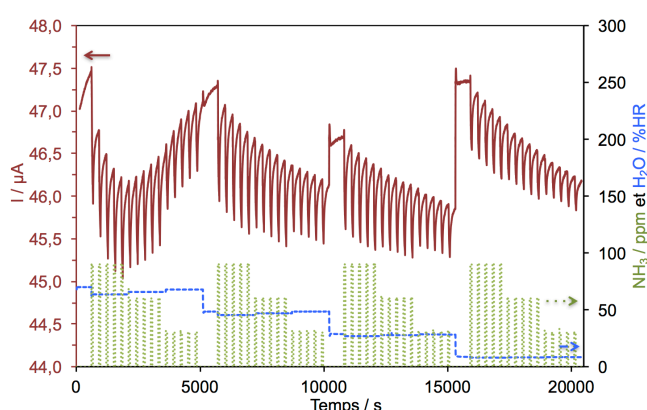


Figure 14 : Variation du courant lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) à différents taux d'humidité relative (70, 50, 30 et 10 %) d'un résistor de Pc_2Lu sur électrodes d'or.
Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

3.2.4.3 MSDI de type p

Pour rappel, les MSDIs sont constituées de deux couches de matériaux moléculaires (Fig. 2d). La sous-couche, l'Isolant Dopé, recouvre la totalité de la surface des électrodes. Le matériau qui constitue cette couche est plus résistif que la couche de Matériau Semi-conducteur qui la recouvre. Dans notre cas, la couche supérieure sera toujours composée de 50 nm de Pc_2Lu .

Lorsque la sous-couche est de type p, on parle de MSDI de type p.

La sous-couche est capable de transporter des charges positives, ainsi la nature des charges circulant dans les MSDIs de type p est positive. Ces charges traversent la sous-couche afin de

se propager au travers de Pc_2Lu , puis retraversent la sous-couche pour rejoindre l'électrode opposée.

L'exposition d'une MSDI de type p à un gaz donneur d'électron comme l'ammoniac entraîne une diminution du courant au sein du dispositif. Ce comportement est comparable à celui du résistor de Pc_2Lu vu précédemment.

La différence entre les deux dispositifs peut être remarquée durant l'étude de la caractéristique $I(V)$, car la MSDI n'est pas soumise à la d'Ohm. La caractéristique $I(V)$ est surlinéaire. Le plateau qui apparaît met en évidence la présence d'une énergie de barrière au sein de ce dispositif. Dans les MSDIs de type p cette énergie de barrière se retrouve majoritairement à l'interface entre les électrodes et la sous-couche plutôt qu'à l'interface entre les deux couches de type p.

3.2.4.3.1 MSDI 5 Pc_2Lu

La sous-couche est obtenue par évaporation spontanée du solvant (DMF) à partir de deux solutions à $6,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, **solution 1**, à $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, **solution 2**, de la molécule **5**. Ces dispositifs ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-vis sur lame de verre (Fig. 15). La comparaison avec le spectre du film de Pc_2Lu montre que Pc_2Lu a bien été déposée, avec la présence de la transition HOMO-SOMO à 470 nm. L'élargissement du pic centré à 667 nm est dû à la superposition des contributions des deux phtalocyanines déposées. Nous avons ensuite effectué une étude qualitative de ces MSDIs.

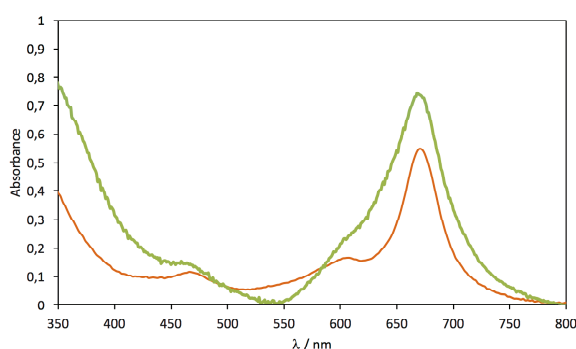


Figure 15 : Spectre d'absorption UV-visible de la MSDI 5/ Pc_2Lu (courbe verte) comparé à celui d'un film de Pc_2Lu (courbe orange).

a Électrodes ITO

Caractéristique $I(V)$

La MSDI 5 Pc_2Lu présente une caractéristique courant-tension surlinéaire comme attendue pour les MSDIs (Fig. 16). Le courant se situe dans la gamme du microampère. L' $I(V)$ enregistré pour le dispositif obtenu à partir de la **solution 2** avant toute exposition à l'humidité ou à

l'ammoniac présente une légère dissymétrie ($0,4 \mu\text{A}$), avec un courant de $6,6 \mu\text{A}$ à $+10 \text{ V}$ et de $-6,2 \mu\text{A}$ à -10 V .

Après une première série d'expériences, la courbe $I(V)$ montre une diminution du courant puisqu'à $+10 \text{ V}$ il est de $+3,0 \mu\text{A}$ et à -10 V de $-3,2 \mu\text{A}$, avec une dissymétrie de $0,2 \mu\text{A}$. Afin de mieux comparer la non linéarité des courbes, nous avons normalisé la caractéristique $I(V)$ après la série d'expériences. Pour ce faire, nous avons multiplié le courant pour obtenir la même valeur qu'au début de la série d'expériences à $+10 \text{ V}$ (Fig. 16, courbe bleue, pointillés).

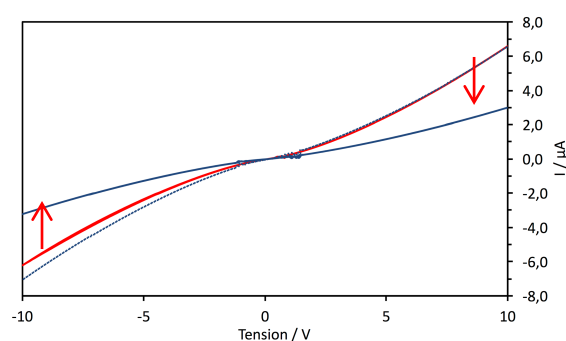


Figure 16 : Caractéristiques $I(V)$ de -10 à $+10 \text{ V}$ de la MSDI 5/ PC_2Lu obtenue à partir de la **solution 2**.
Courbe rouge : $I(V)$ avant expérience. Courbe bleue : $I(V)$ après expériences. Courbe bleue, pointillés : $I(V)$ après expériences, normalisée à $+10 \text{ V}$.

Exposition à l'humidité

Ce dispositif obtenu à partir de la **solution 2** montre une diminution du courant de $-6,8 \%$ lorsque le taux d'humidité relative diminue. Cette diminution est très marquée de 70 à 50% HR et correspond à $82,5\%$ de la diminution totale. Lors de l'augmentation des paliers d'humidité l'augmentation est visible au changement de taux, mais le courant diminue au cours du palier (Fig. 17).

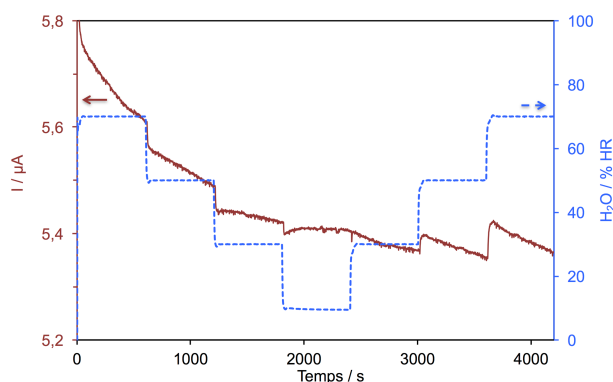


Figure 17 : Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité relative, 70% $\rightarrow$ 10% $\rightarrow$ 70% HR de la MSDI 5/ PC_2Lu .

Exposition à l'ammoniac sous air sec

Les deux dispositifs obtenus présentent une diminution du courant lors de l'exposition à l'ammoniac. Cette réponse est bien caractéristique d'une MSDI de type p. Nous pouvons donc dire que la phtalocyanine **5** est un matériau de type p, contrairement à $F_{16}PcCu$. L'effet de la substitution d'un atome de fluor par un groupement électrodonneur sera discuté en détail ultérieurement (section 3.3).

Le dispositif obtenu à partir de la **solution 1** affiche une diminution du courant lors de l'exposition à l'ammoniac de -3,2 % à 90 ppm, -2,1 % à 60 ppm et de -1,6 % à 30 ppm. La ligne de base dérive de -2,2 % entre 90 ppm et 60 ppm d'ammoniac puis se stabilise à 30 ppm (Fig. 18).

La diminution du courant de ce dispositif est supérieure à celle observée avec la **solution 2**, -0,8 % à 90 ppm, -0,66 % à 60 ppm et de -0,5 % à 30 ppm. De plus la ligne de base dérive de -2,4 % sur l'ensemble de la mesure.

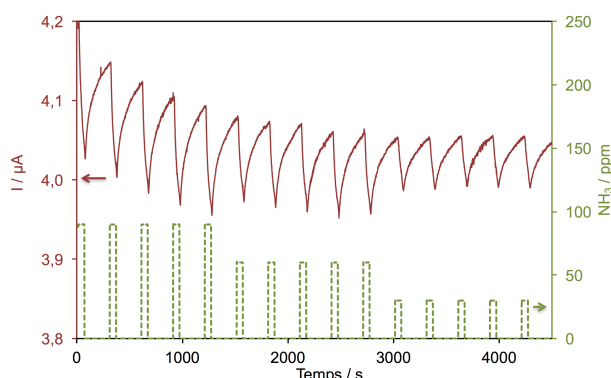


Figure 18 : Variation du courant de la MSDI **5**/ Pc_2Lu obtenue à partir de la **solution 1** exposée à 3 concentrations d'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) sous air sec. Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

Exposition à l'ammoniac sous air humide

Le courant diminue sous ammoniac. Le dispositif obtenu à partir de la **solution 2** présente une diminution de la ligne de base en fonction du taux d'humidité de -18,1 % sur l'ensemble de la mesure. 71 % de cette diminution a lieu entre 70 et 50 % HR. À 50, 30 et 10 %HR la ligne de base se stabilise après les 5 cycles d'exposition à 90 ppm.

La réponse du capteur vis-à-vis d'une concentration d'ammoniac diminue en fonction du taux d'humidité à partir de 50 % d'humidité relative. À 30 ppm d'ammoniac, la réponse du capteur est de -1,6 % à 70 % HR, -1,9 % à 50 % HR, -1,5 % à 30 % HR et -1,1 à 10 % HR.

À un taux d'humidité de 50 % la réponse du capteur face aux différentes concentrations d'ammoniac est de -3,8 % à 90 ppm, -2,9 % à 60 ppm et -1,9 % à 30 ppm (Fig 19).

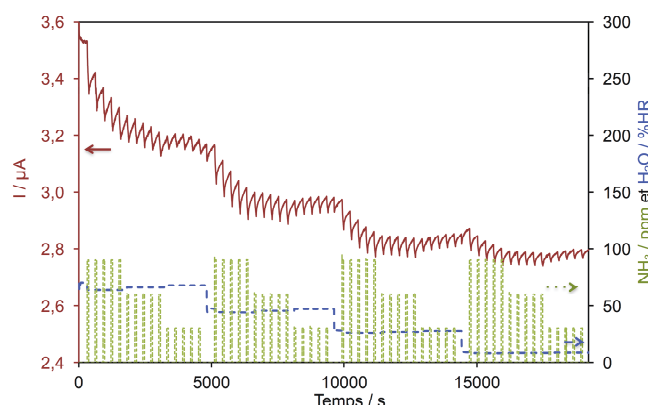


Figure 19 : Variation du courant lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) à différents taux d'humidité relative (70, 50, 30 et 10 %) de la MSDI 5/Pc₂Lu obtenue à partir de la **solution 2**.
Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

b Électrodes or

La sous-couche de ce dispositif est obtenue à partir de 85 μL de la **solution 2** par évaporation spontanée de solvant.

Caractéristique I(V)

La MSDI 5 Pc₂Lu présente une caractéristique courant-tension quasi linéaire. Avant toute exposition, le courant varie entre +16,0 μA à +2 V et -16,7 μA à -2 V (Fig. 20 courbe rouge). Après une série d'expositions à l'ammoniac le courant diminue, et n'est plus que +4,1 μA à +10 V avec une légère dissymétrie (Fig. 20 courbe bleue). L'effet surlinéaire caractéristique des MSDIs n'étant pas marqué, il est nécessaire de comparer cet I(V) à celui du résistor de Pc₂Lu. Le courant dans ce dispositif est d'un ordre de grandeur plus faible que celui d'un résistor de Pc₂Lu. Nous pouvons donc affirmer qu'il s'agit bien d'une MSDI avec une sous-couche continue.

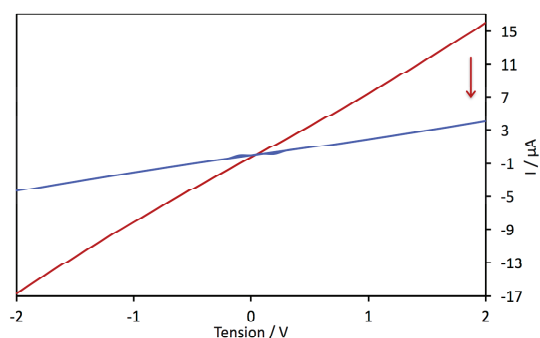


Figure 20 : Caractéristiques I(V) de -10 à +10 V de la MSDI 5/Pc₂Lu sur électrodes d'or.
Courbe rouge : I(V) avant expérience. Courbe bleue : I(V) après expériences.

Exposition à l'humidité

La MSDI 5 Pc_2Lu sur électrodes d'or a une sensibilité à l'eau plus faible que le dispositif sur électrodes d'ITO (Fig. 21). En effet, la diminution du courant n'est que de -1,6 % entre 70 et 50 % HR, et surtout elle est quasiment nulle entre 50 et 30 % HR. De façon étonnante, alors que le courant diminue en même temps que l'humidité relative de 70 à 30 % HR, il augmente entre 30 et 10 % HR, de +1,3 %, ce qui n'était pas le cas sur ITO. Entre le début et la fin de l'expérience, le courant ne varie que de -0,1%, contre -6,8 % sur électrodes d'ITO.

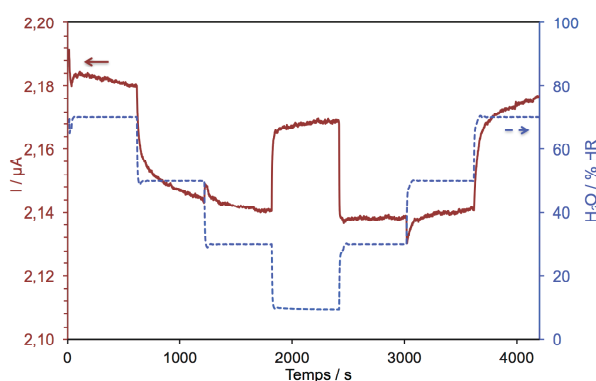


Figure 21: Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité relative, (70 % → 10 % → 70 % HR) de la MSDI 5/ Pc_2Lu sur électrodes d'or

Exposition à l'ammoniac sous air sec

Lors de l'exposition à l'ammoniac, le courant diminue de -0,9 % à 90 ppm, -0,7 % à 60 ppm et de -0,5 % à 30 ppm. Le courant se situe dans la même gamme que sur ITO. La variation de la ligne de base est de -3,2 % sur l'ensemble de la mesure contre -2,4 % au maximum pour l'ITO, sans stabilisation des ΔI sur électrodes d'or (Fig. 22).

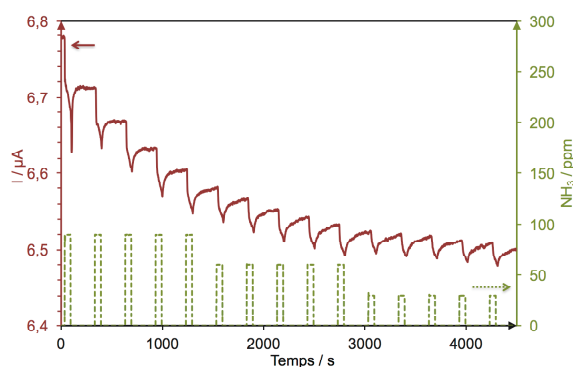


Figure 22 : Variation du courant de la MSDI 5/ Pc_2Lu sur électrodes d'or exposée à 3 concentrations d'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) sous air sec. Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

Exposition à l'ammoniac sous air humide

La variation du courant lors de l'exposition à l'ammoniac sous air humide est négative. La ligne de base diminue de -10,6 % au cours de l'expérience dont 61 % pendant les cycles à 70 % HR. Entre 30 et 10 % HR la ligne de base augmente légèrement. Le profil du courant vis-à-vis de l'humidité en présence d'ammoniac est corrélé à celui vis-à-vis de l'humidité seule.

A 30 et 10 % HR la ligne de base est stable (Fig. 23 b). La variation de courant ΔI du capteur pendant les phases d'exposition à une même concentration d'ammoniac et à un taux d'humidité relative fixe est très stable, avec un écart maximum de 0,1 %, à 70 et 50 % HR.

À une même concentration, la réponse à l'ammoniac diminue lorsque le taux d'humidité relative diminue. À 30 ppm d'ammoniac, la réponse du capteur est de -1,9 % à 70 % HR, -1,8 % à 50 % HR, -1,5 % à 30 % HR et -1,1 à 10 % HR.

À un taux d'humidité de 50 % la réponse du capteur face aux différentes concentrations d'ammoniac est de -2,7 % à 90 ppm, -2,3 % à 60 ppm et -1,8 % à 30 ppm (Fig. 23 a).

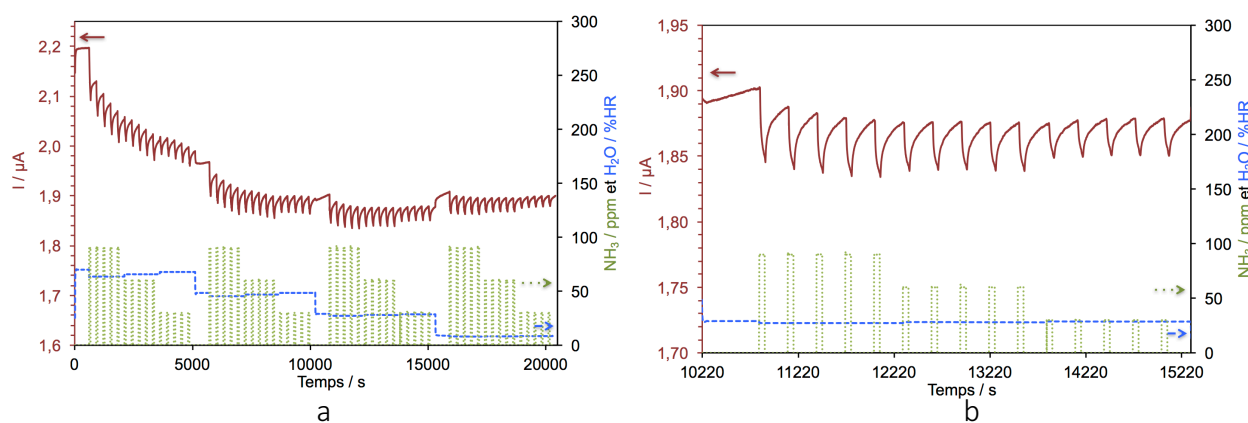


Figure 23 : a) Variation du courant lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) à différents taux d'humidité relative (70, 50, 30 et 10 %) de la MSDI 5/PC₂Lu sur électrodes d'or.
b) Zoom de a) à 30 % HR. Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

3.2.4.3.2 MSDI 6 Pc_2Lu

La sous-couche est obtenue par évaporation spontanée de solvant à partir d'une solution à $2,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de la molécule **6** dans le DMF. Ce dispositif a été caractérisé par absorption UV-vis sur lame de verre (Fig. 24). Nous avons ensuite effectué une étude qualitative de cette MSDI. La comparaison avec le spectre du film de Pc_2Lu montre que Pc_2Lu a bien été déposée avec la présence de la transition HOMO-SOMO. Le pic centré à 668 nm porte un épaulement vers 700 nm. Cet élargissement et cet épaulement sont le signe d'interactions fortes à l'état solide qui empêchent de distinguer clairement les deux molécules. Nous avons ensuite effectué une étude qualitative de ces MSDIs.

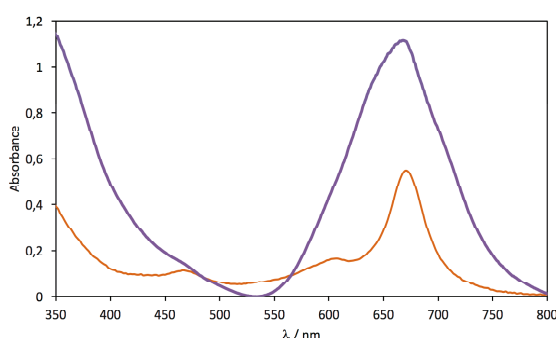


Figure 24 : Spectre d'absorption UV-visible de la MSDI **6**/ Pc_2Lu (courbe violette) comparé à celui du film de Pc_2Lu (courbe orange).

a Électrodes ITO

Caractéristique I(V)

La MSDI **6** Pc_2Lu présente une caractéristique courant-tension surlinéaire comme attendue pour les MSDIs (Fig. 25 courbe rouge). L'I(V) enregistré avant toute exposition à l'humidité ou à l'ammoniac met en évidence un courant de $+0,6 \mu\text{A}$ à $+10 \text{ V}$. Il est symétrique, ce qui n'était pas le cas pour le dispositif **5** Pc_2Lu .

À l'issue de l'ensemble des mesures, un dernier I(V) montre une diminution du courant puisqu'à $+10 \text{ V}$, le courant mesuré est maintenant de $+0,5 \mu\text{A}$ contre $+0,6 \text{ V}$ précédemment. Le caractère surlinéaire de la courbe est moins marqué (Fig. 25 courbe bleue).

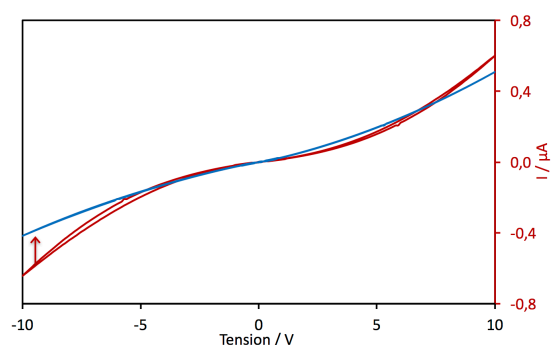


Figure 25 : Caractéristiques $I(V)$ de la MSDI 6/PC₂Lu de -10 à +10 V.
Courbe rouge : $I(V)$ avant expérience. Courbe bleue : $I(V)$ après expériences.

Exposition à l'humidité

Lors de la première exposition à 70 % HR, le courant diminue puis augmente fortement. Ensuite, le courant augmente lors de la diminution du taux d'humidité relative, puis est quasiment stable pendant l'augmentation de l'HR jusqu'à 50 % HR. Le courant diminue à nouveau fortement lors du passage de 50 à 70 % HR. Globalement, le capteur est très peu sensible aux variations d'humidité entre 10 et 50 % (Fig. 26).

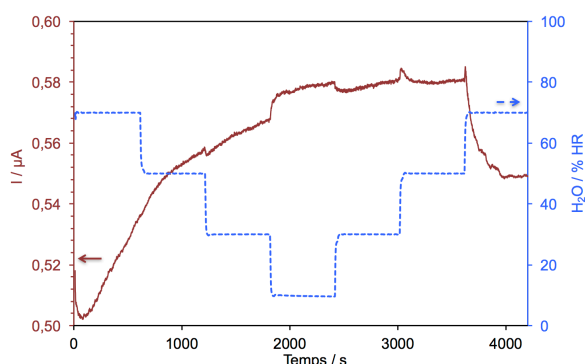


Figure 26 : Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité relative, 70 % → 10 % → 70 % HR de la MSDI 6/PC₂Lu.

Exposition à l'ammoniac sous air sec

Cette expérience met en évidence une diminution du courant lors des expositions à l'ammoniac de -2,6 % à 90 ppm, -1,9 % à 60 ppm et de -1,2 % à 30 ppm. Cette réponse est également caractéristique d'une MSDI de type p. Le courant se situe dans la gamme de 10^{-1} μA. Sur l'ensemble de la mesure, la ligne de base dérive de -2,7 % sous air sec (Fig. 27). Les dérives de la ligne de base et du ΔI sont plus importantes à 90 ppm.

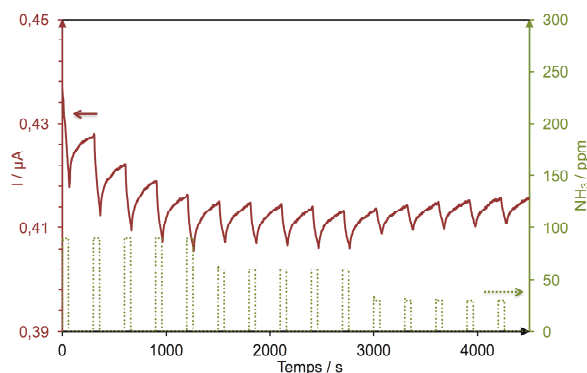


Figure 27 : Variation du courant de la MSDI **6**/Pc₂Lu exposée à 3 concentrations d'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) sous air sec.
Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

Exposition à l'ammoniac sous air humide

Lors de l'exposition à l'ammoniac en présence d'humidité, le courant diminue (Fig. 28).

À 90 ppm d'ammoniac, ce dispositif montre une variation de la ligne de base. À 70 % HR elle augmente alors que pour les autres taux d'humidité relative cette ligne de base diminue. Sur l'ensemble de l'expérience, la ligne de base diminue en fonction du taux d'humidité relative. Cette diminution est de -26 %.

Tout comme la MSDI **5** Pc₂Lu, la réponse du capteur à une concentration d'ammoniac diminue lorsque le taux d'humidité relative diminue. À 30 ppm d'ammoniac, la réponse du capteur est de -2,3 % à 50 % HR, -1,5 % à 30 % HR et -1,1 à 10 % HR. En raison des artéfacts présents à 70 % HR la réponse du capteur ne peut être déterminée à ce taux d'humidité relative.

À 50 % d'humidité relative, la réponse du capteur aux différentes concentrations d'ammoniac est de -6,2 % à 90 ppm, -4,3 % à 60 ppm et -2,3 % à 30 ppm. Les réponses relatives de ce capteur sont supérieures à celles de la MSDI **5** Pc₂Lu.

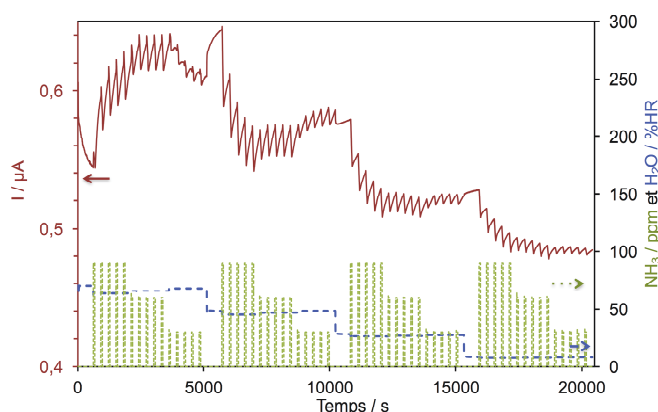


Figure 28 : Variation du courant lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) à différents taux d'humidité relative (70, 50, 30 et 10 %) de la MSDI **6**/Pc₂Lu.
Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

3.2.4.4 MSDI de type n

La sous-couche des MSDIs de type n est un matériau de type n. Seules les charges négatives sont capables de circuler à travers cette couche. Les charges qui circulent dans les MSDIs de type n sont donc négatives.

Lorsque la densité de charges majoritaires, positives, diminue dans la couche de Pc_2Lu au contact de l'ammoniac cela entraîne une augmentation la densité de charges minoritaires, négatives, à l'interface entre les deux matériaux. C'est pourquoi le courant augmente lorsqu'une MSDI de type n est exposée à l'ammoniac. On ne parlera plus de neutralisation des charges majoritaires, mais d'augmentation de la densité de charges négatives à l'interface entre les deux matériaux.

3.2.4.4.1 MSDI F_{16}PcCu Pc_2Lu

Au début de mes travaux de recherche au laboratoire, nous avons synthétisé la phthalocyanine hexadécafluorée de cuivre,¹¹ F_{16}PcCu , qui a ensuite été utilisée en tant que sous-couche pour les MSDIs. La MSDI F_{16}PcCu Pc_2Lu est composé de 45 nm de F_{16}PcCu recouvert de 50 nm de Pc_2Lu . Ces deux couches ont été déposées par deux sublimations sous vide successives sans casser le vide entre les deux. Ce dispositif est caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible (Fig. 29). Le pic caractéristique de F_{16}PcCu est bien présent à 777 nm.¹² La comparaison avec le spectre de Pc_2Lu montre bien la présence des deux couches pour notre MSDI. Il y a un décalage hypsochrome de la bande Q, 655 nm contre 670 nm lorsque Pc_2Lu est seule. Les mesures effectuées sur les MSDIs F_{16}PcCu Pc_2Lu ont été réalisées à +1 V peu importe la nature des électrodes. Nous n'avons pas étudié l'effet de l'ammoniac sous air sec pour ce dispositif.

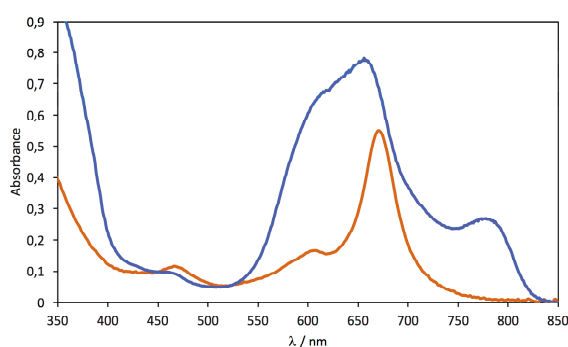


Figure 29 : Spectre d'absorption UV-visible de la MSDI $\text{F}_{16}\text{PcCu}/\text{Pc}_2\text{Lu}$ (courbe bleue) comparé à celui du film de Pc_2Lu (courbe orange).

a Électrodes ITO

Caractéristique $I(V)$

Avant toute expérience, ce dispositif présente une caractéristique courant-tension typique des MSDIs. La courbe est symétrique, avec un courant de $43,6 \mu\text{A}$ à $+10\text{V}$.

Après avoir subi l'ensemble des mesures, le courant est 2,7 fois plus faible, à $+10\text{V}$, avec une valeur d'environ $+16,1 \mu\text{A}$ (Fig. 30 courbe bleue). Afin de pouvoir comparer qualitativement ces deux courbes, $I(V)$ après les expériences est normalisé à $+10\text{V}$ par rapport à $I(V)$ avant expérience (Fig. 30 courbe bleue, pointillés). Cette normalisation met en évidence une faible diminution du caractère surlinéaire de la courbe après l'exposition à l'ammoniac et à l'eau.

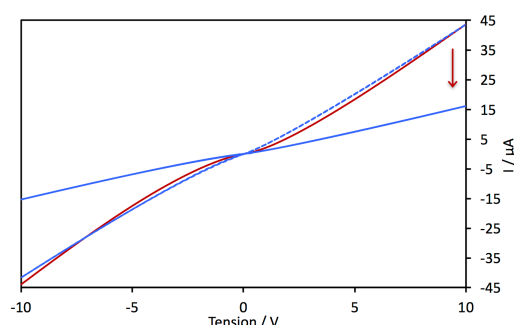


Figure 30 : Caractéristiques $I(V)$ de la MSDI $F_{16}\text{PcCu}/\text{Pc}_2\text{Lu}$ de -10 à $+10\text{V}$
Courbe rouge : $I(V)$ avant expérience. Courbe bleue : $I(V)$ après expériences. Courbe bleue, pointillés : $I(V)$ après expériences, normalisée à $+10\text{V}$.

Exposition à l'humidité

Lorsque le taux d'humidité relative diminue le courant diminue également (Fig. 31). Entre 70 et 10 % HR, il diminue de -21 %, dont 9 % entre 70 et 50 % HR. Le courant ne se stabilise pas lors du plateau ce qui signifie que de l'eau continue de désorber. Lorsque le taux d'humidité relative augmente le courant augmente de +18 % entre 10 et 70 % HR. Le courant se stabilise plus rapidement lors des paliers d'humidité. Un plateau apparaît qui indique que l'adsorption de l'eau à la surface de Pc_2Lu a atteint un état d'équilibre plus rapidement que lors de la désorption.

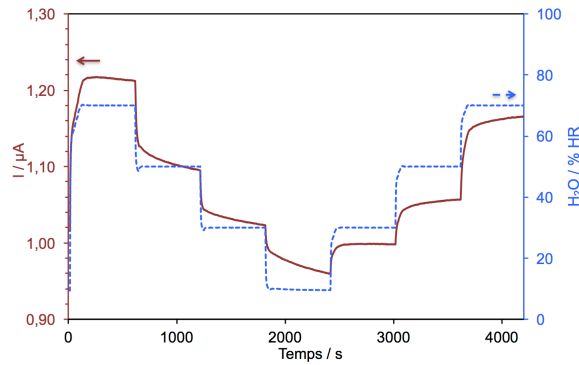


Figure 31 : Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité relative, 70 % → 10 % → 70 % HR de la MSDI $F_{16}PcCu/PC_2Lu$.

Exposition à l'ammoniac sous air humide

Le courant augmente lorsque la MSDI est exposée à l'ammoniac. C'est la réponse attendue dans le cas des MSDIs de type n. Lors de l'exposition à l'ammoniac en présence d'humidité, le courant est de l'ordre du microampère sous une tension de +1 V.

Sur l'ensemble de la gamme d'humidité relative, la ligne de base diminue de 15,7 %. D'un point de vue qualitatif ce comportement est similaire à celui observé lors d'exposition à l'humidité seule. Cependant, 52 % de cette diminution a lieu entre 70 et 50 % HR, contre 45 % lors d'exposition à l'humidité seule. Durant chaque palier d'humidité, la ligne de base est quasiment stable, excepté à 10 % HR.

Contrairement aux MSDIs de type p, on constate que la réponse du capteur à une concentration d'ammoniac donnée varie très peu en fonction des taux d'humidité. À 30 ppm d'ammoniac, la réponse du capteur est de +6,0 % à 70 % HR, +6,3 % à 50 % HR, +6,4 % à 30 % HR et +6,5 % à 10 % HR. Cependant, les ΔI sont plus stables que les réponses relatives et c'est ce paramètre qui devrait être utilisé pour quantifier la réponse du capteur (à 30 ppm $\Delta I \approx 7.10^{-8}$ A).

À un taux d'humidité de 50 % la réponse de cette MSDI aux différentes concentrations d'ammoniac est de +9,8 % à 90 ppm, +8,3 % à 60 ppm et +6,3 % à 30 ppm (Fig 32). Cette MSDI de type n est plus sensible à l'ammoniac que les MSDIs de type p étudiées, avec une sensibilité à l'eau moindre.

Comme la plupart des dispositifs que nous avons étudiés, la réponse n'est pas proportionnelle à la concentration en ammoniac. Ces dispositifs mériteraient d'être étudiés à plus faible concentration.

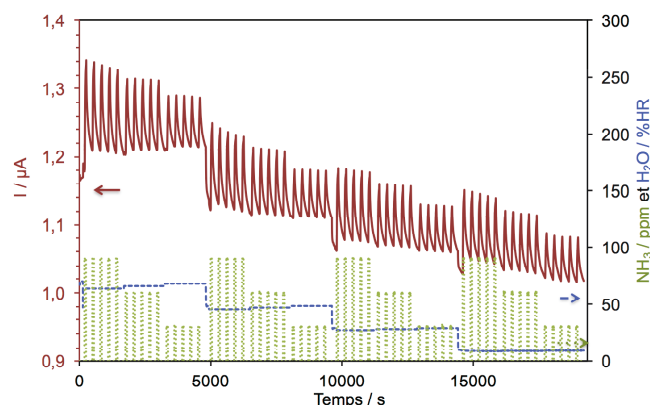


Figure 32 : Variation du courant lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) à différents taux d'humidité relative (70, 50, 30 et 10 %) de la MSDI $F_{16}PcCu/Pc_2Lu$.
Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

b Électrodes d'or

La MSDI $F_{16}PcCu/Pc_2Lu$ a été obtenue par le même procédé que son homologue sur ITO. Elle est composée d'une sous-couche de 50 nm de $F_{16}PcCu$ recouverte de 50 nm de Pc_2Lu .

Caractéristique $I(V)$

La caractéristique courant-tension de ce dispositif est très représentative des MSDIs, en effet la surlinéarité de la courbe est très prononcée. Le courant diminue significativement entre l' $I(V)$ enregistré avant toute exposition (Fig. 33 courbe rouge) et celui enregistré à la fin des expositions. Au début le courant est de $+13,8 \mu A$ à $+2,5 V$ et $-15,0 \mu A$ à $-2,5 V$. À la fin des expériences il est de $9,5 \mu A$ à $+2,5 V$ et de $-12,1 \mu A$ à $-2,5 V$.

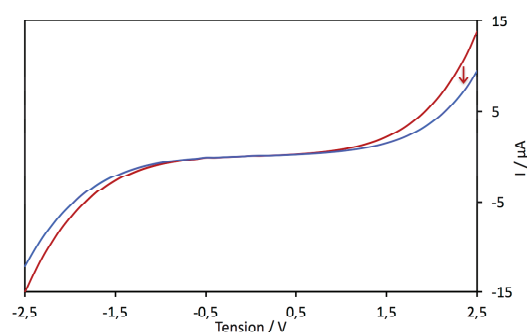


Figure 33 : Caractéristiques $I(V)$ de la MSDI $F_{16}PcCu/Pc_2Lu$ sur électrodes d'or de -10 à +10 V.
Courbe rouge : $I(V)$ avant expérience. Courbe bleue : $I(V)$ après expériences.

Exposition à l'humidité

Entre 70 et 10 % HR, le courant diminue continûment, avec une diminution globale de -11,1 % et sans stabilisation du courant à chaque palier d'humidité relative (Fig. 34). Lorsque les taux d'humidité relative augmente le courant augmente de +4,0 % entre 10 et 70 % HR. Contrairement à l'étape de désorption, le courant se stabilise à chaque palier d'humidité. Ce dispositif est moins sensible à l'eau que son homologue sur électrodes d'ITO.

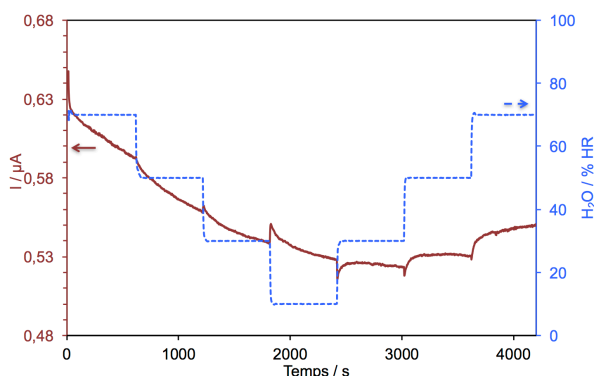


Figure 34 : Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité relative, 70 % $\rightarrow$ 10 % $\rightarrow$ 70 % HR de la MSDI $F_{16}PcCu/Pc_2Lu$ sur électrodes d'or.

Exposition à l'ammoniac sous air humide

L'exposition à l'ammoniac entraîne une augmentation du courant qui se situe encore dans la gamme du microampère.

À 70 % HR, la ligne de base varie fortement. D'un point de vue qualitatif, cette variation est l'opposé de la variation observée sur un résistor de Pc_2Lu sur électrodes d'or (Fig. 14) au même taux d'humidité. Entre 50 et 10 % HR, la stabilisation de la ligne de base n'est pas aussi bonne que celle de son homologue sur ITO. Cependant, la variation des ΔI à un taux d'humidité relative et une concentration d'ammoniac donnés est inférieure à 1 %.

Lors de l'exposition à l'humidité seule, il n'y a pas d'impact fort sur le courant lorsque le taux d'humidité relative diminue. Le comportement du capteur en présence d'humidité et d'ammoniac vis-à-vis du changement du taux d'humidité est comparable à son comportement face à l'humidité seule. Cependant, l'effet de l'ammoniac dans la gamme de concentration étudiée est beaucoup plus élevée que l'effet des variations de l'humidité relative.

Contrairement à celle de son homologue sur ITO, la réponse du capteur pour une concentration donnée d'ammoniac dépend du taux d'humidité à partir de 50 % HR. À 30 ppm d'ammoniac, la

réponse du capteur est de +19,7 % à 70 % HR, +20,9 % à 50 % HR, +19,3 % à 30 % HR et +14,8 % à 10 % HR.

À un taux d'humidité de 50 % la réponse de ce dispositif est de +38,8 % à 90 ppm, +32,0 % à 60 ppm et +20,9 % à 30 ppm (Fig. 35).

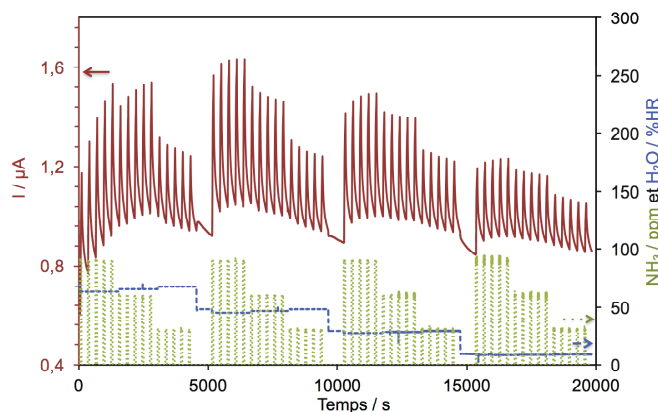


Figure 35 : Variation du courant lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) à différents taux d'humidité relative (70, 50, 30 et 10 %) de la MSDI $F_{16}\text{PcCu}/\text{Pc}_2\text{Lu}$ sur électrodes d'or. Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

3.2.4.4.2 MSDI PTCDI- C_4F_7 Pc_2Lu

La molécule de pérylène diimide fluoré, PTCDI- C_4F_7 , a été obtenue au laboratoire selon le protocole classique de synthèse des pérylènes diimides à partir du pérylène dianhydride tétracarboxylique,¹³ PTDCa. La MSDI PTCDI- C_4F_7 Pc_2Lu est obtenue par sublimation sous vide. L'épaisseur des deux couches est de 50 nm.

Ce dispositif est caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible sur lame de verre (Fig. 36). On retrouve la bande Q de Pc_2Lu à 670 nm avec une absorbance d'environ 0,5, ce qui est cohérent avec la valeur obtenue pour le résistor. On remarque que contrairement à la MSDI $F_{16}\text{PcCu}$ Pc_2Lu , la bande Q de Pc_2Lu ne subit pas de déplacement par rapport au résistor. La présence du radical est visible à 466 nm. L'absorbance à cette longueur d'onde est supérieure de 0,9 à celle du résistor. Cette augmentation provient de la superposition d'un pic d'absorption de PTCDI- C_4F_7 à Pc_2Lu . Le pic présent à 540 nm est également caractéristique de la sous-couche.

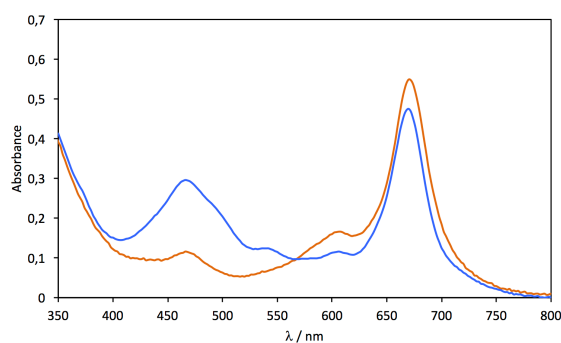


Figure 36 : Spectre d'absorption UV-visible de la MSDI PTCDI- C_4F_7 / Pc_2Lu (courbe bleue) comparé à celui d'un film de Pc_2Lu (courbe orange).

a Électrodes d'ITO

Caractéristique $I(V)$

La caractéristique courant-tension de ce dispositif est aussi très représentative des MSDIs. Le courant varie entre +3,2 et -3,4 μA de +10 à -10 V avant toute exposition (Fig. 37 courbe rouge). Après les expositions, le courant augmente légèrement. Il est de +3,4 et -4,4 μA à respectivement +10 et -10 V (Fig. 37 courbe bleue). On constate également la diminution de la non linéarité typique d'une MSDI.

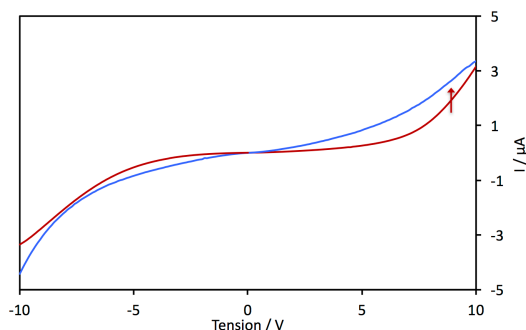


Figure 37 : Caractéristiques $I(V)$ de la MSDI PTCDI- C_4F_7 / Pc_2Lu de -10 à +10 V.
Courbe rouge : $I(V)$ avant expérience. Courbe bleue : $I(V)$ après expériences.

Exposition à l'humidité

Cette expérience est réalisée avec des paliers de 10 % HR, pour les besoins du laboratoire. Entre 70 et 10 % HR, le courant diminue continûment, globalement de -53 %, dont 35 % entre 70 et 50 % HR. Lors de l'augmentation des paliers d'humidité le courant augmente de +42 % entre 10 et 70 % HR. Cependant, il faut noter la stabilisation du courant au cours des paliers entre 30 % $\rightarrow$ 10 % $\rightarrow$ 50 % HR (Fig. 38).

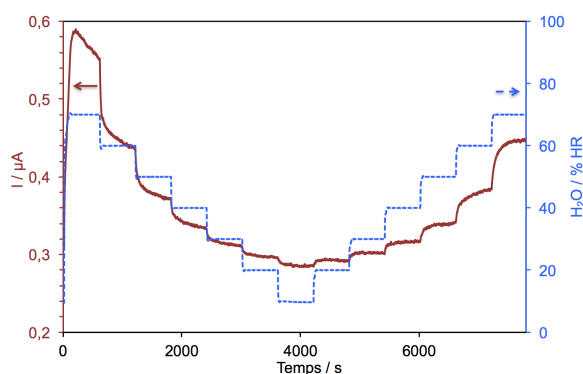


Figure 38 : Variation du courant lors de l'exposition à différents taux d'humidité relative, 70 % → 10 % → 70 % HR de la MSDI PTCDI- C_4F_7 /Pc₂Lu.

Exposition à l'ammoniac sous air humide

La sous-couche est bien un matériau de type n puisque le courant augmente lors de l'exposition à l'ammoniac. Le courant se situe entre 0,3 et 0,8 μA .

Sur l'ensemble de l'expérience, la ligne de base diminue de -62 %. À 70 % HR on observe une dérive importante de la ligne de base. La diminution du courant entre 70 et 50 % HR correspond à 67 % de la diminution totale de la ligne de base. Ce comportement rejoint celui observé dans l'expérience précédente, sans ammoniac. Ensuite, entre 50 et 10 % HR la ligne de base est stable, pour chaque palier.

Le taux d'humidité impacte la réponse du capteur vis-à-vis de la concentration d'ammoniac. À 30 ppm d'ammoniac, la réponse du capteur est de +15,1 % à 70 % HR, +18,7 % à 50 % HR, +15,5 % à 30 % HR et +8,4 % à 10 % HR. À un taux d'humidité de 50 % la réponse de ce dispositif est de +35,1 % à 90 ppm, +28,2 % à 60 ppm et +18,7 % à 30 ppm (Fig 39).

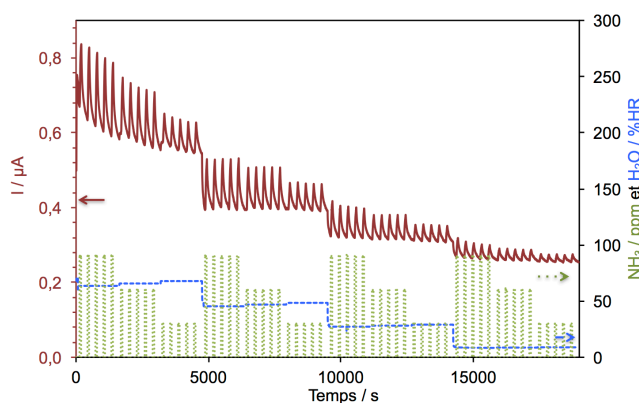


Figure 39 : Variation du courant lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) à différents taux d'humidité relative (70, 50, 30 et 10 %) de la MSDI PTCDI- C_4F_7 /Pc₂Lu.
Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

3.2.4.4.3 MSDI TétraCN-TIPS-TPDO Pc_2Lu

Les molécules dérivées de la triphénodioxazine, TPDO, possèdent un système conjugué étendu. Elles sont utilisées notamment comme colorants ou pigments.¹⁴ Elles ont récemment été utilisées dans le domaine de l'électronique organique pour réaliser des cellules solaires organiques,^{15,16} des dispositifs luminescents¹⁷ ou encore des transistors à effet de champ organiques, en tant que matériau de type n.¹⁸⁻²¹

Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du Pr Thierry Toupance de l'Institut des Sciences Moléculaires, ISM, de Bordeaux, nous avons réalisé des MSDIs avec un TPDO comme sous-couche. La molécule de tétracyano-triisopropylsilyléthyl triphénodioxazine, TétraCN-TIPS-TPDO, a été synthétisée²⁰ à Bordeaux. Différentes techniques de mises en forme de ce TPDO ont été utilisées pour l'étude de ce dispositif. Les études capteurs ont été réalisées sous air sec. Cette étude constitue la première étude des MSDIs avec cette famille de molécules en tant que sous-couche. Nous avons choisi de ne pas les étudier en présence d'humidité afin de comprendre en premier lieu leur comportement vis-à-vis de l'ammoniac. Une étude pourra être envisagée concernant l'ammoniac en présence d'humidité si cela se révèle nécessaire.

a Dépôt par spin coating de la sous-couche

Une première étude a été menée sur la MSDI TétraCN-TIPS-TPDO Pc_2Lu dont la sous-couche a été mise en forme par spin coating à l'ISM. Le dépôt a été fait à partir d'une solution de TétraCN-TIPS-TPDO à 50 °C de chloroforme et de chlorobenzène, 9:1. La couche de 50 nm de Pc_2Lu a été sublimée à l'ICMUB.

Ce dispositif a été caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible (Fig. 40 courbe noire). Le spectre du résistor de TétraCN-TIPS-TPDO a été enregistré (Fig. 40 courbe rouge, pointillés).

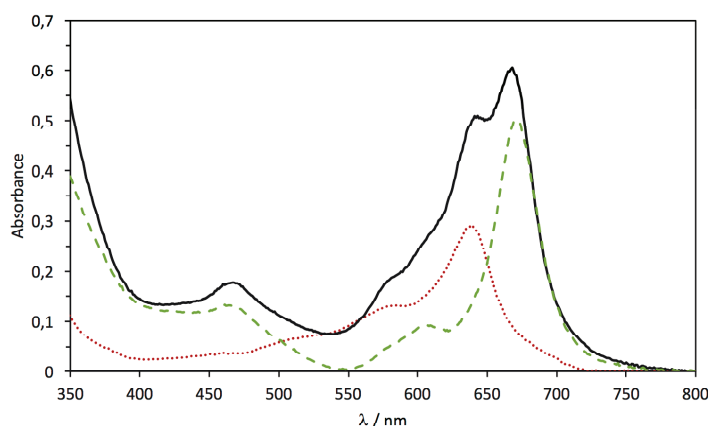


Figure 40 : Spectre d'absorption UV-visible de la MSDI TétraCN-TIPS-TPDO / Pc_2Lu (courbe noire), du film de TétraCN-TIPS-TPDO (courbe rouge, pointillés) et d'un film de Pc_2Lu (courbe verte, tirets).

La comparaison entre les spectres de la MSDI et du résistor montre bien la présence de cette molécule sur le dispositif MDSI. Les bandes d'absorption entre 500 et 640 nm sont caractéristiques de cette molécule.²⁰ On retrouve également les deux bandes caractéristiques de Pc_2Lu à 668 nm et 467 nm.

La caractéristique $I(V)$ de ce dispositif est quasiment linéaire et symétrique avec un courant de $+6,7 \mu\text{A}$ à $+10 \text{ V}$ (Fig. 41 a), avec une polarisation de $+1 \text{ V}$. Le courant augmente lors des expositions à l'ammoniac (Fig. 41 b). Ce comportement confirme que le TétraCN-TIPS-TPDO est un matériau de type n. Cependant, la réponse du capteur est très faible, 4,8 % sur une période d'exposition de 15 min. De plus, la réponse de ce capteur n'est pas stabilisée au bout de 15 min.

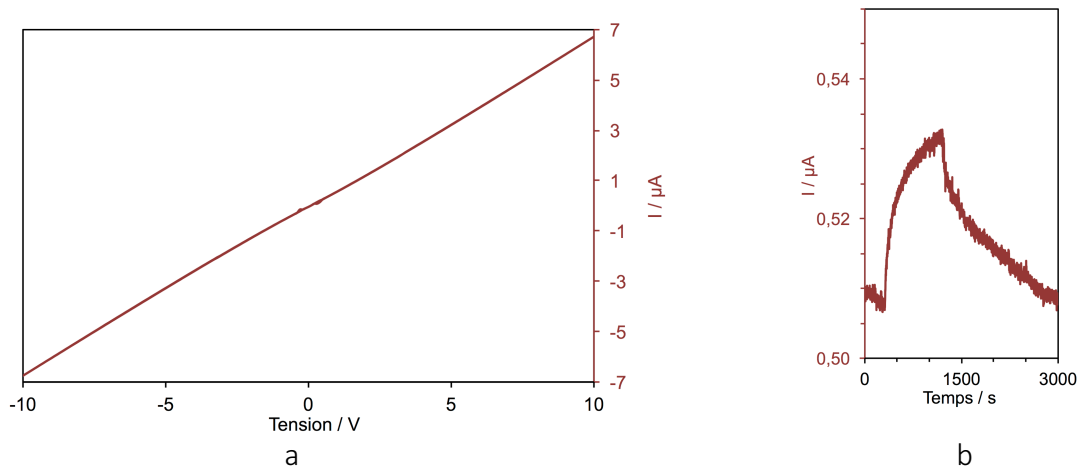


Figure 41 : a) Caractéristique $I(V)$ de la TétraCN-TIPS-TPDO / Pc_2Lu de -10 à +10 V.
b) : Variation du courant du même dispositif à 90 ppm d'ammoniac sous air sec.
Cycles exposition / repos 15 min / 60 min.

Au cours d'une série d'expériences ce dispositif ne s'est pas révélé stable dans le temps, avec en particulier une diminution de la réponse puis son inversion.

Nous avons alors étudié ce dispositif avec une sous-couche comprenant 13 % en masse de polystyrène afin de stabiliser le dépôt et permettre un meilleur recouvrement des électrodes. Cependant, les mesures sur ce dispositif ont abouti à la même conclusion que pour les films de TétraCN-TIPS-TPDO pur, c'est-à-dire un comportement de type n fugace.

b Sublimation sous vide de la sous-couche.

Au vu des précédents résultats nous avons opté pour la sublimation sous vide afin d'obtenir une couche de 50 nm de TétraCN-TIPS-TPDO recouverte de 50 nm de Pc_2Lu . La sous-couche se sublime à une température comprise entre 320 °C et 350 °C à $0,3 \text{ Å.s}^{-1}$.

Après des études capteurs, ce dispositif présente une meilleure stabilité dans le temps.

La caractéristique $I(V)$ présente un comportement surlinéaire plus important avec un courant plus faible, 2,3 μA , comparé au dispositif déposé par spin coating (Fig. 42).

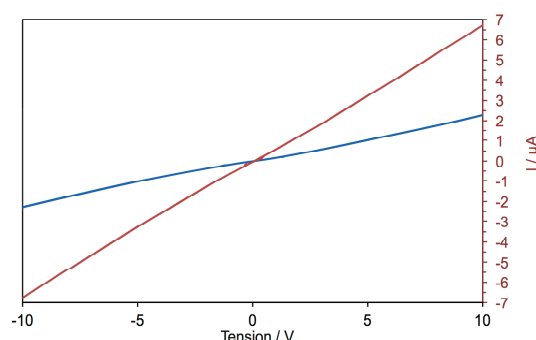


Figure 42 : Caractéristiques $I(V)$ des dispositifs TétraCN-TIPS-TPDO / Pc_2Lu obtenus par sublimation (courbe rouge) et par spin coating (courbe bleue) de -10 à +10 V.

Lorsque le capteur est exposé à l'ammoniac, on observe une augmentation du courant, ce qui indique que la sous-couche est de type n. En comparant avec le dispositif précédent, on constate qu'au cours d'une exposition de 15 min à 90 ppm d'ammoniac le courant augmente fortement pendant les premières minutes puis se stabilise. La stabilisation mise en évidence, par la présence du plateau, n'était pas visible lors de l'étude avec le dispositif obtenu par spin coating (Fig. 43 a).

Lors d'une étude en fonction de la concentration d'ammoniac on a pu constater une très bonne stabilité de la ligne de base au cours de la mesure, ce qui montre une bonne réversibilité du processus de dopage. De plus la réponse du capteur dépend de la concentration en ammoniac, +15,0 % à 90 ppm, +13,9 % à 70 ppm, +12,8 % à 50 ppm et +11,2 % à 30 ppm. Ces réponses sont comparables à celles obtenues avec une MSDI $F_{16}PcCu$ Pc_2Lu (Fig. 43 b).

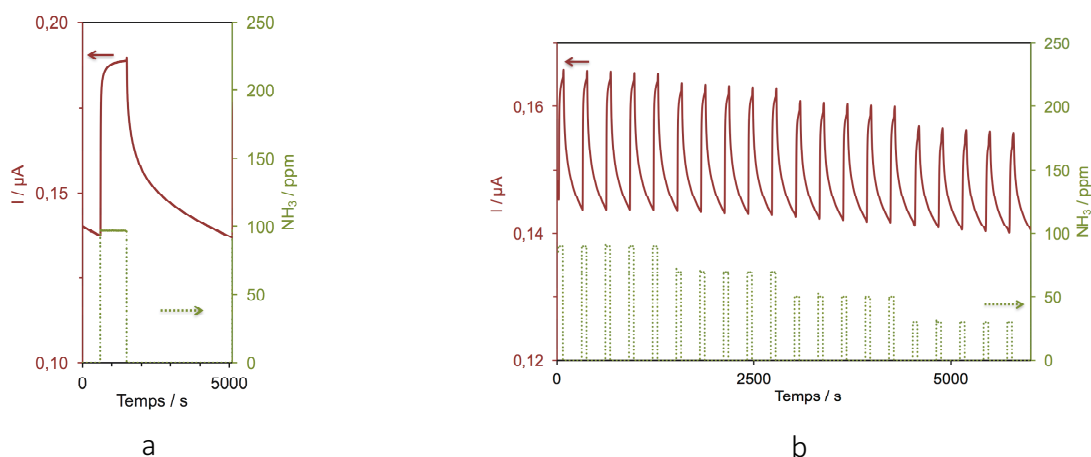


Figure 43 : Variation du courant de la MSDI TétraCN-TIPS-TPDO / Pc_2Lu obtenue par sublimation lors de l'exposition à l'ammoniac sous air sec.

- a) Concentration en ammoniac : 90 ppm, cycles exposition / repos 15 min / 60 min.
 b) Concentration en ammoniac : 90, 70, 50 et 30 ppm, cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

Ce dispositif a été caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible (Fig. 44). Le spectre montre deux nouvelles bandes d'absorption centrées à 459 nm, 485 nm et 581 nm. L'absence de pic à 638 nm montre la disparition de la molécule de TétraCN-TIPS-TPDO.

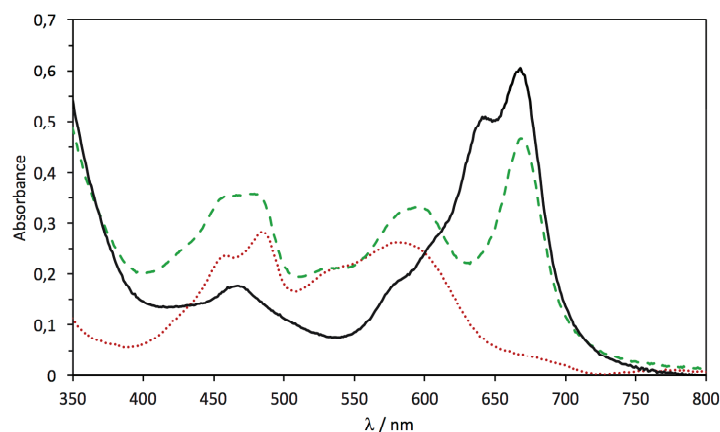


Figure 44 : Spectre d'absorption UV-visible des films TétraCN-TIPS-TPDO / Pc_2Lu (sous-couche obtenue par spin-coating, courbe noire), des films TétraCN-TIPS-TPDO / Pc_2Lu (sous-couche obtenue par sublimation, courbe verte, tirets) et du film de TétraCN-TIPS-TPDO obtenu par sublimation (courbe rouge, pointillés).

Cette disparition de TétraCN-TIPS-TPDO sur le spectre d'absorption UV-visible ne provient pas d'une dégradation de la molécule lors de sa sublimation. En effet, la température de dégradation de TétraCN-TIPS-TPDO est supérieure à 350 °C, cette donnée a été confirmée par analyse thermogravimétrique faite à Bordeaux.

Par ailleurs, l'analyse de masse du produit évaporé lors de la sublimation a montré un pic à $m/z = 748,3365$ qui peut être attribué à la molécule diprotonée, TétraCN-TIPS-TPDO- H_2 (Fig. 45),

l'écart entre la masse calculée et la masse expérimentale est de 1,6 ppm, ce qui confirme l'attribution de ce pic. Le spectre de masse de TétraCN-TIPS-TPDO (Fig. 45) présente deux pics, l'un à $m/z = 746,3193$ correspondant au pic moléculaire et l'autre correspondant à la fragmentation d'un groupement isopropyle ($M-43$). La forme réduite a été également caractérisée par infra-rouge avec la présence d'une vibration à 3372 cm^{-1} qui est associée à la vibration de la liaison N-H. En réalité, le phénomène mis en jeu lors de cette modification chimique est une réduction de la molécule de TétraCN-TIPS-TPDO. Une étude électrochimique menée au laboratoire par Rita Meunier-Prest a montré que la TétraCN-TIPS-TPDO pouvait se réduire facilement. Au cours de la sublimation qui se fait sous vide secondaire, en l'absence d'oxygène, la forme réduite se forme.

Celle-ci peut être stabilisée par des interactions π - π et des liaisons hydrogène à l'état solide, ce qui expliquerait la stabilité des dispositifs obtenus.

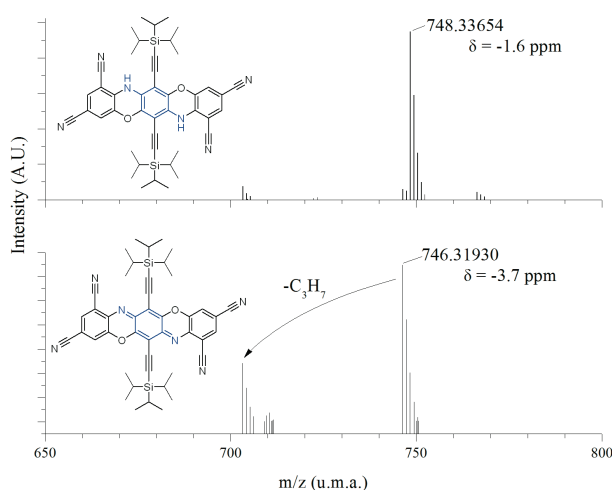


Figure 45 : Spectres de masse et représentations des molécules TétraCN-TIPS-TPDO- H_2 (masse calculée : $m/z = 748,3365$; haut) et TétraCN-TIPS-TPDO (masse calculée : $m/z = 746,3193$; bas).

3.2.4.5 Bilan des mesures capteurs

L'analyse qualitative des MSDIs étudiées lors de ces travaux montre qu'il existe deux types de MSDIs qui se distinguent par le sens de variation du courant lors de leur exposition à l'ammoniac. Si la variation de courant est positive, la MSDI est de type n et donc la nature des charges qui circulent dans ce dispositif est négative. Nous avons étudié trois MSDIs de type n avec $F_{16}PcCu$, PTCDI- C_4F_7 et TétraCN-TIPS-TPDO en tant que sous-couches. En revanche pour les MSDIs de type p, la variation de courant est négative et la nature des charges qui circulent au travers des couches est positive. Nous avons étudié deux MSDIs de type p avec les molécules **5** et **6** en tant que sous-couche.

La valeur du courant mesuré sur les caractéristiques $I(V)$ varie de 0,1 à 40 μA , et est dépendante de la sous-couche (Tableau 3). Il est possible de différencier un dispositif MSDI d'un résistor par la présence d'un plateau centré à 0 V. Ce plateau est plus marqué dans les MSDIs de type n que de type p car il est associé à la présence d'une énergie de barrière dans notre dispositif. Cette énergie est associée à la présence d'une jonction Schottky entre la sous-couche et les électrodes, mais elle est également associée à la présence d'une hétérojonction entre les deux matériaux moléculaires.

L'étude des dispositifs vis-à-vis de l'humidité seule (Fig. 46) a mis en évidence l'augmentation du courant lorsque que l'humidité diminue au travers du résistor de Pc_2Lu et de la MSDI **6** Pc_2Lu . C'est le comportement attendu pour les dispositifs de type p puisque l'eau neutralise les charges positives présentes dans la couche. Seules les charges positives sont capables de circuler au travers d'un dispositif de type p et si la densité de charge positive diminue alors le courant diminue. Nous avons calculé I/I_0 , avec I_0 la première valeur de courant lors de l'étude du dispositif vis-à-vis de l'humidité seule, ceci nous permet de comparer les dispositifs entre eux. Globalement, le comportement des MSDIs de type n, F_{16}PcCu Pc_2Lu et $\text{PTCDI-C}_4\text{-F}_7$ Pc_2Lu est l'opposé de celui observé pour les MSDIs de type p. La MSDI $\text{PTCDI-C}_4\text{-F}_7$ Pc_2Lu présente une importante sensibilité vis-à-vis de l'eau. On observe souvent une dissymétrie du courant entre la désorption et l'augmentation du taux d'humidité relative. Le capteur ne désorbe pas l'ensemble de l'eau présente à sa surface ou dans les couches. Lorsque le taux d'humidité augmente il absorbera moins d'eau pour un même taux d'humidité. L'effet de l'historique du capteur sur sa réponse est important.

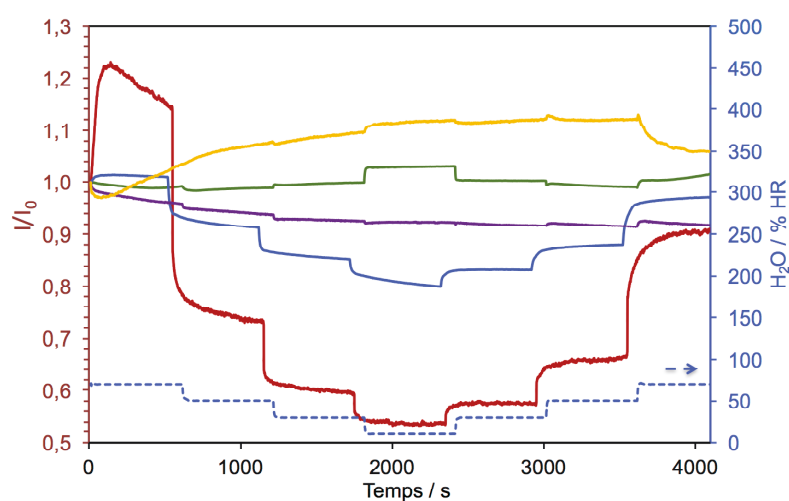


Figure 46: Étude de I/I_0 en fonction du temps des dispositifs vis-à-vis de l'humidité seule.
 Courbe verte : résistor de Pc_2Lu . Courbe jaune : **6**/ Pc_2Lu . Courbe violette : **5**/ Pc_2Lu .
 Courbe bleue : $\text{F}_{16}\text{PcCu}/\text{Pc}_2\text{Lu}$. Courbe rouge : $\text{PTCDI-C}_4\text{F}_7/\text{Pc}_2\text{Lu}$.

Les MSDIs de type p présentent des réponses négatives à l'ammoniac et les MSDIs de type n des réponses positives. Les expositions à l'ammoniac en présence d'humidité ont montré que pour l'ensemble des dispositifs MSDIs, lorsque la concentration en ammoniac augmente, la réponse du courant augmente en termes de valeur absolue (Fig. 47 a, Tableau 3). Les MSDIs de type p sont plus sensibles à l'ammoniac que le résistor de Pc_2Lu . La réponse du capteur vis-à-vis de l'ammoniac est dépendante de la sous-couche. Cependant, les meilleures réponses sont obtenues avec les MSDIs de type n. En effet, les charges qui circulent au travers de ces dispositifs ne seront pas neutralisés par l'eau.

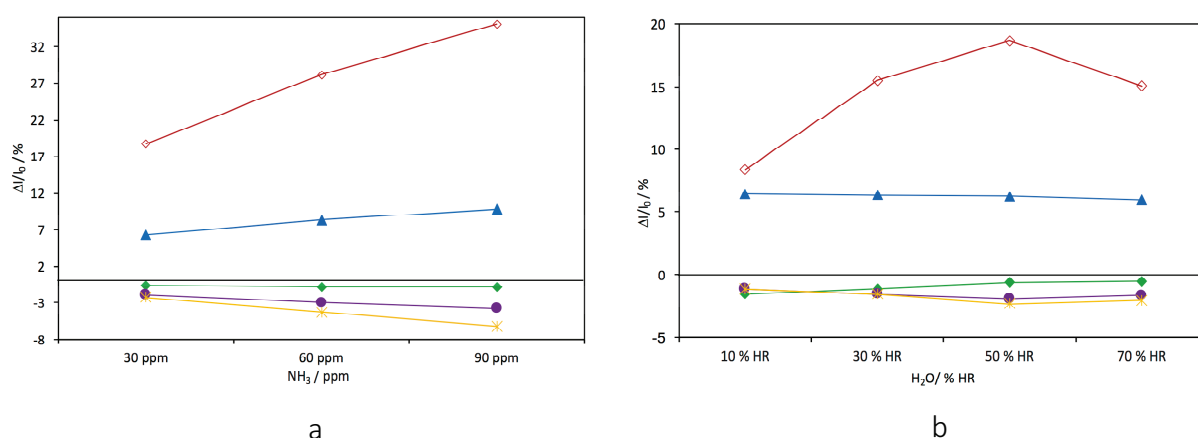


Figure 47 : a) Réponses relatives des dispositifs vis-à-vis de l'ammoniac à 50 % HR.
b) Réponses relatives des mêmes dispositifs vis-à-vis de l'humidité à 30 ppm d'ammoniac.
Courbe verte : résistor de Pc_2Lu . Courbe jaune : $\mathbf{6}/\text{Pc}_2\text{Lu}$. Courbe violette : $\mathbf{5}/\text{Pc}_2\text{Lu}$.
Courbe bleue : $\text{F}_{16}\text{PcCu}/\text{Pc}_2\text{Lu}$. Courbe rouge : PTCDI- $\text{C}_4\text{F}_7/\text{Pc}_2\text{Lu}$.

Si on s'intéresse plus particulièrement à l'effet de l'humidité en présence d'ammoniac, par exemple à 30 ppm (Fig. 47 b, Tableau 4), on constate que la MSDI PTCDI- $\text{C}_4\text{F}_7/\text{Pc}_2\text{Lu}$ présente une plus grande variation de réponse et que les MSDIs $\mathbf{5}/\text{Pc}_2\text{Lu}$ et $\mathbf{6}/\text{Pc}_2\text{Lu}$ varient de manières opposées au résistor de Pc_2Lu . En général, le dispositif MSDI limite l'effet de l'eau lors de la détection de l'ammoniac. Le cas de la MSDI PTCDI- $\text{C}_4\text{F}_7/\text{Pc}_2\text{Lu}$ est particulier, elle a la meilleure sensibilité vis-à-vis de l'ammoniac (Fig. 47 a), mais également la plus forte sensibilité à l'eau (Fig. 47 b), ce qui est l'inverse de ce que nous recherchons pour détecter l'ammoniac. On constate que la MSDI $\text{F}_{16}\text{PcCu}/\text{Pc}_2\text{Lu}$ est la plus performante puisqu'elle est très peu sensible aux variations d'humidité relative et qu'elle est capable de détecter différentes concentrations d'ammoniac.

En ce qui concerne les dispositifs sur électrodes d'or, l'étude par rapport à l'humidité seule montre une différence de comportement de la MSDI $F_{16}PcCu$ Pc_2Lu , la dissymétrie entre le début et la fin de l'expérience est plus importante que sur ITO (Fig. 48). La MSDI **5** Pc_2Lu montre une sensibilité moins importante sur électrodes d'or que sur ITO.

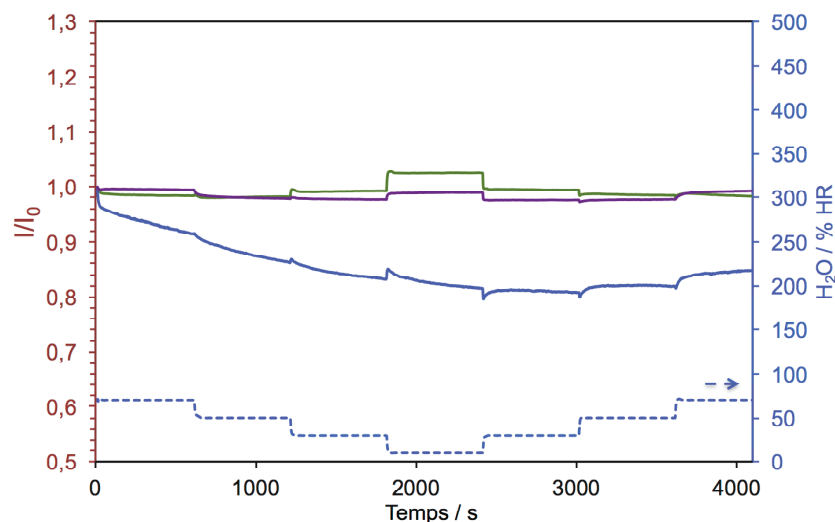


Figure 48: Étude de I/I_0 en fonction du temps des dispositifs vis-à-vis de l'humidité seule sur électrodes d'or.
Courbe verte : résistor de Pc_2Lu . Courbe violette : **5**/ Pc_2Lu . Courbe bleue : $F_{16}PcCu/Pc_2Lu$.

Les études de l'ammoniac en présence d'humidité montrent une réponse relative du capteur $F_{16}PcCu$ Pc_2Lu plus importante sur électrodes d'or, que ce soit par rapport à l'humidité ou à l'ammoniac (Fig. 49 a et b). En revanche en ce qui concerne les dispositifs de type p, la différence entre le résistor et la MSDI **5** Pc_2Lu a grandement diminué. Le résistor de Pc_2Lu est plus stable sur électrodes d'or.

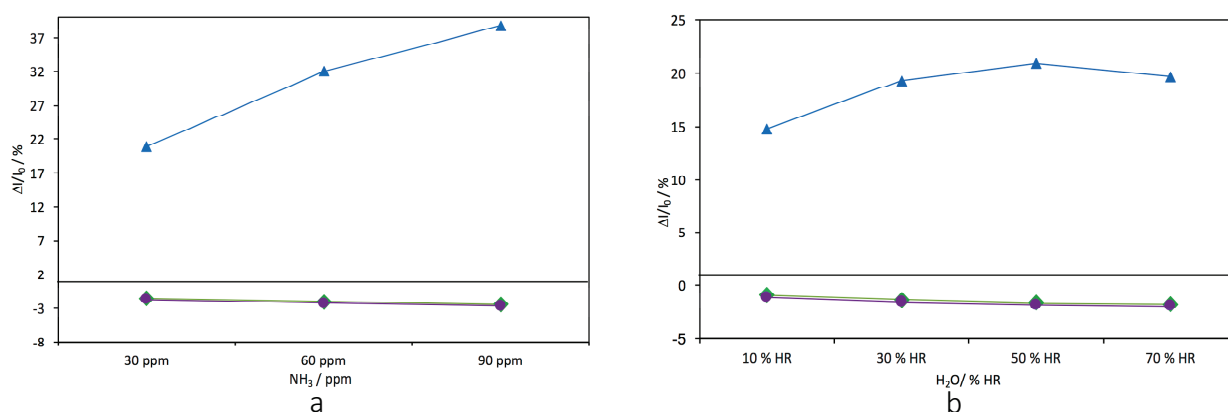


Figure 49 : a) Réponses relatives des dispositifs vis-à-vis de l'ammoniac à 50 % HR sur électrodes d'or.
b) Réponses relatives des mêmes dispositifs vis-à-vis de l'humidité à 30 ppm d'ammoniac.
Courbe verte : résistor de Pc_2Lu . Courbe violette : **5**/ Pc_2Lu . Courbe bleue : $F_{16}PcCu/Pc_2Lu$.

Électrodes	MSDIs	I(V) μ A		RR à NH ₃ à 50 % HR %		
		-10 V	+10 V	90 ppm	60 ppm	30 ppm
ITO	Pc ₂ Lu	-16,2	+16,4	-0,8	-0,8	-0,6
	5 Pc ₂ Lu	-3,23	+3	-3,8	-3,0	-1,9
	6 Pc ₂ Lu	-0,42	+0,51	-6,2	-4,3	-2,3
	F ₁₆ PcCu Pc ₂ Lu	-15,4	+16,1	+9,8	+8,3	+6,3
	PTCDI-C ₄ F ₇ Pc ₂ Lu	-3,4	+3,2	+35,1	+28,2	+18,7
Au	Pc ₂ Lu	-119	+117	-2,5	-2,1	-1,6
	5 Pc ₂ Lu	-16,7	-16,0	-2,7	-2,3	-1,8
	F ₁₆ PcCu Pc ₂ Lu	-12,1	+9,45	+38,8	+32,0	+20,9

Tableau 3 : Résumé des caractéristiques I(V) et des réponses relatives vis-à-vis de l'ammoniac pour l'ensemble des MSDIs étudiées, à 50 % d'humidité relative

Électrodes	MSDIs	RR à l'humidité relative à 30 ppm d'ammoniac %			
		70 % HR	50 % HR	30 % HR	10 % HR
ITO	Pc ₂ Lu	-0,5	-0,6	-1,1	-1,5
	5 Pc ₂ Lu	-1,6	-1,9	-1,5	-1,1
	6 Pc ₂ Lu	-2,0	-2,3	-1,5	-1,1
	F ₁₆ PcCu Pc ₂ Lu	+6,0	+6,3	+6,4	+6,5
	PTCDI-C ₄ F ₇ Pc ₂ Lu	+15,1	+18,7	+15,5	+8,4
Au	Pc ₂ Lu	-1,7	-1,6	-1,3	-0,9
	5 Pc ₂ Lu	-1,9	-1,8	-1,5	-1,1
	F ₁₆ PcCu Pc ₂ Lu	+19,7	+20,9	+19,3	+14,8

Tableau 4 : Résumé des réponses relatives à 30 ppm d'ammoniac en fonction de l'humidité relative pour l'ensemble des MSDIs étudiées.

Il faut néanmoins tenir compte de certains paramètres qui peuvent influencer la réponse des dispositifs capteurs, comme la morphologie des couches et des interfaces, le potentiel choisi pour effectuer les mesures, la géométrie des électrodes, le matériau utilisé pour les électrodes.

Par exemple, la différence entre les MSDIs **5** Pc_2Lu et **6** Pc_2Lu est la sous-couche. Or les molécules qui composent la sous-couche possèdent le même nombre d'atomes de fluor et de groupements solubilisants. En revanche, ce qui les différencie, c'est la position des substituants. Dans un cas les groupements thiényléthoxy sont répartis autour du macrocycle, dans l'autre ils sont regroupés sur un seul noyau benzénique. Cette répartition différente des substituants induit un arrangement à l'état solide différent. Les interactions entre les sous-couches et les électrodes ainsi qu'avec la couche de Pc_2Lu seront modifiées. C'est pourquoi les propriétés électriques des deux dispositifs sont différentes. Dans le cas de **6** Pc_2Lu le courant est plus faible à ± 10 V et les réponses vis-à-vis de l'ammoniac plus grandes. De plus, en examinant les caractéristiques $I(V)$ des deux dispositifs (Fig. 50), on constate que la MSI **6** Pc_2Lu a un effet surlinéaire plus important (courbe bleue). Ceci met en avant une énergie de barrière plus importante, il sera donc nécessaire de fournir plus d'énergie au dispositif pour permettre la circulation des charges.

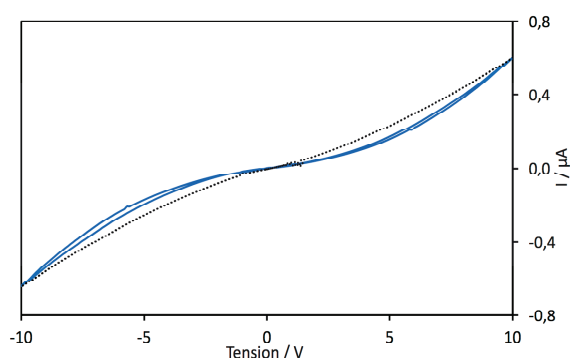


Figure 50 : Superposition des caractéristiques $I(V)$ des MSDIs **5**/ Pc_2Lu (courbe noire, pointillés) et **6**/ Pc_2Lu (courbe bleue) normalisées à $+10$ V.

3.3 MSI au comportement ambipolaire

Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, les matériaux ambipolaires sont de plus en plus étudiés dans le domaine de l'électronique organique, mais à notre connaissance ils ne sont pas étudiés comme matériaux sensibles dans les capteurs conductimétriques. Une MSI au comportement ambipolaire sera un dispositif dans lequel nous pourrions observer une augmentation et une diminution du courant lors des expositions à l'ammoniac.

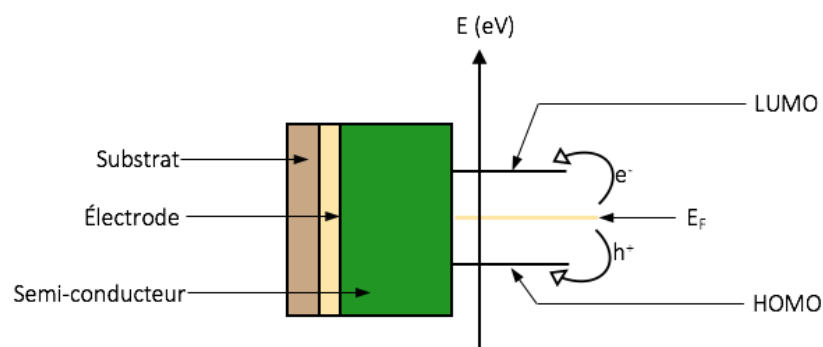


Figure 51 : Schéma des charges qui circulent au travers d'un matériau ambipolaire.

Pour rappel, un matériau ambipolaire est un matériau au travers duquel les charges positives et négatives sont capables de circuler de manière équivalente (Fig. 51).

Les molécules **5** et **6** ont été initialement synthétisées en vue d'obtenir des matériaux ambipolaires. Une phthalocyanine porteuse de seize atomes de fluor, $F_{16}PcCu$, est un matériau de type n, alors qu'une phthalocyanine porteuse de seize atomes d'hydrogène, $PcCu$, est un matériau de type p. Nos deux phthalocyanines porteuses de douze atomes de fluor (groupement électroattracteur) et quatre groupements alkoxy (groupement électrodonneur) équivaldraient à une phthalocyanine avec un comportement intermédiaire entre ceux de $F_{16}PcCu$ et de $PcCu$. Nous attendions donc un comportement ambipolaire pour ces deux molécules ce qui n'a pas été le cas puisqu'elles sont apparues de type p dans nos conditions expérimentales.

Nous avons donc choisi de nous intéresser plus particulièrement à la phthalocyanine symétrique porteuse de huit atomes de fluor, F_8PcCu , qui est intermédiaire à $F_{16}PcCu$ et $PcCu$.

La capacité d'un matériau à être ambipolaire dépend de ses niveaux d'énergies HOMO et LUMO, il est donc nécessaire de s'y intéresser.

Les valeurs des HOMOs et LUMOs de $F_{16}PcCu$, F_8PcCu et $PcCu$ ont été déterminées par spectroscopie photoélectronique UV, UPS, et par spectroscopie photoélectronique à émission inverse, IEPS²² (Fig. 52, Tableau 5). Par ailleurs, nous avons pu estimer les HOMO et LUMO²⁴ de **5** et ces niveaux d'énergie ont été déterminés à partir des potentiels redox mesurés par voltammétrie cyclique (cf. 2.2.1.2.b). Pour la phthalocyanine T_4PcZn portant quatre groupes thiényléthoxy sans fluor, l'énergie des orbitales frontières a été déterminée par électrochimie.²³

Molécules	LUMO (eV)	HOMO (eV)
PcCu ²²	-3,16	-5,20
T ₄ PcZn ²³	-3,37	-4,84
5	-3,62	-5,37
F ₈ PcCu ²²	-3,91	-6,06
F ₁₆ PcCu ²²	-4,46	-6,39

Tableau 5 : Valeurs des HOMOs et LUMOs de phtalocyanines fluorées comparées à la phtalocyanine non substituée.

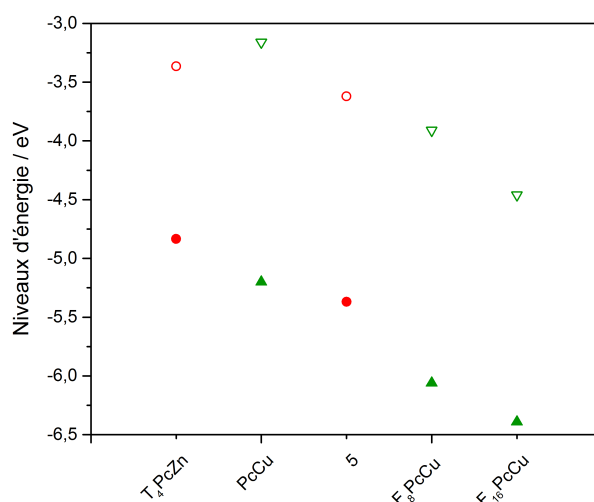


Figure 52 : Niveaux d'énergie pour cinq phtalocyanines.

Rond vide : LUMO déterminée par électrochimie. Rond plein : HOMO déterminée par électrochimie.

Triangle vide : LUMO déterminée par IEPs. Triangle plein : HOMO déterminée par UPS.

Tableau 2 : Valeurs des HOMOs et LUMOs de phtalocyanines fluorées comparées à la phtalocyanine non substituée.

Ces techniques nous permettent de discuter ces valeurs d'un point de vue qualitatif, car les résultats dépendent de la technique utilisée. Nous constatons que la HOMO de la molécule **5** est très proche de celle de PcCu ce qui est cohérent avec les résultats des études capteurs. La HOMO de T₄PcZn est supérieure à celle de PcCu, ce qui n'est pas surprenant puisqu'elle porte quatre groupements électrodonneurs qui déstabilisent ces niveaux d'énergies. La HOMO de F₈PcCu est beaucoup plus proche de celle de F₁₆PcCu que de celle de PcCu et sa LUMO est légèrement plus proche de celle de F₁₆PcCu que de celle de PcCu. Par ailleurs, sa LUMO est proche de celle de **5**. Ses niveaux d'énergie sont intermédiaires à ceux de **5** et de F₁₆PcCu. Le comportement de F₈PcCu en tant que sous-couche dans le dispositif MSDI est difficilement estimable, c'est pourquoi nous avons choisi d'étudier une MSDI composée de 50 nm de F₈PcCu

recouverte de 50 nm de Pc_2Lu . La sous-couche a été déposée par sublimation sous vide secondaire entre 400 °C et 450 °C à 1 Å.s^{-1} .

Ce dispositif est caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible (Fig. 53). Le λ_{max} est décalé de -3 nm par rapport à la bande Q de Pc_2Lu à 667 nm ce qui est beaucoup moins qu'avec F_{16}PcCu (-15 nm). L'influence de la sous-couche de F_8PcCu sur les propriétés de Pc_2Lu a été démontrée par absorption UV-visible avec les MSDIs F_nPcCu ($n = 0, 8$ et 16).⁸ La présence de F_8PcCu est mise en évidence par l'augmentation de l'absorbance de la bande centrée à 606 nm. De plus des images AFM (Microscopie à Force Atomique) ont montré des morphologies différentes pour ces trois MSDIs, avec une rugosité croissante de PcCu à F_{16}PcCu liée à une cristallinité croissante de la sous-couche.^{8,25}

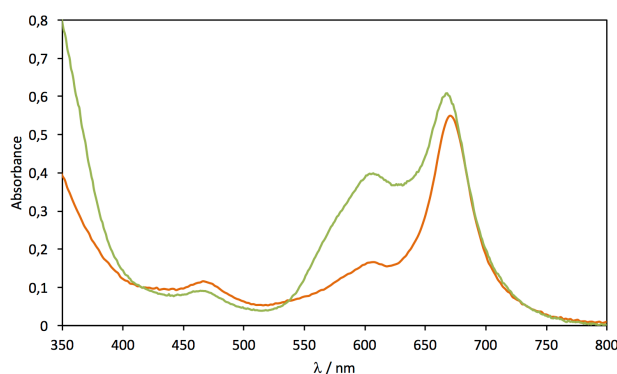


Figure 53 : Spectre d'absorption UV-visible de la MSI $\text{F}_8\text{PcCu}/\text{Pc}_2\text{Lu}$ (courbe verte) comparé celui d'un film de Pc_2Lu (courbe orange).

Ce dispositif possède une caractéristique $I(V)$ typique des MSDIs. Elle est symétrique et le courant est de $+16,3 \mu\text{A}$ à $+10 \text{ V}$ avant toute expérience (Fig. 54). Après les expositions à l'ammoniac et à l'humidité le courant augmente jusqu'à $27 \mu\text{A}$ à $+10 \text{ V}$.

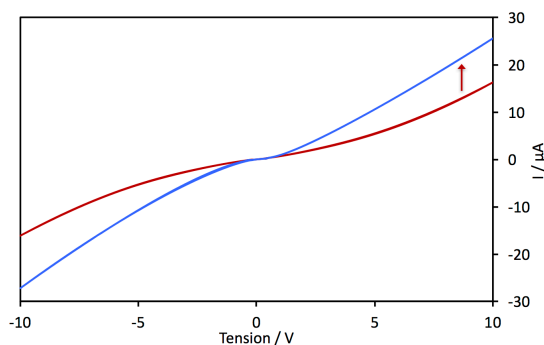


Figure 54: Caractéristiques $I(V)$ de la MSI $\text{F}_8\text{PcCu}/\text{Pc}_2\text{Lu}$ de -10 à $+10 \text{ V}$. Courbe rouge : $I(V)$ avant expérience. Courbe bleue : $I(V)$ après expériences.

L'étude de cette MSDI en présence d'humidité seule a révélé un comportement inattendu à 70 % HR (Fig. 55). En effet, lors des premières secondes d'exposition à 70 % HR, le courant diminue de 5 % puis augmente à nouveau pour revenir à sa valeur initiale. Ceci met en évidence un comportement transitoire lorsque le dispositif est soumis à un haut taux d'humidité, après une période sous air sec. Ce comportement transitoire montre que ce dispositif est traversé par des charges positives au début de la mesure. On observe ensuite inversion de la nature des charges majoritaires au profit des charges négatives, mise en évidence par l'augmentation du courant. Cette augmentation du courant est suivie par une stabilisation.

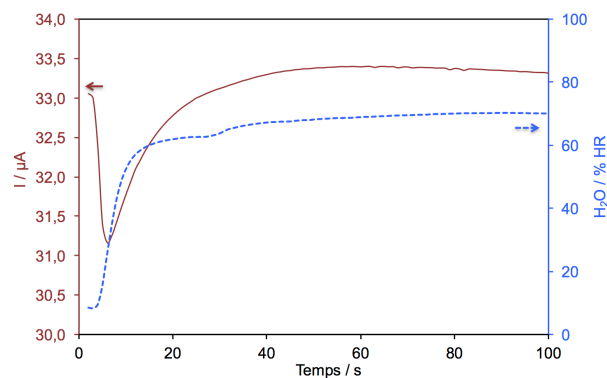


Figure 55 : Variation du courant lors de l'exposition à 70 % d'humidité relative de la MSDI F_8PcCu/Pc_2Lu .

Lors de l'étude en présence d'ammoniac sous air sec, ce dispositif présente une diminution du courant lors des cycles d'exposition, signe d'un comportement de type p. La ligne de base ne se stabilise pas au cours de la mesure, avec une dérive globale de -10,5 %. Par contre, les valeurs de ΔI restent constantes à une concentration d'ammoniac donnée.

L'exposition de ce capteur à l'ammoniac en présence d'humidité a montré deux phénomènes (Fig. 56). Entre 70 et 50 % HR, le courant augmente en présence d'ammoniac et entre 50 et 10 % HR le courant diminue. En effet la réponse du capteur à 30 ppm d'ammoniac est de +4,0 % à 70 % HR, +1,5 % à 50 % HR, -1,4 % à 30 % HR et -1,8 % à 10 % HR. À un taux d'humidité constant, par exemple, 50 %, le courant est de +1,4 % à 90 ppm d'ammoniac, +1,7 % à 60 ppm et +1,5 ppm à 30 ppm. Ce résultat est surprenant puisque la réponse diminue lorsque la concentration en ammoniac augmente. Par contre, à 30 % HR, la réponse relative augmente avec la concentration en ammoniac, -1,5 % à 30 ppm, -1,7 à 60 ppm et -1,8 % à 90 ppm.

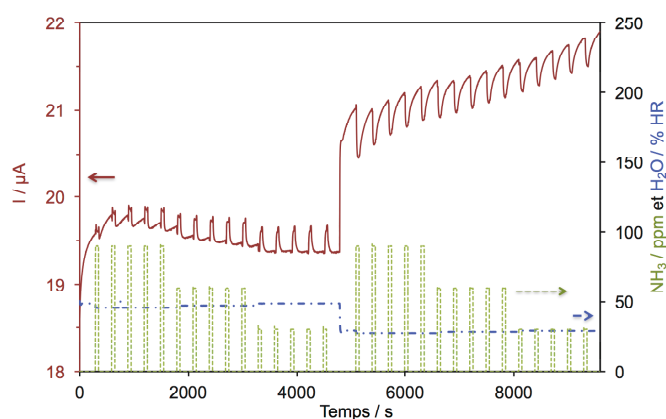


Figure 56 : Variation du courant lors de l'exposition à l'ammoniac (90, 60 et 30 ppm) à différents taux d'humidité relative (50 et 30 %) de la MSDI F_8PcCu/Pc_2Lu .
Cycles exposition / repos 1 min / 4 min.

Cette expérience confirme le caractère ambipolaire de F_8PcCu . À faible taux d'humidité relative la circulation des charges est similaire à celle d'un matériau de type p. Lorsque le taux d'humidité augmente, les molécules d'eau vont piéger les charges majoritaires (positives) dans la couche de Pc_2Lu , ainsi la densité de charges minoritaires (négatives) dans Pc_2Lu augmente. Les charges qui circulent sont alors négatives, ce qui est le cas pour une MSDI de type n.

Le caractère ambipolaire d'un matériau est souvent mis en évidence dans les OFETs, où le changement de polarisation de la grille permet de passer d'un canal p à un canal n. Ici, dans le cas des MSDIs F_8PcCu/Pc_2Lu , c'est la variation du taux d'humidité qui induit le changement de comportement du dispositif de p à n lorsque l'humidité relative augmente.

Bibliographie

- (1) Petty, M. C. Thin Film Processing and Device Fabrication. In *Molecular Electronics*; John Wiley Sons, Ltd, Ed.; Chichester, **2007**.
- (2) Chen, Y.; Bouvet, M.; Sizun, T.; Gao, Y.; Plassard, C.; Lesniewska, E.; Jiang, J. Facile Approaches to Build Ordered Amphiphilic Tris(Phthalocyaninato) Europium Triple-Decker Complex Thin Films and Their Comparative Performances in Ozone Sensing. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (39), 12851.
- (3) De Fonseca, B.; Bouvet, M.; Suisse, J.-M.; Rossignol, J. Deposition and Production of Highly Reproducible Hybrid Cu[(tBu)₄Pc]-Polystyrene Thin Layers via Spin Casting. *Polym. Eng. Sci.* **2013**, *53* (3), 524.
- (4) Decher, G.; Schmitt, J. Fine-Tuning of the Film Thickness of Ultrathin Multilayer Films Composed of Consecutively Alternating Layers of Anionic and Cationic Polyelectrolytes. *Progr. Colloid. Polym. Sci* **1992**, *89*, 160.
- (5) Gaudillat, P.; Jurin, F.; Lakard, B.; Buron, C.; Suisse, J.-M.; Bouvet, M. From the Solution Processing of Hydrophilic Molecules to Polymer-Phthalocyanine Hybrid Materials for Ammonia Sensing in High Humidity Atmospheres. *Sensors* **2014**, *14* (8), 13476.
- (6) Petty, M. C. *Langmuir-Blodgett Films : an Introduction.*; Cambridge University Press: Cambridge, **1996**.
- (7) Wu, Y.; Ma, P.; Wu, N.; Kong, X.; Bouvet, M.; Li, X.; Chen, Y.; Jiang, J. Two-Step Solution-Processed Two-Component Bilayer Phthalocyaninato Copper-Based Heterojunctions with Interesting Ambipolar Organic Transiting and Ethanol-Sensing Properties. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3* (16), 1600253.
- (8) Bouvet, M.; Parra, V.; Suisse, J.-M. Molecular Semiconductor-Doped Insulator (MSDI) Heterojunctions as New Transducers for Chemical Sensors. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2011**, *56* (3), 34103.
- (9) Clarisse, C.; Riou, M. T. Synthesis and Characterization of Some Lanthanide Phthalocyanines. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *130* (1), 139.
- (10) Asch, G. *Les Capteurs en Instrumentation Industrielle.*, 5 ed.; Dunod, Ed.; Paris, 1998.
- (11) Birchall, J. M.; Haszeldine, R. N.; Morley, J. O. Polyfluoroarenes. Part XIV. Synthesis of Halogenophthalocyanines. *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, (19), 2667.
- (12) Bouvet, M.; Parra, V. Semiconductor Transducer and Its Use in a Sensor for Detecting Electron-Donor or Electron-Acceptor Species. United States, n° US 8450725 B2.
- (13) Katz, H. E.; Johnson, J.; Lovinger, A. J.; Li, W. Naphthalenetetracarboxylic Diimide-Based N-Channel Transistor Semiconductors: Structural Variation and Thiol-Enhanced Gold Contacts. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (32), 7787.
- (14) Renfrew, A. H. M. Reactive Dyes for Cellulose : Replacement of Anthraquinone Blues by Triphenodioxazines. *Rev. Prog. Coloration* **1985**, *15*, 15.
- (15) Guo, L.; Quinn, J.; Wang, J.; Guo, C.; Li, X.; Wang, J.; Li, Y. A Fluorene-Fused Triphenodioxazine (FTPDO) Based Polymer with Remarkable Thermal Stability and Significantly Enhanced Charge Transport Performance in Air. *Dyes Pigments* **2016**, *132*, 329.
- (16) Nicolas, Y.; Allama, F.; Lepeltier, M.; Massin, J.; Castet, F. D. R.; Ducasse, L.; Hirsch, L.; Boubegtiten, Z.; Jonusauskas, G.; Olivier, C. L.; et al. New Synthetic Routes Towards Soluble and Dissymmetric Triphenodioxazine Dyes Designed for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (13), 3678.
- (17) Tanaka, T.; Ashida, T.; Matsumoto, S. Highly Dichroic and Luminescent

- Triphenodioxazine Dyes. *Chem. Lett.* **2011**, 40 (6), 573.
- (18) Di, C.-A.; Li, J.; Yu, G.; Xiao, Y.; Guo, Y.; Liu, Y.; Qian, X.; Zhu, D. Trifluoromethyltriphenodioxazine: Air-Stable and High-Performance N-Type Semiconductor. *Org. Lett.* **2008**, 10 (14), 3025.
- (19) Nicolas, Y.; Castet, F.; Devynck, M.; Tardy, P.; Hirsch, L.; Labrugère, C.; Allouchi, H.; Toupance, T. TIPS-Triphenodioxazine Versus TIPS-Pentacene: Enhanced Electron Mobility for n-Type Organic Field-Effect Transistors. *Org. Electron.* **2012**, 13 (8), 1392.
- (20) Gruntz, G.; Lee, H.; Hirsch, L.; Castet, F. D. R.; Toupance, T.; Briseno, A. L.; Nicolas, Y. Nitrile Substitution Effect on Triphenodioxazine-Based Materials for Liquid-Processed Air-Stable n-Type Organic Field Effect Transistors. *Adv. Electron. Mater.* **2015**, 1 (6), 1500072.
- (21) Jung, S.; Albariqi, M.; Gruntz, G.; Al-Hathal, T.; Peinado, A.; Garcia-Caurel, E.; Nicolas, Y.; Toupance, T.; Bonnassieux, Y.; Horowitz, G. A TIPS-TPDO-tetraCN-Based n-Type Organic Field-Effect Transistor with a Cross-Linked PMMA Polymer Gate Dielectric. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (23), 14701.
- (22) Murdey, R.; Sato, N.; Bouvet, M. Frontier Electronic Structures in Fluorinated Copper Phthalocyanine Thin Films Studied Using Ultraviolet and Inverse Photoemission Spectroscopies. *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **2006**, 455 (1), 211.
- (23) Obirai, J.; Nyokong, T. Synthesis, Electrochemical and Electrocatalytic Behaviour of Thiophene-Appended Cobalt, Manganese and Zinc Phthalocyanine Complexes. *Electrochim. Acta* **2005**, 50 (27), 5427.
- (24) Leonat, L.; Sbârcea, G.; Brânzoi, I. V. Cyclic Voltammetry for Energy Levels Estimation of Organic Materials. *U. P. B. Scientific Bulletin* **2013**, 75 (3), 111.
- (25) Parra, V.; Brunet, J.; Pauly, A.; Bouvet, M. Molecular Semiconductor-Doped Insulator (MSDI) Heterojunctions: an Alternative Transducer for Gas Chemosensing. *Analyst* **2009**, 134 (9), 1776.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Pendant ces trois ans de recherche au sein de l'équipe Électrochimie, Matériaux Moléculaires et Dispositifs de l'Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, j'ai synthétisé les précurseurs nécessaires à la synthèse de deux nouvelles phthalocyanines. L'un de ces précurseurs porte à la fois des groupements électrodonneurs (thiényléthoxy) et des groupements électroattracteurs (fluor). L'optimisation des protocoles de synthèse de ces précurseurs afin d'obtenir une pureté et un rendement optimum fût complexe. Les phthalocyanines obtenues à partir de ces précurseurs sont les molécules **5** et **6**, porteuses toutes deux de douze atomes de fluor et quatre chaînes alkoxy porteuses d'un thiophène. Ces deux molécules se distinguent par la position des substituants sur le macrocycle. La molécule **5** est de type A_4 et la molécule **6** est de type A_3B . L'ajout du substituant thiényléthoxy sur la phthalocyanine a permis d'augmenter la solubilité de ces molécules. Nous avons pu réaliser une étude par voltamétrie cyclique de la molécule **5** et déterminer les valeurs des niveaux d'énergie de sa HOMO et de sa LUMO qui sont respectivement de -5,37 eV et -3,56 eV. En raison de la difficulté de purification de la molécule **6** et du faible rendement lors de sa synthèse, nous n'avons pas pu déterminer les valeurs des niveaux d'énergie des orbitales frontières pour cette molécule. L'augmentation de la solubilité de **5** et **6** nous a permis d'utiliser l'évaporation spontanée de solvant pour la mise en forme de ces deux matériaux. Les autres matériaux moléculaires issus du laboratoire ont été mis en forme par sublimation sous vide secondaire. Nous avons engagé l'ensemble des matériaux dans des capteurs conductimétriques.

Les MSDIs sont les dispositifs conductimétriques utilisés lors de ces travaux de recherche. Afin d'obtenir des hétérojonctions MSDIs, les films de matériaux moléculaires déposés à la surface des électrodes sont recouverts de 50 nm de Pc_2Lu par sublimation sous vide. Nous avons obtenu des MSDIs avec des sous-couches de type p et de type n. Les MSDIs réalisées avec les molécules **5** et **6** sont de type p dans nos conditions. L'étude de ces dispositifs vis-à-vis de l'humidité a montré une sensibilité à l'eau plus importante des MSDIs de type n, notamment la MSDI C_4F_7 -PTCDI Pc_2Lu . En revanche, lorsque les MSDIs sont étudiées en présence d'humidité et d'ammoniac c'est la MSDI de type n $F_{16}PcCu$ Pc_2Lu qui présente les meilleures performances pour la discrimination de l'ammoniac en présence d'humidité, sa réponse relative à l'ammoniac varie peu avec le changement de taux d'humidité. Une durée de vie de plusieurs années a été observée pour ces dispositifs. La MSDI C_4F_7 -PTCDI Pc_2Lu a certes la réponse relative la plus

élevée, mais la discrimination de l'ammoniac en présence d'humidité est impossible si le taux d'humidité n'est pas connu. De plus, elle présente une faible stabilité dans le temps. La plupart des dispositifs ne présentent pas des réponses relatives proportionnelles à la concentration d'ammoniac. Il faudrait tester ces dispositifs à des concentrations plus faibles. Nous avons pu étudier une MSDI au comportement ambipolaire, grâce à l'utilisation de la phtalocyanine octafluorée F_8PcCu comme sous-couche. En général l'obtention du caractère ambipolaire d'un matériau est possible lorsqu'un paramètre expérimental est modifié. Pour nous, ce comportement est observé lors du changement du taux d'humidité.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées après ces travaux de recherche.

En ce qui concerne la partie synthèse de matériaux moléculaires, il serait intéressant de synthétiser de nouvelles phtalocyanines de type A_3B ou A_2B_2 à partir du F_4PN (A) et du précurseur **1a** (B) qui porte un seul substituant électrodonneur. L'étude capteur des MSDIs constituées de ces phtalocyanines en tant que sous-couches permettrait de déterminer si elles présentent ou non un comportement ambipolaire. En effet, avec un ou deux substituants électrodonneurs, ces molécules seraient intermédiaires entre $F_{16}PcCu$ et les molécules **5** et **6** d'un point de vue de la balance entre effets électrodonneurs et électroattracteurs. À partir de la phtalocyanine A_3B obtenue à partir du F_4PN (A) et du précurseur **1a** (B), il serait possible de coupler des oligothiophènes de différentes tailles sur le thiophène présent sur la phtalocyanine par l'intermédiaire de couplages de Suzuki ou de Stille.¹ Cette molécule serait ainsi composée d'une partie capable de transporter des trous (oligothiophène) et d'une partie capable de transporter des électrons (phtalocyanine). Des études de modélisation moléculaire pourraient également être menées en amont des synthèses. Ainsi nous pourrions synthétiser des molécules dont les orbitales frontières se rapprochent au mieux des caractéristiques optimales pour obtenir un comportement ambipolaire, à savoir un gap faible entre la HOMO et la LUMO et des niveaux d'énergies proches du niveau de Fermi de l'électrode.

L'étape de mise en forme sur les électrodes d'or pourrait être optimisée par une substitution de notre phtalocyanine par des groupements solubilisants avec une affinité plus prononcée pour l'or, par exemple avec la fonction thiol. Les dépôts de la sous-couche réalisées par évaporation spontanée de solvant peuvent être homogénéisés par l'ajout d'une étape de recuit. Ce recuit peut être classique, c'est-à-dire par chauffage maintenu à une température fixée pendant un temps donné. Cela permet une réorganisation des molécules à l'état solide.

L'étape de recuit peut également être un « *solvent annealing* », un recuit par solvant^{2,3} qui consiste à exposer le film à des vapeurs de solvants, comme cela a déjà été fait avec des phtalocyanines.⁴

Et enfin, il serait intéressant de continuer l'étude fondamentale qui porte sur l'intérêt des matériaux ambipolaires en tant que matériaux sensibles dans les capteurs de gaz. L'étude pourrait être axée sur de nombreux matériaux ambipolaires déjà étudiés dans des transistors à effet de champ organiques.⁵ Nous pouvons citer les travaux de H. Chen avec des pérylènes diimides et ses dérivés⁶ et de Y. Chen ou J. Jiang avec des phtalocyanines.^{7,8}

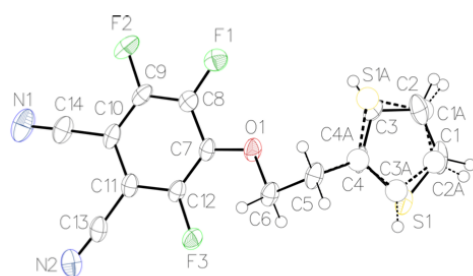
- (1) Katz, H. E.; Bao, Z.; Gilat, S. L. Synthetic Chemistry for Ultrapure, Processable, and High-Mobility Organic Transistor Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34 (5), 359.
- (2) Melville, O. A.; Lessard, B. H.; Bender, T. P. Phthalocyanine-Based Organic Thin-Film Transistors: a Review of Recent Advances. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (24), 13105.
- (3) Sinturel, C.; Vayer, M. N.; Morris, M.; Hillmyer, M. A. Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films. *Macromolecules* **2013**, 46 (14), 5399.
- (4) Kong, X.; Lu, G.; Zhang, X.; Li, X.; Chen, Y.; Jiang, J. Controlled Morphology of Self-Assembled Microstructures via Solvent-Vapor Annealing Temperature and Ambipolar OFET Performance Based on a Tris(Phthalocyaninato) Europium Derivative. *Dyes Pigments* **2017**, 143, 203.
- (5) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1296.
- (6) Chen, H.; Guo, Y.; Mao, Z.; Yu, G.; Huang, J.; Zhao, Y.; Liu, Y. Naphthalenediimide-Based Copolymers Incorporating Vinyl-Linkages for High-Performance Ambipolar Field-Effect Transistors and Complementary-Like Inverters Under Air. *Chem. Mater.* **2013**, 25 (18), 3589.
- (7) Kan, J.; Chen, Y.; Qi, D.; Liu, Y.; Jiang, J. High-Performance Air-Stable Ambipolar Organic Field-Effect Transistor Based on Tris(Phthalocyaninato) Europium(III). *Adv. Mater.* **2012**, 24 (13), 1755.
- (8) Wu, Y.; Ma, P.; Wu, N.; Kong, X.; Bouvet, M.; Li, X.; Chen, Y.; Jiang, J. Two-Step Solution-Processed Two-Component Bilayer Phthalocyaninato Copper-Based Heterojunctions with Interesting Ambipolar Organic Transiting and Ethanol-Sensing Properties. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 3 (16), 1600253.

ANNEXE

15aw017**Olex2**

Submitted by: Amelie Wannebroucq

Solved by: Yoann Rousselin

Summary

Crystal Data: $C_{14}H_7F_3N_2OS$, $M_r = 308.28$, monoclinic, $P2_1/c$ (No. 14), $a = 10.9995(8) \text{ \AA}$, $b = 12.9029(8) \text{ \AA}$, $c = 10.0701(7) \text{ \AA}$, $\beta = 111.081(2)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $V = 1333.55(16) \text{ \AA}^3$, $T = 100 \text{ K}$, $Z = 4$, $Z' = 1$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.277$, 19925 reflections measured, 3059 unique ($R_{int} = 0.0482$) which were used in all calculations. The final $wR2$ was 0.1323 (all data) and R_1 was 0.0532 ($I > 2\sigma(I)$).

Experimental: Single clear light colourless prism-shaped crystals of (**15aw017**) were recrystallised from DCM by slow evaporation. A suitable crystal ($0.68 \times 0.28 \times 0.28 \text{ mm}^3$) was selected and mounted on a MITIGEN holder oil on a Bruker D8 VENTURE diffractometer. The crystal was kept at $T = 100 \text{ K}$ during data collection. Using Olex2 (Dolomanov et al., 2009), the structure was solved with the ShelXT (Sheldrick, 2015) structure solution program, using the Direct Methods solution method. The model was refined with version 2014/7 of ShelXL (Sheldrick, 2008) using Least Squares minimisation.

Compound	15aw017
Formula	$C_{14}H_7F_3N_2OS$
$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.535
μ/mm^{-1}	0.277
Formula Weight	308.28
Colour	clear light colourless
Shape	prism
Max Size/mm	0.68
Mid Size/mm	0.28
Min Size/mm	0.28
T/K	100
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	10.9995(8)
$b/\text{\AA}$	12.9029(8)
$c/\text{\AA}$	10.0701(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	111.081(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1333.55(16)
Z	4
Z'	1
$\Theta_{min}/^\circ$	3.158
$\Theta_{max}/^\circ$	27.533
Measured Refl.	19925
Independent Refl.	3059
Reflections Used	2158
R_{int}	0.0482
Parameters	188
Restraints	10
Largest Peak	0.488
Deepest Hole	-0.335
GooF	1.037
$wR2$ (all data)	0.1323
$wR2$	0.1095
R_1 (all data)	0.0857
R_1	0.0532

Extended Experimental

Experimental Extended: A clear light colourless prism-shaped crystal with dimensions $0.68 \times 0.28 \times 0.28$ mm³ was mounted on on a MITIGEN holder oil. Data were collected using a Bruker D8 VENTURE diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature apparatus operating at $T = 100$ K. Data were measured using φ and ω scans of 2.00° per frame for 10.00 s using MoK α radiation (X-ray tube, 50 kV, 30 mA). The total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX2 (Bruker). The actually achieved resolution was $\Theta = 27.533$. Cell parameters were retrieved using the SAINT (Bruker, V8.34A, 2013) software and refined using SAINT (Bruker, V8.34A, 2013) on 6458 reflections, 32% of the observed reflections. Data reduction was performed using the SAINT (Bruker, V8.34A, 2013) software which corrects for Lorentz polarisation. The final completeness is 99.80% out to 27.533 in Θ . The absorption coefficient (μ) of this material is 0.277 and the minimum and maximum transmissions are 0.5959 and 0.7456. The structure was solved by Direct Methods using the ShelXT (Sheldrick, 2015) structure solution program and refined by Least Squares using version 2014/7 of ShelXL (Sheldrick, 2008). The structure was solved in the space group $P2_1/c$ (# 14). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. The thiophene substituant was found disordered over two position 75%/25% and some EADP constraints were employed to maintain a reasonable model.

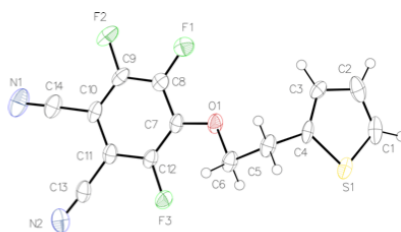


Figure 1: Ortep view of major disordered part (75%).

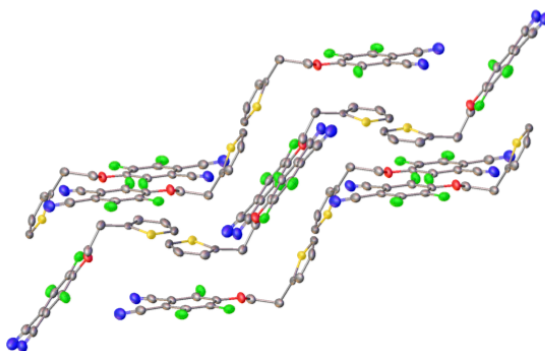


Figure 2: Crystal packing feature.

Images of the Crystal on the Diffractometer

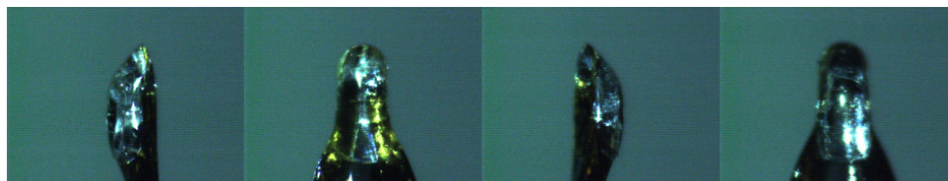


Table 1: Bond Lengths in Å for **15aw017**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C5	C6	1.518(4)	C11	C13	1.433(4)
C5	C4	1.515(3)	C12	F3	1.342(3)
C5	C4A	1.436(7)	C13	N2	1.151(4)
C6	O1	1.455(3)	C14	N1	1.147(4)
C7	C8	1.396(3)	S1	C4	1.6831
C7	C12	1.389(4)	S1	C1	1.6707
C7	O1	1.334(3)	C4	C3	1.3809
C8	C9	1.378(4)	C1	C2	1.3771
C8	F1	1.337(3)	C2	C3	1.4309
C9	C10	1.373(4)	S1A	C1A	1.6831
C9	F2	1.343(3)	S1A	C4A	1.6692
C10	C11	1.403(4)	C1A	C2A	1.3815
C10	C14	1.432(4)	C4A	C3A	1.3775
C11	C12	1.382(3)	C3A	C2A	1.4305

Table 2: Bond Angles in ° for **15aw017**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C4	C5	C6	113.3(3)	F3	C12	C7	120.2(2)
C4A	C5	C6	113.4(7)	F3	C12	C11	117.3(2)
O1	C6	C5	105.9(2)	N2	C13	C11	177.0(3)
C12	C7	C8	116.2(2)	N1	C14	C10	178.3(3)
O1	C7	C8	115.3(2)	C7	O1	C6	120.9(2)
O1	C7	C12	128.5(2)	C1	S1	C4	94.0
C9	C8	C7	122.1(2)	C5	C4	S1	122.18(17)
F1	C8	C7	118.7(2)	C3	C4	C5	126.89(17)
F1	C8	C9	119.2(2)	C3	C4	S1	110.9
C10	C9	C8	121.1(2)	C2	C1	S1	111.6
F2	C9	C8	118.3(2)	C1	C2	C3	111.6
F2	C9	C10	120.6(2)	C4	C3	C2	111.8
C9	C10	C11	118.3(2)	C4A	S1A	C1A	94.0
C9	C10	C14	121.2(2)	C2A	C1A	S1A	110.8
C11	C10	C14	120.5(3)	C5	C4A	S1A	121.7(4)
C10	C11	C13	120.1(2)	C3A	C4A	C5	126.7(4)
C12	C11	C10	119.9(2)	C3A	C4A	S1A	111.6
C12	C11	C13	120.0(2)	C4A	C3A	C2A	111.6
C11	C12	C7	122.5(2)	C1A	C2A	C3A	111.9

LISTES DES COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS LIÉES À CE TRAVAIL

Listes de publications et communications

Publications

- Gaudillat, P.; Wannebroucq, A.; Suisse, J.-M.; Bouvet, M. Bias and Humidity Effects on the Ammonia Sensing of Perylene Derivative/Lutetium Bisphthalocyanine MSDI Heterojunctions. *Sens. Actuators B-Chem.* **2016**, 222, 910. DOI : 10.1016/j.snb.2015.09.015
- Wannebroucq, A.; Meunier-Prest, R.; Chambron, J.-C.; Brachais, C.-H.; Suisse, J.-M.; Bouvet, M. Synthesis and characterization of fluorophthalocyanines bearing four 2-(2-thienyl)ethoxy moieties: From the optimization of the fluorine substitution to chemosensing. *RSC Advances*, **2017**, 7, 41272. DOI : 10.1039/c7ra05325h
- Wannebroucq, A.; Gruntz, G.; Suisse, J.-M.; Nicolas, Y.; Meunier-Prest, R.; Toupance, T.; Bouvet, M. New n-type Molecular Semiconductor - Doped Insulator (MSDI) heterojunctions combining a triphenodioxazine (TPDO) and the lutetium bisphthalocyanine (LuPc₂) for ammonia sensing. *Sens. Actuators B-Chem.*, **2018**, 255, 1694. DOI: 10.1016/j.snb.2017.08.184
- Wannebroucq, A.; Ouedraogo, S.; Meunier-Prest, R. ; Suisse, J.-M.; Bayo, M.; Bouvet, M. On the Interest of Ambipolar Materials for Gas Sensing. *Soumis*.

Communications

- Orales
- Wannebroucq, A.; Meunier-Prest, R. ; Suisse, J.-M.; Bouvet, M. Hétérojonctions à base de phthalocyanines fluorées substituées en tant que transducteurs conductimétriques pour capteurs d'ammoniac. *Congrès SCF Grand-Est 8*, Mulhouse, **05/2017**.
- Wannebroucq, A.; Meunier-Prest, R. ; Suisse, J.-M.; Bouvet, M. Hétérojonctions à base de phthalocyanines fluorées substituées en tant que transducteurs conductimétriques pour capteurs d'ammoniac. *18^{èmes} journées de l'école doctorale Carnot-Pasteur*, Dijon, **05/2017**.
- Posters
- Wannebroucq, A.; Meunier-Prest, R. ; Suisse, J.-M.; Bouvet, M. MSDI heterojunction based on new substituted fluorine phthalocyanines as conductometric transducers for ammonia sensing. *Journée de printemps 2016 du Club des Micro-capteurs chimiques*, Saint-Etienne, **05/2016**.
- Wannebroucq, A.; Meunier-Prest, R. ; Suisse, J.-M.; Bouvet, M. MSDI heterojunction based on new substituted fluorine phthalocyanines as conductometric transducers for ammonia sensing. *17^{èmes} journées de l'école doctorale Carnot-Pasteur*, Dijon, **05/2016**.
- Wannebroucq, A.; Suisse, J.-M.; Bouvet, M. Molecular Semiconductors – Doped Insulator (MSDI) heterojunctions as new conductometric devices for chemosensing. *16^{ème} International Symposium on Olfaction and Electronic Noses – ISOEN 2015*, Dijon, **06/2015**.
- Wannebroucq, A.; Suisse, J.-M.; Bouvet, M. New Molecular Semiconductors – Doped Insulator (MSDI) heterojunctions as conductometric devices for chemosensing. *16^{èmes} journées de l'école doctorale Carnot-Pasteur*, Dijon, **05/2015**.



Bias and humidity effects on the ammonia sensing of perylene derivative/lutetium bisphthalocyanine MSDI heterojunctions

Pierre Gaudillat, Amélie Wannebroucq, Jean-Moïse Suisse, Marcel Bouvet*

Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, UMR CNRS 6302, Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 July 2015

Received in revised form 26 August 2015

Accepted 4 September 2015

Available online 8 September 2015

Keywords:

Organic heterojunction

Ammonia

Relative humidity

Conductometric sensor

MSDI

Air quality monitoring

ABSTRACT

In this paper, we prepared and studied sensors based on Molecular Semiconductor-Doped Insulator (MSDI) heterojunctions. These original devices are built with two stacked layers of molecular materials and exhibit very specific electrical and sensing properties. We studied the properties of a MSDI composed of the perylenetetracarboxylic dianhydride, PTCDA, or the fluorinated perylenebisimine derivative, C₄F₇-PTCDI, as n-type molecular material sublayers, and LuPc₂ as a p-type semiconductor top layer. Their response to ammonia was compared to that of a resistor formed of only the top layer of the MSDI (LuPc₂). Ammonia increases the current in the MSDIs whereas it causes a decrease in the case of LuPc₂ resistors, as previously observed for other MSDIs with a n-type sublayer. At first, we showed the significant effect of the applied potential on the response of these sensors. There is an optimum operating point for which the response to ammonia is maximized, which depends on the nature of the samples. The influence of the thickness of the layers was studied, showing a strong influence of this parameter on the sensing properties. MSDIs prepared with fluorinated PTCDI exhibit a higher energy barrier and a lower current. Finally, in general, PTCDA/LuPc₂ MSDIs show a strong response to ammonia with a response up to 250% to 30 ppm NH₃ at 50% of relative humidity for the MSDI PTCDA/LuPc₂ 50 nm/50 nm. A discrimination better than 10 ppm between the ammonia concentrations was observed, regardless of relative humidity between 10 and 70% rh.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The need for information on air quality inside buildings and outdoors as well as the industrial need for *in situ* analytical tools capable of monitoring processes without the externalization of samples in laboratories, has led to a steep increase of the demand for gas sensors capable of operating in real-world conditions. However, there are generally strong constraints on the performances of those sensors since they are exposed to atmospheres subject to wide humidity variations. Unfortunately, published works hardly consider the interference of humidity on the gas sensing response, and when it is, only one, sometimes two, relative humidity levels are studied. Broad humidity ranges are almost never reported despite this point being of the utmost importance when the target gas is capable, as water molecules are, of interacting with the sensing material through hydrogen bonding. It is the case of ammonia (NH₃) and in addition to that, both NH₃ and H₂O molecules have a dipole moment of 1.44 D and 1.89 D, respectively. This implies that

ammonia and water molecules will exhibit similar affinities for the same sensing materials and affect them in similar ways. However, using conductometric transducers it is possible to take advantage of the stronger electro-donating character of NH₃ compared to that of H₂O and achieve some measure of selectivity.

NH₃ is the second mass-produced chemical worldwide after sulfuric acid. Most of it is used as raw material for fertilizers but it is also used in large quantities as a freezing gas instead of freons [1]. While its emission sources are not the same in the cities than in the countryside, ammonia remains an important pollutant that must be monitored for air quality assessment at both locations. Ammonia emissions should also be controlled at various levels because it is linked to several environmental issues such as climate change [2]. The need for NH₃ sensors capable of operating in a broad range of relative humidity is thus very important, but there are only a few examples in the literature of studies of NH₃ sensors that take into account the effect of H₂O. One of them discusses the response of a polyaniline (PANI) resistor, but the study was conducted for only one concentration of ammonia (100 ppm) and only with very long exposure periods (4 h) [3]. PEDOT/PSS resistors were also studied at 7% rh and 55% rh, but at only one very high NH₃ concentration (10,000 ppm), and also at 0.7 ppm but at only one very low relative

* Corresponding author.

E-mail address: marcel.bouvet@u-bourgogne.fr (M. Bouvet).

humidity value (12.5% rh) [4]. In all cases, the experimental parameters were very far from real-world conditions and the humidity as well as the ammonia ranges were not broad enough to assess the true performances of the sensor.

Recently, different approaches were proposed to get a stable response to NH_3 in a broad range of relative humidity. N. Redon et al. did report the behavior of a resistor made from polybutylacrylate-PANI composite as core-shell particles when exposed to 50 ppm of NH_3 in the 20–90% rh range [5]. The lower sensitivity was observed at 50% rh, corresponding to the maximum conductivity without gas. The increase of sensitivity was different above and below 50% rh. The same authors obtained a similar influence of the relative humidity with nanofibrillar PANI prepared by a microwave assisted method, but in a broader range of concentrations, from 100 ppm down to 0.1 ppm [6].

Additionally, PANI-based hybrid materials were proposed by association with sulfonated metallophthalocyanines used either as counteranions during the electrodeposition of the conducting material [7] or as negatively charged polyelectrolyte when deposited using the layer-by-layer technique [8]. In both cases, the relative response to NH_3 was only slightly dependent on the relative humidity level, in the 10–70% rh range, with a discrimination of NH_3 concentrations better than 10 ppm between 10 ppm and 100 ppm. The hydrophilic macrocycle is stabilized by the positively charged polymer making the material much more mechanically stable when exposed to water than the raw phthalocyanine, which migrates on the electrodes above 50% rh [9].

Another way to get rid of the interference of water in ammonia sensing is to use MSDI-based sensors. MSDI devices, for Molecular Semiconductor-Doped Insulator heterojunction [10], are composed of two stacked layers of molecular materials. Only one of them (the top layer) is exposed to the gas, but the bottom layer determines the nature of the sensing response (Fig. 1).

The first reported MSDI heterojunctions combined one intrinsic molecular semiconductor, the lutetium bisphthalocyanine, LuPc_2 , as the upper layer, with a poor conducting material of p-type or n-type, either the non substituted copper phthalocyanine (CuPc) or the perfluorinated copper phthalocyanine ($\text{Cu}(\text{F}_{16}\text{Pc})$), respectively [10]. Then, MSDIs were also reported with a europium triple-decker complex (Eu_2Pc_3) as upper layer [11] and with α,ω -dihexyl-sexithiophene as p-type sublayer and a perylenebisimide derivative as n-type sublayer [12]. In all cases, MSDIs with a p-type sublayer exhibited a negative response to NH_3 , the same as for a simple resistor made from LuPc_2 , whose majority charge carriers are positive in air. More interesting was the positive response observed with n-type sublayers, as a result of the decrease of the energy barrier at the MS-DI interface [10,13], keeping in mind that, in all cases, the only material exposed to NH_3 is the LuPc_2 upper layer. Along with the fundamental characterization of the electrical properties obtained from the current-voltage experiments, the structural and chemical properties of the MSDIs were reported previously, in relation with their peculiar behavior [13].

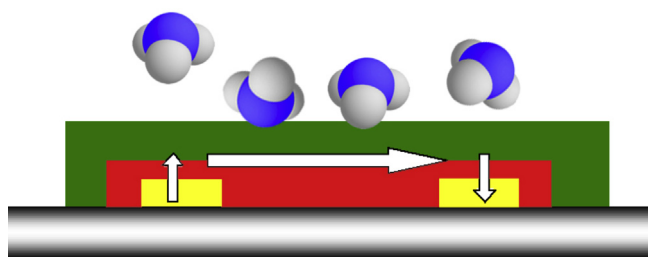


Fig. 1. Schematic side view of an MSDI heterojunction in contact with NH_3 molecule-containing atmosphere; the arrows indicate the main charges flow from one electrode to the other.

Such conductometric transducers have been used in the present study.

Recently, di Natale discussed parameters affecting the response of a sensor, such as the operating conditions, and suggested that the sensitivity and resolution are inadequate parameters to describe its operating point especially when the measurand and the neighboring at which it was determined are not indicated [14]. Obviously, the experimental conditions, including the size of the test chamber, the gas flow, the duration of exposure periods, data treatment and so on, have to be properly described to allow the comparison between sensors studied in different laboratories.

Herein, we would like to discuss the optimum operating point of MSDI heterojunctions for ammonia sensing, in terms of applied potential. Indeed, for a resistor, the potential at which the current is measured is not important as long as the Ohm's law is followed, but for other conductometric transducers like organic field-effect transistors [15] or diodes [16] it becomes a key parameter. For the MSDIs, the effect of the applied bias on the sensing response has never been discussed. We will also report on the effect of the sub-layer thickness on the response of the MSDIs. The MSDI studied here is made from LuPc_2 as upper layer and two perylene derivatives as n-type sublayer, namely the perylene tetracarboxylic dianhydride, PTCDA, and the bisperfluorobutyl perylene tetracarboxylic diimide, C_4F_7 -PTCDI. All these chemicals are used in organic electronics: PTCDA and PTCDI in n-channel OFETs and in OLEDs as emitting materials [17,18] and LuPc_2 as an ambipolar material in OFETs [15] and as a sensing material in conductometric [19–21] and electrochemical sensors [22,23]. The unique properties of LuPc_2 result from its radical nature [24] that makes it highly sensitive to redox active species [21,25,26] and still highly studied in thin films [27,28].

2. Experimental

2.1. Electrical measurements

All fundamental electrical and sensor measurements were performed at room temperature, using a Keithley electrometer 6517B equipped with an embedded DC voltage supply. The electrometer was controlled through a specifically designed software (Objective-C, MAC platform). Current–voltage ($I(U)$) curves were performed for voltage values ranging from -5 V to $+5\text{ V}$ while taking care to start and finish at 0 V bias, in order to avoid any irreversible polarization effect. Gas sensing experiments were performed at a constant bias from start to finish. While MSDI sensors are usually polarized at $+1\text{ V}$, in this work, the samples were polarized from $+0.1\text{ V}$ to $+3\text{ V}$ in order to understand the effect of the applied voltage on their sensing response. All experiments were performed in dark conditions to avoid any photoelectric effects that may have occurred otherwise.

2.2. Gas sources for sensing experiments

Ammonia gas from a standard cylinder (1000 ppm in synthetic air, purchased from Air Liquide, France) was diluted with dry synthetic air using mass flow controllers (total flow: $0.5\text{--}0.55\text{ NL min}^{-1}$ depending on ammonia concentration) in order to reach stable, controlled and adjustable ammonia concentrations from 0 to 90 ppm. The experimental setup used for electrical measurements and gas exposure was similar to the ones described in a previous work [7]. One dry line was used to control the flow of ammonia and another one to control the relative humidity by means of a water column and a humidity sensor (HMT-100, Vaisala, Finland) (Fig. 2). All experiments were carried out at a working temperature

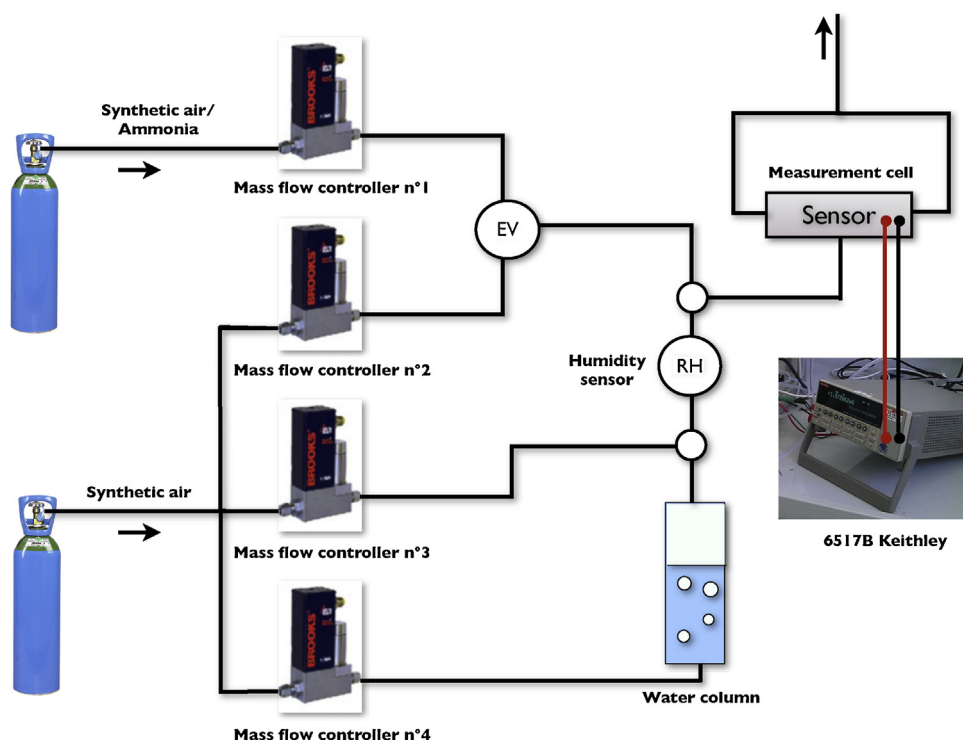


Fig. 2. Scheme of the ammonia workbench.

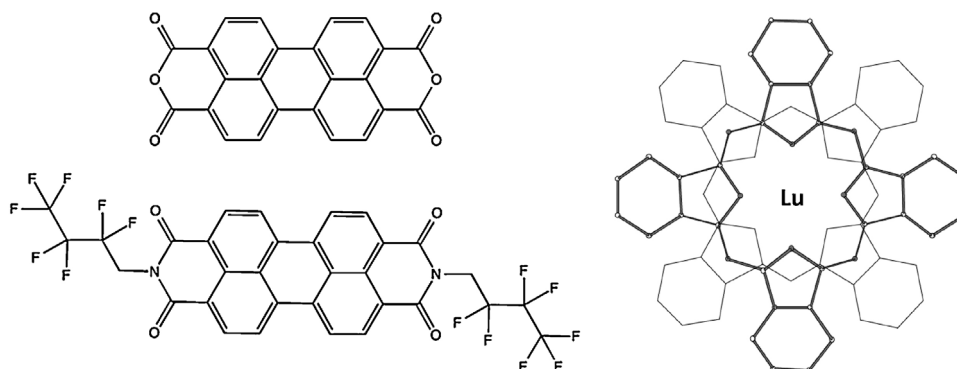


Fig. 3. Schematic molecular structures of PTCDA (top left), C₄F₇-PTCDI (bottom left) and LuPc₂ (right).

in the 18–22 °C range. Four successive exposure/recovery cycles were performed on the sensors: 1 min exposure to ammonia and 4 min recovery under synthetic airflow.

2.3. Materials and chemicals

PTCDA was purchased from Tokyo Chemical Industry. Co. (purity >98.0%) and used without further purification (Fig. 3). C₄F₇-PTCDI was obtained following a synthetic route reported previously, from PTCDA and 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutylamine [29,30]. LuPc₂ was synthesized using known methods [31,32], from *o*-dicyanobenzene and lutetium triacetate, by heating at 295 °C during 3 h, without any solvent, and successive washings [33].

2.4. Devices

All heterojunctions were built by successive deposition of the corresponding molecular materials onto 1 cm × 1 cm floated glass

substrates bearing with 30 interdigitated ITO electrodes separated by 75 μm using a UNIVEX 250 thermal evaporator (Oerlikon, Germany). Vacuum sublimation of the compounds was performed from two tantalum boats at a pressure of *ca.* 10^{−6} mbar and at a rate of 1 Å s^{−1} without breaking the vacuum at any step during the process. The thickness of each layer was controlled by quartz crystal microbalance.

2.5. Samples

In this study, three different MSDI devices were prepared by vacuum sublimation, two using PTCDA as sublayer and one with C₄F₇-PTCDI. All of them were made with LuPc₂ as top layer. The first sample (the reference device) was built with the layer thickness that we usually use in our laboratory: 70 nm for LuPc₂ top layer and 30 nm for the bottom layer (PTCDA in this case). This structure will be referred to as (PTCDA/LuPc₂ 30/70) throughout this article. Similar sensors will be described following the same convention.

2.6. UV-vis

The UV-vis spectra of the samples were registered using a Shimadzu UV-2600 Spectrometer between 300 nm and 900 nm using a bare floated glass substrate as reference.

3. Results and discussion

Phthalocyanines and perylene derivatives are suitable materials for heterojunction formation [34–38] because they have complementary optical and electronic properties. The energy levels responsible for electrical properties of the molecular materials studied in this paper were determined by ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and inverse emission photoelectron spectroscopy (IEPS), by Armstrong et al. for PTCDA [37] and by Sato et al. for LuPc₂ (Fig. 4) [39]. The LUMO energy of C₄F₇-PTCDI, which is quite high compared to other air-stable n-channel semiconductors, was obtained from its reduction potential [40] and the HOMO energy deduced from its optical energy gap and its LUMO position [41]. PTCDA and C₄F₇-PTCDI can easily transport electrons, whereas LuPc₂ can easily give and accept electrons. As depicted in Fig. 4, the energy gap is very small for LuPc₂ (ca. 0.4 eV) and larger for perylene derivatives (ca. 2.0 eV). These energy gap values are responsible for the high conductivity of LuPc₂ and the poor conductivity of perylene derivatives [42].

3.1. UV-vis characterization

UV-vis spectroscopy allows rapid and valuable structural information to be obtained, mainly when one handles phthalocyanine [43] or perylene-based films [41]. Fig. 5 shows the UV-vis spectra of the two PTCDA/LuPc₂ films and the one of C₄F₇-PTCDI/LuPc₂ 50/50. These samples were prepared on floated glass substrates during the same evaporation process as the corresponding MSDIs.

These spectra exhibit some of the most representative absorption bands for both the perylene and LuPc₂ that arise from the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of the aromatic rings.

The intensity of the different absorption bands depends on the thickness of both layers. The band at about 660 nm, common to the three films, corresponds to the LuPc₂ Q-band, which is a well-defined band with a high relative intensity, even when in thin film. However, a close analysis indicates that the maximum wavelength is located at 667 and 668 nm for the PTCDA-containing films, while this band is shifted to 670 nm for the PTCDI-containing film. This indicates a difference in the arrangement of the LuPc₂ molecules in the solid state [13]. Indeed, the absorption band for solutions

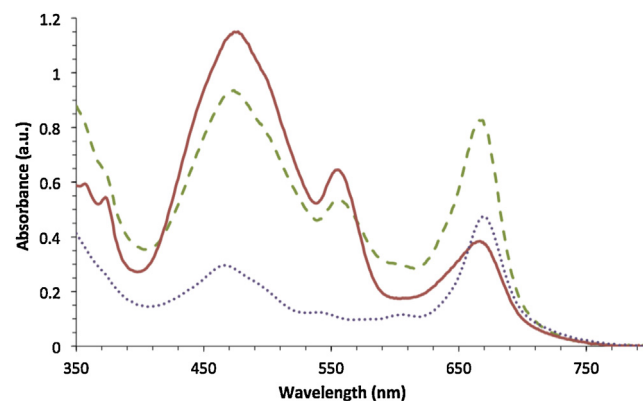


Fig. 5. UV-vis absorption spectra of a PTCDA/LuPc₂ 50/50 film (full line), a PTCDA/LuPc₂ 30/70 film (dashed line) and of a C₄F₇-PTCDI/LuPc₂ 50/50 film (dotted line), as deposited on floated glass substrates.

is 658 nm, but 667 nm for LuPc₂ films (50 nm) deposited on glass substrate. This can be attributed to intermolecular interactions, higher when deposited on the fluorinated PTCDI than on the pure aromatic and planar PTCDA. A lesser affinity of LuPc₂ molecules for the fluorinated layer results in stronger interactions between the LuPc₂ molecules, as it has been observed when they were deposited on oriented silicon substrates [27,28]. The Soret bands, or B bands, of LuPc₂ are also visible on the spectrum, around 356 and 372 nm. In this region, perylene derivative absorbance is very low but can also contribute to the total absorbance. More importantly, the broadness and the resolution between the individual bands can be affected by the existence of intermolecular interactions, which depend on the morphology of materials. Moreover, these bilayer films are not composed of two flat layers parallel to the substrate, but rather as a bilayer with a significant roughness [13]. So, the absorbance of LuPc₂ in the UV-vis region can depend on the nature and thickness of the sublayer. In the case of the two PTCDA/LuPc₂ films, the broad band at 474 nm and the band at 555 nm belong to PTCDA. The characteristic band of the radical nature of LuPc₂ that involves the transition $e_1 \rightarrow a_2$, associated with the Semi-Occupied Molecular Orbital (SOMO) [44], appearing near 470 nm, was masked by the absorption bands of PTCDA. The relative intensity of PTCDA band and LuPc₂ Q band is related to the relative thickness of both layers determined by quartz microbalance during the thin film deposition (3.0 for PTCDA/LuPc₂ 50/50 and 1.1 for PTCDA/LuPc₂ 30/70). However, its radical nature is not in question, since the Q band remains not shifted as it is the case when associated with a perfluorinated phthalocyanine as sublayer in MSDIs [13]. For C₄F₇-PTCDI/LuPc₂ 50/50, the band at 470 nm belongs to both C₄F₇-PTCDI and LuPc₂ ($e_1 \rightarrow a_2$ transition).

3.2. Protocol

For a better comparison of the results and to improve repeatability, on principle, experiments on the sensors were all conducted in the same sequence. First, the current-voltage characteristics ($I(U)$) of each MSDI device has been measured between -5 V and $+5$ V, at a sweep rate of 0.1 V s^{-1} , taking one point every second. This did provide a reference and an assessment of the initial state of the samples, which were stored in the dark at room temperature since their fabrication.

Then, the response of the sensor toward humidity was investigated by exposing it to various humidity levels (humidity experiment) between 70% rh and 10% rh by steps of 20% rh lasting for 10 min. This experiment is very important to properly study the ammonia sensing properties of the sensor at various ammonia

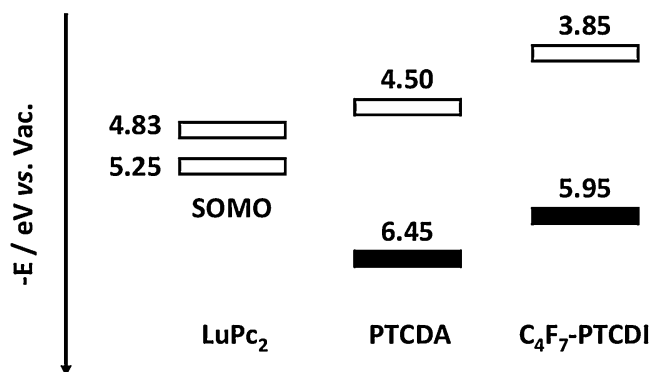


Fig. 4. Schematic view of the energy levels LUMO (white) and HOMO (black) or SOMO (gray) involved in the electrical properties of PTCDA and PTCDI derivative, obtained from photoelectron spectroscopies (UPS and IEPS) for LuPc₂ [39] and PTCDA [37], and from cyclic voltammetry and optical energy gap for C₄F₇-PTCDI [40,41].

and humidity levels. It can help in detecting any cross-sensitivity effects toward both species.

The third experiment that was conducted on all sensors is the ammonia/humidity experiment, during which the sensor is exposed to several concentrations of ammonia under humid air atmosphere. Once every ammonia level has been studied, the humidity concentration is modified and the experiment is started again.

3.3. $I(U)$ characteristics

The $I(U)$ characteristics of MSDI heterojunctions are very specific to this kind of device (Fig. 6). We developed a MSDI device made of a first layer (DI) of an n-type perylene derivative (PTCDA or PTCDI) and a second layer of a p-type lutetium bisphthalocyanine (LuPc_2). This kind of devices exhibit non-linear $I(U)$ characteristics that do not follow Ohm's law as common resistors with a single layer of a molecular material would. This is the result of the existence of an energy barrier between the MS and the DI layers. The charge carriers always go through the most conductive pathway, and thus travel across the quite insulating DI Layer to the much more conductive MS layer, since the interelectrode distance is about three orders of magnitude longer than the thickness of the DI sublayer. This means that the mobile charges do cross the interface between the two layers twice. The observed energy barrier can be explained by the opposite sign of the major charge carriers in each material, positive in LuPc_2 and negative in perylene derivatives. This effect is more visible with the PTCDI derivative than with the PTCDA sublayer and can be explained by the presence of the fluorinated chains that make the charge transfer with the LuPc_2 upper layer even more difficult. This is also responsible for the lower current observed, by a factor of 100 (Fig. 6). The LuPc_2 resistor shows a decrease of the current measured during ammonia exposure, as expected for a p-type semiconductor exposed to an electron donating gas [45], whereas the perylene/ LuPc_2 MSDI heterojunctions show a current increase in the same conditions. This is really meaningful because in both cases the only material in contact with the atmosphere is LuPc_2 . The MSDI heterojunction was described in details in a previous work [10,13].

Since the $I(U)$ characteristics are non-linear and specific to this device, the applied potential might be a crucial parameter to test in the range of the non-linear part of the $I(U)$ characteristics, which depends on thickness of the layers. The aim of this work was to determine if an optimum operating point (applied potential) and a specific thickness could be determined for each material to maximize the ammonia sensitivity while minimizing the humidity effect.

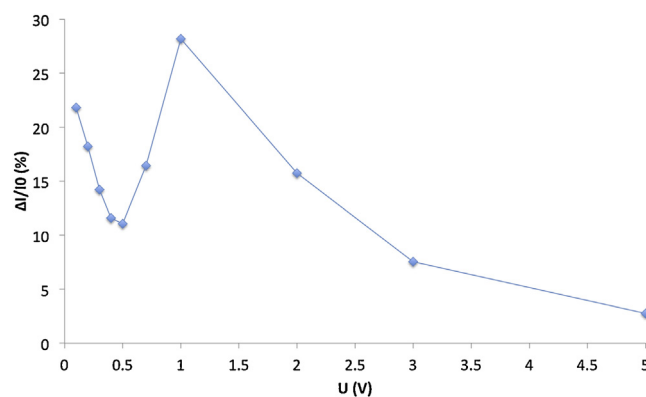


Fig. 7. Current bias effect on the relative response to 30 ppm ammonia, under 50% rh, of the PTCDA/ LuPc_2 30/70 MSDI.

3.4. Gas sensing

The reference sample (PTCDA/ LuPc_2 30/70) was exposed to 4 exposure/recovery cycles at 30 ppm ammonia under 50% rh. The experiment was repeated several times at different applied bias, between 0.1 V to 3 V. For each bias, the relative response $\Delta I/I_0$ (%) = $((I - I_0)/I_0) \times 100$ was plotted to obtain the optimum operating point of the sensor (Fig. 7). I_0 was defined from the current baseline, as the last current measured before the first exposure cycle to one ammonia concentration at one relative humidity; I was the highest current measured after each ammonia exposure, before the current drop during the recovery phase. The relative response decreased from 22% to 11% (from 0.1 V to 0.5 V), increased up to 28% (1 V), then decreased to reach a value lower than 5% at 5 V. Thus, the optimum operating voltage of this sample for ammonia sensing was observed to be of 1 V. It is worth mentioning that the highest relative response does not correspond to the lowest applied potential, which should be the case by following the relative response formula: the lower is I_0 , the higher $\Delta I/I_0$ should be. This effect is due to the specific electrical properties of the MSDI heterojunctions. At very low bias voltage, the mobile charges cannot overcome the energy barrier and the current is very small, but under ammonia this energy decreases and the current increases, which in turn leads to an increase of the relative response for bias values from 0.5 to 0.1 V (Fig. 7).

The same data processing was performed on the experimental signal acquired from the second sample (PTCDA/ LuPc_2 50/50). Results were compared with the reference sample (PTCDA/ LuPc_2 30/70) (Table 1). The (PTCDA/ LuPc_2 50/50) MSDI exhibits a lower relative response at 1 V (11%) compared to that of PTCDA/ LuPc_2 30/70 (28%). The largest difference can be observed for the lowest applied voltages. PTCDA/ LuPc_2 50/50 shows a very large increase of the relative response to ammonia, from 11% when polarized at 1 V up to more than 250% when polarized at 0.3 V, for 30 ppm ammonia. As a result, the optimum operating point for PTCDA/ LuPc_2 50/50 is 0.3 V. This suggests that the operating point of MSDI heterojunctions depends on the thickness of the layers and must be determined before using the samples in order to optimize the sensing properties of the devices. This voltage dependence of the response is a particularity of MSDIs compared to resistors. It is noteworthy that the optimum operating point for ammonia sensing does not always match lowest sensitivity to water, but depends on the thickness of the layers as well. For the C_4F_7 -PTCDI/ LuPc_2 50/50 MSDI, due to the higher energy barrier, an operation potential of 5 V is required to carry out the chemosensing. It is also known that under wet atmospheres, a high voltage can induce an electrolysis of water molecules [9]. However, the reversibility of the response to NH_3 was very good, with no shape modification in the

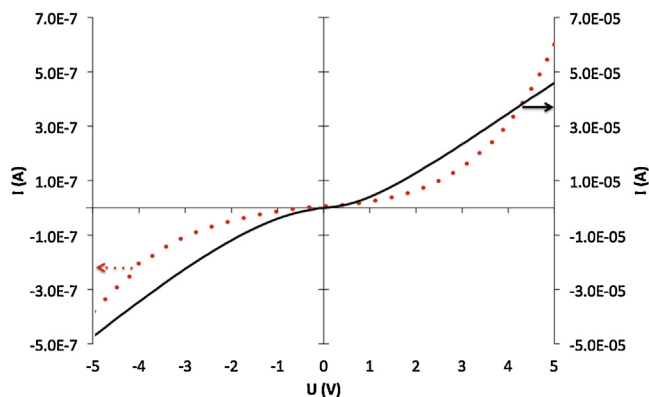


Fig. 6. $I(U)$ characteristics of a PTCDA/ LuPc_2 30/70 sample (solid line) and a C_4F_7 -PTCDI/ LuPc_2 50/50 film (dotted line), from -5 V to +5 V.

Table 1

Relative response of PTCDA/LuPc₂ MSDI heterojunctions as calculated using the mean value of 4 exposure/recovery cycles, when exposed to 30 and 90 ppm NH₃, at various applied voltages, 1.0, 0.5, 0.3 and 0.1 V, with a constant 50% rh.

MSDI sample (NH ₃ concentration)	$\Delta I/I_0$ (%) (1.0 V)	$\Delta I/I_0$ (%) (0.5 V)	$\Delta I/I_0$ (%) (0.3 V)	$\Delta I/I_0$ (%) (0.1 V)
PTCDA/LuPc ₂ 30/70 (30 ppm)	28.19	11.06	14.21	21.82
PTCDA/LuPc ₂ 50/50 (30 ppm)	NA	NA	252.08	NA
PTCDA/LuPc ₂ 50/50 (90 ppm)	11.04	283.23	318.72	270.72

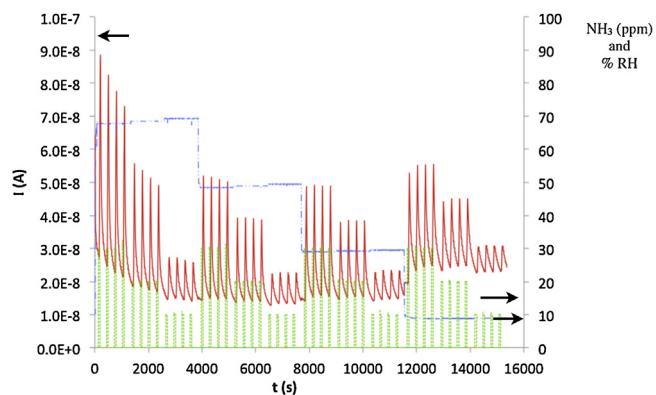


Fig. 8. Current as a function of time for a PTCDA/LuPc₂ 50/50 MSDI device when submitted to 1 min/4 min ammonia/humidity exposure/recovery cycles, at 30, 20 and 10 ppm ammonia, with rh from 70% down to 10%, when polarized at 0.3 V.

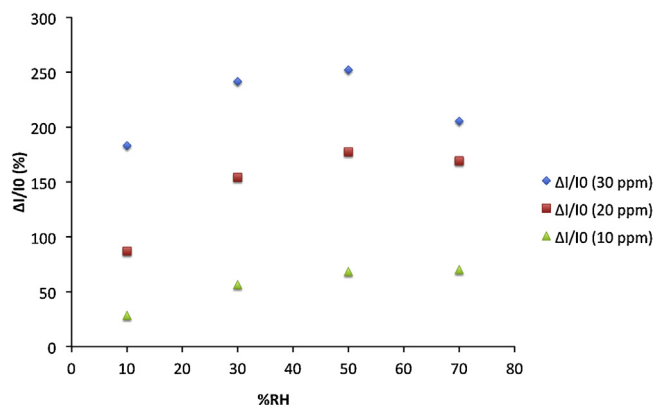


Fig. 9. Relative response ($\Delta I/I_0$) of a PTCDA/LuPc₂ 50/50 MSDI device to ammonia as a function of the relative humidity, as calculated by the mean value from 4 exposure/recovery cycles. From top to bottom, the ammonia concentration was 30, 20 and 10 ppm, respectively.

$I(t)$ curve between the exposure/recovery cycles at low and high relative humidity. This indicates that electrolysis does not occur significantly, and is confirmed by visual inspection of the substrate.

The second step of this work was to determine the effect of water on the ammonia sensing properties of the devices (relative response) by varying the concentration of ammonia under each tested relative humidity levels. The optimized sample (PTCDA/LuPc₂ 50/50) was exposed to ammonia from 30 to 10 ppm, under synthetic air loaded with 70–10% rh at a flow rate of ca. 500 mL min⁻¹ (Fig. 8). On these sensors, ammonia induces an increase in intensity of the electrical current measured. The higher the concentration, the greater is the increase. After exposition, the measured current returns to the baseline and the sensor response is fully reversible.

The effect of the water on the current baseline appears to be quite weak, except at very low relative humidity. In that case, the shift cannot be overlooked. However, it is possible to quantify this effect on the relative response to NH₃, using a particular signal processing (Fig. 9). Relative responses were calculated for each cycle and each relative humidity level and plotted as a function of

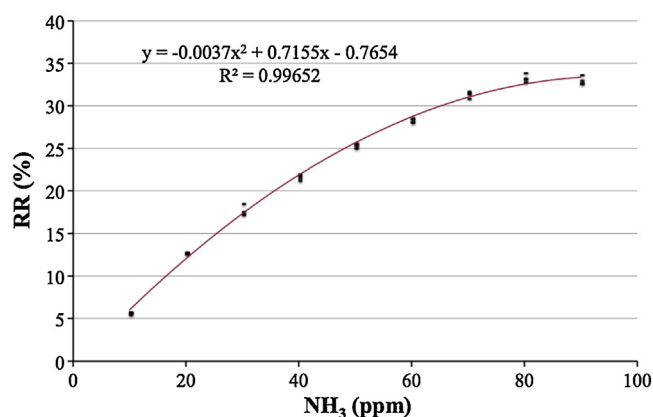


Fig. 10. Relative response ($\Delta I/I_0$) of a C₄F₇-PTCDI/LuPc₂ 50/50 MSDI as a function of the NH₃ concentration at 50% rh, computed from the mean value of 4 exposure/recovery cycles.

the relative humidity at 30, 20 and 10 ppm NH₃. This kind of graph is quite promising because it highlights immediately the effect of water on ammonia sensing. In addition, another meaningful factor is shown: the discrimination between various ammonia concentrations. Thus, increasing NH₃ concentrations by 10 ppm results in an important increase of relative response. This relative response lays between 28 and 70% at 10 ppm NH₃ when humidity varies from 10 to 70%, which at a first glance seems a huge variation. However, at 20 ppm NH₃, the relative response is in between 87 and 169%, and between 183 and 252% at 30 ppm NH₃. So, there is no overlap between the relative responses measured at 10, 20 and 30 ppm, no matter the humidity in the range 10–70% rh. These are quite high figures compared to most NH₃ sensors. The ammonia relative response increases from 10% rh to 50% rh and decreases from 50% rh to 70% rh for each ammonia concentration. Depending on the ammonia concentration, the relative response at a given ammonia concentration can vary up to a factor of 2 between 10% rh and 50% rh. However, most importantly, the maximum ammonia relative response at a given NH₃ level is lower than the minimum ammonia relative response at the higher ammonia concentration. Thus, it is possible to discriminate 10 ppm from 20 ppm NH₃, and 20 ppm from 30 ppm, knowing that the highest relative response at 10 ppm (70%) is lower than the lowest measured at 20 ppm (87%) and the highest at 20 ppm (169%) is lower than the lowest at 30 ppm (183%). The discrimination is even better when considering only the range 30–50% rh.

For C₄F₇-PTCDI/LuPc₂ 50/50 film, we observed a weak sensitivity to rh variation of the response to NH₃. A shift of the baseline of less than 10% was measured between 10 and 70% rh. In order to determine the sensitivity to NH₃ measurements were performed by steps of 10 ppm, from 10 to 100 ppm, at 50% rh (Fig. 10).

4. Conclusion

PTCDA/LuPc₂ MSDIs exhibit a high sensitivity to ammonia with a good reversibility, which is dependent on the bias voltage applied to the sensor. We demonstrated that MSDI possess an optimum operating bias, which we determined. However, these results

depend on the thickness of both molecular material layers. The thickness effect can be the result of a modification of the weight of the interface in the device, but also of a modification of the morphology of materials. Indeed, it is well known that crystallinity and roughness of molecular materials depend on their thickness [46,47]. A good discrimination between the ammonia concentrations (better than 10 ppm) was observed in a broad range of relative humidity, which confirmed the interest of MSDIs as chemical sensors operating in real-world atmospheres, moreover at room temperature.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Agence Nationale de la Recherche (A. N. R., France) for funding through the ANR project CAP-BTX 2010-Blan-917-02. The authors acknowledge the *Conseil Régional de Bourgogne* for funding through the program *PARI SMT 08 IME-Région Bourgogne* and a Ph-D grant (Pierre Gaudillat) through the program *Jeunes Chercheurs Entrepreneurs*. The MENESR (France) is acknowledged for a PhD grant (A. W.). Financial support from the European Union and the Conseil Régional de Bourgogne through the *FABER* program is gratefully acknowledged. We would like to thank the European Union for funding a short term mission (P. G.) through the ESSEM COST action TD1105 EuNetAir.

References

- [1] B. Timmer, W. Olthuis, A. van den Berg, Ammonia sensors and their applications – a review, *Sens. Actuators B: Chem.* 107 (2005) 666–677.
- [2] J.W. Erisman, R. Otjes, A. Hensen, P. Jongejan, P. van den Bulk, A. Khlystov, H. Möls, S. Slanina, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 1913–1922.
- [3] M. Matsuguchi, A. Okamoto, Y. Sakai, Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films, *Sens. Actuators B: Chem.* 94 (2003) 46–52.
- [4] P. Pacher, A. Lex, S. Eder, G. Trimmel, C. Slugovc, E.J.W. List, E. Zojer, A novel concept for humidity compensated sub-ppm ammonia detection, *Sens. Actuators B: Chem.* 145 (2010) 181–184.
- [5] M. Bouhadid, N. Redon, H. Plaisance, J. Desbrières, S. Reynaud, Effect of humidity on ammonia gas sensitivity of intrinsically conducting composite films, *Macromol. Symp.* 268 (2008) 9–13.
- [6] T. Mérian, N. Redon, Z. Zujovic, D. Stanisavljev, J.L. Wojkiewicz, M. Gizdavic-Nikolaidis, Ultra sensitive ammonia sensors based on microwave synthesized nanofibrillar polyanilines, *Sens. Actuators B: Chem.* 203 (2014) 626–634.
- [7] T. Sizun, T. Patois, M. Bouvet, B. Lakard, Microstructured electrodeposited polypyrrole–phthalocyanine hybrid material, from morphology to ammonia sensing, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 25246–25253.
- [8] P. Gaudillat, F. Jurin, B. Lakard, C. Buron, J.-M. Suisse, M. Bouvet, From the solution processing of hydrophilic molecules to polymer–phthalocyanine hybrid materials for ammonia sensing in high humidity atmospheres, *Sensors* 14 (2014) 13476–13495.
- [9] T. Sizun, M. Bouvet, Y. Chen, J.-M. Suisse, G. Barochi, J. Rossignol, Differential study of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines for gas sensor applications, *Sens. Actuators B: Chem.* 159 (2011) 163–170.
- [10] V. Parra, J. Brunet, A. Pauly, M. Bouvet, Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: an alternative transducer for gas chemosensing, *Analyst* 134 (2009) 1776–1778.
- [11] Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, G. Barochi, J. Rossignol, E. Lesniewska, Enhanced chemosensing of ammonia based on the novel molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions, *Sens. Actuators B: Chem.* 155 (2011) 165–173.
- [12] M. Bouvet, H. Xiong, V. Parra, Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: oligothiophene/bisphthalocyanine (LuPc₂) and perylene/bisphthalocyanine as new structures for gas sensing, *Sens. Actuators B: Chem.* 145 (2010) 501–506.
- [13] M. Bouvet, V. Parra, J.M. Suisse, Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions as new transducers for chemical sensors, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 56 (34103) (2011) 1–10.
- [14] A. D'Amico, C. Di Natale, P.M. Sarro, Ingredients for sensors science, *Sens. Actuators B: Chem.* 207 (2015) 1060–1068.
- [15] G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J. Simon, M. Bouvet, Field-effect transistors based on intrinsic molecular semiconductors, *Chem. Phys. Lett.* 167 (1990) 503–506.
- [16] I. Muzikante, V. Parra, R. Dobulans, E. Fonavs, J. Latvels, M. Bouvet, A novel gas sensor transducer based on phthalocyanine heterojunction devices, *Sensors* 7 (2007) 1–13.
- [17] J.R. Ostrick, A. Dodabalapur, L. Torsi, A.J. Lovinger, E.W. Kwock, T.M. Miller, M. Galvin, M. Berggren, H.E. Katz, Conductivity-type anisotropy in molecular solids, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 6804–6808.
- [18] A.L. Briseno, S.C.B. Mannsfeld, C. Reese, J.M. Hancock, Y. Xiong, S.A. Jenekhe, Z. Bao, Y. Xia, Perylene diimide nanowires and their use in fabricating field-effect transistors and complementary inverters, *Nano Lett.* 7 (2007) 2847–2853.
- [19] V. Parra, M. Bouvet, J. Brunet, M.L. Rodríguez-Méndez, J.A. de Saja, On the effect of ammonia and wet atmospheres on the conducting properties of different lutetium bisphthalocyanine thin films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 9012–9019.
- [20] M. Bouvet, V. Parra, C. Locatelli, H. Xiong, Electrical transduction in phthalocyanine-based gas sensors: from classical chemiresistors to new functional structures, *J. Porphyr. Phthalocyan.* 13 (2009) 84–91.
- [21] M. Bouvet, A. Pauly, Molecular semiconductor-based gas sensors, in: C.A. Grimes, E.C. Dickey, M.V. Pishko (Eds.), *The Encyclopedia of Sensors*, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2006, pp. 227–270.
- [22] V. Parra, T. Hernandez, M.L. Rodríguez-Méndez, J.A. de Saja, Electrochemical sensor array made from bisphthalocyanine modified carbon paste electrodes for discrimination of red wines, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5177–5185.
- [23] S. Casilli, M. De Luca, C. Apetrei, V. Parra, A.A. Arrieta, L. Valli, J. Jiang, M.L. Rodríguez-Méndez, J.A. De Saja, Langmuir–Blodgett and Langmuir–Schaefer films of homoleptic and heteroleptic phthalocyanine complexes as voltammetric sensors: applications to the study of antioxidants, *Appl. Surf. Sci.* 246 (2005) 304–312.
- [24] A.T. Chang, J.-C. Marchon, Preparation and characterization of oxidized and reduced forms of lutetium diphthalocyanine, *Inorgan. Chim. Acta* 53 (1981) L241–L243.
- [25] M.L. Rodríguez-Méndez, R. Aroca, J.A. de Saja, Electrochromic and gas adsorption properties of Langmuir–Blodgett films of lutetium bisphthalocyanine complexes, *Chem. Mater.* 5 (1993) 933–937.
- [26] M. Passard, J.P. Blanc, C. Maleysson, Gaseous oxidation and compensating reduction of lutetium bis-phthalocyanine and lutetium phthalonaphthalocyanine films, *Thin Solid Films* 271 (1995) 8–14.
- [27] S. Boudet, I. Bidermane, E. Lacaze, B. Gallas, M. Bouvet, J. Brunet, A. Pauly, Y. Borensztein, N. Witkowski, Growth mode and self-organization of LuPc₂ on Si(001)-2×1 vicinal surfaces: an optical investigation, *Phys. Rev. B* 86 (15413) (2012) 1–8.
- [28] I. Bidermane, J. Lüder, S. Boudet, T. Zhang, S. Ahmadi, C. Grazioli, M. Bouvet, J. Ruzs, B. Sanyal, O. Eriksson, B. Brena, C. Puglia, N. Witkowski, Experimental and theoretical study of electronic structure of lutetium bi-phthalocyanine, *J. Chem. Phys.* 138 (234701) (2013) 1–8.
- [29] S.-H. Lin, Fluorinated Derivatives of Perylene and Naphthalene Diimides for n-Channel Organic Field-effect Transistors (Master thesis), National Taiwan University, 2008.
- [30] H.E. Katz, J. Johnson, A.J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7787–7792.
- [31] I.S. Kirin, P.N. Moskalev, Y.A. Makashev, Formation of unusual phthalocyanines of the rare-earth elements, *Russ. J. Inorgan. Chem.* 10 (1965) 1065–1066.
- [32] I.S. Kirin, P.N. Moskalev, Y.A. Makashev, New complexes of phthalocyanine with rare-earth elements, *Russ. J. Inorgan. Chem.* 12 (1967) 369–372.
- [33] C. Clarisse, M.-T. Riou, Synthesis and characterization of some lanthanide phthalocyanines, *Inorgan. Chim. Acta* 130 (1987) 139–144.
- [34] J. Danziger, J.P. Dodelet, N.R. Armstrong, Electrochemical and photoelectrochemical processes on thin films of perylenetetracarboxylic dianhydride, *Chem. Mater.* 3 (1991) 812–820.
- [35] D. Schlettwein, N.R. Armstrong, Correlation of frontier orbital positions and conduction type of molecular semiconductors as derived from UPS in combination with electrical and photoelectrochemical experiments, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11771–11779.
- [36] A. Schmidt, L.K. Chau, V.S. Valencia, N.R. Armstrong, Periodic multilayers of perylene-3, 4:9,10-tetracarboxylic dianhydride and chloroindium phthalocyanine: limitations to long-term stability, *Chem. Mater.* 7 (1995) 657–662.
- [37] R. Schlaf, B.A. Parkinson, P.A. Lee, K.W. Nebesny, N.R. Armstrong, HOMO/LUMO alignment at PTCDa/ZnPc and PTCDa/ClnPc heterointerfaces determined by combined UPS and XPS measurements, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 2984–2992.
- [38] W. Chen, D.C. Qi, Y.L. Huang, H. Huang, Y.Z. Wang, S. Chen, X.Y. Gao, A.T.S. Wee, Molecular orientation dependent energy level alignment at organic–organic heterojunction interfaces, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12832–12839.
- [39] R. Murdey, M. Bouvet, M. Sumimoto, S. Sakaki, N. Sato, Direct observation of the energy gap in lutetium bisphthalocyanine thin films, *Synth. Met.* 159 (2009) 1677–1681.
- [40] J.H. Oh, S. Liu, Z. Bao, R. Schmidt, F. Würthner, Air-stable n-channel organic thin-film transistors with high field-effect mobility based on N, N'-bis(heptafluorobutyl)-3, 4:9,10-perylene diimide, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 212107.
- [41] J.Y. Kim, A.J. Bard, Organic donor/acceptor heterojunction photovoltaic devices based on zinc phthalocyanine and a liquid crystalline perylene diimide, *Chem. Phys. Lett.* 383 (2004) 11–15.
- [42] M. Bouvet, J. Simon, Electrical properties of rare earth bisphthalocyanines and bisnaphthalocyanines complexes, *Chem. Phys. Lett.* 172 (1990) 299–302.
- [43] D. Markovitsi, T.-H. Tran-Thi, R. Even, J. Simon, Near infrared absorption spectra of lanthanide bis-phthalocyanines, *Chem. Phys. Lett.* 137 (1987) 107–112.
- [44] T.C. Van Cott, Z. Gasyna, P.N. Shatz, M.E. Boyle, Magnetic circular dichroism and absorption spectra of lutetium bis(phthalocyanine) isolated in an argon matrix, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4820–4830.

- [45] M. Bouvet, A. Leroy, J. Simon, F. Tournilhac, G. Guillaud, P. Lessnick, A. Maillard, S. Spirkovitch, M. Debligny, A. de Haan, A. Decroly, Detection and titration of ozone using metallophthalocyanine based field effect transistors, *Sens. Actuators B: Chem.* 72 (2001) 86–93.
- [46] J.D. Wright, Characterization of phthalocyanine surfaces and of their interactions with adsorbed gases, *Mater. Sci.* 13 (1987) 295–298.
- [47] P. Bassoul, M. Bouvet, J. Simon, Relationship between the structure and the electrical properties of lutetium bisphthalocyanine thin films, *Synth. Met.* 61 (1993) 133–137.

Biographies

Pierre Gaudillat holds a master degree in analytical chemistry and obtained his Ph.D. from the Université de Bourgogne under the supervision of Prof. M. Bouvet, on the development of new conductometric gas sensors devoted to the detection of pollutants in real atmospheres.

Jean-Moïse Suisse prepared his Ph.D. in chemical physics under the supervision of Prof. L. Douce, Ph.D. obtained in 1992 from the Université de Strasbourg (France).

After a post-doctoral year in Japan, granted from the JSPS, he joined the Electrochemistry, Molecular Materials and Devices (EMMD) team in the Institute of Molecular Chemistry of the University of Burgundy (ICMUB) in September 2010, as Associate Professor. His main research interests concern molecular materials, their processing and their electrical properties, in particular for the development of new chemical sensors.

Amélie Wannebroucq holds a master degree in molecular chemistry, from the Université de Bourgogne. She is currently preparing her Ph.D. under the supervision of Dr. J.-M. Suisse and Pr. M. Bouvet. The aim of her researches is to synthesize new molecular semiconductors and to determine their electrical and gas sensing properties.

Prof. Marcel Bouvet prepared his PhD at the ESPCI (Paris) and obtained it from the Université Pierre and Marie Curie (UPMC), in 1992, on electrical properties of phthalocyanines. He has been working mainly at the ESPCI, as Associate Professor, but also at the UPMC (Paris), and at the University of Connecticut (USA). He got a full professor position at the Université de Bourgogne (Dijon, France), in 2008, where he is currently the head of the team Electrochemistry, Molecular Materials and Devices (EMMD) in the ICMUB. His research interests are in the field of molecular materials, conductometric transducers and chemical sensors.

PAPER

Cite this: *RSC Adv.*, 2017, 7, 41272

Synthesis and characterization of fluorophthalocyanines bearing four 2-(2-thienyl)ethoxy moieties: from the optimization of the fluorine substitution to chemosensing†

Amélie Wannebroucq, Rita Meunier-Prest, Jean-Claude Chambron, Claire-Hélène Brachais, Jean-Moïse Suisse and Marcel Bouvet ^{*}

The energy levels of the HOMO/LUMO Frontier orbitals and the electronic properties of phthalocyanine macrocycles can be tuned by the introduction of substituents. Starting from tetrafluorophthalonitrile, we studied the substitution of fluorine atoms by (2-thienyl)ethoxy moieties. An optimization of the experimental conditions (nature and stoichiometry of the alcohol and base, temperature) allowed us to obtain the monoalkoxy derivative with a very good yield. It was fully characterized using ^{19}F and ^1H NMR spectroscopies, thermal analysis and X-ray diffraction on single crystals. Then, the corresponding zinc phthalocyanine was synthesized, characterized by means of ^{19}F and ^1H NMR spectroscopies, thermal analysis, and also by electronic spectroscopy and electrospray mass spectrometry. The unsymmetrical zinc phthalocyanine bearing also four (2-thienyl)ethoxy moieties was prepared by the mixed condensation of the tetraalkoxyphthalonitrile with the tetrafluorophthalonitrile. The phthalocyanines were used to build an electronic device, a p-type Molecular Semiconductor – Doped Insulator heterojunction (MSDI), in combination with the lutetium bisphthalocyanine as a molecular semiconductor, and their chemosensing behavior towards ammonia was studied.

Received 11th May 2017
Accepted 11th August 2017

DOI: 10.1039/c7ra05325h

rsc.li/rsc-advances

Introduction

The energy levels of highest occupied molecular orbitals (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO) are responsible for the electronic and optical properties of molecular materials which are at the origin of their use in devices, such as organic light emitting diodes (OLED), organic field-effect transistors (OFET) or organic photovoltaic cells. Thus, it is of the utmost importance to be able to tune the energy of molecular orbitals.

The nature of majority charge carriers in the channel of OFETs^{1,2} and their charge transport properties^{3,4} can be modified by the introduction of substituents. Tuning molecular orbitals energy is especially important in heterojunctions, in which the alignment of HOMO and LUMO determines the energy barrier at

the interface between the materials, and by extension the current–voltage characteristics of the device.^{5,6} More generally, the molecular orbitals energies affect the interfaces between molecular materials, and between molecular materials and electrodes.⁷ Different substituents can be introduced to stabilize the orbitals, such as fluorine or carboxylate moieties, whereas alkoxy or amine groups shift up the energy levels of orbitals. In addition, the engineering of side chains allows for solution processing,^{8–10} generally at room temperature, which is compatible with plastic substrates used in flexible electronics.^{11,12} It is also required to develop printable and flexible sensors.¹³

Research and innovation in the field of chemical sensors should deal at first with new sensing materials. Most of the sensing materials are metal oxides, which require high temperatures for operation (200–400 °C) and even higher ones for their synthesis. On the contrary, molecular materials like polymers or macrocyclic compounds, such as porphyrin and phthalocyanine derivatives, can be deposited by solution processing, at room temperature.

All the general aforementioned considerations on side chains engineering and on the tuning of orbital energy are especially relevant for these macrocyclic molecules. Thus, the introduction of alkyl or alkoxy chains on lanthanide phthalocyanines, such as the lutetium bisphthalocyanine LuPc_2 , and lanthanide porphyrins allowed for solution processing of

Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne, UMR CNRS 6302, Univ. Bourgogne Franche-Comté, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex, France. E-mail: marcel.bouvet@u-bourgogne.fr; Fax: +33-380-396-098; Tel: +33-380-396-086

† Electronic supplementary information (ESI) available: ^{19}F NMR spectrum of the crude mixture obtained during the synthesis of **1a** at room temperature; ^1H NMR spectrum of **4**; electrospray spectrum of **5** and MALDI-ToF spectrum of **6**; UV-visible absorption spectra of **6**; DSC thermograms of **1a** and **4**, thermogravimetric analyses of **1a**, **4** and **5**; *I*–*V* characteristics of the **5**/LuPc₂ and **6**/LuPc₂ MSDI heterojunctions and the response of the **6**/LuPc₂ MSDI heterojunction to NH₃. CCDC 1497477. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c7ra05325h

OFETs¹⁴ and chemical sensors.^{15–17} Photophysical properties of phthalocyanines or phthalocyanine analogs also depend on the presence of electron-accepting or donating moieties. Previously, the introduction of fluorine atoms on the phthalocyanine ring led to n-type semiconductors useful to get n-type OFETs¹⁸ and p–n heterojunctions,¹⁹ which can be used as gas sensors.²⁰ A recent review on phthalocyanine-based OFETs shows the interests of phthalocyanine complexes in organic electronics.²¹ Among other examples of chemical sensors, we can cite conductometric sensors based on thioalkyl-substituted LuPc₂, deposited by a jet spray technique, to detect volatile organic compounds,²² amphiphilic europium triple decker complexes deposited by quasi-Langmuir–Schaefer technique, for the detection of ozone,¹⁶ or alkoxy lanthanide complexes deposited as Langmuir–Blodgett and Langmuir–Schaefer films used in voltammetric sensors.²³

In the present paper, we report on the synthesis of two new phthalocyanines bearing both electron-donating and electron-withdrawing substituents. While most molecular materials exhibit p-type conductivity, molecules bearing withdrawing substituents such as perfluorophthalocyanines can form n-type materials. However, it is of interest to have ambipolar materials, capable to exhibit both p-type and n-type conductivities, depending on the operating conditions.^{24,25} This is the reason why we chose to introduce electron-donating substituents on a fluorinated phthalocyanine. In addition, we wanted to introduce some electrochemically-active moiety to open the door to other applications in electrochemistry. All these considerations led us to choose a thienyl-containing ethoxy group. This moiety was used by T. Nyokong on metallophthalocyanines,²⁶ for their electrocatalytic activity to determine L-cysteine concentrations in solution. The thienyl-containing ethoxy group was introduced by starting from 4-nitrophthalonitrile. The synthesis of fluorinated phthalocyanines bearing electron-donating moieties has been reported, but always by starting from a mixture of two phthalonitriles, one bearing the electron-donating substituent and the other being the tetrafluorophthalonitrile.^{27,28} Such a mixed condensation reaction leads to a mixture of molecules with five different chemical compositions, A_nB_{4–n}, with *n* = 0 to 4, if we call A and B the two substituted phthalonitrile molecules, the formula A₂B₂ corresponding to two regioisomers.²⁹ Herein we aim at introducing four electro-donating groups on a fluorinated phthalocyanine. Two possibilities are available. We could use the mixed condensation method, which starts from tetrafluorophthalonitrile (F₄PN) and a phthalonitrile bearing the four electro-donating groups. Another approach would be to start from a monoalkoxy-trifluorophthalonitrile synthesized from F₄PN. Using this method, the phthalocyanine formation is expected to lead to a mixture of four regioisomers of C_{4h}, D_{2h}, C_{2v} and C_s symmetry, close to the statistical ratio of 1 : 1 : 2 : 4, respectively, if their reactivity is identical to each other.³⁰ So, we need to synthesize the 4-{2-(2-thienyl)ethoxy}-3,5,6-trifluorophthalonitrile (TF₃PN, **1a**) and the tetra-3,4,5,6-{2-(2-thienyl)ethoxy}-phthalonitrile (T₄PN, **4**).

In this work, we will discuss at first the selective synthesis of these two precursors **1a** and **4**, and their full characterization by means of ¹⁹F and ¹H NMR spectroscopies and thermal analysis,

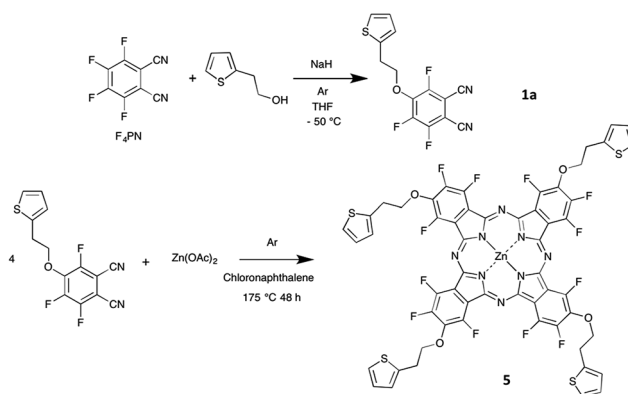
and, in the case of **1a**, X-ray crystal structure analysis. The synthesis of the zinc phthalocyanine **5**, obtained from **1a** (Schemes 1 and 2), and of its analogue **6**, obtained by reaction of **4** with F₄PN (Scheme 3) will be reported next.

Finally, the new phthalocyanines will be incorporated into a MSDI conductometric transducer, namely a molecular semiconductor – doped insulator heterojunction, together with the lutetium bisphthalocyanine LuPc₂, and the first data on ammonia chemosensing will be presented.^{16,31,32}

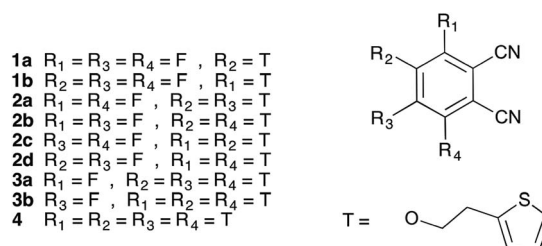
Results and discussion

Syntheses

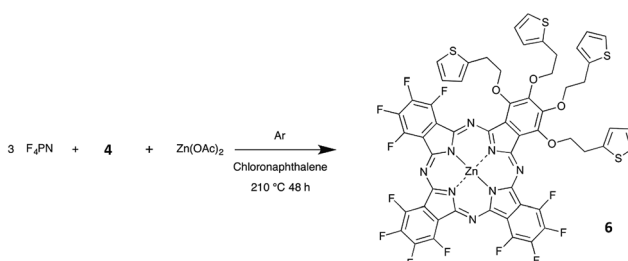
The 4-{2-(2-thienyl)ethoxy}-3,5,6-trifluorophthalonitrile (**1a**) was synthesized by reacting 2-(2-thienyl)ethanol with



Scheme 1 Synthesis of the phthalocyanine **5** (the isomer C_{4h} is shown) and its precursor **1a**.



Scheme 2 List of all the phthalonitrile derivatives identified during the reactions of 2-(2-thienyl)ethanol with tetrafluorophthalonitrile.



Scheme 3 Synthesis of the phthalocyanine **6** from F₄PN and **4** as precursors.

tetrafluorophthalonitrile (F_4PN) in the presence of sodium hydride NaH in dry tetrahydrofuran (THF). These conditions were chosen because the usual method,³³ that is to say the reaction of the alcohol in dimethylformamide (DMF), in the presence of potassium carbonate as a base, at 100 °C, over 24 h, was not efficient enough for the monosubstitution to occur. We only observed a partial conversion into **1a** no matter the base we used, namely potassium carbonate³³ or even metallic sodium,³⁴ either at room temperature or at −10 °C. Having a selective reaction is crucial for this nucleophilic aromatic substitution since up to four substitutions can be formed. Using ^{19}F NMR spectrum analysis of the crude reaction mixture we determined the relative amount of the products obtained in the course of the synthesis of **1a** run at room temperature to be as follows: unreacted F_4PN (56%), **1a** (26%), the by-products **1b** (6%), **2a** (4%), **2b** (5%), **2d** (1%), **3a** (1%) and **3b** (1%). It is noteworthy to mention that the by-product **2c** is not visible on the spectrum, being masked by the signal of **1b** (Fig. S1†).

The optimized conditions include the preparation of an alcoholate solution, with NaH as a base, at 0 °C and its very slow transfer by a cannula to a solution of F_4PN cooled at −50 °C. In these conditions, the formation of the alcoholate is not quantitative and an excess of alcohol (1.3 eq.) and NaH (2 eq.) is necessary to get the target molecule in a very good yield, 93% after purification by chromatography. It is worth mentioning that raising the temperature and/or the rate of the addition of the alcoholate leads to a poorer selectivity despite the stoichiometry being the same. In such cases, the main by-product is the phthalonitrile monosubstituted by the alkoxy chain in *ortho* position with regard to a cyano group (**1b**). Even with the excess of alcohol and NaH used in the optimized conditions, the disubstitution reaction was limited to 5%, and the corresponding products (**2a–d**, mainly **2a** and **2b**, Scheme 2) could be separated by chromatography. Also, after optimization, F_4PN was fully converted, mainly into **1a** (93%), with 2% of **1b** and 5% of **2a–d**, as identified by ^{19}F NMR of the crude reaction mixture.

The synthesis of **4** can be achieved by using classical conditions (K_2CO_3 /DMF) for the nucleophilic substitution.^{33,35} However, in the present study, traces of non-fully substituted intermediates complicated the isolation of the target compound. That was not the case when the conditions worked out for **1a** (NaH/THF) were used. However, the experimental conditions are simpler than those of **1a**, since the addition does not require the same level of control as for the selective monosubstitution, in particular regarding the addition rate. The yield after purification was 46%.

Phthalocyanine **5** was obtained by heating **1a** with zinc acetate in chloronaphthalene (Scheme 1), at 175 °C. This temperature was chosen after thermogravimetric analysis of **1a**. After a few hours, the solution turned deep green. The mixture was held at this temperature for two more days. Compound **5** was precipitated by addition of cyclohexane and purified by washing with ethanol (yield = 77%). Compound **6** was obtained by reaction of **4** with F_4PN in a molar ratio 1 to 3, with zinc acetate in chloronaphthalene, at 210 °C (Scheme 3). The mixture was purified at first by silica gel column chromatography to separate the perfluorinated phthalocyanine (blue),

then further purified on preparative silica gel plates. Compound **6** was obtained as a green product (yield = 0.6%). Both phthalocyanines were characterized by mass spectrometry.

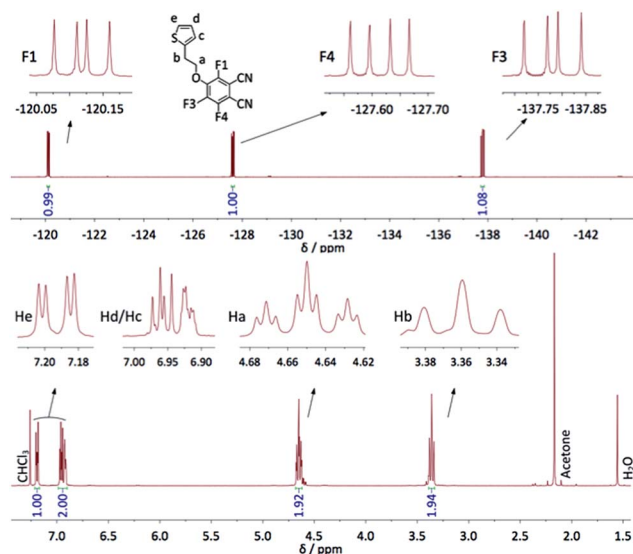
NMR analyses

The syntheses carried out to optimize the reaction conditions allowed us to isolate the trifluorophthalonitrile monosubstituted in *ortho* position with regard to a cyano group (**1b**), and also the di- and tri-substituted species, existing respectively as four (**2a–d**) and two (**3a–b**) regioisomers (Scheme 2). All compounds were characterized by ^{19}F NMR spectroscopy, the chemical shifts and coupling constants allowing for a complete attribution of the signals. ^{19}F NMR revealed to be a particularly powerful analytical method to identify the different isomers. The data are displayed in Table 1. J_{F-F} couplings on a benzene ring are well known.³⁶ J_{F-F} *ortho* is very near 20 Hz whereas J_{F-F} varies in a broad range for *meta* (−20 Hz to +20 Hz) and for *para* (+5 Hz to +20 Hz) positions. However, in the case of methoxy-fluorophthalonitrile derivatives³⁴ coupling constants were found to be *ca.* 20, 14 and 9 Hz for J_{F-F} *ortho*, *meta* and *para*, respectively. These coupling constants are very close to those we observed for **1a**. Three doublets of doublets (dd) were observed for both mono-substituted molecules. In compound **1a**, they appear at −120.1, −127.6 and −137.8 ppm (Fig. 1), and for compound **1b** at −129.1, −136.7 and −143.1 ppm. For disubstituted molecules, among the four isomers, two are symmetrical, **2a** and **2d**, each showing one singlet. The unsymmetrical disubstituted isomers, **2b** and **2c**, are identified by two doublets with the same coupling constants that match with *meta* (**2b**, J_{F-F} 12.3 Hz) and *ortho* (**2c**, J_{F-F} 20.1 Hz) coupling. Finally, each trisubstituted derivative is identified by one singlet, at −122.6 and −133.5 ppm for **3a** and **3b**, respectively. For all these molecules, the chemical shifts appear between −120.1 and −129.1 ppm for fluorine atoms in *ortho* of cyano groups, and between −131.9 and 143.1 ppm for fluorine atoms in *para* positions. A more accurate way to attribute these chemical shift ranges is to identify the two nearest neighboring moieties. Thus, the signals of fluorine atoms between one cyano group and one alkoxy group lie between −120.1 and −122.8 ppm, those between two alkoxy groups are located between −131.9 and −133.5 ppm and those between one alkoxy group and another fluorine atom between −136.7 and −143.1 ppm.

In the 1H NMR spectrum of **1a**, the ethylene bridge appears as two triplets. One of them is a triplet of triplets that results from a coupling (1.6 Hz) with the two fluorine atoms in *ortho* position of the alkoxy chain. This coupling is not visible in the ^{19}F NMR spectrum by a lack of resolution. For the thienyl group, the H in *ortho* of the sulfur atom appears as a doublet of doublets, the H in *ortho* of the chain as a multiplet and the third H as a pseudo doublet of doublets. The 1H NMR spectrum of **4** exhibits 4 triplets in the region of the ethylene bridges (3–4.5 ppm), indicating that the four substituents are not equivalent: those in *ortho* position relatively to the cyano groups are different from those in *meta* position. The spectrum is provided in the ESI (Fig. S2†). The two triplets attributed to the CH_2 connected to the O atoms appear at 4.15 and 4.26 ppm,

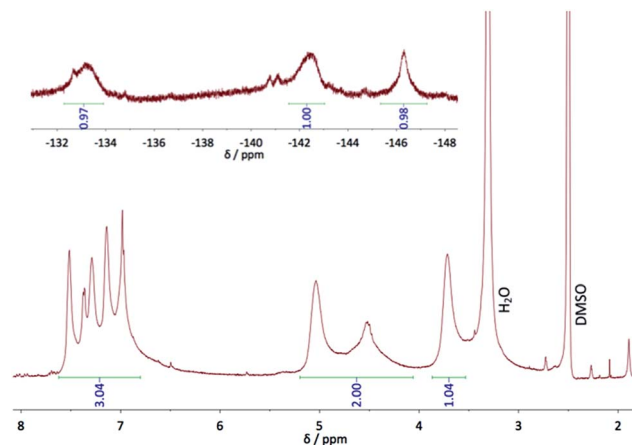
Table 1 Chemical shifts (ppm) of the fluorine atoms in molecules **1–3** as determined by ^{19}F NMR in CDCl_3

	1a	1b	2a	2b	2c	2d	3a	3b
R ₁	−120.1		−121.7	−122.8			−122.6	
R ₂		−136.7				−139.1		
R ₃	−137.8	−143.1		−131.9	−139.8	−139.1		−133.5
R ₄	−127.6	−129.1	−121.7		−129.0			

**Fig. 1** ^1H (bottom) and ^{19}F NMR (top) spectra of **1a** in CDCl_3 , with the integration values; the identification of all H and F atoms is given.

i.e. at lower chemical shift compared to **1a**, due to the absence of F atoms. This effect is smaller for the CH_2 connected to the thienyl group, with two triplets at 3.08 and 3.28 ppm, *vs.* 3.36 in **1a**. The signals assigned to the protons of thienyl moieties appear as three signals. The first one, centered at 7.16 ppm, assigned to H_e , appears as two pseudo triplets that actually result from the superimposition of two doublets of doublets slightly shifted from each other because of the lack of symmetry of the molecule. The coupling constants of H_e with H_d and H_c are 5.4 and 1.5 Hz, respectively. The multiplet at 6.84 ppm, assigned to H_c , matches to only two protons, the signal of the two other H_c protons being coincident with the multiplet assigned to H_d , centered at 6.93 ppm (Fig. S2†).

In the ^{19}F and ^1H NMR spectra of phthalocyanine **5** (Fig. 2), broad signals result from the existence of different isomers and from a possible aggregation in DMSO, despite the polarity of this solvent. The ^{19}F NMR spectrum shows mainly three signals, at −133.2, −142.5 and −146.3 ppm that can be attributed to F_1 , F_4 , and F_3 , respectively. They are shifted by *ca.* 13 and 15 ppm for the fluorine atoms in *ortho* position with regard to the macrocycle, compared to the chemical shifts in the starting phthalonitrile **1a**, and by only 9 ppm for the F atom farther from the cycle, as a result of the ring current effect. The broadest signals are attributed to F atoms in *ortho* positions of the pyrrole subunit (F_1 and F_4) since they are more influenced by the effect of the neighboring groups. On the contrary, the third signal (F_3)

**Fig. 2** ^1H (bottom) and ^{19}F (top) NMR spectra of **5** in $\text{DMSO}-d_6$.

is sharper than the others because it lies farther from the neighboring cycles, no matter the symmetry of the phthalocyanine isomer. The presence of other smaller and thinner signals, near the main signals attributed to F_1 and F_4 , is due to the existence of different isomers of the phthalocyanine, as mentioned in the introduction when we start from nonsymmetrical phthalonitriles. The ^1H NMR shows one multiplet for the thienyl moieties, between 7 and 7.5 ppm that integrates for 12 protons, whereas for the CH_2 groups three broad signals are visible, at 3.72, 4.53 and 5.04 ppm, which integrate for 12 protons. The signals at 3.72 and 5.04 ppm that have the same shape and height, can be attributed to H_b and H_a , respectively. This corresponds to shifts of +0.39 and +0.36 ppm, respectively, compared to **1a**. The third signal, at 4.53 ppm, can also be attributed to H_a , but of other isomers, with a shift of −0.15 ppm. Thus, from such a small negative shift of the signal of H_b , it is possible to deduce that a fourth signal lies in the water peak that would correspond to the 4 missing protons. All these phenomena observed in ^1H NMR spectrum result from the presence of several isomers, of the ring current effect and of a possible aggregation of the phthalocyanine **5**. Recording the ^1H NMR spectrum of **6** was not possible because of its high tendency to aggregate.

Mass and infra-red analyses

High resolution mass spectrometry of compound **1a** was carried out by electrospray, in positive ionization mode. It displays a parent ion at $m/z = 309.0297$ that corresponds to $[\text{M} + \text{H}]^+$. The mass spectrum of **4** obtained by MALDI-ToF exhibits a signal at 671.0654, assigned to $[\text{M} + \text{K}]^+$.

Compound **5** was also identified by electrospray mass spectrometry, in the same conditions, with a parent ion at $m/z = 1297.0381$ that corresponds to the monoprotonated phthalocyanine $[M + H]^+$ (Fig. S3†). The mass spectrum of **6** obtained by MALDI-ToF exhibits also a signal at 1297.0806, assigned to $[M + H]^+$ (Fig. S4†).

The IR spectrum of **1a** shows additional C–H aromatic (3108 and 3086 cm^{-1}) and aliphatic vibrations (2978 and 2964 cm^{-1}) compared to the starting material. Moreover, the CN vibration peak, at 2239 cm^{-1} and 2232 cm^{-1} for **1a** and **4**, respectively, was shifted by -7 and -14 cm^{-1} compared to the starting material, in accordance with the replacement of withdrawing substituents by electron-donating moieties on the aromatic ring.

Cyclic voltammetry

The cyclic voltammogram (CV) of complex **5** was registered in DMF containing $0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ at various scan rates (Fig. 3). Two reduction steps can be identified at -0.84 V ($E_{p,\text{red1}}$, irreversible system) and -1.05 V (reversible system, $E_{\text{red2}} = (E_{p,\text{red2}} + E_{p,\text{a,red2}})/2$) vs. SCE, which can be attributed to the successive reductions of the phthalocyanine ring, corresponding to the redox couples $\text{Pc}^{2-}/\text{Pc}^{3-}$ and $\text{Pc}^{3-}/\text{Pc}^{4-}$, respectively. One oxidation peak attributed to the first oxidation of the phthalocyanine ring appears at $+0.97\text{ V}$ ($E_{p,\text{ox1}}$).

These data were obtained using a freshly polished working electrode. After few CVs, an additional cathodic peak appears at *ca.* -0.4 V vs. SCE.

Besides, when we started from a solution at a higher concentration ($4 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$), this cathodic peak also appeared at -0.4 V ($E_{p,\text{a,agg}}$), whereas a new anodic peak, at -0.56 V ($E_{p,\text{a,agg}}$), increased cycle after cycle. This is due to the adsorption of aggregates at the surface of the working electrode.

Even though electrochemical potentials are determined for molecules in electrolytic solutions, they can be used to estimate the energy values of the HOMOs and LUMOs Frontier orbitals. These are known to be responsible for the electronic properties of the corresponding materials, in the solid state. A consensus

exists to calculate them from the onset potential, which is defined as the potential at which the initial electron transfer from the HOMO, or to the LUMO, arises on the cyclic voltammogram, by the increase of the anodic or cathodic current, respectively^{37–40}. They are calculated from the redox potentials determined in solution *versus* SCE as reference electrode:

$$E_{\text{HOMO}} = -(E_{\text{ox1/SCE}} + 4.4)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(E_{\text{red1/SCE}} + 4.4)$$

The energies of the HOMO and LUMO of **5** are -5.37 and -3.46 eV , respectively, and -5.44 and -3.97 eV respectively for $\text{Zn}(\text{F}_{16}\text{Pc})$.⁴¹ This explains that the energy barrier observed in MSDI heterojunctions are lower when using **5** rather than the perfluorinated phthalocyanine as sublayer.

Electronic absorption spectroscopy

The electronic absorption spectrum of **5** in chloronaphthalene (Fig. 4) exhibits two main absorption bands in the UV-visible region: The Soret band at 363 nm ($\log \epsilon = 4.37$) and the Q band at 695 nm ($\log \epsilon = 4.85$), as expected for a phthalocyanine derivative. Two smaller bands associated to vibrations can be found at 625 nm ($\log \epsilon = 4.14$) and as a shoulder at 666 nm . The Q band of **5** undergoes a bathochromic shift (10 nm) compared to the perfluorinated zinc phthalocyanine.⁴² In this solvent, the Beer–Lambert law is valid, at least up to $10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$. This is not the case in dimethylformamide ($\lambda_{\text{max}} = 687\text{ nm}$) where aggregation occurs above $2 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$. As a result there is an increase of the band at 651 nm , which is attributed to H aggregates.^{43,44}

The phthalocyanine **6** exhibits the same kind of spectrum (Fig. S5†) as **5**. In chloronaphthalene the Q band can be found at 697 nm and the Soret band at 378 nm . The only difference is the value of the full width at half maximum of the Q band that is larger in **6** than in **5**, namely 37 nm against 27 nm , at a concentration of $8 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$. It indicates that for **6**

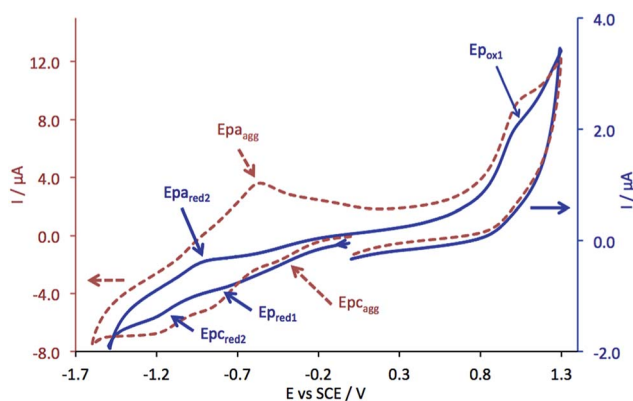


Fig. 3 CV of **5**, on Pt disc electrode, in DMF containing $0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$, at a scan rate of 0.1 V s^{-1} , at a concentration of $10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ (solid blue line) and at $4 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ (aggregation, dashed red line).

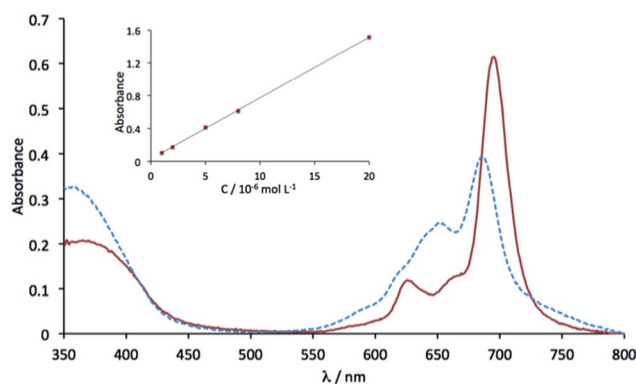


Fig. 4 UV-visible absorption spectra of **5** in chloronaphthalene (solid red line) and in dimethylformamide (dotted blue line), both at $8 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$. The inset shows the variation of the absorbance at the maximum wavelength as a function of the concentration, in chloronaphthalene.

aggregation already started at this concentration. In CH_2Cl_2 the Q band appears at 688 nm and the Soret band at 351 nm (Fig. S5†), but the spectrum shows the presence of aggregates.

Thermal analysis

1a exhibits a fusion peak at 59 °C accompanied by a huge supercooling phenomenon. The DSC analysis shows that crystallization occurs at +22 °C during the cooling stage from the liquid phase, at 1 °C min^{−1} (Fig. S6†). **4** exhibits a DSC thermogram with fusion (+23.2 °C) and crystallization (52.6 °C) temperatures rather close to those of **1a**, with an important supercooling phenomenon as well. However, a major difference is that the crystallization phenomenon of **4** occurs during the heating stage, as shown in the second thermal cycle of Fig. S7.† This means that the four thienylethoxy substituents prevent **4** from crystallizing easily. Both **1a** and **4** have been analyzed also by TGA, at a heating rate of 5 °C min^{−1}, under nitrogen (Fig. S8†). **1a** shows only one weight loss step, higher than 99%, starting from 180 °C and finishing at 250 °C, whereas **4** exhibits a weight loss of ca. 50% between 260 °C and 320 °C. For the synthesis of phthalocyanines, due to the presence of fluorine atoms on the starting phthalonitrile, we cannot use the classical method that takes place in basic conditions in an alcohol as a solvent, usually *n*-hexanol (boiling point 160 °C). High temperature conditions are needed. TGA allows us to know the highest reaction temperature compatible with the stability of the starting phthalonitrile.

The TGA of **5** carried out at a heating rate of 2 °C min^{−1} showed two weight loss steps (Fig. S9†). The first one (23%), from 200 to 330 °C, can be attributed to the loss of thienyl groups (calc. 26%), and the second one (68%), between 330 and 635 °C, can be attributed to the loss of all the macrocycle (calc. {−CH₂CH₂O}₄F₁₂Pc 69%). The residue (7%) mainly corresponds to the zinc atom (calc. 5%).

X-ray analysis of 1a

1a crystallizes in the monoclinic system (space group *P*2₁/*c*). The thienyl substituent was found to be disordered over two positions (75%/25%) (Fig. 5). Within a molecule, the two rings make an angle of 59.45(5)° relatively to each other. The thienyl ring of one molecule is almost parallel to the benzene ring of a neighboring molecule, with an angle of 10.15(6)° between their mean planes. The intermolecular distances between neighboring molecules are more interesting. The distance between the centroid of the benzene ring, defined from atoms C7 to C12, and the centroid of the thienyl ring is Ct–Ct = 3.8148(2) Å. The distance between the centroid of the benzene ring and the mean plane of the thienyl ring is 3.408 Å, and the one between the centroid of the thienyl ring, defined from S1 and C1 to C4, and the mean plane of the benzene ring is 2.795 Å. The shortest intermolecular distance can be found between one C atom of the thienyl ring and one C atom of the benzene ring, C(4)–C(8) = 3.275 Å. It is significantly shorter than the sum of van der Waals radii (3.40 Å). Thus, the crystal packing is controlled by some π – π interactions between the thienyl (π_D) and phthalonitrile (π_A) rings (Fig. 5). The carbon–carbon distances are 3.275–3.758

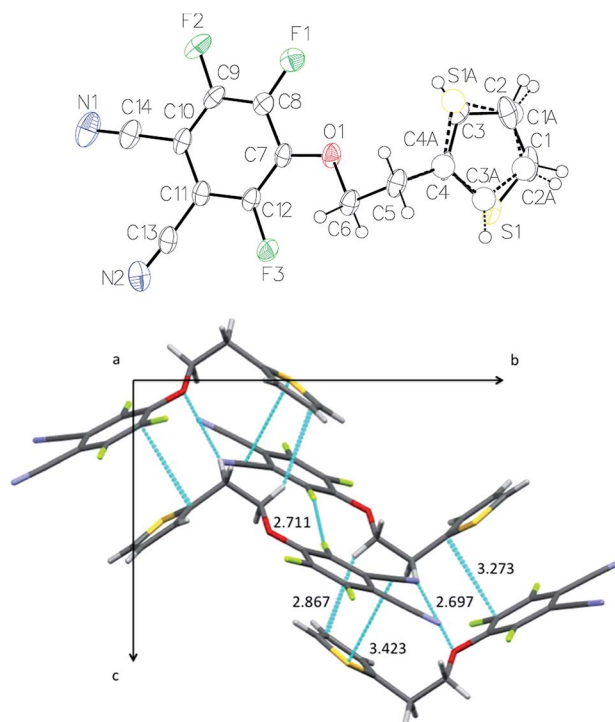


Fig. 5 X-ray crystal structure of **1a**: ORTEP representation (30% probability level) (top) and projection on the (*b*, *c*) plane (bottom). The shortest intermolecular distances are indicated (in Å).

Å between the aromatic rings. The projection on the (*b*, *c*) plane showing these π – π interactions makes clearly visible the existence of chains parallel to the *c*-axis. Crystallographically speaking, these molecules correspond to each other by a glide plane perpendicular to [0, 1, 0] with glide component [0, 0, $\frac{1}{2}$]. Even though the withdrawing effect of cyano groups disappears in the case of the phthalocyanine molecule, π – π interactions could be preserved between thienyl rings and the electron poor benzene rings due to the presence of the fluorine atoms. Even though we have not structural information on the thin films of phthalocyanines, these intermolecular π – π interactions should also play a role in the packing of molecules in the solid state.

Electrical and sensing properties

Films of **5** and **6** were obtained by solvent cast, from 85 μL of DMF solutions, at concentrations of 3.3×10^{-3} and 2.77×10^{-3} mol L^{−1}, respectively, deposited dropwise on interdigitated electrodes (IDE). The substrates were heated at 60 °C in a closed desiccator in order to fully evaporate the solvent and increase the homogeneity of the films. Electrical measurements in ambient atmosphere showed that these films were too resistive to register *I*–*V* characteristics, at least up to +10 V, with the present IDEs. Only, an upper limit value for the conductivity can be guessed at. Their conductivity is lower than 5×10^{-10} Ω^{-1} cm^{−1}, *i.e.* lower than for nonsubstituted phthalocyanine films in the same conditions.⁴⁵ However, it was possible to build MSDI heterojunctions, by vacuum evaporation of lutetium bisphthalocyanine, LuPc₂, 50 nm in thickness, on

films of **5** and **6**. MSDIs are devices recently designed and patented by one of the authors.^{31,46} The I - V characteristics obtained with the 5/LuPc₂ and 6/LuPc₂ MSDIs are symmetrical but not linear (Fig. S10 and S11[†]), contrarily to what is observed for a LuPc₂ resistor in the same potential range.³¹ The non-linearity is greater for the 6/LuPc₂ MSDI, with a smaller current, *ca.* 0.6 μ A at 10 V, against 2.60 μ A at the same bias voltage for the 5/LuPc₂ MSDI. This shows that the energy barrier between the molecular materials or the one between the sublayer and the electrodes is higher with **6** than with **5**. This could be the result of a segregation between the fluorinated and nonfluorinated parts of the unsymmetrical phthalocyanine that would modify the interfaces with this sublayer. Under NH₃, these MSDIs exhibit a current decrease (Fig. 6 and S12[†]), as expected for a p-type MSDI heterojunction prepared from a p-type sublayer.³¹ This reveals that compounds **5** and **6** are capable of transporting majority charge carriers positive in nature, even though their density remains very low. This is not obvious when considering the presence of twelve fluorine atoms on the phthalocyanine ring. It indicates that the four electron-donating alkoxy groups compensate, at least partly, the withdrawing effect of fluorine atoms. It is worth noting that, with a n-type sublayer, as found with perfluorinated phthalocyanines, NH₃ induces a current increase resulting from the existence of energy barriers between the two molecular materials and between the electrodes and the sublayer.⁴⁷

Measurements were carried out under controlled relative humidity (rh). At 30% rh, the current reached 13 μ A under a polarization of 10 V for the 5/LuPc₂ MSDI (Fig. 6). The response to NH₃ depends on its concentration. For example, for the 5/LuPc₂ MSDI, the response to 60 ppm NH₃ was -0.5 μ A, which corresponds to a relative response, defined as $(I_{\text{on}} - I_{\text{off}})/I_{\text{off}}$, of -3.8% . This value is lower than the one obtained with a n-type MSDI device combining a perfluoro-phthalocyanine and LuPc₂, about $+25\%$ at 60 ppm,⁴⁷ but very close to the one obtained with other p-type MSDIs, *e.g.* between -2% and -4% for Cu(*t*Bu₄Pc)/LuPc₂ MSDIs prepared by different processes.¹⁶ In the same conditions, in particular at a same relative humidity value, the 6/LuPc₂ MSDI exhibits a response of -3.3% at 60 ppm

NH₃ (Fig. S12[†]), *i.e.* very close to the one of MSDIs prepared from **5**. It is worth noting that the response to NH₃ increases with the rh value, from -2.5 at 10% rh up to 5.4 at 50% rh.

Experimental

Reagents and instrumentation

Chemicals. 2-Thienylethanol, sodium hydride (60% dispersion in mineral oil), MgSO₄, Bu₄NPF₆, silica gel (technical grade, pore size 60 Å, 70–230 mesh, 63–220 μ m), activated alumina (58 Å pore size) and chloronaphthalene (technical grade) were purchased from Sigma Aldrich and used as received. Tetrafluorophthalonitrile (F₄PN) was purchased from Fluorochem Ltd and used as received. LuPc₂ was synthesized according to a previously reported method.^{48,49} Plates of silica gel 60 F₂₅₄ (20 $\times$ 4 cm²), 0.5 mm in thickness, with a concentrating zone, from Merck, were used for preparative thin layer chromatography. Anhydrous zinc acetate was prepared from zinc nitrate and acetic anhydride and dried at 100 °C under primary vacuum. Tetrahydrofuran (THF, RPE) was distilled from Na and benzophenone, toluene (RE), dimethylformamide (DMF, RPE), CH₂Cl₂ (technical grade) and cyclohexane (RE, pure) were purchased from Carlo Erba. Absolute ethanol (analaR normapur) was purchased from VWR. Ammonia gas, 1000 ppm in synthetic air, was used from a standard cylinder, purchased from Air Liquide, France.

Characterization. Glass transition temperatures (T_g) and melting points (mp) were measured by differential scanning calorimetry (DSC Q1000 V9.9 Build 303). Experiments were performed under nitrogen, at a heating rate of 1 °C min⁻¹. Thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a TA Instruments TGA Q500 thermoanalyzer using platinum pans, under flowing nitrogen gas. Weight loss percentages and onset temperatures were determined using the proprietary software TA Universal Analysis 2000.

Elemental analyses were performed on an Analyzer CHNS/O Thermo Electron Flash EA 1112 Series.

The UV-visible absorption spectra of solutions were obtained from a Varian UV-vis spectrophotometer Cary 50 using quartz cells and these of thin films were recorded using a Shimadzu UV-2600 Spectrometer with a bare floated glass substrate as a reference.

The infrared spectra were recorded on a Bruker Vector 22 using KBr pellets, in transmission mode.

NMR spectra were recorded using a BRUKER 300 MHz Avance III Nanobay spectrometer. ¹H NMR spectra were calibrated with respect to TMS on the basis of the relative chemical shift of the residual non-deuterated solvent as an internal standard and ¹⁹F NMR spectra were calibrated with respect to CFCl₃.

MS experiments were performed on a hybrid electrospray quadrupole time-of-flight mass spectrometer (Synapt G2 HDMS, Waters, Manchester, U.K.) coupled to an automated chip-based nanoelectrospray device (Triversa Nanomate, Advion Biosciences, Ithaca, U.S.A.) operating in the positive ion mode. Denatured MS analysis was performed on the Synapt G2 HDMS instrument only, with external calibration using the multiply

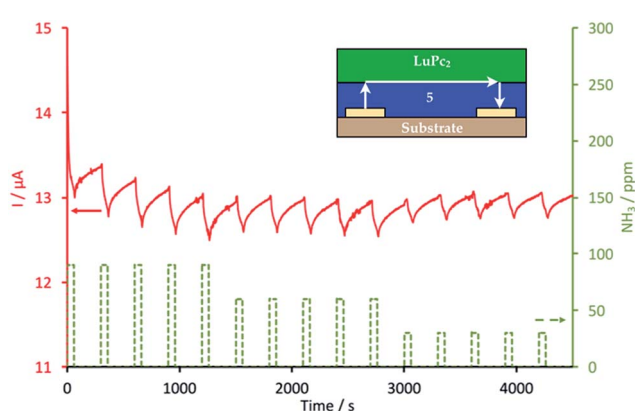


Fig. 6 Response of a 5/LuPc₂ MSDI heterojunction to ammonia (NH₃, 90, 60 and 30 ppm), at 30% relative humidity, during exposure/recovery cycles (1 min/4 min).

charged ions produced by 2 μM horse heart myoglobin solution diluted in water/acetonitrile/formic acid (50 v/50 v/1 v), and classical interface tuning parameters of the mass spectrometer ($V_c = 40$ V, $P_i = 2.1$ mbar). MALDI-TOF mass spectra were obtained on a Bruker ProfLEX III spectrometer, using dithranol as a matrix.

Single clear light colorless prism-shaped crystals of **1a** were obtained by slow crystallization from a toluene solution. A suitable crystal ($0.68 \times 0.28 \times 0.28$ mm³) was selected and mounted on a MITIGEN holder oil on a Bruker D8 VENTURE diffractometer. The crystal was kept at $T = 100$ K during data collection. Using Olex2,⁵⁰ the structure was solved with the ShelXT structure solution program,⁵¹ using the Direct Methods solution method. The model was refined with version 2014/7 of ShelXL⁵² using Least Squares minimization. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. The thiophene substituent was found disordered over two positions (75%/25%) and some EADP constraints were employed to maintain a reasonable model.

Electrochemical measurements. All electrochemical experiments were performed in DMF (dried by percolation on activated alumina) + Bu₄NPF₆ 0.1 M, with a PGSTAT302 N (Metrohm) potentiostat connected to a PC and the data collected were analyzed using the Nova® 1.11 Software. Cyclic voltammetry (CV) was carried out by means of a three-electrode configuration consisting of a Pt disk (1.6 mm in diameter, Bioanalytical Systems) as working electrode, a platinum wire as counter-electrode and an SCE electrode as reference separated from the solution by a glass chamber with a porous Vycor tip filled up with a saturated solution of Bu₄NPF₆ in DMF. Potentials were reported *versus* the saturated calomel electrode, SCE. The working Pt electrode was soaked for 10 min in KOH (2 M), polished with 0.1 μm alumina, etched for 10 min in concentrated sulfuric acid (2 M), sonicated first 10 min in water, then in absolute ethyl alcohol. The solutions were deoxygenated for 10 min with argon. A positive overpressure of argon was maintained above the electrolyte during the entire measurement performed at room temperature.

Device and electrical measurements. Electrical measurements were carried out with Indium Tin Oxide (ITO) interdigitated electrodes (IDE) separated by 75 μm lithographed on a 1×1 cm² glass substrate. Thin films of phthalocyanines were prepared either by sublimation under secondary vacuum (*ca.* 10^{-6} mbar) in a UNIVEX 250 thermal evaporator (Oerlikon, Germany), at a rate of $1 \text{ \AA s}^{-1}$, or by solvent cast technique from solutions in an organic solvent. Device and specific conditions were described previously.⁵³

Synthesis

4-{2-(2-Thienyl)ethoxy}-3,5,6-trifluorophthalonitrile (1a). A solution of 2-(2-thienyl)ethanol (1 mL, 9.75 mmol) and NaH (600 mg, 15 mmol) in THF (100 mL) was cooled at 0 °C under argon. The resulting 2-thienyl ethanolate solution was added dropwise by a cannula, in *ca.* 8 h, in a solution of F₄PN (1.5 g, 7.51 mmol) in THF (150 mL) at -50 °C. After complete addition,

the reaction mixture was allowed to warm up to room temperature. Distilled water (10 mL) was added and the solution was concentrated under reduced pressure. After addition of water (100 mL) and CH₂Cl₂ (100 mL), the organic phase was separated and washed with water (3×100 mL), dried over MgSO₄ and CH₂Cl₂ was evaporated off. The crude product was purified by chromatography on silica gel with toluene as eluent, to yield compound **1a** as a colorless solid (2.14 g, 93%) after solvent evaporation. Mp 55 °C, crystallization peak 22 °C (a 13.200 mg sample was heated from -20 °C to 70 °C, and cooled down to -20 °C, both at a rate of $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), dec. 200 °C (a 14.255 mg sample was heated from 30 °C to 650 °C at a rate of $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Elemental analysis: found: C, 54.57; H, 1.65; N, 9.23. Calc for C₁₄H₇F₃N₂OS: C, 54.55; H, 2.29; N, 9.09. FTIR (KBr pellet): ν (cm⁻¹) 3108 and 3086 (Ar-H), 2978 and 2964 (aliph. C-H), 2239 (CN), 1585 (C=C), 1509, 1485 and 1379 (C-F), 1317, 1161 (C-O), 1113, 1033, 713 (C=C). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.20 (1H, dd, $J_{\text{H}_c-\text{H}_d}$ 5.1 Hz, $J_{\text{H}_c-\text{H}_e}$ 1.2 Hz, H_e), 6.96 (1H, dd, $J_{\text{H}_d-\text{H}_e}$ 5.1 Hz, $J_{\text{H}_d-\text{H}_c}$ 3.5 Hz, H_d), 6.92 (1H, m, $J_{\text{H}_c-\text{H}_d}$, $J_{\text{H}_c-\text{H}_e}$, H_c), 4.65 (2H, tt, $J_{\text{H}_a-\text{H}_b}$ 6.4 Hz, $J_{\text{H}_a-\text{F}_{1,3}}$ 1.6 Hz, H_a), 3.36 (2H, t, $J_{\text{H}_b-\text{H}_a}$ 6.4 Hz, H_b). ¹⁹F NMR (282.4 MHz, CDCl₃): δ (ppm) -120.1 (1F, dd, $J_{\text{F}_1-\text{F}_3}$ 13.8 Hz, $J_{\text{F}_1-\text{F}_4}$ 9.7 Hz, F₁) -127.6 (1F, dd, $J_{\text{F}_4-\text{F}_3}$ 19.9 Hz, $J_{\text{F}_4-\text{F}_1}$ 9.7 Hz, F₄), -137.8 (1F, dd, $J_{\text{F}_3-\text{F}_4}$ 20.0 Hz, $J_{\text{F}_3-\text{F}_1}$ 13.8 Hz, F₃). m/z (HR-ESMS): 309.0297 [M + H]⁺, calculated 309.0309.

3,4,5,6-Tetra{2-(2-thienyl)ethoxy}phthalonitrile (4). A solution of 2-(2-thienyl)ethanol (2.64 mL, 23.8 mmol) and NaH (861 mg, 35.9 mmol) in THF (50 mL) was stirred at room temperature during 45 min under argon, then a solution of F₄PN (0.747 g, 3.7 mmol) in THF (50 mL) was added under argon, by an addition flask. After 2 h, distilled water (2 mL) was added and the solution was concentrated under reduced pressure. After addition of water (100 mL), it was extracted with CHCl₃ (100 mL). The organic phase was separated and washed with saturated water (3×100 mL), dried over MgSO₄ and CHCl₃ was evaporated off. The crude product was purified by chromatography on silica gel with CH₂Cl₂/toluene (9 : 1) as eluent, to yield compound **4** as a colorless solid (1 g, 46%) after solvent evaporation. Mp 52.6 °C, crystallization peak 23.2 °C (a 10.700 mg sample was heated from -20 °C to 70 °C, and cooled down to -20 °C, both at a rate of $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), dec. 260 °C (a 8.029 mg sample was heated from 30 °C to 650 °C at a rate of $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Elemental analysis: found: C, 60.95; H, 4.42; N, 4.42. Calc for C₃₂H₂₈F₃N₂O₄S₄ C, 60.74; H, 4.46; N, 4.43. FTIR (KBr pellet): ν (cm⁻¹) [3103, 3085 and 3071 (Ar-H)], [2953, 2915, 2891 and 2856 (aliph. C-H)], 2232 (CN), 1560 (C=C), [1468, 1455, 1443 and 1433 (C-F)], 1115, [1042, 1027 and 1014 (C-O)], 851, 832, 697. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.15 (4H, td, H_e), 6.93 (4H, m, H_d), 6.83 (4H, m, H_c), 4.28 and 4.15 (2 $\times$ 4H, 2 t, $J_{\text{H}_a-\text{H}_b}$ 6.9 Hz, H_a *ortho* and *meta* (CN)), 3.28 and 3.09 (2 $\times$ 4H, 2 t, $J_{\text{H}_b-\text{H}_a}$ 6.4 Hz, H_b *ortho* and *para* (CN)). m/z (MALDI-ToF): 671.0654 [M + K]⁺, calculated 671.0569.

Zinc 2,9,16,23-tetra{2-(2-thienyl)ethoxy}-1,3,4,8,10,11,15,17,18,22,24,25-dodecafluorophthalocyanine (5). **1a** (315 mg, 1 mmol) and anhydrous zinc acetate (58 mg, 0.32 mmol) were stirred in 2 mL of chloronaphthalene. This mixture was heated at 175 °C under argon for 48 h. After cooling to room temperature, the crude product was precipitated with cyclohexane

(8 mL), the supernatant was removed, and the procedure was repeated twice. The product was dried at 100 °C under reduced pressure for 2 h. The residue was washed with ethanol (2×20 mL), by stirring in an ultrasonic bath (30 min), and the product recovered by filtration through a millipore membrane (nylon, 10.0 μm , 25 mm). It was dried at 100 °C under reduced pressure for 2 h to yield a green solid (256 mg, 77%). TGA 255–406 °C weight loss 26% $\{[2\text{-thienyl}]_4\}$, 406–635 °C weight loss 66.7% $\{[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_4\text{F}_{12}\text{Pc}\}$. Elemental analysis: found: C, 48.80; H, 1.74; N, 8.56. Calc for $\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$: C, 51.8; H, 2.17; N, 8.63. λ_{max} (chloronaphthalene)/nm 695 ($\log \epsilon$ 4.85/dm³ mol⁻¹ cm⁻¹), 666 (sh), 625 ($\log \epsilon$ 4.14) and 363. FTIR (KBr pellet): ν cm⁻¹ 3110 and 3070 (Ar-H), 2958 and 2925 (aliph. C-H), 1616 (C=C), 1506, [1476, 1463, 1437 and 1380] (C-F), 1306, 1145 (C-O), 995, 700 (C=C). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 7.20 (12H, m, H_{c-e}), 5.04 (4H, s, H_a), 4.53 (4H, s, H_a), 3.72 (4H, s, H_b). ¹⁹F NMR (282.4 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) -133.2 (F₁), -142.5 (F₄), -146.3 (F₃). m/z (HR-ESMS) 1297.0381 [M + H]⁺, calculated 1297.0294.

Zinc 1,2,3,4-tetra-[2-(2-thienyl)ethoxy]-8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-dodecafluorophthalocyanine (6). F₄PN (282 mg, 1.41 mmol), **4** (277 mg, 0.43 mmol) and anhydrous zinc acetate (255 mg, 1.38 mmol) were stirred in 2 mL of chloronaphthalene. This mixture was heated at 210 °C under argon for 48 h. After cooling to room temperature, the crude product was precipitated with cyclohexane (8 mL), the supernatant was removed, and the procedure was repeated twice. The crude product was purified by chromatography on silica gel with, successively THF/toluene (9 : 1) and ethyl acetate as eluents, allowing the elution of green and blue fractions, respectively. The green fraction was further purified on a preparative chromatography plate with CHCl₃ as eluent. The product was dried at 100 °C under reduced pressure for 2 h to yield a green solid (3.6 mg, 0.6%). Elemental analysis: found: C, 51.20; H, 2.42; N, 7.86. Calc for $\text{C}_{56}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_4\text{Zn}$: C, 51.8; H, 2.17; N, 8.63. λ_{max} (CH₂Cl₂)/nm 690, 650 (sh), 619 (sh) and 350. FTIR (KBr pellet): ν (cm⁻¹) 3115 and 3073 (Ar-H), 2924 and 2854 (aliph. C-H), 1636 and 1521 (C=C), [1487, 1455 and 1418] (C-F), 1369, 1349, 1333, 1313, 1270, 1146 and 1127 (C-O), 1011, 955, 693 (C=C). m/z (MALDI-ToF) 1297.0806 [M + H]⁺, calculated 1297.0289. The blue fraction was identified as Zn(F₁₆Pc). m/z (MALDI-ToF), 863.7301 [M]⁺, calculated 863.9282.

Crystal structure determination of 1a. C₁₄H₇F₃N₂OS, M_w = 308.28, colorless prismatic crystal (0.68 $\times$ 0.28 $\times$ 0.28 mm³) monoclinic, $P2_1/c$ (no. 14), a = 10.9995(8) Å, b = 12.9029(8) Å, c = 10.0701(7) Å, β = 111.081(2)°, α = γ = 90°, V = 1333.55(16) Å³, T = 100 K, Z = 4, Z' = 1, λ (Mo K α) = 0.71073 Å, μ (Mo K α) = 0.277, 19 925 reflections measured, 3059 unique (R_{int} = 0.0482) which were used in all calculations. The final ωR_2 was 0.1323 (all data) and R_1 was 0.0532 ($I > 2\sigma(I)$).

Conclusions

The reaction of tetrafluorophthalonitrile with 2-(2-thienyl)-ethanol in the presence of NaH allowed us to identify all the possible substituted derivatives, from mono- to tetraalkoxy phthalonitriles. The optimization of the reaction conditions

and in particular the decrease of the reaction temperature and a very slow addition of the alcoholate solution, allowed us to obtain the monoalkoxy derivative **1a** with a very good yield (93%). Its reaction with zinc acetate in chloronaphthalene, during two days, led to the formation of the tetraalkoxy-dodecafluorinated zinc phthalocyanine **5**. The unsymmetrical analogue **6** was also synthesized by the mixed condensation of F₄PN with the tetraalkoxyphthalonitrile **4**. MSDI heterojunctions were prepared by coating these zinc phthalocyanines, used as poor conducting sublayers, with LuPc₂ (50 nm) as a top layer. These MSDI devices exhibit symmetrical but nonlinear I - V characteristics, which brings to light the existence of an energy barrier at the interface between the materials. Chemosensing experiments under ammonia allowed us to demonstrate the positive nature of the majority charge carriers in **5** and **6**. Work is currently in progress to modify the electron-donating/withdrawing balance in the phthalocyanine macrocycle in order to get an ambipolar material that is expected to exhibit original chemosensing properties.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Agence Nationale de la Recherche for funding through the ANR projects CAP-BTX 2010 and OUTSMART 2015 and the MENESR for a PhD grant (A. W.). Financial support from the European Union and the Conseil Régional de Bourgogne through the FABER and the PARI SMT 08 and CDEA programs is gratefully acknowledged. We would like to thank the European Union for fundings (FEDER and short term missions through the COST action TD1105 EuNetAir). Dr Yohann Rousselin (ICMUB) is thanked for the X-ray structure determination of **1a**, and Jean-Marc Strub (Univ. Strasbourg) for electrospray high resolution mass spectrometry analyses.

Notes and references

- 1 B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 15259–15278.
- 2 Y. Chen, D. Li, N. Yuan, J. Gao, R. Gu, G. Lu and M. Bouvet, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 22142–22149.
- 3 H. Sirringhaus, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2411–2425.
- 4 H. Usta, A. Facchetti and T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, 2011, **44**, 501–510.
- 5 R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny and N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 2984–2992.
- 6 W. Chen, D. C. Qi, Y. L. Huang, H. Huang, Y. Z. Wang, S. Chen, X. Y. Gao and A. T. S. Wee, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 12832–12839.
- 7 M. Aghamohammadi, R. Rödel, U. Zschieschang, C. Ocal, H. Boschker, R. T. Weitz, E. Barrera and H. Klauk, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 22775–22785.
- 8 J. Mei and Z. Bao, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 604–615.

- 9 T. Lei, J.-Y. Wang and J. Pei, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 594–603.
- 10 H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger and W. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7787–7792.
- 11 M. Berggren, D. Nilsson and N. D. Robinson, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 3–5.
- 12 J. Peet, A. J. Heeger and G. C. Bazan, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1700–1708.
- 13 Y. S. Rim, S.-H. Bae, H. Chen, N. De Marco and Y. Yang, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 4415–4440.
- 14 N. B. Chaure, J. L. Sosa-Sanchez, A. N. Cammidge, M. J. Cook and A. K. Ray, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 434–438.
- 15 J. Gao, G. Lu, J. Kan, Y. Chen and M. Bouvet, *Sens. Actuators, B*, 2012, **166–167**, 500–507.
- 16 Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, G. Barochi, J. Rossignol and E. Lesniewska, *Sens. Actuators, B*, 2011, **155**, 165–173.
- 17 Y. Chen, M. Bouvet, T. Sizun, Y. Gao, C. Plassard, E. Lesniewska and J. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 12851–12911.
- 18 R. D. Yang, J. Park, C. N. Colesniuc, I. K. Schuller, J. E. Royer, W. C. Trogler and A. C. Kummel, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 164703–164709.
- 19 H. Wang, J. Wang, H. Huang, X. Yan and D. Yan, *Org. Electron.*, 2006, **7**, 369–374.
- 20 I. Muzikante, V. Parra, R. Dobulans, E. Fonavs, J. Latvels and M. Bouvet, *Sensors*, 2007, **7**, 2984–2996.
- 21 O. A. Melville, B. T. H. Lessard and T. P. Bender, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 13105–13118.
- 22 N. Kilinc, D. Atilla, A. G. Gürek, Z. Z. Öztürk and V. Ahsen, *Talanta*, 2009, **80**, 263–268.
- 23 S. Casilli, M. De Luca, C. Apetrei, V. Parra, Á. A. Arrieta, L. Valli, J. Jiang, M. L. Rodríguez-Méndez and J. A. De Saja, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **246**, 304–312.
- 24 J. Zaumseil and H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1296–1323.
- 25 H. Usta, A. Facchetti and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8580–8581.
- 26 J. Obirai and T. Nyokong, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 5427–5434.
- 27 W. M. Sharman and J. E. van Lier, in *The Porphyrin Handbook*, ed. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Elsevier, San Diego, 2003, vol. 15, pp. 1–60.
- 28 S. V. Kudrevich, H. Ali and J. E. van Lier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1994, 2767–2774.
- 29 V. N. Nemykin, S. V. Dudkin, F. Dumoulin, C. Hirel, A. G. Gürek and V. Ahsen, *ARKIVOC*, 2013, **2014**, 142–204.
- 30 N. B. McKeown, in *The Porphyrin Handbook*, ed. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Elsevier, San Diego, 2003, vol. 15, pp. 61–124.
- 31 V. Parra, J. Brunet, A. Pauly and M. Bouvet, *Analyst*, 2009, **134**, 1776–1778.
- 32 M. Bouvet, H. Xiong and V. Parra, *Sens. Actuators, B*, 2010, **145**, 501–506.
- 33 W. Eberhardt and M. Hanack, *Synthesis*, 1997, 95–100.
- 34 T. Tanabe and N. Ishikawa, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, 1971, **29**, 792–795.
- 35 M. Tian, T. Wada, H. Kimura-Suda and H. Sasabe, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 861–863.
- 36 K. Jones and E. F. Mooney, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy Volume 3*, Elsevier, 1970, vol. 3, pp. 261–421.
- 37 M. M. Ahmida and S. H. Eichhorn, *ECS Trans.*, 2010, **25**, 1–10.
- 38 C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale and G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2367–2371.
- 39 J. L. Brédas, R. Silbey, D. S. Boudreaux and R. R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 6555–6559.
- 40 L. Leonat, G. Sbârcea and I. V. Branzoi, *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 2013, **75**, 111–118.
- 41 B. Schöllhorn, J. P. Germain, A. Pauly, C. Maleysson and J. P. Blanc, *Thin Solid Films*, 1998, **326**, 245–250.
- 42 S. Hiller, D. Schlettwein, N. R. Armstrong and D. Wöhrle, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 945–954.
- 43 M. Kasha, H. R. Rawls and M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, 1965, **11**, 371–392.
- 44 A. W. Snow, in *The Porphyrin Handbook*, ed. K. M. Kadish, K. M. Smith and R. Guilard, Elsevier, San Diego, 2003, pp. 129–176.
- 45 M. Bouvet and A. Pauly, in *The Encyclopedia of Sensors*, ed. C. A. Grimes, E. C. Dickey and V. Pishko, American Scientific Publishers, 2006, vol. 6, pp. 227–270.
- 46 M. Bouvet and V. Parra, Patent US8450725 B2, 2013.
- 47 M. Bouvet, P. Gaudillat, A. Kumar, T. Sauerwald, M. Schüler, A. Schütze and J.-M. Suisse, *Org. Electron.*, 2015, **26**, 345–354.
- 48 I. S. Kirin, P. N. Moskalev and Y. A. Makashev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1965, **10**, 1065–1066.
- 49 C. Clarisse and M. T. Riou, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, **130**, 139–144.
- 50 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
- 51 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 52 G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 and SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution and Refinement*, University of Göttingen, 1997.
- 53 P. Gaudillat, A. Wannebroucq, J.-M. Suisse and M. Bouvet, *Sens. Actuators, B*, 2016, **222**, 910–917.



New n-type molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions combining a triphenyldioxazine (TPDO) and the lutetium bisphthalocyanine (LuPc₂) for ammonia sensing

Amélie Wannebroucq^a, Guillaume Gruntz^b, Jean-Moïse Suisse^a, Yohann Nicolas^{b,*}, Rita Meunier-Prest^a, Mickaël Mateos^a, Thierry Toupance^b, Marcel Bouvet^{a,*}

^a Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB), UMR CNRS 6302, University Bourgogne Franche-Comté, 9 avenue Alain Savary, 21078 Dijon Cedex, France

^b Institut des Sciences Moléculaires (ISM), UMR 5255 CNRS, University of Bordeaux, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 May 2017

Received in revised form 21 August 2017

Accepted 23 August 2017

Available online 30 August 2017

Keywords:

Triphenyldioxazine

Molecular materials

Heterojunctions

Conductometric transducer

Ammonia

ABSTRACT

Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions were designed using a new family of sublayers, namely triphenyldioxazines (TPDO). The device obtained by combining the tetracyano triphenyldioxazine bearing two triisopropylsilylethynyl moieties as a sublayer with the lutetium bisphthalocyanine (LuPc₂) as a top layer showed a nonlinear current–voltage characteristic independent of the sign of the polarization, which is the signature of MSDI heterojunctions. Thus, a TPDO was used in a chemical sensor for the first time. Despite LuPc₂ being the only material exposed to the atmosphere, the positive response of the device under ammonia revealed the key role played by the n-type TPDO sublayer. The device exhibits a response stable over time and can operate in a broad range of relative humidity.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The wide attention that has been given to organic electronic devices over the past decades was due to their expected straightforward and low-cost processing through printing technologies as well as the possibility of designing flexible systems. In addition, new logic circuits and organic solar cells involve a suitable combination of p-type and n-type organic semiconductors. For example, a blend of poly-3-hexylthiophene and PCBM (a C60 derivative) used as p-type and n-type materials respectively is well known for its photovoltaic properties [1]. However, the number of n-type organic materials is so far rather limited compared to hole (p-type) transporting materials. Thus, many efforts are currently devoted to the development of stable n-type organic semiconductors and to their integration into n-type organic field-effect transistors and logic circuits [2–5].

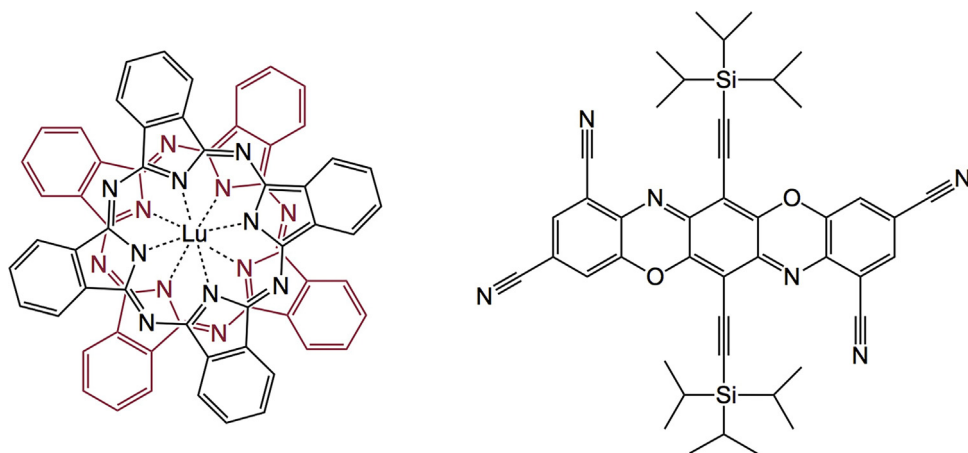
A few years ago, Bouvet et al. introduced a new type of heterojunction [6], which is built from a rather poor conducting molecular material as sublayer covered by a highly conductive molecular

material, the lutetium bisphthalocyanine (LuPc₂, Scheme 1). Since the resistive sublayer is much thinner than the interelectrode distance, under polarization, charges have to move across the interface between the two molecular materials in order to take the most conductive pathway when applying a bias voltage, as shown in Fig. 1. This device has been named MSDI, which stands for molecular semiconductor-doped insulator heterojunction [7]. It is worth underlying that a MSDI is neither a p–n junction nor a transistor, and has its own current–voltage characteristics. Owing to its particularly low energy gap, ca. 0.5 eV [8,9], resulting from its radical nature, the lutetium bisphthalocyanine exhibits a high density of positive and negative charge carriers, and, therefore, shows ambipolar conducting properties. Thus, LuPc₂ is the first molecular semiconductor to have led to a n-channel in an OFET [10].

This architecture involving LuPc₂ exhibits very specific responses when exposed to gases. Using pure n-type sublayers, such as metalloperfluorophthalocyanines, M(F₁₆Pc), the response to ammonia is positive whereas the electrical current decreases for a LuPc₂ resistor. On the other hand, with a pure p-type sublayer, e.g. pentacene, oligothiophene or a nonsubstituted phthalocyanine [7,11], ammonia induces a decrease in the current through the MSDI. An important point about MSDIs is that the only material that can interact with the outer atmosphere is the top layer. Never-

* Corresponding authors.

E-mail addresses: yohann.nicolas@enscb.fr (Y. Nicolas), marcel.bouvet@u-bourgogne.fr (M. Bouvet).



Scheme 1. Top view of LuPc₂ along its C₄ axis (left) and schematic view of the tetracyano-TIPS-TPDO (right).

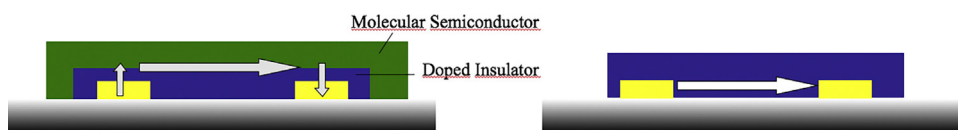


Fig. 1. Schematic view of a molecular semiconductor–doped insulator (MSDI) heterojunction (left) compared to a resistor (right); the arrows indicate the main channel for charge carriers.

theless, we showed that the transport properties are dominated not only by the energy barrier at the interface between the sublayer and the LuPc₂ top layer, but also by the Schottky contact between the sublayer and the electrodes [12]. These energy barriers are higher with M(F₁₆Pc) than with p-type sublayers.

Beside perfluorinated phthalocyanines [13], only few molecular materials exhibit an n-type behavior in air. The most popular are naphthalene diimide and perylene diimide derivatives [4,14–16], C60 [17,18] and fluorinated oligothiophenes [5]. On the other hand, triphenyldioxazine (TPDO) is a well-known π -conjugated core found in different dyes or pigments [19] that has recently found new promising development in the field of organic solar cells [20], dye-sensitized solar cells [21], luminescent devices [22] and organic field-effect transistors [23,24]. For instance, triphenyldioxazines (TPDOs) bearing triisopropylsilyl ethynyl (TIPS) groups were introduced as new soluble n-type materials [21,24] (Scheme 1). More interestingly, tetracyano-TIPS-TPDO proved to be an efficient material for liquid-processed air-stable n-type OFET [25,26].

In the present paper, we report on the behavior of MSDI heterojunctions combining the tetracyano-TIPS-TPDO and the lutetium bisphthalocyanine LuPc₂ (Scheme 1). Their current–voltage characteristics are compared to those of resistors prepared from one of these two molecular materials. Their response to ammonia is studied in the 10–100 ppm range, in synthetic air.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Previously reported procedures were followed to prepare LuPc₂ [27,28] and tetracyano-TIPS-TPDO [25]. Chloroform and chlorobenzene are used as solvent for spin coating. Polystyrene ($M = 280\,000$) and other chemicals are purchased from (Sigma–Aldrich) and used as received.

2.2. Characterizations

The UV–vis absorption spectra were registered using a Varian UV-vis spectrophotometer Cary 50, between 350 nm and 850 nm. Field desorption (FD) mass spectra were performed by the CESAMO (Bordeaux, France). The measurements were carried out 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 μ m emitter wire. Thermogravimetric analyses were carried out on a Netzsch STA simultaneous analyzer using alumina crucibles.

2.3. Electrical and chemosensing measurements

Electrical measurements were carried out with indium tin oxide (ITO) interdigitated electrodes (IDE) deposited onto a 1 cm $\times$ 1 cm glass substrate and separated by 75 μ m. Their thickness was 50 nm and their total length 15 cm. Thin films of molecular materials were prepared either by sublimation under secondary vacuum (ca. 10^{-6} mbar) in a UNIVEX 250 thermal evaporator (Oerlikon, Germany), at a rate of ca. $0.3 \text{ \AA s}^{-1}$, by heating in a temperature range of 320–350 °C for TPDO and at a rate of $1 \text{ \AA s}^{-1}$, 450–500 °C for LuPc₂, or by the spin coating technique. Thus, films of pure TPDO and films of TPDO mixed with 13% (w/w) of polystyrene were prepared from chloroform/chlorobenzene 9/1 solutions. The temperature of the solution was raised to 50 °C before spin coating. The workbench used for the study of ammonia sensing was described previously [29]. Ammonia gas (NH₃), 1000 ppm in synthetic air, and synthetic air were used from standard cylinders, purchased from Air Liquide, France. The total flow was in the 0.5–0.55 NL min^{−1} range, depending on ammonia concentration, and the volume of the test chamber was 8 cm³. Gas sensing experiments were carried out in a dynamic way, with 4 min-long rest periods alternating with 1 min-long exposure periods. In the present study, most of the exposures to NH₃ were carried out in dry air and at the lab temperature (18–22 °C, unless otherwise specified).

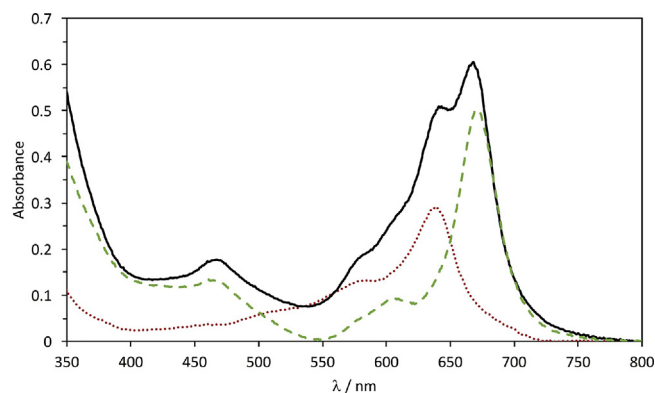


Fig. 2. UV-vis absorption spectrum of a spin coated TPDO/LuPc₂ (black line) bilayer deposited on a glass substrate compared to the spectra of spin coated TPDO (red, dotted line) and evaporated LuPc₂ (green, dashed line) films. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3. Results and discussion

After deposition of TPDO by spin coating, LuPc₂ (50 nm) was deposited by evaporation under secondary vacuum. The UV-vis spectrum of the resulting bilayer film exhibits the main absorption bands of TPDO, between 500 and 650 nm [24,25], with a peak at 638 nm, and of LuPc₂, with its Q band at 668 nm and the weak band at 467 nm attributed to a transition between a filled orbital and the SOMO (Fig. 2) [30,31].

The *I*-*V* characteristics, registered from −10 to +10 V, are symmetrical and slightly nonlinear, with a current of 7×10^{-5} A at 10 V (Fig. 3, left). Under a constant polarization of 1 V, the device exhibits a current increase under NH₃ (Fig. 3, right), as expected for a n-type MSDI. This clearly confirms the n-nature of the majority charge carriers in the TPDO sublayer. Indeed, MSDIs built with a p-type sublayer lead to a negative response to donating species like NH₃ [7]. However, the response is rather poor. With exposure/recovery cycles of 1 min/4 min, the relative response to 90 ppm NH₃ after a 1 min-long exposure period, defined as $(I - I_0)/I_0$, where *I* and *I*₀ are the current values at the end and at the beginning of exposure periods, respectively, is only 0.2%. More important is the evolution of the transport properties of the device. After a series of exposures to NH₃/rest under synthetic air cycles, the *I*-*V* characteristics become linear and NH₃ induces a current decrease, indicating a

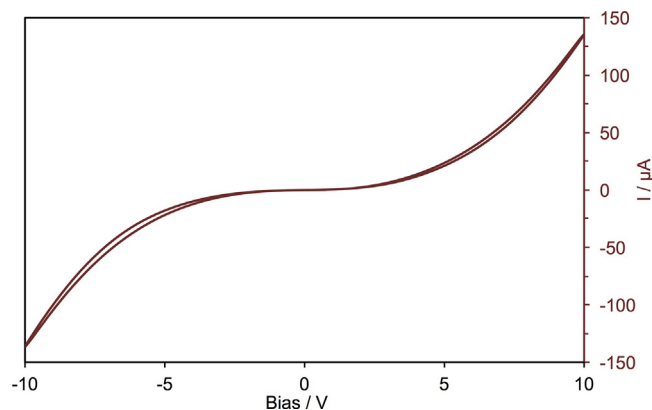


Fig. 4. Typical *I*-*V* characteristic of a vacuum evaporated TPDO/LuPc₂ MSDI.

modification of the electronic transport through the device, the origin of which remains unknown. This behavior was observed for samples prepared with pure TPDO and also for these from TPDO solutions containing 13% (w/w) of polystyrene.

This is the reason why devices were prepared by vacuum evaporation of both components, TPDO and LuPc₂, with thicknesses of 50 nm each. They showed a significantly different behavior. In particular, their electrical characteristics and their chemosensing responses remain stable over time. The *I*-*V* characteristics are symmetrical and nonlinear, with a current of $1.35 \times 10^2 \mu\text{A}$ at 10 V (Fig. 4). When exposed to NH₃, the current increases sharply during the first minute, up to a plateau, and a full reversibility is observed under synthetic air, as depicted from 15 min/1 h exposure/rest cycles (Fig. 5). Again, this positive response to NH₃ is the signature of a n-type MSDI.

When submitted to repeated exposure/recovery cycles with exposure periods of 1 min separated by a 4 min-long recovery period under a synthetic air flow, the device shows a good reversibility, with only a slight drift. The response depends on the NH₃ concentration, as depicted from Fig. 6, in the 30–90 ppm range. The relative response is about 11% at 30 ppm, which is as much as that of the most sensitive n-MSDI reported so far, namely the MSDIs prepared with perfluorophthalocyanine complexes as a sublayer.

In comparison, a resistor made of a vacuum deposited TPDO film in the same conditions exhibits a much lower current, about 10^{-9} A under 10 V. This increases under ammonia, by 6% after 1 min at 50 ppm. However, the response changes only slightly between

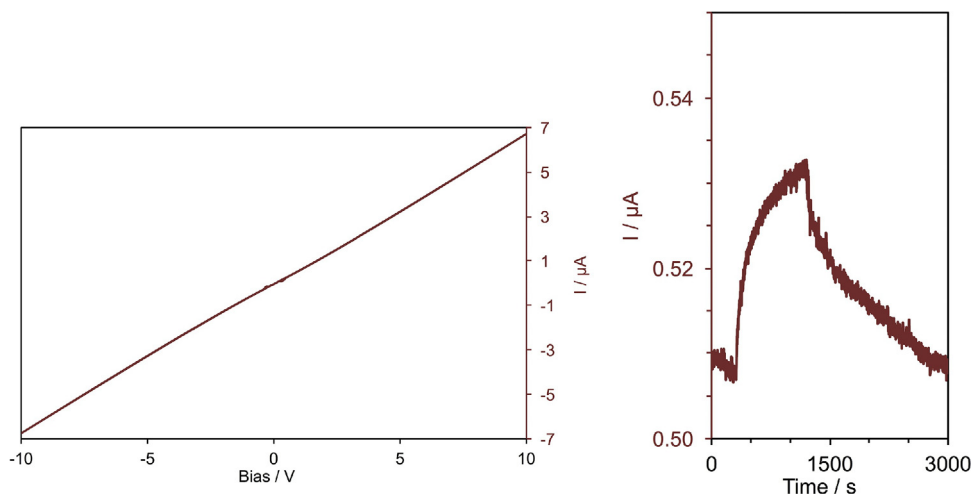


Fig. 3. Typical *I*-*V* characteristic of a spin coated TPDO/LuPc₂ MSDI (left) and its response to 90 ppm of NH₃ (exposure duration: 15 min) in dry synthetic air when polarized at 1 V (right).

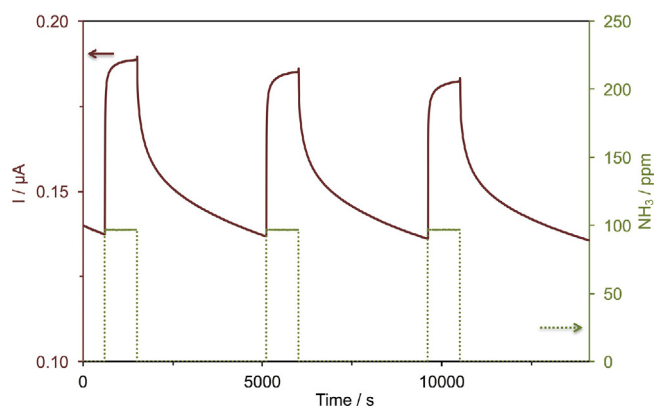


Fig. 5. Current variation as a function of time of a vacuum deposited TPDO/LuPc₂ MSDI, polarized at 1 V, exposed to 90 ppm NH₃ for 15 min-long periods separated by 1 h-long rest periods in dry synthetic air.

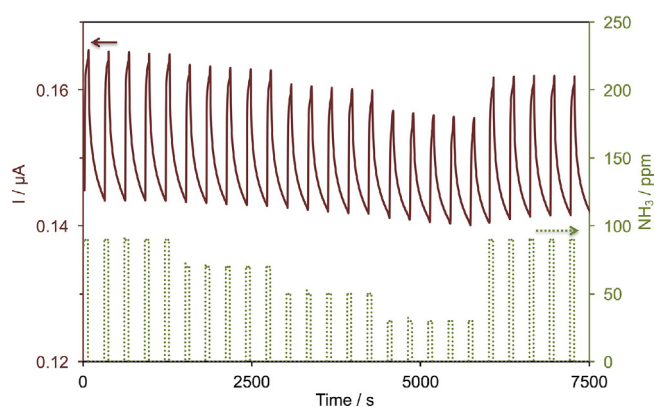


Fig. 6. Response of a vacuum deposited TPDO/LuPc₂ MSDI to NH₃ in the range 30–90 ppm, in dry atmosphere, during exposure/recovery cycles (1 min/4 min), polarized at 1 V.

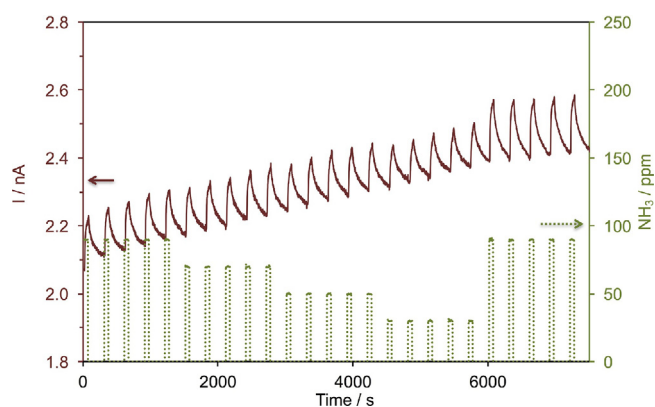


Fig. 7. Current variation as a function of time of a vacuum deposited TPDO resistor, polarized at 10 V, exposed to ammonia in dry synthetic air at different concentrations for 1 min-long periods spaced by a 4 min-long rest period under dry synthetic air. The ammonia concentration at each cycle is indicated on the right scale.

25 ppm and 90 ppm (Fig. 7). Again, this curve shows the n-type character of the material. The important drift of the current with and without ammonia limits highly the interest of such a resistor. This drift was also observed when the resistor was exposed to 90 ppm of NH₃ during 15 min/60 min exposure/recovery cycles (Fig. S1). The current drift is so high, with and without ammonia, that no plateau is visible. In turn, it highlights the advantages of the MSDI heterojunctions compared to resistors.

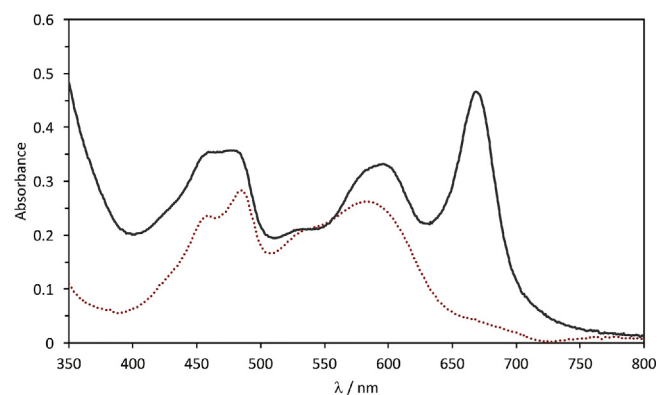


Fig. 8. Absorption spectra of a vacuum evaporated TPDO/LuPc₂ MSDI (50 nm/50 nm) (top, black line) and of a vacuum evaporated TPDO resistor (50 nm, red dotted line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

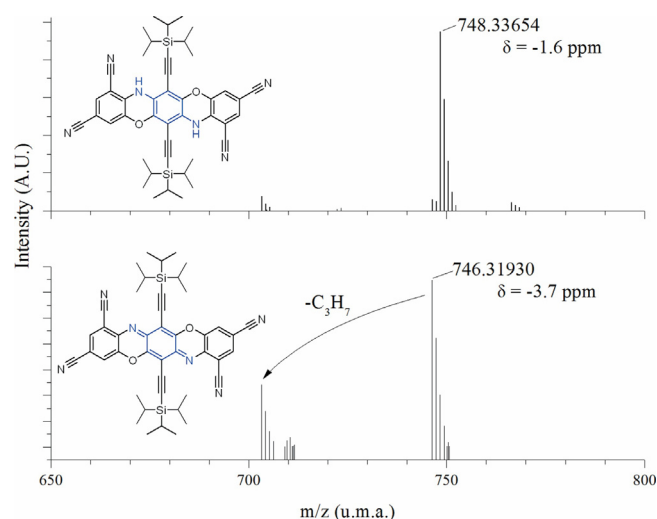


Fig. 9. Mass spectra of the triphenyldioxazine derivative (bottom) and its reduced form (top) obtained in positive mode. Chemical structures (only the two additional H atoms are shown in the reduced form), radical lost fragment, exact mass and differences with theoretical mass are inserted.

The UV-vis absorption spectra of vacuum evaporated TPDO films with and without LuPc₂ as a top layer (Fig. 8) are different from those expected for TPDO and obtained by spin coating (Fig. 2) [24,25]. In particular, additional bands appear in the vacuum evaporated TPDO films, which are centered at 459, 485 and 581 nm, while the λ_{max} of spin coated TPDO films lies at 638 nm. In the corresponding MSDIs, additionally to the Q band of LuPc₂ (668 nm), another feature is the absorption at 460 nm, related to the radical nature of LuPc₂ [30,31], that becomes equal to this at 479 nm, owing to the absorption of both materials at this wavelength. The broad band centered at 596 nm results also from both materials, whereas the band at 638 nm (Fig. 2) corresponding to TPDO disappeared. These differences with the expected spectra are not due to a degradation of the TPDO molecule since it starts above 350 °C as depicted from thermogravimetric analyses. In addition, the mass spectrum of the evaporated derivative shows a main peak at an exact mass of 748.3365, which can be assigned to the diprotonated molecule, H₂TPDO (Fig. 9). The mass difference with the chemical formula, C₄₄H₄₈N₆O₂Si₂, is of 1.59 ppm, which is a very small value sign of an unambiguous assignment. For the native TPDO, the exact mass is 746.3193 (M), and the first fragmentation corresponds to the loss of one of the propyl groups (M-43). This new formula (H₂TPDO) corresponds to a reduction of the starting TPDO

by two electrons and two protons, analogous to the reduction of quinones into dihydroquinones [32]. This reduction can occur at the quinonediimine level, by its transformation into its diamino analog (Fig. 9) [33]. Another characteristic of the reduced derivative is its thin vibration band at 3372 cm^{-1} , attributed undoubtedly to a stretching vibration of a N–H bond, which is absent in TPDO. The study of the reduction of TPDO in solution will be reported elsewhere [34]. While the native quinonediimine form of TPDO is stable in air, the reduced form, H_2TPDO , is produced during heating under secondary vacuum ($P=10^{-6}\text{ mbar}$). The only way to explain the existence of this reduced form in the solid state is to take into account the intermolecular interactions, mainly π – π interactions and H-bonds, since the reduced form owns two additional H atoms, bear by nitrogen atoms, capable to form H-bonds with neighboring molecules.

Resistors based on substituted bisphthalocyanine complexes with a good sensitivity to NH_3 have been reported [35], with a positive or negative response, depending on the peripheral substitution of the macrocycles. However, clearly, as for the resistor made from TPDO derivatives in the present study, there is an important drift of the current over time. In an example [36] a response of ca. 2% at 10 ppm NH_3 was reported but the current-time curve was noisy. We want to point out that the current response of MSDIs does not suffer this drawback. We previously underlined the advantage of n-type MSDIs for chemosensing (see for examples [6,11]). In particular, the high sensitivity of the radical LuPc_2 top layer is kept, but with a higher stability of the response over time compared to resistors made from one of the components. Moreover, with a n-type sublayer, the response to NH_3 is positive (current increase), which is always an advantage compared to a negative response. n-type semiconductors offer this advantage, but due to their poor long term stability in air, their use in resistors is *de facto* very limited. Their use in MSDI heterojunctions offers the opportunity to keep the advantage of n-type materials to detect electron-donating gases without their instability in air. A key difference between conventional resistors and n-MSDIs is that the responses to ammonia and humidity are inverted in n-MSDIs whereas these species act both as donating species in resistors. The effect of water was interpreted as an effect of trapping of positive charge carriers by water molecules leading to a decrease of the energy barrier in MSDIs, then an increase of the current going through the device. The effect of ammonia is the neutralization of positive charge carriers by ammonia leading to an increase in minority (negative) charge carriers, which govern the transport properties of n-type MSDIs [12].

The response of the vacuum evaporated TPDO/ LuPc_2 MSDI toward NH_3 was study under humidity, in the range 10–70% (Fig. 10). The humidity decrease induces a slight drift of the current, by 4.5% from 70% rh to 10% rh. This variation is lower than the response to 30 ppm NH_3 . The response to NH_3 increases with the rh value, from 9.1% to 14.8% at 30 ppm NH_3 when the rh increases from 10% to 70%.

Up to now the reported n-type MSDI heterojunctions were limited to perylene derivatives and perfluorophthalocyanines. We already demonstrated a long-term stability of the chemosensing behavior of n-MSDIs with a perfluorophthalocyanine complex as a sublayer, namely several years [12]. On the contrary, perylene derivatives that exhibit rather nice responses to NH_3 lead to sensors with a rather poor stability over time [29].

The present MSDIs have been submitted to 30 ppm NH_3 during twenty exposure/recovery cycles (1 min/4 min) at 50% rh (Fig. 11). A small drift appears for the current with and without NH_3 and the relative response remains constant over all the experiment, at $14.9 \pm 0.1\%$.

So, with this present work we showed the interest of TPDO derivatives as a component in such conductometric sensors. It opens the way for new applications for this family of n-type

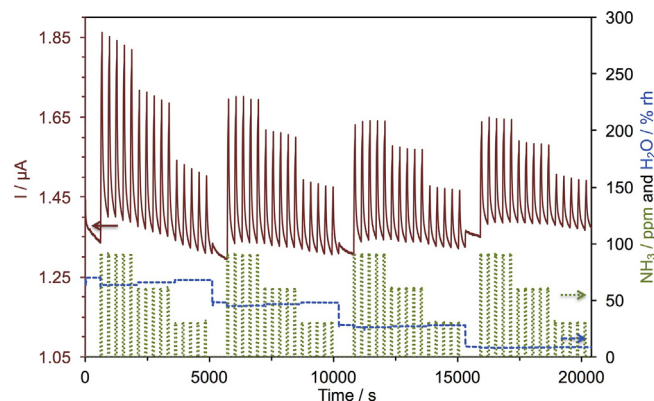


Fig. 10. Response of a vacuum evaporated TPDO/ LuPc_2 MSDI (solid line) to NH_3 (90, 60 and 30 ppm, dotted line), with relative humidity in the range 10–70% (dashed line), during exposure/recovery cycles (1 min/4 min), polarized at 2 V. The temperature was 23.5°C .

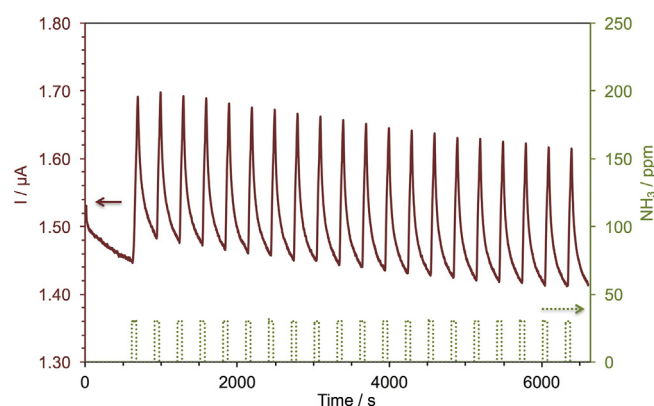


Fig. 11. Response of a vacuum evaporated TPDO/ LuPc_2 MSDI (solid line) to 30 ppm NH_3 (dotted line) at a relative humidity of 50%, during twenty exposure/recovery cycles (1 min/4 min), polarized at 2 V. The temperature was 23.5°C .

materials already used in organic electronics, but in OFETs and in photovoltaic cells.

4. Conclusion

Sensing ammonia with an MSDI involving LuPc_2 and tetracyano-TPDO confirms the n-type character of the conductivity of TPDO. The reduced form of the tetracyano-TPDO obtained during its vacuum evaporation revealed to be also a n-type material, with a better stability of its electrical and chemosensing properties when associated to LuPc_2 in MSDI devices. The positive response to NH_3 is high enough for its detection in the range 10–100 ppm, which is interesting for many applications. Thus, in chemical industry, the threshold of 50 ppm is generally considered, and the European air quality labor legislation sets the daily exposure limit to 20 ppm for NH_3 [37]. It also confirms, if needed, that the MSDI device is a versatile conductometric transducer, capable of accommodating many molecular materials, and of operating at room temperature. TPDO derivatives favorably compete previous materials leading to n-type MSDIs, namely perfluorophthalocyanines and perylene derivatives.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Agence Nationale de la Recherche for funding through the projects CAP-BTX ANR-BLAN-2010-917-02, FMOCSOLE ANR-BLAN-2010-938-01 and OUTSMART ANR-2015-CE39-0004-03 and the MENESR for a Ph.D. grant (A.W.). Financial support from the European Union (FEDER) and the Conseil Régional

de Bourgogne through the FABER and the PARI SMT 08 and CDEA programs is gratefully acknowledged. We would like to thank the European Union for funding through the COST action TD1105 EuNetAir. The University of Bordeaux (G.G., Ph.D. support), the CNRS and the Institute of Polytechnique of Bordeaux are acknowledged for financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.184>.

References

- [1] J. Peet, A.J. Heeger, G.C. Bazan, "Plastic" solar cells: self-assembly of bulk heterojunction nanomaterials by spontaneous phase separation, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1700–1708, <http://dx.doi.org/10.1021/ar900065j>.
- [2] B. Crone, A. Dodabalapur, Y.Y. Lin, R.W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, et al., Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors, *Nature* 403 (2000) 521–523, <http://dx.doi.org/10.1038/35000530>.
- [3] H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, F. Eder, D. Rohde, G. Schmid, et al., Flexible organic complementary circuits, *IEEE Trans. Electron Dev.* 52 (2005) 618–622, <http://dx.doi.org/10.1109/TED.2005.844739>.
- [4] J. Zaumseil, H. Sirringhaus, Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1296–1323, <http://dx.doi.org/10.1021/cr0501543>.
- [5] H. Usta, A. Facchetti, T.J. Marks, *n*-Channel semiconductor materials design for organic complementary circuits, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 501–510, <http://dx.doi.org/10.1021/ar200006r>.
- [6] V. Parra, M. Bouvet, Semiconductor transducer and its use in a sensor for detecting electron-donor or electron-acceptor species, US8450725 B2.
- [7] V. Parra, J. Brunet, A. Pauly, M. Bouvet, Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: an alternative transducer for gas chemosensing, *Analyst* 134 (2009) 1776–1778, <http://dx.doi.org/10.1039/b906786h>.
- [8] J.-J. André, K. Holczner, P. Petit, M.-T. Riou, C. Clarisse, R. Even, et al., Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato)lutetium, *Chem. Phys. Lett.* 115 (1985) 463–466, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85171-X](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(85)85171-X).
- [9] M. Bouvet, J. Simon, Electrical properties of rare earth bisphthalocyanine and bisnaphthalocyanine complexes, *Chem. Phys. Lett.* 172 (1990) 299–302, [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)85407-4](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(90)85407-4).
- [10] G. Guillaud, M. Al Sadoun, M. Maitrot, J. Simon, M. Bouvet, Field-effect transistors based on intrinsic molecular semiconductors, *Chem. Phys. Lett.* 167 (1990) 503–506.
- [11] M. Bouvet, H. Xiong, V. Parra, Molecular semiconductor-doped insulator (MSDI) heterojunctions: oligothiophene/bisphthalocyanine (LuPc2) and perylene/bisphthalocyanine as new structures for gas sensing, *Sens. Actuators B: Chem.* 145 (2010) 501–506, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.12.064>.
- [12] M. Bouvet, P. Gaudillat, A. Kumar, T. Sauerwald, M. Schüller, A. Schütze, et al., Revisiting the electronic properties of Molecular Semiconductor-Doped Insulator (MSDI) heterojunctions through impedance and chemosensing studies, *Org. Electron.* 26 (2015) 345–354, <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2015.07.052>.
- [13] Z. Bao, A.J. Lovinger, J. Brown, New air-stable *n*-channel organic thin film transistors, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 207–208, <http://dx.doi.org/10.1021/ja9727629>.
- [14] H.E. Katz, A.J. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, et al., A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility, *Nature* 404 (2000) 478–481, <http://dx.doi.org/10.1038/35006603>.
- [15] H.E. Katz, J. Johnson, A.J. Lovinger, W. Li, Naphthalenetetracarboxylic diimide-based *n*-channel transistor semiconductors: structural variation and thiol-enhanced gold contacts, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7787–7792, <http://dx.doi.org/10.1021/ja000870g>.
- [16] B.A. Jones, A. Facchetti, M.R. Wasielewski, T.J. Marks, Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. Materials design for ambient stability of *n*-type charge transport, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 15259–15278, <http://dx.doi.org/10.1021/ja075242e>.
- [17] R.C. Haddon, A.S. Perel, R.C. Morris, T.T.M. Palstra, A.F. Hebard, R.M. Fleming, C60 thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 121–123, <http://dx.doi.org/10.1063/1.115503>.
- [18] H. Li, B.C.-K. Tee, J.J. Cha, Y. Cui, J.W. Chung, S.Y. Lee, et al., High-mobility field-effect transistors from large-area solution-grown aligned C60 single crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 2760–2765, <http://dx.doi.org/10.1021/ja210430b>.
- [19] A.H.M. Renfrew, Reactive dyes for cellulose: replacement of anthraquinone blues by triphenodioxazines, *Color. Technol.* 15 (1995) 15–20, <http://dx.doi.org/10.1111/j.1478-4408.1985.tb03731.x>.
- [20] L. Guo, J. Quinn, J. Wang, C. Guo, X. Li, J. Wang, et al., A fluorene-fused triphenodioxazine (FTPDO) based polymer with remarkable thermal stability and significantly enhanced charge transport performance in air, *Dyes*
- [21] Y. Nicolas, F. Allama, M. Lepeltier, J. Massin, F. Castet, L. Ducasse, et al., New synthetic routes towards soluble and dissymmetric triphenodioxazine dyes designed for dye-sensitized solar cells, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 3678–3688, <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201303775>.
- [22] T. Tanaka, T. Ashida, S. Matsumoto, Highly dichroic and luminescent triphenodioxazine dyes, *Chem. Lett.* 40 (2011) 573–575, <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2011.573>.
- [23] C.-A. Di, J. Li, G. Yu, Y. Xiao, Y. Guo, Y. Liu, et al., Trifluoromethyltriphenodioxazine: air-stable and high-performance *n*-type semiconductor, *Org. Lett.* 10 (2008) 3025–3028, <http://dx.doi.org/10.1021/ol800867r>.
- [24] Y. Nicolas, F. Castet, M. Devynck, P. Tardy, L. Hirsch, C. Labrugère, et al., TIPS-triphenodioxazine versus TIPS-pentacene: enhanced electron mobility for *n*-type organic field-effect transistors, *Org. Electron.* 13 (2012) 1392–1400, <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2012.04.010>.
- [25] G. Gruntz, H. Lee, L. Hirsch, F. Castet, T. Toupance, A.L. Briseno, et al., Nitrile substitution effect on triphenodioxazine-based materials for liquid-processed air-stable *n*-type organic field effect transistors, *Adv. Electron. Mater.* 1 (2015) 1500072, <http://dx.doi.org/10.1002/aem.201500072>.
- [26] S. Jung, M. Albariqi, G. Gruntz, T. Al-Hathal, A. Peinado, E. Garcia-Caurel, et al., A TIPS-TPDO-tetraCN-based *n*-type organic field-effect transistor with a cross-linked PMMA polymer gate dielectric, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 14701–14708, <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b00480>.
- [27] I.S. Kirin, P.N. Moskalev, Y.A. Makashev, Formation of unusual phthalocyanines of the rare-earth elements, *Russ. J. Inorg. Chem.* 10 (1965) 1065–1066.
- [28] C. Clarisse, M.T. Riou, Synthesis and characterization of some lanthanide phthalocyanines, *Inorg. Chim. Acta* 130 (1987) 139–144, [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85943-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85943-5).
- [29] P. Gaudillat, A. Wannebroucq, J.-M. Suisse, M. Bouvet, Bias and humidity effects on the ammonia sensing of perylene derivative/lutetium bisphthalocyanine MSDI heterojunctions, *Sens. Actuators B: Chem.* 222 (2016) 910–917, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.015>.
- [30] R. Even, J. Simon, D. Markovits, Optical properties of thin films of molecular semiconductors, *Chem. Phys. Lett.* 156 (1989) 609–614, [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(89\)87241-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(89)87241-0).
- [31] E. Orti, J.L. Brédas, C. Clarisse, Electronic structure of phthalocyanines: theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 1228–1235, <http://dx.doi.org/10.1063/1.458131>.
- [32] C. Lemmer, M. Bouvet, R. Meunier-Prest, Proton coupled electron transfer of ubiquinone Q2 incorporated in a self-assembled monolayer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 13327–13332, <http://dx.doi.org/10.1039/c0cp02700f>.
- [33] A. Bolognese, C. Piscitelli, G. Scherillo, Formation of dihydrotriphenodioxazines and dihydroisotriphenodioxazines by acidic treatment of some substituted 3H-phenoxazin-3-ones; isolation and characterization. A new perspective in the chemistry of omochromes, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3649–3652, <http://dx.doi.org/10.1021/jo00169a006>.
- [34] R. Meunier-Prest, G. Gruntz, A. Wannebroucq, M. Bouvet, T. Toupance, Y. Nicolas, to be submitted.
- [35] Y. Chen, D. Li, N. Yuan, J. Gao, R. Gu, G. Lu, et al., Tuning the semiconducting nature of bis(phthalocyaninato) holmium complexes via peripheral substituents, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 22142–22149, <http://dx.doi.org/10.1039/c2jm35219b>.
- [36] X. Kong, Z. Dong, Y. Wu, X. Li, Y. Chen, J. Jiang, High sensitive ambipolar response towards oxidizing NO₂ and reducing NH₃ based on bis(phthalocyaninato) europium semiconductors, *Chin. J. Chem.* 34 (2016) 975–982, <http://dx.doi.org/10.1002/cjoc.201600490>.
- [37] B. Timmer, W. Olthuis, A.V.D. Berg, Ammonia sensors their applications—a review, *Sens. Actuators B: Chem.* 107 (2005) 666–677, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.054>.

Biographies

Amélie Wannebroucq received a master degree in molecular chemistry, from the University of Burgundy. She is currently preparing her Ph.D. under the supervision of Dr. J.-M. Suisse and Pr. M. Bouvet. The aim of her researches is to synthesize new molecular semiconductors and to determine their electrical and gas sensing properties.

Dr. Guillaume Gruntz received his engineer degree in chemistry at the European Engineering School of Chemistry, Polymers and Material Science (ECPM) of Strasbourg, France in 2012. He completed his Ph.D. in organic chemistry at the University of Bordeaux in the Thierry Toupance's team (2015). His main research topic was the development of new *n*-type organic and soluble semiconductors for organic field effect transistors (OFETs). He joined the industry as Project Leader. He is working now for the automotive industry.

Dr. Jean-Moïse Suisse prepared his Ph.D. in chemical physics under the supervision of Prof. L. Douce, Ph.D. obtained in 1992 from the Université de Strasbourg (France). After a post-doctoral year in Japan, granted from the JSPS, he joined the Electrochemistry, Molecular Materials and Devices (EMMD) team in the Institute of Molecular Chemistry of the University of Burgundy (ICMUB) in September 2010, as

Associate Professor. His main research interests concern molecular materials, their processing and their electrical properties, in particular for the development of new chemical sensors.

Dr. Yohann Nicolas completed his Ph.D. in organic chemical science at the University of Angers, France in 2004. He held a research position at the Eindhoven University of Technology, Netherlands before to be hired as assistant professor in 2006 at the University of Bordeaux and Bordeaux INP. Throughout his career, his research has been mainly focused on organic electronics such as solar cells and transistors. Essentially, his work concerned organic chemistry and physical chemistry.

Dr. Rita Meunier-Prest is a researcher at the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS). She received her Ph.D. in chemistry and physics from the University of Burgundy (France) in 1989. Currently, she is part of the Electrochemistry, Molecular Materials and Devices (EMMD) team in the Institute of Molecular Chemistry of the University of Burgundy. Her main research interests concern molecular electrochemistry, electrochemical biosensors and electrochemical detection of biological interactions.

Mickaël Mateos received a master degree in analytical sciences from the University Claude Bernard Lyon I. He is currently preparing his Ph.D. under the supervision of Pr. M. Bouvet and Dr. R. Meunier-Prest at the University of Burgundy. His aim is to study modifications of the interfaces in molecular materials-based heterojunctions and their impact on their electrical and gas sensing properties.

Prof. Thierry Toupance received his Ph.D. degree from University Pierre et Marie Curie, Paris, France in 1995. He was then hired as assistant professor at the University of Bordeaux in 1996. Then, he worked as a postdoctoral researcher at the “Inorganic Chemistry Laboratory” of the University of Oxford in 2001 and 2002. He is currently Full Professor at the University of Bordeaux and its main research topics concern pi-conjugated systems, metal oxide nanostructures and hybrid organic–inorganic materials for organic electronics, gas sensors, dye-sensitized solar cells and photocatalysis.

Prof. Marcel Bouvet prepared his Ph.D. at the ESPCI (Paris) and received his Ph.D. degree from University Pierre and Marie Curie (UPMC), in 1992, on electrical properties of phthalocyanines. He has been working mainly at the ESPCI, as Associate Professor, but also at the UPMC (Paris), and at the University of Connecticut (USA). He got a Full Professor position at the University of Burgundy (Dijon, France), in 2008, where he is currently the head of the team Electrochemistry, Molecular Materials and Devices (EMMD) in the ICMUB. His research interests are in the field of molecular materials, conductometric transducers and chemical sensors.

Summary

Innovation in the field of molecular materials is contributing to the rapid evolution of organic electronics. We chose to focus more particularly on phthalocyanines. The insertion of functional groups on their precursors, in particular phthalonitriles, allows access to an unlimited number of molecules. These groups can be electron-donating or electron-withdrawing. Generally, one type or the other substitutes the precursor but very rarely both. This is why we chose to develop phthalocyanines carrying fluorine atoms (electron-withdrawing), but also groups carrying an ethoxy function (electron-donating). Molecular materials obtained were studied by electrochemistry, when it was possible, to determine the energy level of their boundary orbitals, HOMO and LUMO. They were shaped to obtain a conductometric device for gas detection called MSDI heterojunction for "Molecular Semiconductor - Doped Insulator heterojunction", which was patented in 2008 by Prof. M. Bouvet. These conductometric sensors were tested in the presence of a reducing gas, ammonia. Other sensors have also been tested, in the presence of ammonia, obtained from molecules present in the laboratory, namely the copper hexafluorinated phthalocyanine, F16PcCu, the copper octafluorinated phthalocyanine, F8PcCu, the fluorinated perylene diimide, C4F7-PTCDI and another molecule obtained in the framework of a collaboration with Pr. Toupance, the tetracyano-triisopropylsilylethyl triphenodioxazine, TetraCN-TIPS-TPDO. We also studied the behavior of these sensors with respect to the relative humidity. Indeed, knowing the behavior of a sensor in the presence of moisture is essential when studying ammonia. During our studies, it turned out that for this application the most powerful sensors are the n-type MSDIs. We have shown that heterojunctions own improved performances compared to resistors. In addition, we also discussed the interest of ambipolar materials as sensitive materials in conductometric sensors.

Keywords : gas sensor, heterojunction, molecular materials, phthalocyanines, ammonia, relative humidity, air quality monitoring

Résumé

L'innovation dans le domaine des matériaux moléculaires participe à l'évolution rapide de l'électronique organique. Nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement aux phtalocyanines. L'insertion de groupement fonctionnels sur leurs précurseurs, notamment les phtalonitriles, permet d'accéder à un nombre illimité de molécules. Ces groupements peuvent être électrodonneurs ou électroattracteurs. Généralement, l'un ou l'autre substitue le précurseur très rarement les deux. C'est pourquoi nous avons choisi de développer des phtalocyanines porteuses d'atomes de fluor (électroattracteur), mais également de groupements porteurs d'une fonction éthoxy (électrodonneur). Les matériaux moléculaires obtenus ont été étudiés par électrochimie, lorsque cela a été possible, afin de déterminer le niveau d'énergie de leurs orbitales frontières, HOMO et LUMO. Ils ont été mis en forme afin d'obtenir un dispositif conductimétrique pour la détection de gaz appelé hétérojonction MSDI pour « Molecular Semiconductor – Doped Insulator heterojunction » qui a été breveté en 2008 par le Pr M. Bouvet. Ces capteurs conductimétriques ont été testés en présence d'un gaz réducteur, l'ammoniac. D'autres capteurs ont également été testés, en présence d'ammoniac, obtenus à partir de molécules présentes au laboratoire, la phtalocyanine hexadécafluorée de cuivre, $F_{16}PcCu$, la phtalocyanine octafluorée de cuivre, F_8PcCu , un pérylène diimide fluoré, C_4F_7 -PTCDI, ou encore une molécule obtenue dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Toupance, la tétracyano-triisopropylsilyléthyl triphénodioxazine, Tétracyano-TIPS-TPDO. Nous avons également étudié le comportement des capteurs vis-à-vis de l'humidité relative. En effet, connaître le comportement du capteur en présence d'humidité est essentiel lorsqu'on étudie l'ammoniac. Lors de nos études, il s'est révélé que les capteurs les plus performants sont les MSDIs de type n. Nous avons montré que les hétérojonctions possèdent des performances améliorées par rapport aux résistors. De plus, nous avons également discuté de l'intérêt des matériaux ambipolaires comme matériaux sensibles dans des capteurs conductimétriques.

Mots clés : capteurs de gaz, hétérojonctions, matériaux moléculaires, phtalocyanines, ammoniac, humidité relative, qualité de l'air