



HAL
open science

**Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides
organiques-inorganiques à base d'architectures
pi-conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs
II-VI**

Claudia Querner

► **To cite this version:**

Claudia Querner. Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques à base d'architectures pi-conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI. Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00130789

HAL Id: tel-00130789

<https://theses.hal.science/tel-00130789>

Submitted on 13 Feb 2007

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

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

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Discipline : CHIMIE

Présentée et soutenue publiquement par

Claudia QUERNER

le 2 novembre 2005.

**Synthèse et caractérisation
de matériaux hybrides organiques-inorganiques
à base d'architectures π -conjuguées
et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI**

Composition du jury :

Rapporteurs : Valérie MARCHI-ARTZNER
André-Jean ATTIAS

Examineurs : Pierre AUDEBERT
Pierre LABBE (*Président*)

Directeur de thèse : Adam PRON
Co-Encadrant : Peter REISS

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'adresse mes sincères remerciements à Pierre LABBE qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, à Valérie MARCHI-ARTZNER et André-Jean ATTIAS et qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, pour leurs remarques constructives et pour leur participation au jury, ainsi qu'à Pierre AUDEBERT qui a eu la bienveillance de participer à ce jury.

Je remercie Jean-François LEGRAND, Jean-Pierre TRAVERS et David DJURADO pour m'avoir accueilli dans l'UMR Structure et Propriétés des Architectures Moléculaires du CEA Grenoble et au sein du Laboratoire de Physique des Métaux Synthétiques, qui s'appelle Laboratoire d'Electronique Moléculaire, Organique et Hybride depuis six mois.

J'exprime toute ma gratitude à Adam PRON, qui m'a fait bénéficier de son savoir et de ses conseils scientifiques tout au long de ce travail. Je le remercie aussi pour sa disponibilité et pour la mise en valeur de notre travail. J'exprime toute ma reconnaissance à Peter REISS pour son implication dans ce travail de recherche et plus particulièrement pour ses conseils et son aide dans la partie nanocristaux de cette thèse.

Je tiens particulièrement à remercier Renaud DEMADRILLE qui, par son enthousiasme, sa créativité et sa bonne humeur, m'a permis de démarrer cette thèse dans les meilleures conditions.

Je voudrais remercier Joël BLEUSE pour les nombreuses caractérisations optiques effectuées sur des nanocristaux et pour les discussions scientifiques. Je remercie Patrice RANNOU pour la réalisation des caractérisations par GPC, pour la synthèse de la tétraaniline, ainsi que pour tous ses conseils constructifs. Je suis reconnaissante de la réalisation des mesures de DSC par Henryk JANECZEK du Centre de Chimie des Polymères de Zabrze (Pologne), ainsi que de celles de XPS par Olivier RENAULT. Je remercie Serge LEFRANT, de l'Institut des Matériaux de Nantes, pour son aide dans la réalisation des études couplée électrochimie-spectroscopie Raman et Malgorzata ZAGORSKA de l'Université Polytechnique de Varsovie pour son implication dans les études couplées électrochimie-spectroscopie d'absorption UV-Visible. Je voudrais remercier Renaud PAYERNE et Françoise GENOUD, qui ont effectué les expériences de RPE et de spectroélectrochimie RPE respectivement. Je suis également reconnaissante à Bernadette DIVISIA-BLOHORN et Said SADKI pour leur aide dans les mesures d'électrochimie, ainsi qu'à Jérôme PLANES pour les mesures de conductivité. Last, but not least, je tiens à remercier Marija DRNDIC et Michael FISCHBEIN, qui m'ont chaleureusement accueilli à l'université de Pennsylvanie à Philadelphie pour collaborer sur des mesures de photoconductivité.

Un grand merci à tous les permanents et non permanents rencontrés au fil des trois dernières années, au sein du laboratoire, dans le cadre du projet « Nanocristaux de semi-conducteurs fluorescents » ou au travers de collaborations : Alessandro BENEDETTO, Solenn BERSON, Krzysztof BIENKOWSKI, Jean-Pierre BONNET, Sophie CARAYON, Nicolas CHEVALIER, Julia DE GIROLAMO, Arnaud FRANÇOIS, Sandrine MARTINS, Mathieu MONVILLE, Myriam PROTIERE, Gaëlle QUEMARD,

Lorette SCIFO, Jean-Marie VERILHAC, Dimitri ALDAKOV, Mikael BRUN, Nicolas CHARVET, Mustapha CHOUKI, Franck COLLAS, Nicolas JAUSSAUD, Bruno JOUSSELME, Yi LUO, Pierre MARCOUX, Fabrice MATHEVET, Amrit PUZARI, Mike ROBITZER, Philippe WEBER, Pavol FEDORKO, Alexander FISYUK, Agnieszka IWAN, Irena KULSZEWICZ-BAJER, Thomas OLINGA, Rafal POKROP, Martial BILLON, Frédéric CHANDEZON, Mahjoub FAKIR, Françoise GENOUD, Benjamin GREVIN, Stéphane GUILLEREZ, Yann KERVELLA, Colette LEBRUN, Christian LOMBARD, Catherine PASCAL et Brigitte PEPIN-DONAT.

Enfin, je tiens particulièrement à remercier les personnes qui ont participé à la relecture fastidieuse de ce manuscrit.

TABLE DES MATIERES

Remerciements	i
Table des matières	iii
Liste d'abréviations	vii

CHAPITRE I	INTRODUCTION GENERALE	1
-------------------	------------------------------	----------

CHAPITRE II	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
--------------------	------------------------------	----------

II.1	INTRODUCTION AU CONTEXTE SCIENTIFIQUE	3
II.2	POLYMERES CONDUCTEURS	5
II.2.1	GENERALITES	5
II.2.2	CLASSIFICATION DES POLYMERES CONDUCTEURS	6
II.2.3	SYNTHESE DES POLYMERES CONDUCTEURS	7
II.2.4	STRUCTURE ELECTRONIQUE DE POLYMERES CONDUCTEURS NEUTRES	10
II.2.5	DOPAGE DE POLYMERES CONDUCTEURS - GENERATION DES CHARGES	11
II.2.6	PROPRIETES OPTIQUES, ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROELECTROCHIMIQUES	14
II.2.7	APPLICATIONS DES POLYMERES CONJUGUES	18
II.3	NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS II-VI	23
II.3.1	STRUCTURE DES NANOCRISTAUX – EXEMPLE DE CdSe	23
II.3.2	PROPRIETES PHYSIQUES DES NANOCRISTAUX CdSe	25
II.3.3	METHODES DE SYNTHESE	28
II.3.4	DETERMINATION DE LA TAILLE	29
II.3.5	FONCTIONNALISATION DES NANOCRISTAUX	30
II.3.6	APPLICATIONS DES NANOCRISTAUX FLUORESCENTS	31
II.4	MATERIAUX HYBRIDES A BASE DE NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS ET DE POLYMERES π-CONJUGUES	33
II.4.1	MATERIAUX HYBRIDES PAR MELANGE	34
II.4.2	MATERIAUX HYBRIDES PAR GREFFAGE	35
II.4.3	MOTIVATIONS DE LA THESE	36
II.5	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	39

CHAPITRE III	RESULTATS ET DISCUSSION	51
III.1	SYNTHESE DES NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS II-VI	53
III.1.1	SYNTHESE DE NANOCRISTAUX CŒURS CdSe	53
III.1.2	NANOCRISTAUX COEUR/COQUILLE(S) DE CdSe/ZnSe(/ZnS)	56
III.2	ELABORATION D'UNE FONCTION D'ANCRAGE	59
III.2.1	INTRODUCTION	59
III.2.2	SYNTHESE DES ACIDES CARBODITHIOIQUES	62
III.2.3	ECHANGE DE LIGANDS ET ENROBAGE DE NANOCRISTAUX AVEC DES LIGANDS CARBODITHIOATES	68
III.2.4	ETUDES DE PHOTO-STABILITE DES NANOCRISTAUX ENROBES PAR DES LIGANDS CARBODITHIOATES	72
III.2.5	CONCLUSION SUR L'ACIDE CARBODITHIOÏQUE ET SON UTILISATION POUR LA FONCTIONNALISATION DE SURFACE DE NANOCRISTAUX	87
III.3	SYNTHESE D'OLIGOMERES ET DE POLYMERES CONJUGUEES	89
III.3.1	OLIGOMERES A BASE D'ANILINE	90
III.3.2	OLIGOMERES A BASE DE THIOPHENE	91
III.3.3	POLYMERES FONCTIONNELS A BASE DE THIOPHENE	96
III.3.4	CONCLUSION CONCERNANT LA SYNTHESE DES MOLECULES π -CONJUGUEES	100
III.4	SYNTHESE DES STRUCTURES HYBRIDES ET LEUR CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE	101
III.4.1	MATERIAUX HYBRIDES A BASE D'OLIGOMERES MONO-FONCTIONNELS	102
III.4.2	MATERIAUX HYBRIDES A BASE D'OLIGOMERES BI-FONCTIONNELS	109
III.4.3	MATERIAUX HYBRIDES A BASE DE POLYMERES DE THIOPHENES	113
III.5	ETUDES DES PROCESSUS A L'INTERFACE ORGANIQUE-INORGANIQUE	115
III.5.1	PHOTOLUMINESCENCE RESOLUE DANS LE TEMPS	115
III.5.2	PHOTOCONDUCTIVITE	120
III.6	ETUDES ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROELECTROCHIMIQUES	125
III.6.1	GENERALITES SUR LES TECHNIQUES UTILISEES	125
III.6.2	ÉTUDES ELECTROCHIMIQUES DES NANOCRISTAUX DE CdSe ENROBES PAR DES LIGANDS ISOLANTS DE TOPO	129
III.6.3	ETUDES ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROELECTROCHIMIQUES DU SYSTEME CdSe-TETRAANILINE	131
III.6.4	ELECTROCHIMIE DES MATERIAUX HYBRIDES A BASE DE THIOPHENE	143
III.7	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	149

CHAPITRE IV PARTIE EXPERIMENTALE 159

IV.1	SYNTHESES DE NANOCRISTAUX	161
IV.1.1	SYNTHESE DE NANOCRISTAUX CŒUR DE CdSe	161
IV.1.2	SYNTHESE DE NANOCRISTAUX CŒUR/COQUILLE(S)	163
IV.2	SYNTHESE DE LIGANDS	165
IV.2.1	SYNTHESE DE LIGANDS CARBODITHIOATES (LIGANDS L)	165
IV.2.2	SYNTHESE DE LIGANDS A BASE DE THIOPHENE (LIGANDS Th)	174
IV.2.3	SYNTHESE DE LIGANDS OLIGOANILINES (LIGANDS A)	196
IV.3	FONCTIONNALISATION DE LA SURFACE DE NANOCRISTAUX	203
IV.3.1	PROTOCOLE GENERAL D'ECHANGE DE LIGANDS	203
IV.3.2	FONCTIONNALISATION DES NANOCRISTAUX PAR ECHANGE DIRECT DE LIGANDS	204
IV.3.3	POST-FONCTIONNALISATION DE NANOCRISTAUX	206
IV.4	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	209

CHAPITRE V CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 213

Liste de communications	ix
Abstract/Résumé	xi

LISTE D'ABREVIATIONS

AFM	microscopie à force atomique (<i>angl. Atomic Force Microscopy</i>)
ATR	réflexion totale atténuée (<i>angl. Attenuated Total Reflectance</i>)
CB, VB	bande de conduction/valence (<i>angl. conduction/valence band</i>)
C _s , C _t , C _q	carbone secondaire, tertiaire ou quaternaire (attribution signaux RMN)
CV	cyclovoltammétrie, voltampérométrie cyclique (<i>angl. Cyclic Voltammetry</i>)
DDPA	acide dodécylephosphonique
DHP	3,4-dihydro-2H-pyran
DMSO	diméthylsulfoxyde
EB, LEB	(leuco)éméraldine base
EFM	microscopie à force électrostatique (<i>angl. Electric Force Microscopy</i>)
ESCA, XPS	spectroscopie de photoélectrons X (<i>angl. electron spectroscopy for chemical analysis; x-ray photoelectron spectroscopy</i>)
Fc	ferrocène
FET	transistor à effet de champ (<i>angl. field effect transistor</i>)
FWHM	largeur à mi-hauteur (<i>angl. full-width at half medium</i>)
gap E_g	(largeur de) bande interdite (<i>angl. band gap</i>)
HDA	hexadécyleamine
HOMO, LUMO	orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (<i>angl. highest occupied molecular orbital</i>), orbitale moléculaire vide de plus basse énergie (<i>angl. lowest unoccupied molecular orbital</i>)
HSAB	<i>angl. hard and soft acids and bases</i> (principe de Pearson)
ITO	oxyde d'étain et d'indium (<i>angl. indium tin oxyde</i>)
LED	diode électroluminescente (<i>angl. light emitting diode</i>)
MDMO-PPV	poly(2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)- <i>p</i> -phénylène-vinylène)
MEH-PPV	poly(2-méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)- <i>p</i> -phénylène-vinylène)
M _n , M _w	masses molaires moyennes, respectivement en nombre et en poids (en SEC) données en équivalent de poly(styrène) (<i>éq.</i> PS)
M _p	masses molaires au maximum du pic (en SEC) données <i>éq.</i> PS
NMP	N-méthyl-pyrrolidone
OA	acide oléique

ODE	octadécène
P3AT/P3HT/P3OT	poly(3-alkylthiophène) (H - hexyl, O - octyl)
Pani	poly(aniline)
PEG	polyéthylèneglycol
PL, TRPL	photoluminescence, photoluminescence résolue dans le temps (<i>angl. time-resolved photoluminescence</i>)
PPV	poly(<i>p</i> -phénylène-vinylène)
Q_f	rendement quantique de fluorescence (<i>angl. fluorescence quantum yield</i>)
RMN ^1H , ^{13}C	résonance magnétique nucléaire du proton/ du carbone
ROMP	polymérisation métathétique par ouverture de cycle (<i>angl. ring opening metathesis polymerisation</i>)
RPE	résonance paramagnétique électronique
SEC, GPC	chromatographie à exclusion stérique, aussi appelée chromatographie sur gel perméable (<i>angl. size exclusion chromatography, gel permeation chromatography</i>)
SECh	spectroélectrochimie
SECh-RPE	spectroélectrochimie résonance paramagnétique électronique
SECh-Raman	spectroélectrochimie Raman
SECh-UV-vis-NIR	spectroélectrochimie absorption UV-visible-proche infrarouge
StA, CdSt ₂	acide stéarique, stéarate de cadmium
t_{el}	temps d'élution (SEC)
(HR-) TEM	microscopie électronique à transmission (de haute résolution) (<i>angl. (high resolution) transmission electron microscopy</i>)
THF	tétrahydrofurane
TOPO	oxyde de trioctylphosphine
TOPSe	trioctylphosphine sélénium

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I

Introduction générale

Les nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI sont des édifices cristallins nanométriques dont les propriétés optiques et électroniques dépendent fortement de la taille. D'autre part, les oligo- ou polymères pi-conjugués à l'état non dopé sont des semi-conducteurs organiques dont les propriétés optiques et électroniques dépendent de la nature et de la structure chimique. Par dopage contrôlé, il est possible de moduler leur conductivité jusqu'à un état quasi-métallique. Leurs propriétés mécaniques sont celles des polymères, notamment au niveau de la facilité de mise en œuvre.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une nouvelle thématique portant sur la synthèse et l'étude de matériaux hybrides organiques/inorganiques à base de nanocristaux de semi-conducteurs et d'oligomères ou de polymères π -conjugués. Au-delà de l'état de l'art qui se limite à des mélanges physiques de deux composants, nous envisageons une approche innovante de greffage contrôlé d'oligo-/polymères sur la surface des nanoparticules. De cette manière, il devrait être possible d'éviter les problèmes de ségrégation de phases observés pour les mélanges. En fonction de la structure de la partie organique, nous pourrions contrôler la topologie des matériaux hybrides.

Le couplage de deux semi-conducteurs de natures différentes (matériaux inorganiques et organiques), dont un peut être transformé à l'état conducteur par dopage, devrait conduire à des matériaux aux propriétés optiques et électroniques particulières. Hormis la synthèse des composants individuels et leur greffage chimique pour former des matériaux hybrides organiques-inorganiques, ce sont les études physico-chimiques et physiques permettant une meilleure compréhension au niveau fondamental de ces matériaux qui vont constituer un thème central de cette thèse.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1	INTRODUCTION AU CONTEXTE SCIENTIFIQUE	3
II.2	POLYMERES CONDUCTEURS.....	5
II.2.1	GENERALITES	5
II.2.2	CLASSIFICATION DES POLYMERES CONDUCTEURS	6
II.2.3	SYNTHESE DES POLYMERES CONDUCTEURS.....	7
II.2.4	STRUCTURE ELECTRONIQUE DE POLYMERES CONDUCTEURS NEUTRES	10
II.2.5	DOPAGE DE POLYMERES CONDUCTEURS - GENERATION DES CHARGES.....	11
II.2.6	PROPRIETES OPTIQUES, ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROELECTROCHIMIQUES	14
	<i>Propriétés des polymères neutres.....</i>	<i>14</i>
	<i>Propriétés électrochimiques.....</i>	<i>15</i>
	<i>Propriétés spectroscopiques des polymères dopés.....</i>	<i>16</i>
	<i>Propriétés spectroélectrochimiques</i>	<i>17</i>
II.2.7	APPLICATIONS DES POLYMERES CONJUGUES	18
	<i>Diodes électroluminescentes</i>	<i>19</i>
	<i>Cellules photovoltaïques</i>	<i>20</i>
	<i>Transistors à effet de champs</i>	<i>21</i>
II.3	NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS II-VI.....	23
II.3.1	STRUCTURE DES NANOCRISTAUX – EXEMPLE DE CdSe.....	23
II.3.2	PROPRIETES PHYSIQUES DES NANOCRISTAUX CdSe	25
	<i>Effet de taille</i>	<i>25</i>
	<i>Propriétés optiques.....</i>	<i>26</i>
II.3.3	METHODES DE SYNTHESE	28
II.3.4	DETERMINATION DE LA TAILLE.....	29
II.3.5	FONCTIONNALISATION DES NANOCRISTAUX.....	30
II.3.6	APPLICATIONS DES NANOCRISTAUX FLUORESCENTS	31
II.4	MATERIAUX HYBRIDES A BASE DE NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS ET DE POLYMERES π-CONJUGUES.....	33
II.4.1	MATERIAUX HYBRIDES PAR MELANGE.....	34
II.4.2	MATERIAUX HYBRIDES PAR GREFFAGE.....	35
II.4.3	MOTIVATIONS DE LA THESE	36
II.5	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	39

Chapitre II

Etude bibliographique

II.1 Introduction au contexte scientifique

L'industrie microélectronique basée sur le silicium a été le moteur technologique de la société moderne, notamment avec les inventions du transistor en 1947 ^[1] et du circuit intégré en 1958 ^[2]. Le point clé pour un progrès rapide dans ce domaine est la miniaturisation en continu des dispositifs, car comme disait déjà Richard P. FEYNMAN en 1959 : « il y a beaucoup de place en bas » (« there is plenty of room at the bottom ») ^[3]. Jusqu'à aujourd'hui, les progrès réalisés ont suivi, à quelques corrections près ^[4], la prédiction énoncée en 1965 par Gordon MOORE (co-fondateur de la société Intel) qui annonçait que le nombre de transistors incorporés dans une puce carrée dans les circuits intégrés serait amené à doubler tous les 18 mois ^[5].

Cependant, à l'approche de l'échelle nanométrique, l'électronique moderne doit à présent affronter des restrictions liées aux lois de la physique ^[6], notamment en raison de problèmes de finesse lithographique à cette dimension, mais également à cause des fluctuations thermiques ^[7]. Deux approches peuvent être utilisées pour la conception et la fabrication de structures ou dispositifs nanométriques, généralement appelées « top-down » et « bottom-up ». Brièvement, la première consiste en une structuration contrôlée d'un substrat initialement uniforme. Afin d'obtenir les résolutions nanométriques requises, des nouvelles techniques lithographiques (ex. *Extrem UV lithography*, *X-ray lithography*, *Electron Beam Lithography*, *Nanoimprint Lithography*.) ^[8,9,10] ont été développées. La deuxième approche (« bottom-up ») nécessite la synthèse de précurseurs bien définis, qui peuvent ensuite être assemblés dans des structures supramoléculaires. On peut aussi dire que des nano-objets sont construits par assemblage en utilisant des blocs de base plus petits.

Indépendamment de l'approche choisie, le but final est de réaliser les dispositifs les plus petits et les plus performants possibles. Les applications prévues dans ce domaine sont nombreuses : électronique et optoélectronique (dispositifs photovoltaïques, écrans, transistors) ^[11], biologique (moteurs moléculaires) ^[12,13,14], etc. (**Figure II-1**). L'approche « top-down » n'est néanmoins pas le sujet de cette thèse et ne sera plus discutée par la suite.



Figure II-1 On peut approcher le domaine nanométrique « par le haut » (top-down), en réduisant les dimensions, ou « par le bas » (bottom-up), en assemblant des briques de base moléculaires, afin d'obtenir des dispositifs complexes et petits. Une forte interaction entre la chimie synthétique et la compréhension physique est indispensable. Souvent la biologie est utilisée comme modèle, notamment au niveau dimensionnel.

Un premier exemple de briques de base est celui des nanocristaux de semi-conducteurs. Ils sont intéressants pour plusieurs raisons : premièrement, certaines grandeurs physiques, continues dans les matériaux massifs, deviennent discrètes du fait de la petite dimension des particules. Par conséquent, leurs propriétés changent significativement ^[15]. Deuxièmement, les méthodes de synthèse permettent d'obtenir directement des nanoparticules quasi-monodisperses. Et finalement, elles peuvent être fonctionnalisées pour être dispersables, sous forme colloïdale, dans des solvants variés. A partir de ces solutions, les nanocristaux peuvent être déposés sur un substrat et ainsi étudiés, soit sous forme individuelle, soit dans des agrégats ordonnés, selon la concentration ^[16].

Les semi-conducteurs oligo- ou polymères constituent un autre type de matériaux à grand potentiel pour les nanotechnologies. En effet, ils trouvent déjà de nombreuses applications dans les transistors à effet de champ, les diodes électroluminescentes ou encore les cellules photovoltaïques. Leur organisation peut être réalisée par exemple par auto-assemblage à travers des liaisons de type hydrogène ^[17,18], par π -stacking formant par exemple des « colonnes moléculaires » ^[19,20] ou encore par auto-organisation sur substrat ^[21,22,23]. D'autres exemples permettant une nanostructuration sur surface sont des copolymères s'organisant par ségrégation de phase contrôlée ^[24] ou des monocouches auto-assemblées (**SAM**, *self-assembled monolayers*) ^[25].

Dans ce contexte, la préparation de matériaux hybrides combinant des nanocristaux de semi-conducteurs avec des oligo- ou polymères conducteurs semble très intéressante. En particulier, différentes topologies peuvent être réalisées en fonction de la structure des molécules organiques greffées sur la surface des nanocristaux. La préparation de tels matériaux hybrides, ainsi que leur caractérisation constitue le sujet central de la présente thèse.

Par conséquent, nous allons présenter ces briques de base organiques (chapitre II.2, p.5) et inorganiques (chapitre II.3, p. 23) dans les chapitres suivants, ainsi que leurs méthodes de synthèse et caractérisation. Ensuite, nous allons discuter leur assemblage pour former des matériaux hybrides (chapitre II.4, p. 33).

II.2 Polymères conducteurs

II.2.1 Généralités

Le terme de polymère conducteur couvre les familles des polymères conducteurs ioniques et des polymères conducteurs électroniques ^[26]. Les premiers sont utilisés comme des électrolytes solides ^[27] ou comme membranes séparatrices dans des piles à combustibles ^[28], pour donner deux exemples. Leur conductivité provient de la mobilité d'ions dispersés dans une matrice polymère, généralement amorphe. Par contre, ils ne font pas l'objet de cette thèse, et nous n'en parlerons plus. Les polymères conducteurs électroniques sont généralement distingués par deux termes : polymères conducteurs extrinsèques et intrinsèques ^[26]. Néanmoins, le premier ne semble pas très approprié, car il décrit des systèmes composites à base d'un polymère isolant contenant une charge conductrice (graphite, noir de carbone, poudres métalliques, *etc.*). La conductivité macroscopique de ces matériaux provient d'une percolation de la phase conductrice, la matrice polymère restant isolante. Il n'existe donc aucune justification, ni chimique ni physique, pour l'appellation « polymère conducteur ». Par conséquent, le terme « polymère conducteur électronique » (ou plus court « polymère conducteur ») va être utilisé dans la présente thèse pour désigner uniquement des *polymères conducteurs intrinsèques*, dans lesquels, les porteurs de charge sont transportés à travers la matrice polymère. En raison de la présence d'un système étendu d'électrons π délocalisés dans presque tous les polymères conducteurs, ils sont également appelés « polymères π -conjugués », ou plus court « polymères conjugués ».

Les polymères π -conjugués sont connus depuis longtemps ^[29], mais ont été initialement très peu étudiés. Il y avait plusieurs raisons à ce manque d'intérêt. En particulier, ces polymères dans leur forme non substituée sont en grande majorité insolubles et infusibles, ce qui empêchait leur étude et application en solution, en raison d'une mise en œuvre problématique. En outre, les méthodes de synthèse initialement utilisées conduisaient à des matériaux mal définis comportant un grand nombre de défauts. Ceci a non seulement influencé la reproductibilité de leurs propriétés physico-chimiques, mais dans certains cas également diminué leur stabilité.

Deux dates semblent particulièrement importantes pour l'évolution de la recherche sur les polymères conjugués. En 1977, Alan J. HEEGER, Alan G. MACDIARMID et Hideki SHIRAKAWA ^[30] ont démontré que le poly(acétylène) – le polyène le plus simple - de haut poids moléculaire et à faible teneur en défauts, peut être transformé en un « polymère métallique » grâce à un simple dopage redox. Cette découverte importante a initié une recherche intense sur les polymères conjugués dans leur état conducteur, puis a conduit à l'attribution du Prix NOBEL de Chimie de 2000 pour ces trois chercheurs ^[31]. En 1990, Richard FRIEND a réalisé une diode électroluminescente dans laquelle la couche active semi-conductrice était constituée de poly(*p*-phénylène vinylène) PPV dans son état neutre ^[32]. A partir de ce moment, la recherche concernant l'utilisation d'oligomères et de polymères conjugués comme composants semi-conducteurs dans « l'électronique organique » a été renforcée. Il est néanmoins à noter que

Francis GARNIER a déjà utilisé des oligothiophènes pour la réalisation des couches semi-conductrices dans des transistors organiques en 1989 ^[33], mais ce travail est souvent oublié, de manière injustifiée, face à celui de R. FRIEND.

Dans les dernières décennies, une vive recherche s'est développée sur les polymères conjugués à l'état dopé (conducteur) et à l'état neutre (semi-conducteur), notamment sur l'amélioration de leur solubilité, leur mise en œuvre par voie thermique et en solution, leur structure supramoléculaire tout en conservant leur propriétés de semi-conducteur ou conducteur (chapitre II.2.3).

Dans leur forme neutre, les polymères conjugués sont des semi-conducteurs. Afin de devenir conducteurs, ils doivent être dopés. Dans la plupart des cas, le dopage est de nature redox, cependant dans certains cas, tel que la poly(aniline), un dopage p acido-basique (BRØNSTED, LEWIS) est également possible. Les porteurs de charges (électrons ou trous) peuvent se déplacer et augmentent ainsi la conductivité électrique du système de plusieurs ordres de grandeur pouvant atteindre jusqu'à 10^4 - 10^5 S·cm⁻¹ ^[34,35] (II.2.5).

Pour conclure cette brève introduction, au cours des 30 dernières années, les polymères conducteurs sont devenus un champ de recherche majeur pour les chimistes comme pour les physiciens. Ils ont débouché sur des applications pratiques importantes (chapitre II.2.7) dans leur forme semi-conductrice, dans laquelle ils peuvent remplacer des semi-conducteurs inorganiques, mais aussi dans leur forme conductrice, où ils présentent l'avantage de posséder des propriétés de conduction voisines de celle des métaux tout en conservant la facilité de mise en œuvre et la flexibilité des polymères.

II.2.2 Classification des polymères conducteurs

La grande majorité des polymères conducteurs appartient au groupe dit « polymères π -conjugués », c'est-à-dire des polymères possédant une alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone constituant leurs chaînes, permettant une délocalisation des électrons π le long de la macromolécule. On peut classer les polymères conducteurs conjugués en différentes familles (**Figure II-2**): les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques, les systèmes mixtes (ex. aromatiques-vinyléniques) *etc.* Les systèmes π -conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être des molécules en étoile ou en réseaux tridimensionnels ^[36,37].

Cerains polymères conducteurs, dont la chaîne principale contient des hétéroatomes, ne peuvent pas être considérés comme π -conjugués au sens strict. Les exemples les plus importants sont le poly(sulfure de *p*-phénylène) (en anglais : *poly(p-phenylene sulfide)*) et la poly(aniline) avec ses dérivés respectifs (**Figure II-3**).

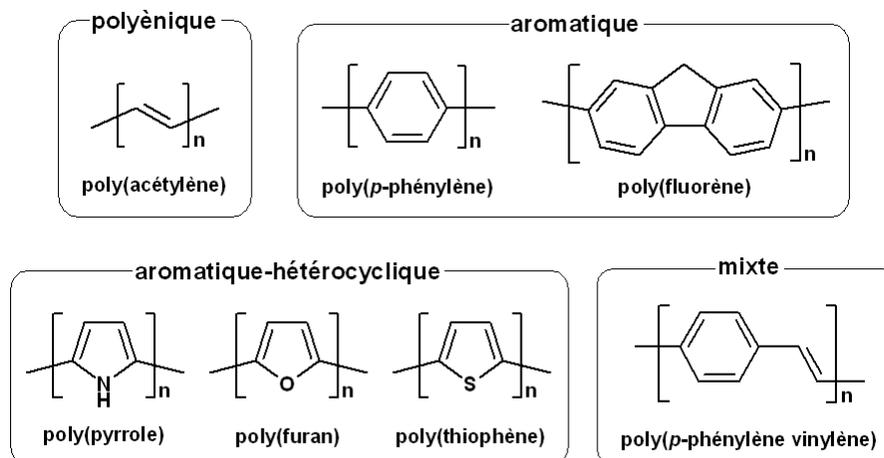


Figure II-2 Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre.

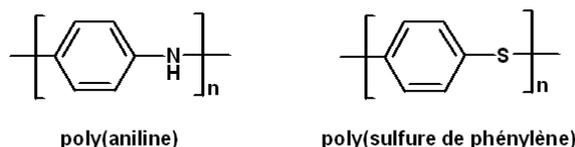


Figure II-3 Polymères conducteurs possédant des hétéroatomes dans leur chaîne principale.

La fonctionnalisation des polymères conducteurs est la méthode la plus fréquemment utilisée pour moduler leurs propriétés. Pour cette raison, de nombreux dérivés des polymères représentés dans la **Figure II-2** et la **Figure II-3** sont étudiés. Cette approche, très aisée pour certaines familles (ex. poly(thiophène), poly(*p*-phénylène vinylène)), ne peut pas s'appliquer à d'autres (poly(aniline), poly(acétylène)) sans dégrader significativement les propriétés électriques du polymère en comparaison avec les formes non-substituées.

II.2.3 Synthèse des polymères conducteurs

Les polymères conducteurs sont généralement obtenus à partir de monomères appropriés en utilisant une des trois principales méthodes de polymérisation : polymérisation par addition, polycondensation ou polymérisation oxydante.

Les monomères peuvent être synthétisés en utilisant différentes méthodes selon la nature de l'unité centrale et les substituants choisis : La chimie des systèmes aromatiques est essentiellement celle des substitutions sur le noyau aromatique accompagnées (ou non) de réactions de protection ou de transformation (réduction, oxydation, post-fonctionnalisation) de groupements fonctionnels présents sur le cycle. Les hétérocycles se synthétisent classiquement par cyclisation de molécules linéaires, puis aromatisation. Mais aujourd'hui, un grand nombre de molécules hétérocycliques fonctionnalisées (alkyles, halogénures, dérivés carbonyles, amines,

etc.) sont accessibles commercialement et on se limite généralement à des réactions de couplage ou de substitution sur ces produits. La synthèse de produits aromatiques à partir de molécules linéaires reste néanmoins nécessaire pour l'introduction de certaines fonctionnalités ou la synthèse d'hétérocycles condensés [38].

La préparation de systèmes mixtes de deux ou plusieurs unités de nature différente nécessite la synthèse de macromonomères spécialement conçus, contenant les différents blocs, en particulier en vue d'un bon contrôle de la régiorégularité [39]. Les méthodes de couplage pour obtenir de tels macromonomères sont le plus souvent de type organométallique et/ou catalytique, telles que les réactions de couplage SUZUKI [40], STILLE (catalysées au palladium) [41] ou KUMADA (catalysées au nickel) [42]. De manière similaire, on peut préparer des oligomères en appliquant une synthèse en étapes itératives à partir du monomère en passant par le di-, tri et tétramère, *etc.* Quelques exemples spectaculaires concernant la synthèse d'oligomères peuvent être trouvés dans la littérature, notamment celui d'un 96-mère par Otsubo et al. [43].

La **synthèse des polymères** π -conjugués est variée et dépend du type de polymère. Dans la famille des polyènes, on trouve fréquemment des polymérisations de type ZIEGLER-NATTA [44,45] ou des polymérisations métathétiques par ouverture de cycle (« ring opening metathesis polymerisation », ROMP) [46]. Des polycondensations de type GILCH peuvent être utilisées pour la synthèse des dérivés de PPV [47]. Dans la présente thèse, nous allons nous concentrer sur la synthèse d'oligo- ou polymères à base de thiophène ou d'aniline, présentée par la suite.

Historiquement, la *polymérisation oxydante* (chimique ou électrochimique) de monomères thiophènes a été la première méthode utilisée pour obtenir des **poly(thiophènes)**. L'*électropolymérisation* (**Figure II-4**) est généralement effectuée à potentiel constant ou par cyclage voltampérométrique [48]. Seule une petite fraction de monomère se dépose sur l'électrode et la polymérisation se propage par « condensation ». Ceci explique pourquoi un grand nombre de cycles est nécessaire pour obtenir une quantité (relativement) grande de polymère, d'une masse molaire significative en comparaison avec les méthodes chimiques. L'*oxydant chimique* le plus souvent utilisé pour la synthèse des polythiophènes est le FeCl_3 [49]. Bien que les polymérisations oxydantes soient commodes, elles ne sont pas régiospécifiques et conduisent à des polymères régioaléatoires dans le cas de monomères non-symétriques, tels que le 3-alkylthiophène (**Figure II-5**). De plus, ils sont généralement polydisperses. Sachant que le manque de régiorégularité, ainsi qu'une polydispersité élevée influencent négativement certaines propriétés des poly(thiophènes), différentes méthodes de *polycondensation* ont été développées, par exemple l'homopolycondensation d'un composé Grignard préparé « in-situ », ce qui conduit à un polymère régiorégulier à 99% [50,51,52]. Le désavantage principal de cette technique est une masse moléculaire beaucoup plus faible par rapport aux analogues obtenus par voie oxydante.

Les polymérisations oxydantes chimiques et électrochimiques constituent également les méthodes les plus fréquentes pour la préparation de la **poly(aniline)**. Bien qu'un grand nombre d'agents d'oxydations aient été testés, le persulfate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ reste toujours le plus utilisé [53,54,55]. L'utilisation de ce réactif en combinaison avec une basse température de

polymérisation (-40°C) conduit à la poly(aniline) possédant la plus haute viscosité et la plus haute conductivité après dopage [56].

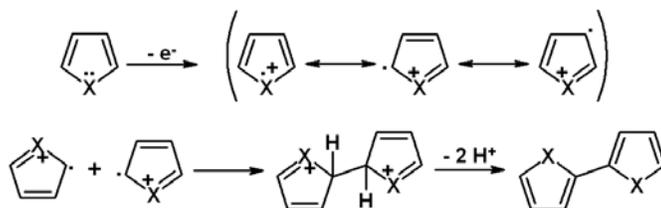


Figure II-4 Mécanisme de dimérisation d'un hétérocycle par oxydation anodique comportant les étapes suivantes : oxydation du monomère en radical cation; puis combinaison de deux radicaux cations en formant un dihydrodication, ensuite élimination de deux protons et finalement re-aromatisation pour former le dimère. La répétition itérative de ce mécanisme conduit aux oligomères, puis aux polymères correspondants. Le couplage en début de polymérisation se produit très majoritairement dans les positions α et α' , car ces positions possèdent des densités de charge plus élevées ce qui est favorable pour la formation des radicaux ; les (très rares) ramifications observées peuvent se produire lors de phases ultérieures de la polymérisation.

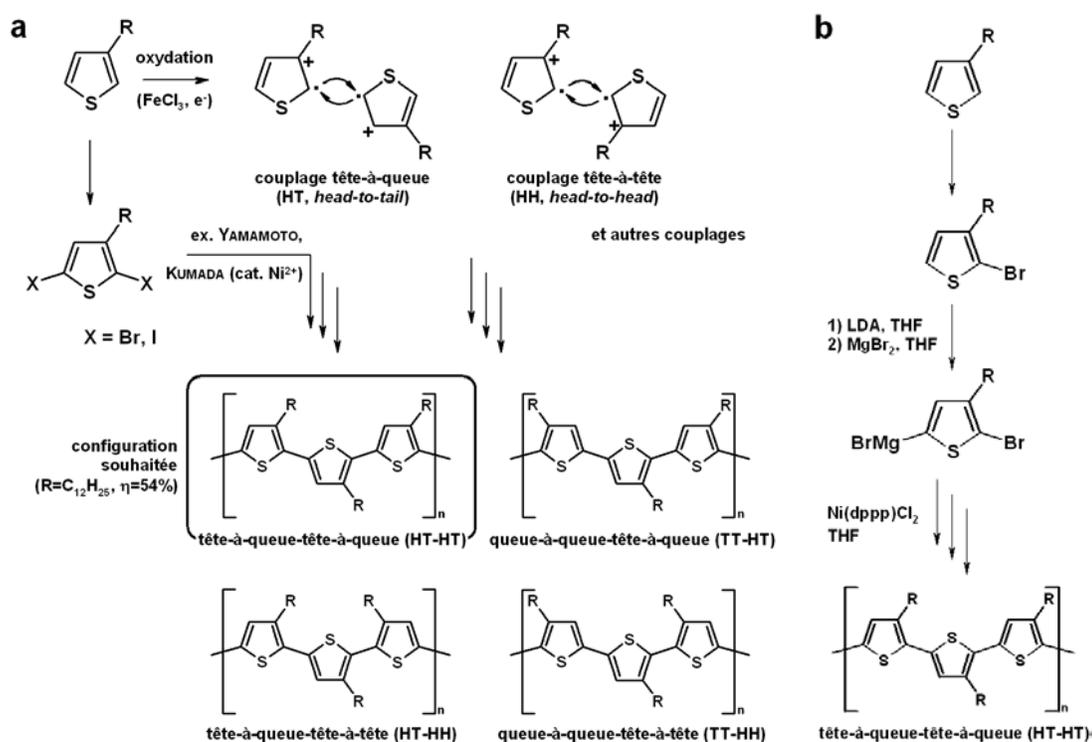


Figure II-5 Méthodes de synthèse non régiospécifiques (a) et régiospécifiques (b) de poly(3-alkylthiophènes) [51].

Nous allons finir ce chapitre avec quelques remarques concernant la synthèse de polymères substitués. Afin d'augmenter la solubilité des polymères et par conséquent leur processabilité, on substitue généralement le squelette macromoléculaire par des groupements latéraux solubilisants tels que des groupes alkyles. Cette approche s'applique facilement par exemple aux dérivés du poly(thiophène) [57], du poly(p-phénylène-vinylène) [58], ainsi qu'à ceux

du poly(fluorène) ^[59]. Dans le cas d'autres systèmes, une telle substitution peut induire une dégradation significative des propriétés électroniques du polymère. De manière générale, les méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de polymères substitués sont similaires à celles, déjà décrites pour les polymères non-substitués.

Il est à noter que des substituants ayant des propriétés de donneur ou d'accepteur d'électrons peuvent significativement influencer la réactivité des monomères en raison de changement de la densité électronique des positions de couplage.

II.2.4 Structure électronique de polymères conducteurs neutres

Les niveaux énergétiques dans les polymères π -conjugués (neutres) se présentent sous forme d'une structure en bandes. En effet, les interactions entre les orbitales p des atomes constituant la chaîne polymère conduisent à des orbitales moléculaires liantes (π) et anti-liantes (π^*). Chaque nouveau motif de répétition ajouté conduit à des niveaux de plus en plus nombreux ainsi qu'à une diminution de la différence énergétique entre l'orbitale occupée de plus haute énergie (**HOMO**, *highest occupied molecular orbital*) et l'orbitale vide de plus basse énergie (**LUMO**, *lowest unoccupied molecular orbital*). Pour un grand nombre d'unités répétées, les orbitales fusionnent en bandes continues (**Figure II-6**). Puisque la distance énergétique entre HOMO et LUMO ne disparaît pas totalement, la structure en bandes des polymères conjugués ressemble à celle des semi-conducteurs intrinsèques possédant une bande de valence remplie et une bande de conduction vide séparées par une bande interdite, appelée « band gap », ou « gap » tout court. (*cf.* structure électroniques des nanocristaux de semi-conducteurs, p.25)

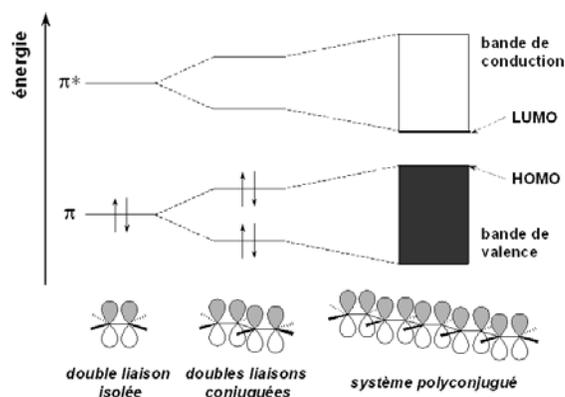


Figure II-6 Evolution des niveaux énergétiques discrets des doubles liaisons isolées vers une structure en bande dans le cas des systèmes polyconjugués. Dans le cas d'une liaison double (éthylène), les niveaux HOMO et LUMO sont très éloignés. En rajoutant une double liaison en conjugaison (1,3-diène), il y a un dédoublement des niveaux liant et anti-liant, entraînant un « rapprochement » des niveaux HOMO et LUMO – la bande interdite séparant les deux devient plus petite. Par conséquent, dans les systèmes polyconjugués, les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires sont très proches, formant une bande de valence (π , HOMO) et une bande de conduction (π^* , LUMO). La diminution du gap se traduit par un déplacement bathochrome de la bande d'absorption correspondant à la transition π - π^* : 171 nm (double liaison isolée), 217 nm (2 double liaisons en conjugaison) et 263 nm (3 double liaisons en conjugaison).

Qualitativement d'autres polymères conducteurs dans leur état neutre (non-dopé) montrent une structure de bandes similaire. Des substituants peuvent modifier significativement les propriétés électroniques (largeur de bande interdite, positions de niveaux HOMO et LUMO) et par conséquent les propriétés optiques du polymère, notamment dans le cas des groupements électro-donneurs ou électro-accepteurs influençant la densité électronique de la structure π -conjuguée. De plus, un encombrement stérique voisin des segments conjugués peut induire des torsions, ce qui entraîne une augmentation du gap, car le recouvrement effectif des orbitales p est diminué dans une chaîne polymère moins plane.

En conclusion, les propriétés électroniques peuvent être modulées en faisant varier la structure chimique du polymère.

II.2.5 Dopage de polymères conducteurs - génération des charges

Les polymères « conducteurs » à l'état neutre sont des semi-conducteurs. Leur transformation en conducteurs organiques nécessite l'introduction de porteurs de charges mobiles à travers une réaction dite « dopage ». Le terme de dopage a été adopté de la physique du solide en raison de la similitude phénoménologique avec le dopage des semi-conducteurs inorganiques. Néanmoins, la nature chimique du dopage des polymères conducteurs est complètement différente de celle des semi-conducteurs inorganiques.

Dans le cas des polymères conducteurs, on distingue deux types de dopage : le dopage redox et le dopage acido-basique. Le **dopage redox** peut être soit de type p, soit de type n. Le dopage de type p correspond à une oxydation du système π , c'est-à-dire le retrait d'électrons accompagné d'une transformation des chaînes en polycations. La neutralité électrique est assurée par l'insertion de la quantité correspondante d'anions dans la matrice polymère. Le dopage de type n consiste en une réduction du polymère neutre en le transformant en polyanion, avec l'insertion de cations provenant du dopant. En règle générale, les polymères dopés p sont plus stables que les polymères dopés n, qui peuvent se décomposer en présence de faibles quantités d'eau ou d'autres sources de protons. Le poly(acétylène) et le poly(*p*-phénylène) sont de bons exemples de polymères « amphotériques », c'est-à-dire des polymères qui peuvent facilement être dopés de type p et de type n. Dans les polymères hétérocycliques, le dopage p se produit plus facilement, tandis que le dopage n, quand il est induit électrochimiquement, nécessite des potentiels d'électrode très élevés (négatifs) et n'est pas totalement réversible ^[60].

Les configurations de porteurs des charges créées lors du dopage dépendent de la nature des liaisons dans les chaînes polymères et de leur symétrie. Généralement on distingue la formation de solitons, de polarons et de bipolarons.

Le dopage p du poly(acétylène), un polymère à l'état fondamental doublement dégénéré, constitue un exemple typique de la formation de *solitons* ^[61]. Ce dopage peut brièvement être décrit de la manière suivante : le retrait successif de deux électrons conduit à la formation d'un

premier, puis d'un deuxième radical cation ; la recombinaison des deux radicaux entraîne la formation de porteurs de charge à spin nul (les solitons), qui constituent des frontières séparant deux domaines d'énergie égale, mais différant dans la phase de leurs liaisons π (**Figure II-7**). De la même manière, il est possible d'effectuer un dopage n, par ajout d'électrons conduisant à la formation de solitons chargés négativement. Le changement de la structure de bandes associé avec la formation des solitons chargés est représenté dans la **Figure II-7**, en effet le soliton se trouve dans la bande interdite.

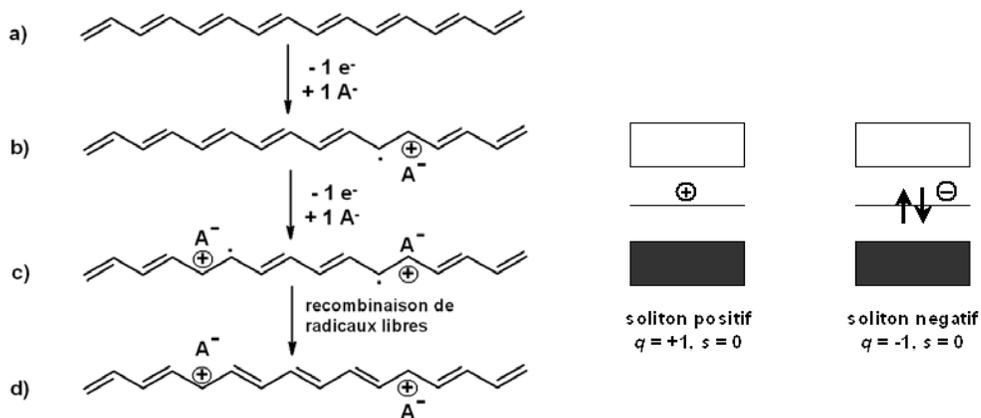


Figure II-7 Dopage p dans le *trans*-poly(acétylène) ^[62] et modifications associées de la structure de bandes : le soliton chargé est situé dans la bande interdite.

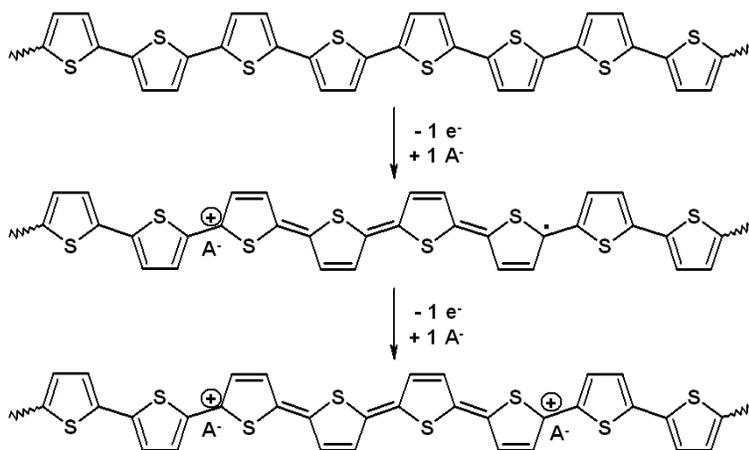


Figure II-8 Dopage de type p du poly(thiophène). Le retrait d'un électron conduit à la formation d'un « polaron » (radical cation) et l'enlèvement d'un deuxième électron mène au « bipolaron » (dication). ^[62]

La formation de solitons n'est pas possible dans le cas de polymères hétérocycliques, car des segments de topologie différente mais d'énergie égale ne peuvent pas coexister dans ces chaînes. Lors du dopage du poly(thiophène) (**Figure II-8**), on peut créer deux configurations de porteurs de charge : le retrait d'un électron conduit à la formation d'un *polaron* paramagnétique,

qui est un radical cation délocalisé sur plusieurs motifs de répétition. La déformation locale de la chaîne associée à ce processus se manifeste par la formation d'un domaine de type quinonique. Le retrait d'un deuxième électron provoque, soit la formation d'un double radical cation, soit d'un *bipolaron*, si l'électron non-apparié du polaron est retiré. Le bipolaron, majoritairement formé, est un dication diamagnétique ^[63]. L'évolution de la structure de bandes associée au dopage est représentée dans la **Figure II-9**.

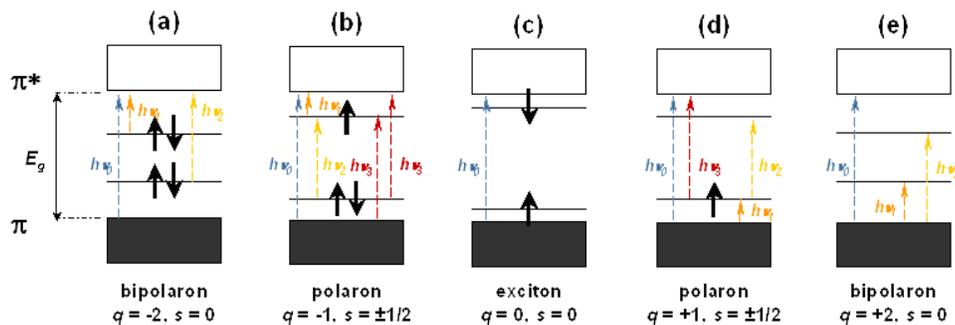


Figure II-9 Changement des structures électroniques d'un polymère conjugué lors du dopage p : (c) polymère neutre avec la transition $\pi-\pi^*$; (d) le retrait d'un électron conduit à la formation d'un polaron entre les bandes de valence et de conduction, permettant trois transitions supplémentaires ; (e) le retrait d'un deuxième électron conduit à la création d'un bipolaron, permettant deux transitions supplémentaires à la transition principale $\pi-\pi^*$. (a) et (b) représentent les analogues chargés négativement, obtenus par dopage n. Figure d'après référence 64.

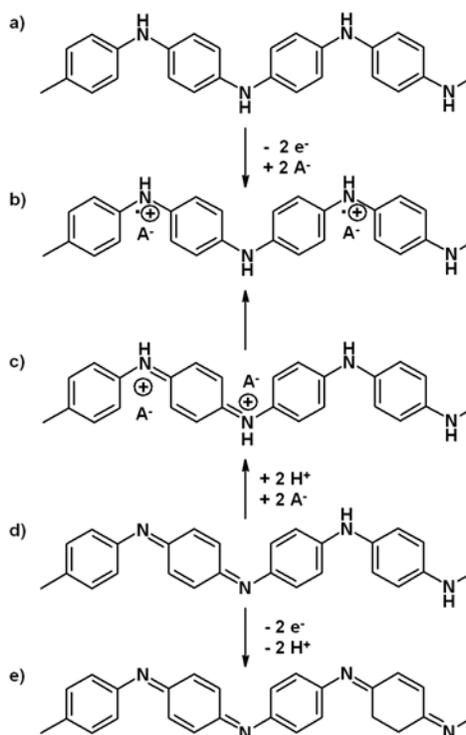


Figure II-10 Dopage redox et acido-basique de la poly(aniline). En partant de la forme semi-oxydée, éméraldine (d), la première étape consiste en une protonation des sites imines avec insertion simultanée d'anions (c), suivi d'un réarrangement en la forme conductrice (b). La forme (b) peut également être obtenue par oxydation de la forme complètement réduite, la leucoéméraldine (a). Les mêmes processus se produisent pour l'oxydation de l'éméraldine en pernigraniline, la forme complètement oxydée (e). Figure d'après référence 62.

Dans le cas de la poly(aniline), il y a en plus du dopage redox la possibilité d'un **dopage acido-basique (Figure II-10)**. Il est clairement visible que la même forme dopée de la poly(aniline) peut être obtenue par l'oxydation de la forme leuco-éméraldine (a, complètement réduite) et par protonation de l'éméraldine base (d, semi-oxydée). Dans le dernier cas, on forme un dication à spin nul, qui est formellement équivalent à un bipolaron, suivi d'un réarrangement des charges pour donner la structure de type radical poly(semi-quinone) (b), ce qui est équivalent au réseau polaronique (« polaron lattice ») – la forme fortement conductrice de la poly(aniline).

Le dopage redox peut être induit chimiquement en utilisant un oxydant ou un réducteur et une source de contre-ions appropriée, ou électrochimiquement par oxydation anodique ou réduction cathodique, en présence d'un électrolyte contenant une source de contre-ions.

Les valeurs de conductivité électronique obtenues dépendent de la méthode de dopage utilisée, ainsi que du taux de dopage. De plus, l'ordre cristallin du matériau peut limiter la conductivité, car les zones désordonnées sont peu conductrices et séparent les régions bien ordonnées conductrices.

Le processus de dopage entraîne différents changements structuraux dans le polymère, dont le squelette σ reste intact lors du dopage : premièrement, les chaînes se réarrangent ainsi en raison de l'insertion des contre-ions, et l'ordre de certaines liaisons diminue, influençant les propriétés vibrationnelles du système. Ce dernier peut alors être étudié par spectroscopie Raman ou infrarouge. Finalement, la spectroscopie UV-visible permet de caractériser les états d'énergie créés dans la bande interdite lors du dopage.

II.2.6 Propriétés optiques, électrochimiques et spectroélectrochimiques

Propriétés des polymères neutres

La structure de bandes spécifique des polymères conducteurs (système d'orbitales π étendu) conduit à des bandes d'absorption caractéristiques dans la région spectrale UV-visible et dans certains cas dans le proche infrarouge (NIR). Pour la description suivante des propriétés spectroscopiques des polymères conducteurs, nous allons nous restreindre aux cas des poly(thiophène) et poly(aniline), qui ont été étudiés lors de la présente thèse.

Dans la famille des poly(thiophènes), la bande dominante est celle associée à la transition π - π^* de la chaîne principale. A part l'homogénéité structurale et chimique de l'échantillon, qui a une influence sur les propriétés électroniques du polymère et donc sur son spectre d'absorption, deux autres facteurs doivent être pris en compte : l'influence de substituants et des effets stériques. En effet, des substituants de type donneur d'électrons influencent la position de la bande de valence (HOMO) et les accepteurs d'électrons modifient celle de la bande de conduction (LUMO). L'encombrement stérique entraîne un déplacement hypsochrome de la bande π - π^* , car le meilleur recouvrement des orbitales p, et donc la plus grande longueur de conjugaison et le plus petit gap, est attendue pour des systèmes complètement plans. En effet, on

observe un déplacement hypsochrome d'environ 100 nm de la transition π - π^* du poly(alkylthiophène) HH-TT (couplé tête-à-tête-queue-à-queue), par rapport à celui couplé tête-à-queue (HT-HT) de même masse molaire ^[65,66]. Dans le cas des poly(alkoxythiophène)s, augmentant encore la conjugaison (en raison d'interactions favorables entre les oxygènes des chaînes latérales et les soufres des cycles adjacents), un trouve un déplacement bathochromique de la transition π - π^* d'environ 50 nm ^[67].

Des poly(thiophènes) subissent souvent des solvato- ^[68] ou thermochromismes ^[69]. Le solvatochromisme se traduit par un déplacement hypsochrome des bandes d'absorption en solution par rapport à celles à l'état solide. Il a son origine dans l'introduction de changements conformationnels de la chaîne polymère par interaction avec le solvant. Le thermochromisme montre des effets similaires et provient également de changements de la conformation qui ont lieu proche de la température de transition vitreuse (T_g , *glass transition temperature*).

Dans le cas de la poly(aniline), on observe des spectres d'absorption typiques pour les différents états d'oxydation : le spectre de la poly(leucoéméraldine), la forme complètement réduite, a seulement la transition π - π^* des cycles benzoiques (vers 320 nm) ; la forme semi-oxydée, la poly(éméraldine) a en plus de la précédente, une transition associée aux cycles quinoïques (620 - 650 nm) ; finalement, ces bandes sont déplacées de manière hypsochromique (300 et 514 nm) dans les spectres de la forme complètement oxydée, la poly(permigraniline).

Propriétés électrochimiques

Comme indiqué plus haut, le dopage peut être induit par une réaction d'oxydoréduction en appliquant un potentiel, c'est-à-dire électrochimiquement. Le dopage n consiste alors en une réduction cathodique, et, par analogie, le dopage p en une oxydation anodique. Dans les deux cas, l'électrolyte fournit les contre-ions pour préserver l'électroneutralité. Les mesures sont effectuées, soit sur un film de polymère auto-supporté, soit sur des films déposés sur une électrode électrochimiquement inerte (dans la gamme de potentiel appliquée) telle qu'une électrode de platine. La technique électrochimique la plus souvent utilisée pour caractériser des molécules conjuguées est la cyclovoltammétrie : on fait varier linéairement le potentiel de l'électrode de travail entre un potentiel de départ et un potentiel de fin, avant de fermer le cycle en revenant au potentiel de départ. Simultanément, on enregistre l'évolution du courant. A partir des pics d'oxydation et de réduction obtenus, on peut déterminer le gap électrochimique, ainsi que les niveaux énergétiques HOMO et LUMO si on calibre le système avec un couple rédox connu, notamment le couple Fc/Fc⁺ ^[70].

Un cyclovoltammogramme typique d'un polymère qui peut être dopé n et p est présenté en **Figure II-11**. Les processus dopage/dédopage, de type n et p, se traduisent par des couples redox clairement visibles à des potentiels respectivement positifs et négatifs. Par intégration des courants associés aux pics de dopage et dédopage, c'est-à-dire en combinant la voltampérométrie cyclique et la coulométrie, il est possible d'estimer la réversibilité du processus de dopage (dans le sens chimique).

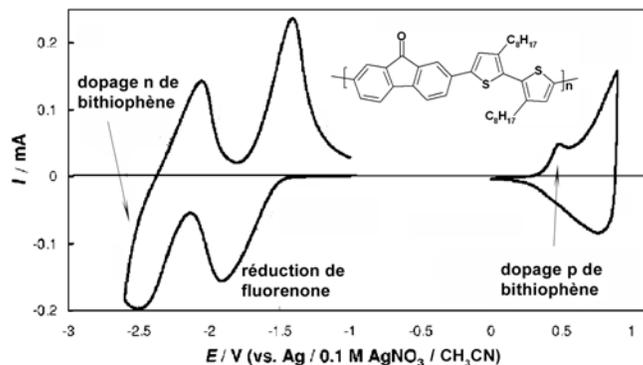


Figure II-11 Dopage p et n d'un film de PFDOBT-HH ($0,5 \mu\text{m}$ déposé sur électrode), effectué dans $0,25 \text{ M TEABF}_4/\text{sulfolane}$ à $0,15 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.^[71]

Le problème de réversibilité du dopage est important pour la majorité des polymères conducteurs, y compris les poly(thiophènes). La **Figure II-12** montre le dopage p du poly(bithiophène). Il est clairement visible que si on étend la gamme de potentiels on observe en plus du couple dopage/dédopage un pic anodique supplémentaire. Ce nouveau pic ne possède pas de contre-partie cathodique et peut être attribué à une destruction oxydante irréversible du polymère suite à une « suroxydation »^[72]. Dans la plupart des poly(thiophènes), le pic de suroxydation recouvre légèrement celui du dopage/dédopage, ce qui diminue la réversibilité du processus de dopage.

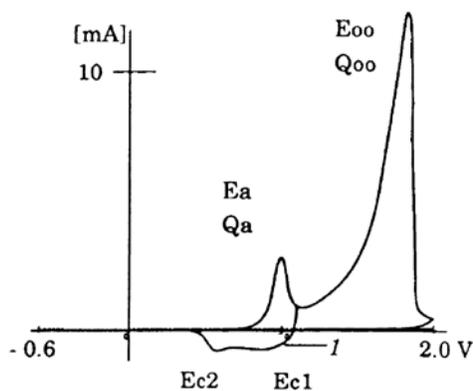


Figure II-12 Cyclovoltammogramme de poly(bithiophène) dans $0,1 \text{ M NBU}_4\text{ClO}_4/\text{acétonitrile}$ à $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La première courbe est enregistrée entre 0 et $1,1 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) correspondant au couple redox réversible. La deuxième courbe, allant jusqu'à 2 V provoque une suroxydation de l'échantillon^[72].

Propriétés spectroscopiques des polymères dopés

Comme indiqué plus haut, le dopage d'un polymère (création de porteurs de charge sous forme de polarons ou bipolarons) est accompagné d'une insertion de contre ions pour compenser la charge dans la matrice polymère. Ces espèces dopantes peuvent être caractérisées par des

techniques telles que la spectroscopie Mössbauer (si elles contiennent des noyaux actifs comme ^{57}Fe et ^{129}I) [73], spectroscopie de photoélectrons X (**ESCA**, angl. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) [74] ou spectrométrie d'absorption X (**EXAFS**, angl. *extended X-ray absorption fine structure*) [75]. Les changements vibrationnels résultants du dopage peuvent être suivis par spectroscopies IR et Raman [76,77]. Il s'agit notamment de la torsion de la chaîne induite par l'insertion des contre-ions et du changement des zones aromatiques en domaines quinoniques,. Par ailleurs, les spectroscopies infra-rouge et Raman sont très sensibles au dopage ; en effet les vibrations dues au dopage sont énormément renforcées et, par conséquent, visibles même pour des taux de dopage minimales. En augmentant le taux de dopage, elles deviennent rapidement dominantes dans le spectre [78]. La résonance paramagnétique électronique RPE est une méthode d'investigation de la présence de polarons, qui sont paramagnétiques et donnent un signal, par rapport aux bipolarons, qui sont diamagnétiques et donc « invisibles » pour la RPE.

La création de polarons et bipolarons entraîne un changement significatif du spectre électronique (*cf.* **Figure II-9**) : diminution de la bande associée à la transition $\pi-\pi^*$ et simultanément apparition des bandes de plus faible énergie correspondantes aux polarons et bipolarons.

Bien que les mesures spectroscopiques soient très sensibles aux changements structuraux et chimiques induits par le dopage, il est à noter que la RMN ne s'applique pas aux polymères dopés, car la présence de porteurs de charge rend les échantillons paramagnétiques, ce qui perturbe les mesures de manière importante.

Propriétés spectroélectrochimiques

Les techniques spectroélectrochimiques [79] permettent de suivre les changements induits par les processus électrochimiques par des techniques spectroscopiques, telles que l'absorption UV-visible-NIR [80], IR [81], Raman [82] ou RPE [83]. Sachant que le dopage électrochimique est de la même nature que le dopage chimique, on attend la formation des mêmes espèces et donc les mêmes caractéristiques spectrales dans les deux cas (*cf.* p.16). Ces méthodes permettent alors d'étudier « in-situ » le dopage d'un polymère et d'identifier les espèces ainsi créées.

Comme nous allons discuter ces techniques de manière plus détaillée dans le chapitre III.6 (p.123), nous nous contentons d'en présenter brièvement ici quelques spécificités.

Dans le spectre d'absorption **UV-visible** des poly(thiophènes) ou poly(anilines), le dopage conduit à un blanchiment de la bande associée à la transition $\pi-\pi^*$, accompagné de l'apparition de nouvelles bandes induites par le dopage. L'enregistrement des spectres d'absorption pour des potentiels croissants permet alors la détermination précise du processus de dopage et des potentiels correspondants. De plus, la présence d'un point isobestique dans ces spectres prouve qu'aucune autre réaction, à part celle du dopage, n'a lieu dans le système. Il existe alors deux phases optiquement différentes (neutre, dopée) dans le système polymère, qui peuvent se transformer l'une en l'autre.

Il est également possible d'effectuer des études de spectroélectrochimie cinétiques en appliquant un potentiel constant et en suivant l'évolution de l'absorption, soit de la transition π - π^* (diminuant avec le temps), soit d'une bande induite par le dopage (augmentant avec le temps).

L'évolution des bandes vibrationnelles (**IR**) induites par le dopage peut être suivie de manière qualitative en fonction du potentiel d'électrode. Une interprétation quantitative n'est généralement pas possible, car les coefficients d'absorption des nouvelles bandes ne sont guère connus. D'autant plus que des ions de dopant de nature différente peuvent compliquer les spectres. Ce dernier désavantage n'existe pas dans les mesures *spectroélectrochimiques Raman*. En effet, les bandes Raman de la chaîne polymère sont intensifiées en raison d'effets de résonance et donc les bandes provenant du dopant deviennent invisibles.

La *spectroélectrochimie RPE* constitue un autre moyen très adapté pour l'étude du dopage des polymères conducteurs. Ceci provient de la nature des porteurs de charges. On rappelle que les polarons possèdent une charge et un spin, tandis que les bipolarons ont deux charges, mais pas de spin. Ce sont alors seulement les polarons, leur formation et disparition, qui peuvent être détectés par RPE. De plus, si on combine la RPE avec des techniques coulométriques, il est possible d'établir une relation spin/dopage à un niveau de dopage quelconque, déterminé par coulométrie. A partir de cette relation, il est possible de déterminer la population relative de polarons et bipolarons, ainsi que leur interconversion en fonction du potentiel.

II.2.7 Applications des polymères conjugués

Les polymères π -conjugués ont trouvé un vaste champ d'application dans leur forme semi-conductrice et dans leur forme conductrice (**Tableau II-1**).

<i>Applications utilisant les polymères à l'état dopé (conducteur) :</i>	<i>Applications utilisant le dopage et dédopage des polymères</i>	<i>Applications utilisant les polymères à l'état non-dopé (semi-conducteur) :</i>
Matériaux électrostatiques Adhésifs conducteurs Blindage électromagnétique Revêtements anti-statiques Peintures conductrices Matrices polymères pour catalyse hétérogène	Electrochromisme Nerfs, muscles artificiels Sensors chimiques, biochimiques, thermiques Batteries rechargeables	Electronique moléculaire et organique (ex. FET, PV) Displays électriques (ex. LED) Membranes d'échange d'ions Câble haute tension à isolation synthétique

Tableau II-1 Domaines d'application des polymères π -conjugués

A l'état non-dopé, ils constituent des analogues organiques des semi-conducteurs inorganiques. A ce titre, ils peuvent remplacer ces derniers dans différents dispositifs en électronique et optoélectronique (**Figure II-13**), notamment comme matériaux actifs dans des diodes électroluminescentes^[84], des transistors à effet de champ^[33], des cellules photovoltaïques^[85,86] ou encore dans des lasers polymères^[87]. Leurs avantages proviennent essentiellement de leur facilité de mise en œuvre combinée à leur grande flexibilité (électronique plastique, systèmes optiques flexibles), ainsi que de la possibilité de moduler aisément leurs propriétés optiques par l'introduction de substituants.

A l'état dopé, on distingue deux types d'applications pour les polymères conjugués : dans le premier cas ils changent leur état d'oxydation comme par exemple dans les électrodes de batteries ou les détecteurs (biologiques ou chimiques)^[88]. Dans le deuxième cas, aucun changement d'état d'oxydation n'a lieu. Des exemples sont l'utilisation comme transporteurs de charge (anode transparente dans les diodes électroluminescentes, cathode dans les condensateurs électrolytiques ou revêtement anti-statique) ou le blindage électromagnétique^[89].



Figure II-13 Dispositifs électroniques ou optoélectroniques à base de polymères conjugués : diodes électroluminescentes, cellules photovoltaïques et transistors à effet de champ (de gauche à droite).

Nous allons présenter en détail seulement les applications des polymères conducteurs qui sont potentiellement intéressantes pour les matériaux hybrides, sujet de cette thèse. Plus particulièrement, il s'agit des applications (opto-)électroniques.

Diodes électroluminescentes (LED, angl. light emitting diodes)

Dans les diodes électroluminescentes, on utilise la capacité de certains polymères conjugués (ex. PPV^[32], poly(thiophène)^[90], poly(fluorène)^[59] ou poly(*p*-phénylène)^[91]) à émettre de la lumière suite à une excitation électrique. Le type le plus simple est une diode « simple couche » consistant en deux électrodes (généralement un métal et ITO), séparées par une couche de semi-conducteur organique (**Figure II-14**). En raison des grandes barrières énergétiques à franchir pour injecter des charges et de la faible mobilité des porteurs de charges, des dispositifs à « couches multiples » ont été développés. Dans ces derniers, il y a des couches transporteuses d'électrons et de trous supplémentaires qui séparent la couche émettrice des électrodes et facilitent ainsi l'injection des charges.

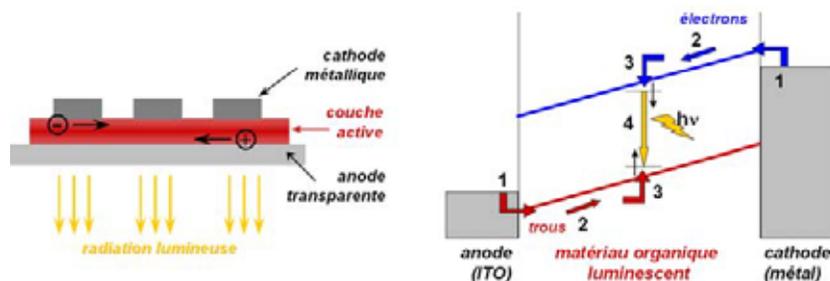


Figure II-14 Schéma de la structure et du principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente de type « simple couche ». Des trous et des électrons sont injectés par des électrodes respectives (1) créant des espèces chargées qui migrent à travers le film sous l'action du champ électrique appliqué (2). La recombinaison des porteurs de charges opposées génère un exciton (3). Lorsque l'exciton se trouve dans un état singulet, il y a émission d'un photon (4).

La longueur d'onde d'émission de ces polymères peut être facilement modulée par l'introduction de chromophores supplémentaires et surtout par une fonctionnalisation appropriée (**Figure II-15**). Cette propriété est très importante pour la fabrication d'écrans polychromes pour lesquels il est nécessaire d'obtenir des diodes émettant dans le bleu, le vert et le rouge. Néanmoins, il reste à améliorer la stabilité des polymères et à diminuer la largeur des bandes d'émission afin d'optimiser le rendu exact des couleurs (voir aussi applications des nanocristaux fluorescents, II.3.6, p.31).

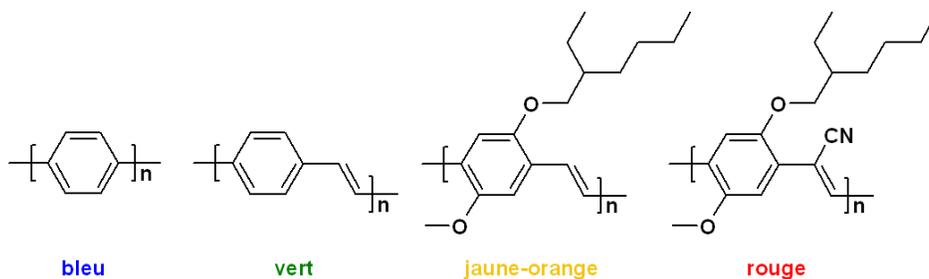


Figure II-15 Influence des chromophores dans la chaîne et effet des substituants sur la longueur d'onde d'émission d'un polymère conjugué.

Cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques fonctionnent suivant le principe inverse des diodes électroluminescentes, c'est à dire qu'elles transforment la lumière en courant électrique (**Figure II-16**). Brièvement on peut décrire le fonctionnement d'une cellule avec les étapes suivantes : absorption d'un photon, création d'un exciton, dissociation de l'exciton, séparation, puis transport des porteurs de charges. Plusieurs problèmes se posent : premièrement, le semi-conducteur utilisé doit posséder un large spectre d'absorption, afin de collecter la plus grande part possible de la lumière solaire. La mise au point de tels matériaux fait l'objet de nombreuses recherches. Deuxièmement, il est nécessaire de limiter la recombinaison des charges photo-

induites. C'est une des raisons pour lesquelles on travaille avec un mélange du polymère conjugué avec un accepteur d'électrons, ce qui permet de stabiliser les charges produites, car elles se trouvent dans deux matériaux différents. Il est clair que l'interface entre les deux constituants joue un rôle majeur pour la séparation des charges. Dans les dernières années de nombreuses études ont été consacrées à ce sujet, notamment en développant des réseaux interpénétrés ou des co-polymères réunissant des parties « accepteur » et « donneur ». Finalement, la mobilité des porteurs de charges est un facteur important pour leur transport rapide vers les électrodes.

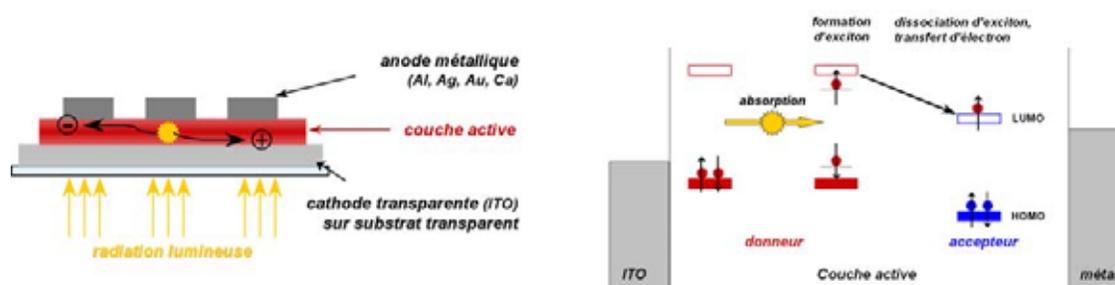


Figure II-16 Schéma de la structure et du principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque. La couche active est constituée d'un mélange d'un accepteur et d'un donneur électronique, typiquement il s'agit d'un réseau interpénétré d'un dérivé de fullerène C_{60} avec le polymère conjugué en question (ex. PPV, poly(alkylthiophène)). L'absorption d'un photon conduit à la formation d'un exciton, ce qu'il faut ensuite dissocier en porteurs de charges. Ces derniers sont séparés : l'électron se trouve ainsi localisé sur l'accepteur et le trou sur le polymère. Finalement les porteurs de charges sont transportés vers les électrodes où ils sont récupérés.

Transistors à effet de champs

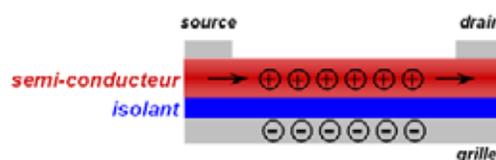


Figure II-17 Représentation schématique d'un transistor à effet de champ.

La dernière application des polymères conjugués qui sera traitée ici un peu plus en détail concerne les transistors à effet de champs, très utilisés dans les microprocesseurs et les puces électroniques. Ce type de transistor est un dispositif constitué d'une couche semi-conductrice (composée en l'occurrence par le polymère conjugué) sur laquelle sont déposées deux électrodes, la source et le drain, séparées d'une troisième électrode, la grille, par une couche mince d'isolant (**Figure II-17**). Si aucune tension n'est appliquée sur la grille, le transistor est dit « OFF » et il n'y a pas de courant entre la source et le drain. L'application d'une tension entre la grille et la source conduit à la formation d'un champ électrique par l'injection de charges contrôlée dans la couche semi-conductrice. Le transistor est alors à l'état « ON » (état conducteur) et on mesure un

courant entre la source et le drain. La concentration de porteurs de charges dépend de la tension. Les caractéristiques limitantes pour des transistors à base de polymère sont la mobilité des porteur de charges, ainsi que le rapport des courants ON/OFF (idéalement $> 10^6$). Ces facteurs sont plus faibles que pour des transistors à base de silicium (monocristallin), ce qui restreint leur application à la fabrication de composants électroniques flexibles à bas coût.

II.3 Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI

Les particules de dimensions nanométriques de matériaux métalliques ou semi-conducteurs possèdent des propriétés nouvelles, que l'on ne trouve pas dans le matériau massif. Par contrôle de la taille dans cette gamme (1 à 10 nm), on peut faire varier les propriétés du matériau correspondant, en particulier les propriétés électroniques et optiques des métaux ou des semi-conducteurs (II.3.2, p.25). Afin d'observer ce phénomène, des lots de cristaux nanométriques monodisperses, en terme de taille, forme et nature chimique de surface ^[16], doivent être synthétisés (II.3.3, p.28).

Il existe de nombreux exemples de nanoparticules (**Tableau II-2**) allant de celles à base de métaux (*ex.* Ag, Au), via les semi-conducteurs élémentaires (*ex.* Si) et composés, jusqu'aux oxydes (*ex.* TiO₂). Dans la suite de ce chapitre, ainsi que pour l'ensemble de la présente thèse, nous allons nous focaliser sur les nanocristaux de semi-conducteurs II-VI, c'est-à-dire des semi-conducteurs constitués d'éléments ayant deux électrons de valence (colonne 12 du tableau périodique), et des chalcogènes ayant six électrons de valence (colonne 16), et plus précisément sur les nanocristaux CdSe.

Type de nanoparticules	Exemple	Particularité	Références pour articles de revue et livres ^[92]
Semi-conducteur élémentaire	Si, Ge	Absorption et émission dans le visible-NIR	93,94
Semi-conducteurs II-VI	ZnSe, CdSe, CdS	Absorption et émission dans l'UV-visible	16,95
Semi-conducteurs III-V	InP, InAs, GaAs	Absorption et émission dans le visible (-NIR)	96
Semi-conducteurs VI-VI	PbSe, PbS	Absorption et émission dans l'infra-rouge	97
métaux	Cu, Ag, Au Co, Fe, Ni Pd	Plasmons de surface Propriétés magnétiques Propriétés catalytiques	98,99,100,101
Bi-métallique (alliages)	FePt, CoPt ₃	Propriétés magnétiques	102
Oxydes métalliques	TiO ₂ , ZnO, SnO ₂	Absorption UV	103,104
Oxydes de terres rares dopés	Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺	Emission	105

Tableau II-2 Principaux types de nanoparticules avec des exemples et des références bibliographiques.

II.3.1 Structure des nanocristaux – exemple de CdSe

Les nanocristaux, comme l'indique leur nom, sont des particules cristallines ayant typiquement un diamètre compris entre 1 et 10 nm. Cela correspond à quelques dix à dix mille

atomes, dont une fraction importante se trouve en surface, ceci est d'autant plus vrai que le nanocrystal est petit (**Figure II-19b**). Ils peuvent être synthétisés sous forme sphérique, allongée, branchée, ou d'autres formes géométriques ^[92,106] (**Figure II-18**).

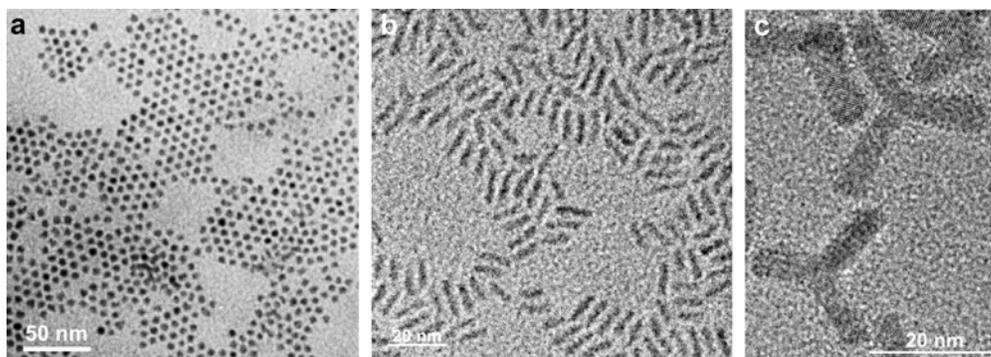


Figure II-18 Images de Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (HR-TEM) d'ensembles de nanocristaux de type cœur CdSe déposés sur un substrat de carbone amorphe a) sous forme sphérique, b) sous forme allongée, appelés « nanorods » et c) sous forme branchée, appelés « tétrapodes ».

Sous forme colloïdale, le cœur inorganique des nanocristaux est recouvert d'une couche de molécules organiques (**Figure II-19a**), entraînant une répulsion suffisante entre les cristaux afin d'éviter leur agrégation. L'échange de ces ligands correspond alors à la fonctionnalisation des nanocristaux (II.3.5). On peut ainsi faciliter leur dispersion dans différents solvants (milieux aqueux ou organique), ou encore introduire des fonctions réactives sur la surface permettant une post-fonctionnalisation par greffage d'autres molécules.

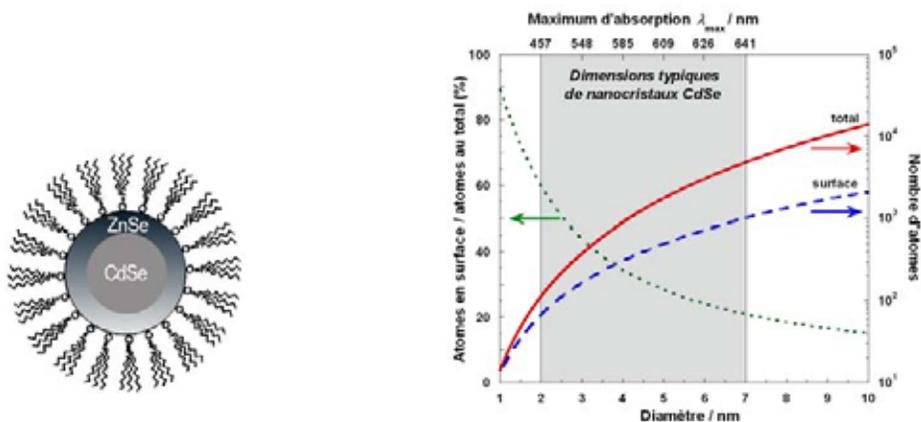


Figure II-19 a) Structure schématique d'un nanocrystal de type cœur/coquille CdSe/ZnSe enrobé par des molécules d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ^[95]. **b)** Evolution du nombre d'atomes total (—) et en surface (---) ainsi que le rapport entre ces deux paramètres (···) en fonction de la taille des nanoparticules. A titre d'exemple, on donne également la gamme de taille typique pour des nanocristaux cœur CdSe (obtenus par synthèse organométallique) sous forme sphérique avec les maxima d'absorptions UV-visible correspondants.

La surface du nanocristal peut présenter des imperfections, comme par exemple des liaisons pendantes réactives ou des pièges à électrons, ce qui peut affecter les performances optiques du nanocristal et notamment diminuer l'efficacité de fluorescence. Afin d'éviter, ou au moins d'atténuer, cet effet, on s'intéresse à une meilleure passivation de la surface. Ceci peut être réalisé par un échange des molécules organiques (ligands) ^[107] ou par croissance d'une ou plusieurs coquilles inorganiques ^[108,109,110,111] (**Figure II-19a**).

II.3.2 Propriétés physiques des nanocristaux CdSe

Effet de taille

La caractéristique principale des nanocristaux de semi-conducteurs est que leurs propriétés physiques dépendent de leur taille. Par exemple, la température de fusion est inversement proportionnelle au rayon et donc proportionnelle au rapport surface/volume, car le nombre de coordination est diminué à la surface, ce qui réduit l'énergie moyenne de liaison et par conséquent la température de fusion ^[112]. La propriété des nanocristaux qui a suscité le vif intérêt des chercheurs est la possibilité de changer la largeur de bande interdite E_g , c'est à dire la différence d'énergie entre la bande de valence (VB) remplie d'électrons et la bande de conduction (CB) qui est vide, par changement de taille.

Dans un semi-conducteur massif, on peut exciter un électron e^- de VB à CB par absorption d'un photon d'énergie appropriée ($h\nu \geq E_g$), en créant un trou h^+ dans VB. Ressentant la présence de charge de l'autre, l'électron et le trou ne peuvent pas bouger indépendamment en raison de l'interaction coulombienne. Ils forment ainsi un exciton, c'est à dire une paire électron-trou, (qui est appelé premier état excité en terminologie moléculaire). Cette paire e^-h^+ possède une énergie légèrement inférieure à E_g . En même temps, sa fonction d'onde est étendue sur une région large, *i.e.* son rayon est très grand, car les masses effectives des porteurs de charge sont petites et la constante diélectrique est grande ^[113,114].

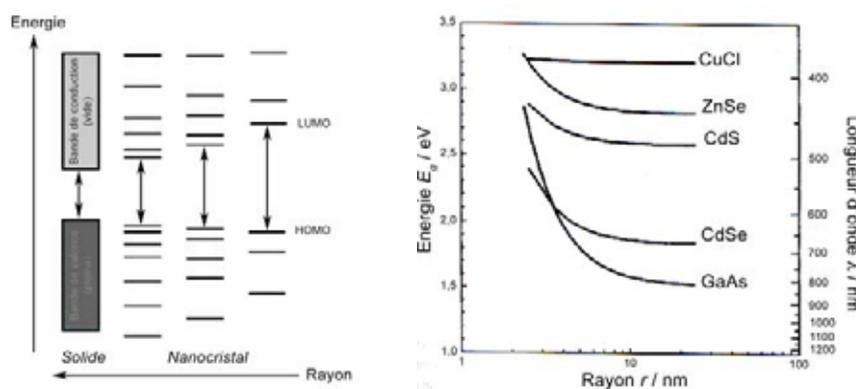


Figure II-20 Effet de taille dans les nanocristaux de semi-conducteurs fluorescents : **a**) Evolution schématique de la structure électronique entre le solide massif et des nanocristaux de tailles décroissantes (le remplissage des niveaux électroniques et des bandes d'énergie n'est pas indiqué); **b**) Variation théorique du gap calculé pour des nanocristaux de différents semi-conducteurs ^[115].

La diminution de la taille de la particule à quelques nanomètres conduit à la situation atypique que l'exciton est plus grand que les dimensions du cristal. Pour pouvoir « rentrer » dans le nanocristal, les porteurs doivent accepter une énergie cinétique plus élevée, ce qui conduit à une augmentation du gap et à un confinement des niveaux énergétiques en valeurs discrètes (**Figure II-20**) (« confinement quantique », en anglais « quantum size effect ») ^[116]. En raison de cette diminution de la taille, la structure énergétique passe d'une structure de bandes à une structure à niveaux discrets. C'est pourquoi, dans le cas des nanocristaux très petits, leur description par la théorie des orbitales moléculaires peut être plus appropriée, en utilisant les termes HOMO et LUMO au lieu de VB et CB. L'ambiguïté de ces termes reflète parfaitement que les propriétés des nanocristaux sont intermédiaires de celles du matériau massif correspondant et des molécules isolées.

Suivant les types de matériaux semi-conducteurs utilisés, on peut couvrir une large gamme d'énergies de gap, ce qui correspond à une gamme spectrale allant du proche infrarouge au proche ultraviolet (**Figure II-20**, **Figure II-21** et **Tableau II-2**).

Propriétés optiques

Il a déjà été constaté que l'**absorption** d'un photon par le nanocristal a lieu si son énergie est supérieure au gap. En raison du confinement quantique, une diminution de la taille entraîne un déplacement hypsochromique (c'est-à-dire vers des énergies plus élevées) du seuil d'absorption ^[117,118]. De plus, on observe l'apparition d'un maximum bien défini près du seuil qui correspond au pic excitonique, *i.e.* la transition optique du premier état excitonique. La position de ce pic dépend du gap et donc de la taille des nanocristaux, sa forme et sa largeur sont influencées par la distribution en taille. C'est pourquoi des échantillons polydisperses ne présentent généralement qu'une épaule dans leur spectre à la position de la transition excitonique. Des bandes d'absorptions moins définies aux énergies plus élevées (longueurs d'ondes plus petites) correspondent à des états excités de plus haute énergie, leur résolution dépendant également de la polydispersité de l'échantillon ^[119] (**Figure II-22a**).



Figure II-21 Dépendance des propriétés optiques (absorption en haut et fluorescence en bas) de la taille des nanocristaux à l'exemple de nanocristaux cœur de CdSe entre 2 et 7 nm

Après l'absorption d'un photon par le nanocristal, c'est-à-dire après la formation d'un exciton, le système peut retourner à son état fondamental via recombinaison radiative d'électron et de trou. Le spectre de **photoluminescence** correspondant présente une raie fine et symétrique qui se décale selon la taille des nanocristaux. En théorie, cette fluorescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap E_g (**Figure II-22b**). Dans la réalité, la raie de photoluminescence se trouve déplacée de quelques nanomètres vers les grandes longueurs d'ondes. Ce « décalage de STOKES » (angl. *STOKES shift*) a son origine dans la structure particulière des niveaux énergétiques ^[95,120]. En bref, il y a plusieurs états excités très proches dont certains sont « noirs ». Parmi les états « brillants » ou « radiatifs », la position des deux niveaux le plus haut en énergie détermine la position du pic excitonique. En revanche, seule la recombinaison à partir de l'état brillant de plus basse énergie conduit à la photoluminescence (**Figure II-22b**). Le décalage de STOKES correspond donc à la différence d'énergie de ces états, qui est inversement proportionnelle à la taille des nanoparticules.

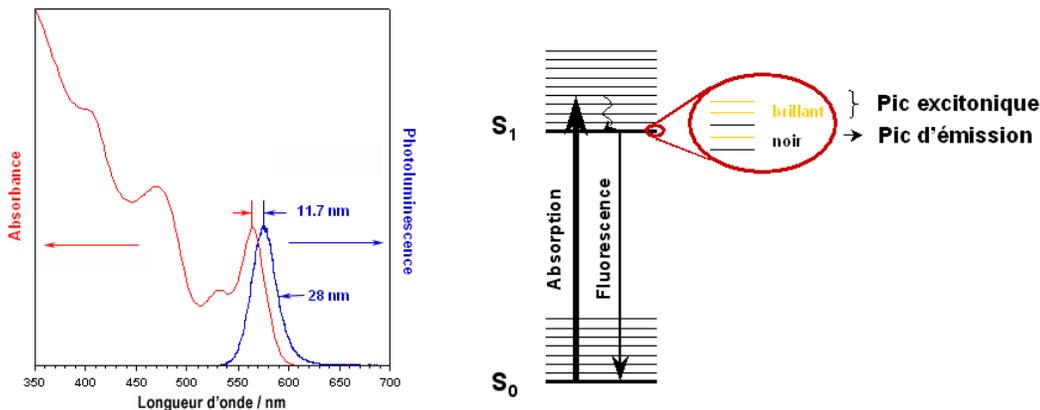


Figure II-22. a) Spectres d'absorption UV-visible et d'émission pour un échantillon de nanocristaux de CdSe de 3,3 nm. **b)** Représentation schématique des niveaux énergétiques des nanocristaux : la photoluminescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap E_g , l'excès d'énergie du photon excitateur étant dissipé sous forme de phonons. Figure d'après référence 121.

La largeur de raie d'émission est influencée par la polydispersité de l'échantillon, ainsi que par le phénomène de diffusion spectrale ^[122], c'est-à-dire le fait que les raies de photoluminescence de nanocristaux individuels sont aléatoirement différentes. Les largeurs de raie de photoluminescence des échantillons se situent typiquement entre 20 et 30 nm (FWHM, *full width at half maximum*) tandis que la largeur de raie d'émission d'un nanocristal unique (ex. CdSe, 4 nm) est de 14 nm à température ambiante ^[123] (**Figure II-22a**).

Il faut noter qu'une émission efficace à température ambiante n'est observée que pour des nanocristaux avec une bonne passivation de surface, sinon les transporteurs de charge sont plus probablement piégés à la surface et se recombinent de manière non-radiative. Le **rendement quantique de fluorescence** Q_f quantifie cette probabilité d'émettre un photon par fluorescence après l'absorption d'un photon d'énergie supérieure. Une manière d'augmenter Q_f consiste alors à améliorer la passivation de la surface par échange de ligands ou par croissance de coquilles

d'autres matériaux de semi-conducteurs (**Figure II-23a**). En particulier, les coquilles à base des semi-conducteurs de gap supérieur (type I) assurent une bonne passivation des états de surface en confinant les électrons et les trous dans le cœur (**Figure II-23b**). Récemment, un autre type de nanocristaux cœur-coquille, dits de type II, a été développé. Dans ces nanocristaux, l'alignement des bandes entre le cœur et la coquille est tel que lors de la création d'un exciton par photoexcitation, l'un des deux porteurs se trouve confiné dans le cœur et l'autre dans la coquille (**Figure II-23c**). Le gap effectif peut alors être plus petit que celui du matériau cœur et celui du matériau coquille, ce qui donne accès à des nouvelles zones spectrales telles que le proche infrarouge.

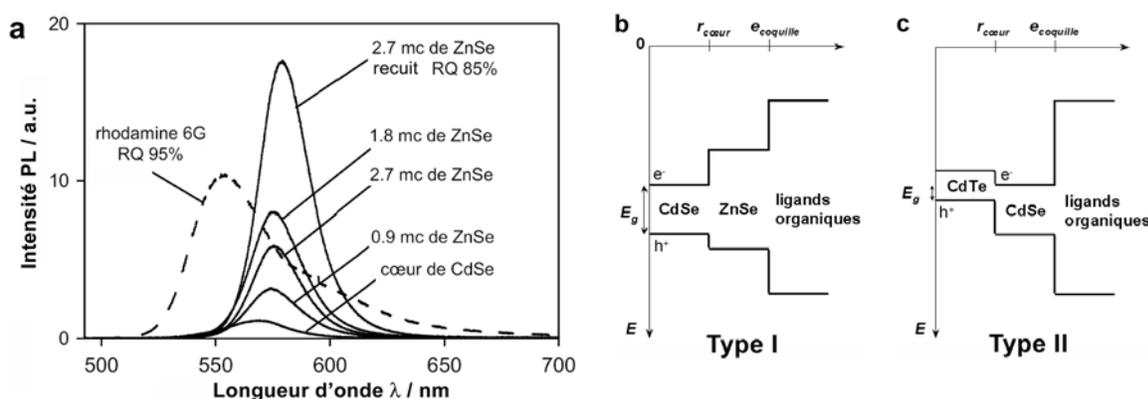


Figure II-23 a) Evolution de la photoluminescence en fonction de la croissance d'une coquille de ZnSe (en monocouches) autour de nanocristaux cœur de CdSe. Le rendement quantique maximal de 85% est comparable à celui de la rhodamine (95%)^[109]. **b**) Niveaux énergétiques dans un nanocristal de Type I – l'électron et le trou sont confinés dans le cœur^[95]. **c**) Niveaux énergétiques dans un nanocristal de Type II – dans l'exemple (CdTe/CdSe) l'électron est confiné dans la coquille, tandis que le trou est confiné dans le cœur. Le gap effectif est plus petit que celui des deux composants seuls, le nanocristal émettant alors dans le proche infrarouge^[124].

II.3.3 Méthodes de synthèse

Des nanocristaux peuvent être fabriqués par voie physique, en phase solide, via des techniques lithographiques^[8,125] ou épitaxiales^[126,127], mais également en phase liquide en appliquant les techniques de la chimie colloïdale^[16,95,128] (**Figure II-24**).

Historiquement, les premières techniques de synthèse en solution s'effectuaient à température ambiante et étaient basées sur la précipitation des nanocristaux en milieux aqueux : soit les nanocristaux sont formés en solution homogène contenant les réactifs appropriés et les ligands ou polymères stabilisants^[129], soit la précipitation se fait à l'intérieur de micelles inverses, c'est-à-dire dans des gouttelettes d'eau dispersées dans une phase huileuse (hydrocarbure) stabilisées par des molécules amphiphiles^[130]. L'avantage de ces techniques est la simplicité des conditions expérimentales et des réactifs standards, par contre les dispersions en taille obtenues sont généralement supérieures à 15%, ce qui nécessite alors des étapes supplémentaires de fractionnement.

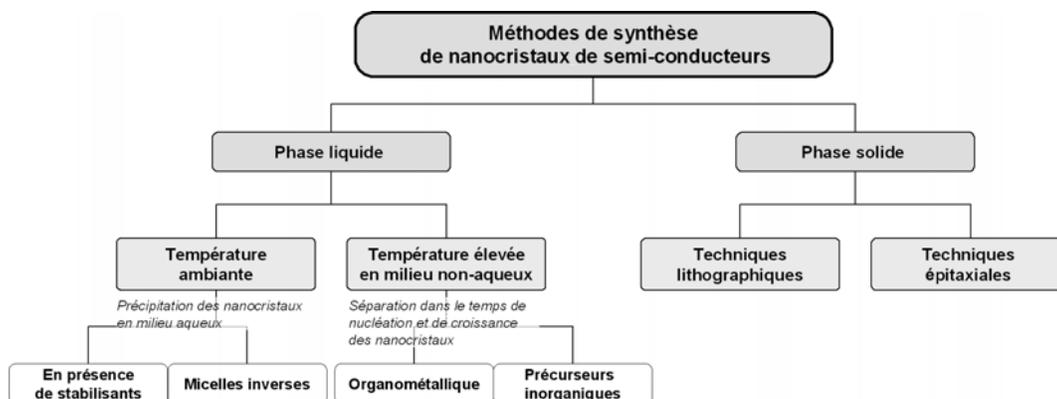


Figure II-24 Aperçu des principales méthodes de synthèses des nanocristaux de semi-conducteurs.

Ce dernier inconvénient a pu être contourné par des réactions à haute température (env. 300°C) en milieux non-aqueux dont le principe de base est la séparation temporelle de la nucléation et de la croissance des nanocristaux ^[16,131], permettant d'obtenir des nanocristaux à faible polydispersité (5-10%). On distingue la méthode organométallique de celle impliquant des précurseurs inorganiques. Le principal désavantage de l'approche organométallique est l'utilisation de précurseurs de métaux pyrophoriques, difficiles à manipuler et limitant les quantités à l'échelle du laboratoire. Pour cette raison l'utilisation de composés inorganiques tels que des oxydes ou des sels de métaux est très intéressante. D'autant plus qu'en modifiant les autres paramètres de synthèse cette méthode peut être appliquée à un grand nombre de composés (InP, InAs ^[132], PbSe ^[133]), et permet d'obtenir une gamme de tailles plus grande (par rapport à la synthèse organométallique) et même des nanocristaux de géométrie différente, tout en gardant une faible polydispersité.

La croissance d'une coquille autour des nanocristaux dits cœurs, dans une étape successive, s'effectue également à haute température en utilisant des méthodes similaires à celles des cœurs. Il existe néanmoins deux différences : l'injection est généralement plus lente et se fait à température plus basse (env. 200°C) afin d'éviter la nucléation de germes du matériau de coquille en parallèle du dépôt des composants de la coquille sur les cœurs ^[95].

II.3.4 Détermination de la taille

Etant donné que la taille des nanocristaux et sa distribution influencent fortement leurs propriétés, ce paramètre doit être déterminé pour chaque échantillon synthétisé. Grâce aux nombreux résultats publiés, il existe des relations empiriques pour estimer la taille des nanocristaux de CdSe directement à partir de la position du pic excitonique dans le spectre d'absorption UV-visible ^[134]. Ces relations ont été établies à base de résultats obtenus par microscopie électronique à transmission (TEM, *transmission electron microscopy*) en comparaison avec les spectres d'absorption correspondants. Bien que ces relations empiriques permettent une première estimation de la taille, la microscopie reste la méthode standard pour la

caractérisation de la taille, la dispersion des tailles, et surtout pour déterminer la forme, ainsi que la structure cristalline de nanocristaux individuels, si le microscope permet de travailler en haute résolution (**HR-TEM**).

Une autre méthode qui donne accès à la structure cristalline de l'ensemble des nanocristaux d'un échantillon est la diffraction aux rayons X sur poudre. En utilisant la formule de SCHERRER, on peut également estimer la taille de cristallites ^[128] à partir de la largeur des pics.

II.3.5 Fonctionnalisation des nanocristaux

La couche des ligands entourant les nanocristaux assure leur stabilisation sous forme colloïdale, en même temps qu'elle détermine leur solubilité, leur réactivité chimique, *etc.* Pour la plupart des applications, il est nécessaire que les ligands utilisés lors de la synthèse des nanocristaux soient échangés, pour modifier la solubilité des nanocristaux ou pour pouvoir les greffer sur des molécules d'intérêt biologique ou électronique ou encore sur des surfaces.

Il est alors fréquent d'utiliser des ligands bifonctionnels de type **X-Y-Z** ^[135,136,137]. Ce type de ligands contient une fonction **X** (« fonction d'ancrage ») qui interagit avec les ions métalliques de la surface du nanocristal, ainsi qu'une fonction **Z** qui permet de greffer le nanocristal sur des molécules ou des surfaces, mais également de disperser le nanocristal dans des solvants polaires. Des exemples typiques de ces fonctions sont, d'une part, des thiols ou des acides phosphoniques pour **X**, et d'autre part, des groupes carboxyliques, amines ou hydroxyles pour **Z**. Finalement **Y**, qui peut être de nature aliphatique ou aromatique, joue le rôle d'un espaceur entre **X** et **Z**. Si **Z** est un groupement ionisable, la formation des réseaux plus ou moins ordonnés par interaction électrostatiques peut être facilitée ^[138]. Cette méthode de fonctionnalisation par échange de ligands conduit à une couche fonctionnalisée compacte. Par contre, on observe souvent une diminution importante du rendement quantique et/ou de la stabilité du système du fait d'un détachement des ligands de la surface du nanocristal. Outre la synthèse de fonctions d'ancrage plus stables ^[139], il existe la possibilité d'utiliser des ligands ayant plusieurs groupes **X** ^[140] ou des dendrimères réticulés ^[141]. Finalement, il est aussi possible d'encapsuler les nanocristaux. Il s'agit alors d'ajouter une coquille supplémentaire constituée par exemple de ligands amphiphiles formant une micelle ^[142], de ligands silanisés conduisant à une couche de silice ^[143] ou de ligands polymérisables fournissant des billes contenant souvent plusieurs nanocristaux ^[144]. Les propriétés optiques initiales sont principalement conservées, car les ligands de surface ne sont pas échangés.

En conclusion, la fonctionnalisation est une étape essentielle pour l'utilisation des nanocristaux. Il est important d'obtenir une couche à fonctionnalité et épaisseur recherchées, tout en préservant les propriétés optiques du nanocristal.

II.3.6 Applications des nanocristaux fluorescents

L'application des nanocristaux de semi-conducteurs II-VI fluorescents la plus développée à l'heure actuelle est celle du marquage fluorescent d'objets biologiques ^[145]. Les nanocristaux peuvent ainsi remplacer les fluorophores organiques (phycoérythrine, cyanine, Alexafluor,...) notamment grâce à leur stabilité augmentée jusqu'à plusieurs heures voire jours ^[141], et à leur couleur d'émission pure permettant l'utilisation simultanée de plusieurs types de nanocristaux de taille et de fonctionnalisation différentes pour visualiser par exemple plusieurs parties d'une cellule ^[146]. Suivant les biomolécules auxquelles ils sont conjugués, les nanocristaux se fixent sur la membrane cellulaire ou ciblent des composants du cytoplasme ou du noyau à l'intérieur de la cellule. Les nanocristaux peuvent être utilisés pour l'imagerie *in-vitro* ^[136,142,147] ou *in-vivo* ^[148]. Cette dernière application pose la question de la toxicité des nanocristaux, surtout de ceux à base de métaux lourds. Pour l'instant, les études ne montrent aucune toxicité lorsque l'enrobage du nanocristal est suffisamment robuste pour éviter la libération d'ions Cd²⁺ ^[149].

Il existe dans la littérature de nombreuses autres applications proposées pour les nanocristaux fluorescents, on citera entre autres les *diodes électroluminescentes* qui profitent notamment de la pureté de la couleur des nanocristaux (pics d'émission très fins par rapport aux chromophores organiques, p.20), les *codes barres* dans lesquels on utilise un mélange de nanocristaux de couleurs différentes en quantités contrôlées dans des billes de polystyrène ^[144,150], les nanocristaux comme *matériaux actifs pour l'optique* tels que des interrupteurs optiques ou matériaux amplificateurs pour des lasers ^[151,152], comme *source de photon unique pour la cryptographie quantique* en incorporant un nanocristal dans une microstructure optique ^[153], ou encore comme *matériaux actifs pour des capteurs*, en utilisant la variation de fluorescence en présence d'autre composants (gaz, soluté, etc.) ^[154].

II.4 Matériaux hybrides à base de nanocristaux de semi-conducteurs et de polymères π -conjugués

Historiquement, les chercheurs ont toujours été intéressés par la possibilité de combiner deux matériaux possédants des propriétés différentes, voire complémentaires, dans un seul nouveau matériau unissant ces propriétés ou en possédant de nouvelles en raison d'effets de synergie. De ce point de vue, la combinaison des semi-conducteurs organiques et inorganiques, plus précisément des polymères π -conjugués et des nanocristaux de semi-conducteurs, semble très intéressante.

Les propriétés électroniques de ces deux composants sont complémentaires et peuvent être modulées aisément, notamment en terme de matériau et de taille des nanocristaux, ainsi que concernant la nature chimique des molécules organiques (oligo- ou polymères). On peut alors s'attendre à un grand nombre de combinaisons possédant des propriétés intéressantes. De plus, il est possible de transformer le polymère conjugué de sa forme semi-conductrice dans sa forme conductrice, ce qui permet de préparer des jonctions semi-conducteur/semi-conducteur ou semi-conducteur/conducteur avec un même matériau. Les recherches fondamentales sur ces types de matériaux n'en sont qu'à leur début. Finalement, le facteur déterminant pour le choix de combiner des polymères conjugués avec des nanocristaux de semi-conducteur, a été que les polymères conjugués sont plutôt de bons donneurs d'électrons, tandis que les nanocristaux sont préférentiellement des accepteurs d'électrons. Une combinaison des deux conduit alors à une jonction n-p, qui peut être parfaitement ajustée grâce aux constituants dont les niveaux énergétiques peuvent être aisément modulés. Les jonctions n-p sont notamment utilisées dans les dispositifs optoélectroniques, tels que les diodes électroluminescentes (différentes couleurs réalisées par des nanocristaux de différentes tailles) ou les cellules photovoltaïques.

Ce sont d'ailleurs ces dernières qui ont fait avancer les recherches sur les matériaux combinant les polymères conjugués avec des nanocristaux. Il est à noter que le transfert électronique entre le polymère et les nanocristaux est facilité par l'interface importante entre les deux, en raison du rapport surface/volume élevé des nanocristaux, et que la phase polymère améliore les propriétés mécaniques par rapport aux matériaux uniquement constitués par des semi-conducteurs inorganiques.

Afin d'étudier les propriétés des nouveaux matériaux préparés, ainsi que les processus se produisant à l'interface, il faut connaître la structure microscopique du matériau. Pour cela, un grand nombre d'instruments ont été développés au cours de dernières années. On citera ici, les microscopies à effet tunnel (**STM**, *Scanning Tunneling electron Microscopy*), à force atomique (**AFM**, *Atomic Force Microscopy*), ainsi que des méthodes spectroscopiques reliées, telles que la microscopie à force électrostatique (**EFM**, *Electric Force Microscopy*). Pour caractériser le

transfert d'énergie ou de charge, on peut se servir des techniques de mesures de photo-courant, ou encore de photoluminescence résolue dans le temps.

II.4.1 Matériaux hybrides par mélange

Le cas le plus simple pour combiner des matériaux est de les mélanger. Un avantage notable est que les solvants pour les polymères conducteurs sont principalement les mêmes que ceux utilisés pour la dispersion des nanocristaux ce qui permet ainsi de co-déposer les deux constituants par des techniques telles que le « spin-coating » (dépôt à la tournette) ou le « drop-cast » (évaporation d'une goutte déposée) à partir des solution.

Comme décrit plus haut, c'est la recherche sur les cellules photovoltaïques qui a fait avancer les études sur les mélanges polymères conjugués/nanocristaux. Le schéma de principe de ces cellules est similaire à celui des cellules « tout organiques » (*cf.* **Figure II-16**, p.21) : l'ITO est utilisé comme cathode transparente et l'aluminium, déposé par évaporation sous vide, comme anode. De plus, une couche qui facilite le transport des trous vers la cathode (poly(éthylène dioxythiophène) dopé par l'acide poly(styrène sulfonique)) est intercalée entre l'ITO et la couche active constituée du composite nanocristal/polymère.

Les premiers résultats basés sur cette approche datent de 1996. Ils utilisent jusqu'à 90wt% de nanocristaux sphériques CdSe dans le poly(2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-*p*-phénylène-vinylène) (MEH-PPV) ^[155]. Depuis, plusieurs améliorations ont été apportées : en enlevant les ligands TOPO de la surface des nanocristaux constituant une barrière isolante et en utilisant des nanoparticules d'autres géométries tels que les nanorods dans une matrice poly(hexylthiophène), Huynh *et coll.* ont obtenu des rendements de 1,7% ^[156]. D'autres matériaux sous forme nanocristalline ont également été utilisés dans des dispositifs photovoltaïques, tels que CdTe ^[157], ZnO ^[158], CuInSe₂ ^[159] ou encore PbS ^[160], pour donner quelques exemples. Récemment, les cellules les plus efficaces (2,8%) ont été réalisées en utilisant des tétrapodes de CdSe et de poly(2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-*p*-phénylènevinylène) (MDMO-PPV) par Sun *et al.* ^[161].

De nombreuses recherches sont actuellement en cours sur les cellules « organiques-inorganiques » visant à augmenter l'efficacité des dispositifs correspondants, qui reste à l'heure actuelle faible par rapport à des cellules inorganiques à base de silicium (10-15%). La plupart de ces améliorations se concentre sur le contrôle de la morphologie de la couche active, qui influence la dissociation des charges et leur transport vers les électrodes. En effet, dans des mélanges polymère/nanocristaux, une ségrégation de phases en zones riches en polymère et riches en nanocristaux a été observée. Une approche pour éviter cela pourrait consister à organiser les nanoparticules dans une matrice de « brosses de polymère » ^[162]. D'une manière générale, la microstructure du matériau hybride dépend de la nature du polymère conjugué, de la taille et de la forme des nanocristaux, du type de ligands à leur surface, de la composition du mélange (solvant utilisé, teneur en nanocristaux) et des conditions de mise en œuvre.

II.4.2 Matériaux hybrides par greffage

Une autre approche peut alors consister à fixer les deux unités l'une par rapport à l'autre en les liant par interactions chimiques de nature covalente ou hydrogène (**Figure II-25**). Le contrôle de la morphologie des matériaux devrait alors être plus aisé et l'interface entre les deux constituants serait définie à l'échelle moléculaire, facilitant alors l'optimisation du transfert des porteurs de charges et augmentant ainsi l'efficacité du matériau.

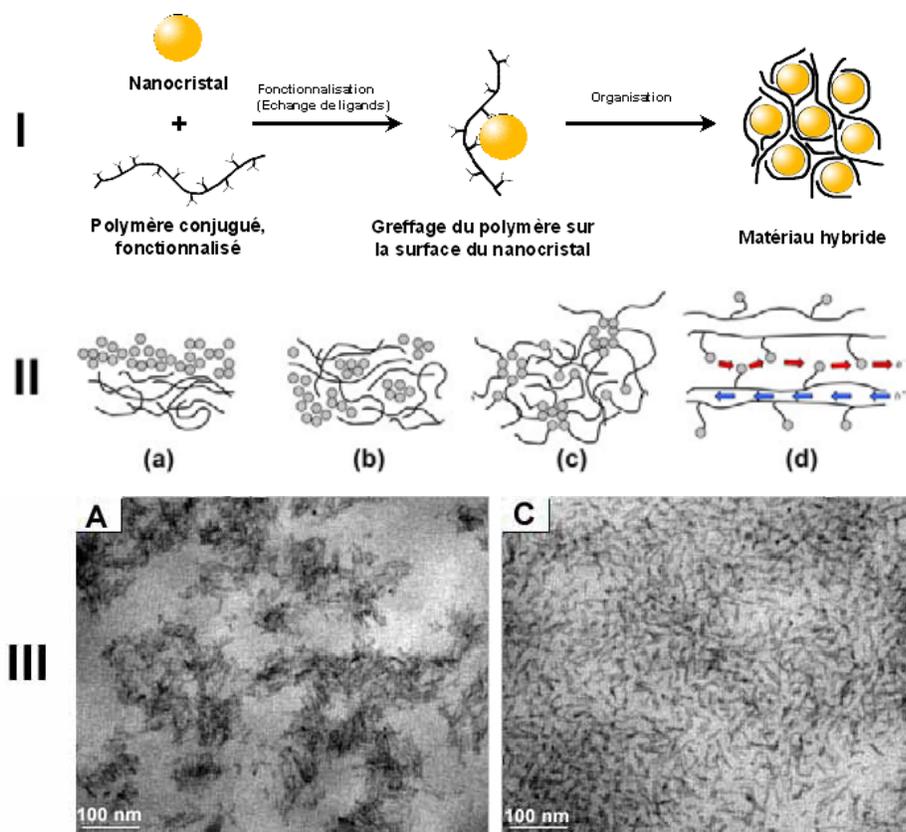


Figure II-25 I Schéma de principe de synthèse des matériaux hybrides à partir de nanocristaux et de polymères fonctionnalisés de manière appropriée, puis leur organisation. **II** Améliorations morphologiques accessibles par le greffage des polymères sur la surface des nanocristaux : (a) mélange nanocristaux-TOPO et polymères, (b) mélanges nanocristaux fonctionnalisés (p.ex. ligands thiophènes) et polymère, (c) greffage des polymères sur les nanocristaux et (d) système idéalisé en double-câble. Figure d'après référence 163. **III** Images TEM correspondant aux structures IIa et IIc. Dans les deux cas, une solution contenant du P3HT et des nanorods de CdSe (12wt-%) est déposée par spin-coating. A) Mélange sans interactions particulières. C) Le polymère possède une fonction pouvant se greffer sur la surface des nanocristaux ^[166].

Très récemment (au cours de la période de la présente thèse), un nombre restreint de publications met en pratique cette approche. D'une part, Milliron *et coll.* décrivent la synthèse d'oligo(alkylthiophène)s portant des fonctions de type acide phosphonique permettant le greffage sur des nanocristaux ^[164]. Pour des oligomères contenant au moins cinq cycles thiophènes, les auteurs observent un transfert de charges suite à une photoexcitation, conduisant à une extinction de la photoluminescence des nanocristaux et des ligands. Les auteurs proposent

ensuite l'utilisation de tels systèmes comme matériaux actifs dans les cellules solaires, soit tels que, soit en mélange avec du poly(alkylthiophène) ce qui devrait être plus efficace, car cela conduit à des morphologies mieux structurées, ou encore comme troisième composante dans un mélange nanocristaux – polymère conjugué améliorant les interactions physiques et électroniques entre les deux matériaux. Locklin *et al.* présentent la réalisation de dispositifs à base de nanocristaux de CdSe fonctionnalisés avec des dendrimères de type oligothiophène et rapportent des rendements de conversions de 0,29% ^[165]. D'autre part, il existe un article décrivant l'introduction d'un groupement amine terminal dans le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier permettant le greffage du polymère sur la surface des nanocristaux de CdSe ^[166]. Les auteurs ont étudié la morphologie des films obtenus avec ces matériaux hybrides en comparaison avec des mélanges CdSe - poly(3-hexylthiophène) contenant une fonction bromure en bout de chaîne. Ils ont constaté que les films des hybrides sont beaucoup plus homogènes que ceux obtenus à partir des mélanges (**Figure II-25 III**). Par conséquent, ils ont observé une amélioration considérable des rendements de conversions dans les cellules photovoltaïques réalisées avec l'hybride. En effet, 30 vol-% en CdSe dans l'hybride suffisent pour obtenir des rendements de 0,5%. Les valeurs maximales de l'ordre de 1,5% ont été obtenues pour des teneurs en CdSe aux alentours de 40 vol-%. Par contre, dans le cas des mélanges, il a fallu augmenter la concentration en CdSe jusqu'à 65 vol-%, afin d'obtenir au maximum 0,6% de rendement. Il est à noter qu'au-delà de 65 vol-% les rendements pour les hybrides et les mélanges sont similaires, et ils diminuent pour des concentrations croissantes.

Ces premiers résultats montrent clairement le potentiel d'une approche de matériaux hybride par greffage pour le photovoltaïque plastique. Non seulement le contrôle de morphologie conduit à une efficacité améliorée, mais il est également possible d'obtenir des dispositifs contenant relativement peu de nanocristaux (comparé aux 86-90 wt-% des références 155 et 161), ce qui réduirait significativement le coût de tels systèmes. De plus, une augmentation de la teneur massique en polymère dans l'hybride conduit à dans des films plus homogènes, ce qui améliore la mobilité des porteurs de charges vers les électrodes.

II.4.3 Motivations de la thèse

L'objectif de cette thèse s'inscrit précisément dans le contexte présenté ci-dessus. Il consiste en la réalisation de matériaux hybrides organiques-inorganiques obtenus par greffage d'oligo- ou polymères conducteurs sur la surface de nanocristaux de semi-conducteurs (CdSe). Nous attendons une dispersion plus homogène des nanocristaux dans la matrice polymère en comparaison avec des mélanges de deux composants ^[166]. La pertinence de l'approche se reflète au fait qu'aucune publication ne traite ce sujet avant 2003, c'est-à-dire avant le début de la présente thèse, et même depuis le nombre de communications reste faible.

La synthèse de tels matériaux nécessite un certain nombre de réflexions stratégiques : premièrement, la synthèse de nanocristaux de semi-conducteurs est maîtrisée dans le laboratoire et nous allons utiliser des nanocristaux sphériques de CdSe synthétisés par des méthodes

standards. La synthèse d'oligomères ou polymères conducteurs est décrite dans la littérature pour de nombreux exemples. Nous nous concentrerons sur des oligo- ou polymères à base de thiophène et d'aniline. Nous nous attacherons à synthétiser des molécules présentant une grande diversité de structures, afin d'étudier différentes topologies de matériaux hybrides. En effet, le greffage d'oligomères monofonctionnels sur les nanocristaux va conduire à des objets individuels, tandis que l'utilisation de ligands oligo- ou polymères polyfonctionnels interconnectera plusieurs nanocristaux formant des réseaux tridimensionnels.

Deuxièmement, la liaison entre les composants organiques et inorganiques doit être réalisée par le biais d'une fonction appropriée, présente sur les molécules conjuguées. Or, c'est cette fonction qui va déterminer la stabilité de tout le matériau hybride. Il est donc indispensable de consacrer une partie significative de la thèse à la recherche et l'étude d'une telle fonction d'ancrage.

Troisièmement, selon les cas, le greffage des oligomères ou polymères directement sur la surface des nanocristaux (par échange de ligands) peut se révéler impossible, et donc nécessiter une fonctionnalisation préalable des nanocristaux. Nous allons essayer d'établir des voies de synthèse générales pour obtenir des matériaux hybrides par des méthodes directes ou indirectes.

Quatrièmement, tenant compte du peu de connaissances existantes sur de tels systèmes, de nombreuses études fondamentales se proposent, notamment concernant les processus se produisant à l'interface organique-inorganique. Parmi elles, nous nous intéresserons plus particulièrement à la séparation de charges entre les nanocristaux et les molécules organiques suite à une excitation ainsi qu'au transport de ces charges. Ce premier phénomène sera étudié par des mesures de photoluminescence résolue dans le temps, alors que nous suivrons le second par des techniques de photoconductivité.

Finalement, les nanocristaux et les ligands conjugués constituent des espèces électroactives. Il sera donc important d'étudier dans quelle mesure ces propriétés sont influencées par l'autre composant. Nous allons utiliser des techniques de voltampérométrie cyclique et de spectroélectrochimie pour ces études. Plus particulièrement, il sera intéressant d'étudier le dopage des oligo-/polymères greffés sur les nanocristaux, ainsi que les changements induits par ces derniers. La transformation des molécules conjuguées de leur forme semi-conductrice en leur forme conductrice permettra de préparer des jonctions semi-conducteur/semi-conducteur ou semi-conducteur/conducteur avec un même matériau.

II.5 Références bibliographiques

- [1] John BARDEEN, Walter BRATTAIN **The transistor, A semi-conductor Triode** *Phys. Rev.* **1948**, *74*, 230-231. William SHOCKLEY **Circuit element utilizing Semiconductive Material** *US Patent No. 02569347*, filed 06-26-1948, issued 09-25-1951. John BARDEEN, Walter BRATTAIN, William SHOCKLEY **For their researches on semiconductors and their discovery of the transistor effect**, *The Nobel Prize in Physics*, 1956. (<http://nobelprize.org/physics/laureates/1956/>). Informations générales sur le web: http://www.bellsystemmemorial.com/belllabs_transistor.html.
- [2] Jack S. KILBY **Miniaturized Electronic Circuits** *US Patent No. 3138743*, filed 02-06-1959, issued 06-23-1964. Robert N. Noyce **Semiconductor Device-And-Lead Structure** *US Patent No. 2981877*, filed 07-30-1959, issued 04-25-1961. Jack S. KILBY **For basic work on information and communication technology, For his part in the invention of the integrated circuit** *The Nobel Prize in Physics*, 2000 (<http://nobelprize.org/physics/laureates/2000/>).
- [3] Richard P. FEYNMAN **There is plenty of room at the bottom: An Invitation to Enter a New Field of Physics** *Réunion annuelle de la Société Américaine de Physique at the California Institute of Technology*, 29.12.1959. (Transcrit du séminaire sur le web: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.)
- [4] Alfred E. BRENNER **Moore's Law** *Science* **1997**, *275 (5306)*, 1401-1404.
- [5] Gordon E. MOORE **Cramming More Components onto Integrated Circuits** *Electronics Magazine* **1965**, *38 (8)*, 114-117.
- [6] Mark LUNDSTROM **Moore's Law Forever?** *Science* **2003**, *299 (5604)*, 210-211.
- [7] Laszlo B. KISH **End of Moore's law: thermal (noise) death of integration in micro and nano electronics** *Physics Letters A* **2002**, *305 (3-4)*, 144-149.
- [8] G. M. WALLRAFF, W. D. HINSBERG **Lithographic Imaging Techniques for the Formation of Nanoscopic Features** *Chem. Rev.* **1999**, *99 (7)*, 1801-1822.
- [9] Younan XIA, George M. WHITESIDES **Soft Lithography** *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153-184. Younan XIA, John A. ROGERS, Kateri E. PAUL, George M. WHITESIDES **Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures** *Chem. Rev.* **1999**, *99 (7)*, 1823-1848. L. Jay GUO **Recent progress in nanoimprint technology and its applications** *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, *37*, R123-R141.
- [10] D. MIJATOVIC, J.C.T. EIJKEL, A. VAN DEN BERG **Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up – a review** *Lab on a Chip* **2005**, *5 (5)*, 492-500.
- [11] **Organic Electronics Special Issue** *J. Mater. Res.* **2004**, *19 (7)*, 1887-2099.
- [12] Vincenzo BALZANI, Alberto CREDI, Francisco M. RAYMO, J. Fraser STODDART **Artificial Molecular Machines** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39 (19)*, 3348-3391.
- [13] **Molecular Machines Special Issue** *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34 (6)*, 409-522.
- [14] Henry HESS, George D. BACHAND, Viola VOGEL **Powering Nanodevices with Biomolecular Motors** *Chem. Eur. J.* **2004**, *10 (9)*, 2110-2116.
- [15] Louis BRUS **Semiconductor Nanocrystals** article en ligne (http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/04_05.htm).
- [16] C. B. MURRAY, C. R. KAGAN, M. G. BAWENDI **Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies** *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545-610.

- [17] Rint P. SIJBESMA, Felix H. BEIJER, Luc BRUNSVELD, Brigitte J. B. FOLMER, J. H. K. Ky HIRSCHBERG, Ronald F. M. LANGE, Jimmy K. L. LOWE, E. W. MEIJER **Reversible Polymers Formed From Self-Complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding** *Science* **1997**, *278*, 1601-1604.
- [18] Abdelkrim EL-GHAYOURY, Albertus P. H. J. SCHENNING, Paul A. VAN HAL, Jeroen K. J. VAN DUREN, René A. J. JANSSEN, E. W. MEIJER **Supramolecular Hydrogen-Bonded Oligo(*p*-phenylene vinylene) Polymers** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (19), 3660-3663.
- [19] Markus MÜLLER, Christian KÜBEL, Klaus MÜLLEN **Giant Polycyclic Aromatic Hydrocarbons** *Chem. Eur. J.* **1998**, *4* (11), 2099-2109.
- [20] L. M. HERZ, C. DANIEL, C. SILVA, F. J. M. HOEBEN, A. P. H. J. SCHENNING, E. W. MEIJER, R. H. FRIEND, R. T. PHILLIPS **Fast exciton diffusion in chiral stacks of conjugated *p*-phenylene vinylene oligomers** *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, Art. No. 045203.
- [21] Elena MENA-OSTERLITZ, Peter BÄUERLE **Self-Assembled Hexagonal Nanoarrays of Novel Macrocyclic Oligothiophene-Diacetylenes** *Adv. Mater.* **2001**, *13* (4), 243-246.
- [22] Pascal JONKHEIJM, Atsushi MIURA, Magdalena ZDANOWSKA, Freek J. M. HOEBEN, Steven De FEYTER, Albertus P. H. J. SCHENNING, Frans C. De SCHRYVER, E. W. MEIJER **π -conjugated Oligo-(*p*-phenylenevinylene) Rosettes and their Tubular Self-Assembly** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (1), 74-78.
- [23] Mickael BRUN, Renaud DEMADRILLE, Patrice RANNOU, Adam PRON, Jean-Pierre TRAVERS, Benjamin GRÉVIN **Multiscale Scanning Tunneling Microscopy Study of Self-Assembly Phenomena in Two-Dimensional Polycrystals of π -Conjugated Polymers: The Case of Regioregular Poly(dioctylbithiophene-*alt*-fluorenone)** *Adv. Mater.* **2004**, *16* (23-24), 2087-2092.
- [24] David G. BUCKNALL, Harry L. ANDERSON **Polymers Get Organized** *Science* **2003**, *302*, 1904-1905.
- [25] J. Christopher LOVE, Lara A. ESTROFF, Jennah K. KRIEBEL, Ralph G. NUZZO, George M. WHITESIDES **Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology** *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1103-1170.
- [26] Jean-Claude DUBOIS, Philippe MICHEL **Polymères conducteurs** *Techniques de l'Ingénieur* **1993**, *Traité Electronique, E1860*, 1-13.
- [27] *Handbook of Solid State Batteries and Capacitors* (Ed. M Z A Munshi) Intermedics Inc., USA, **1995**, 740 p.
- [28] Philippe STEVENS, Frédéric NOVEL-CATTIN, Abdel HAMMOU, Claude LAMY, Michel CASSIR **Piles à combustible** *Techniques de l'Ingénieur* **2000**, *Traité Génie électrique, D3340*, 1-28
- [29] Arthur George GREEN, Arthur Edmund WOODHEAD **Aniline-black and allied compounds. Part I** *J. Chem. Soc., Trans.* **1910**, *97*, 2388 – 2403.
- [30] Hideki SHIRAKAWA, Edwin J. LOUIS, Alan G. MACDIARMID, Chwan K. CHIANG, Alan J. HEEGER **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x** *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1977**, *16*, 578-580.
- [31] Alan J. HEEGER, Alan G. MACDIARMID, Hideki SHIRAKAWA **For the discovery and development of conductive polymers** *The Nobel Prize in Chemistry*, 2000. (<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2000/>). Hideki SHIRAKAWA **The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture)** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2574-2580. Alan G. MACDIARMID **"Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2581-2590. Alan J. HEEGER **Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2591-2611.

- [32] J. H. BURROUGHES, D. D. C. BRADLEY, A. R. BROWN, R. N. MARKS, K. Mackay, R. H. FRIEND, P. L. BURNS, A. B. HOLMES **Light-emitting diodes based on conjugated polymers** *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- [33] Gilles HOROWITZ, Denis FICHO, Xuezhou PENG, Zhigang XU, Francis GARNIER **A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl**. *Solid State Comm.* **1989**, *72 (4)*, 381-384.
- [34] A. B. KAISER **Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes** *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64 (1)*, 1-49.
- [35] A. B. KAISER **Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers: Effects of Heterogeneous Disorder** *Adv. Mater.* **2001**, *13 (12-13)*, 927-941.
- [36] Jérôme BRAS, Stéphane GUILLEREZ, Brigitte PÉPIN-DONAT **Preparation of Conjugated Gels of Regioregular HT Sexi(3-n-octylthiophene) and Related Star Molecules** *Chem. Mater.* **2000**, *12 (8)*, 2372-2384.
- [37] B. PÉPIN-DONAT, A. VIALLAT, E. REBOUT, J. BRAS **A new class of conducting polymers: fully conjugated gels of poly(octylthiophene)**. *Synth. Met.* **1999**, *102 (1-3)*, 1506-1509.
- [38] Alexander S. FISYUK, Renaud DEMADRILLE, Claudia QUERNER, Malgorzata ZAGORSKA, Joël BLEUSE, Adam PRON **Mixed alkylthiophene-based heterocyclic polymers containing oxadiazole units via electrochemical polymerisation: spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of the resulting product** *New J. Chem.* **2005**, *29 (5)*, 707-713.
- [39] Renaud DEMADRILLE, Patrice RANNOU, Joël BLEUSE, Jean-Louis ODDOU, Adam PRON **Regiochemically well-defined fluorenone-alkylthiophene copolymers: Synthesis, spectroscopic characterization, and their postfunctionalization with oligoaniline** *Macromolecules* **2003**, *36 (19)*, 7045-7054.
- [40] Norio MIYAUURA, Kinji YAMADA, Akira SUZUKI **A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides** *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20 (36)*, 3437-3440. Norio MIYAUURA, Akira SUZUKI **Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst** *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, (19), 866 - 867
- [41] D. MILSTEIN, J. K. STILLE **A general, selective, and facile method for ketone synthesis from acid chlorides and organotin compounds catalyzed by palladium** *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100 (11)*, 3636 - 3638. M. KOSUGI, K. SASAZAWA, Y. SHIMIZU, T. MIGITA **Reactions of Allyltin Compounds .3. Allylation of Aromatic Halides with Allyltributyltin in Presence of Tetrakis(Triphenylphosphine)Palladium(0)** *Chem. Lett.* **1977**, (3), 301-302. J. K. STILLE **The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions Of Organotin Reagents With Organic Electrophiles** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25 (6)*, 508-523.
- [42] Kohei TAMAO, Koji SUMITANI, Makoto KUMADA **Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes** *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94 (12)*, 4374-4376. M. KUMADA **Nickel And Palladium Complex Catalyzed Cross-Coupling Reactions Of Organometallic Reagents With Organic Halides** *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52 (3)*, 669-679.
- [43] Tsuyoshi IZUMI, Seiji KOBASHI, Kazuo TAKIMIYA, Yoshio ASO, Tetsuo OTSUBO **Synthesis and Spectroscopic Properties of a Series of β -Blocked Long Oligothiophenes up to the 96-mer: Reevaluation of Effective Conjugation Length** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125 (18)*, 5286-5287.
- [44] Karl ZIEGLER, Heinz BREIL, Erhard HOLZKAMP, Heinz MARTIN **Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen** *Deutsche Patentschrift Nr. 973626*, angemeldet 18.11.1953, ausgegeben 14.04.1960. Guilio NATTA, Karl ZIEGLER **Conversion of ethylene and/or propylene to solid polymers in the presence of group 6a metal oxides and alkali metals** *US Patent No. 2691647*, filed 10-12-1954. Karl ZIEGLER, Guilio NATTA **For their discoveries in the field of the**

- chemistry and technology of high polymers** *The Nobel Prize in Chemistry*, 1963. (<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1963/>).
- [45] K. ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL, H. MARTIN **The Mulheim Process for the Atmospheric Pressure Polymerisation of Ethylene** *Angew. Chem.* **1955**, *67* (19/20), 541-547. Giulio NATTA, Piero PINO, Paolo CORRADINI, Ferdinando DANUSSO, Enrico MANTICA, Giorgio MAZZANTI, Giovanni MORAGLIO **Crystalline High Polymers of α -Olefins** *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (6), 1708-1710. Günther WILKE **Fifty Years of Ziegler Catalysts: Consequences and Development of an Invention** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (41), 5000-5008.
- [46] W. L. TRUETT, D. R. JOHNSON, I. M. ROBINSON, B. A. MONTAGUE **Polynorbornene by Coordination Polymerization** *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (9), 2337-2340. G. DALL'ASTA, G. MOTRONI **The site of ring cleavage in the ring-opening polymerization of low strained cycloolefins** *Eur. Polym. J.* **1971**, *7* (6), 707-716. Michael R. BUCHMEISER **Homogeneous Metathesis Polymerization by Well-Defined Group VI and Group VIII Transition-Metal Alkylidenes: Fundamentals and Applications in the Preparation of Advanced Materials** *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1565-1604. Alois FÜRSTNER **Olefin Metathesis and Beyond** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (17), 3012-3043.
- [47] H. G. GILCH, W. L. WHEELWRIGHT **Polymerization of α -halogenated p-xylenes with base** *J. Polym. Sci. A1 Polym Chem.* **1966**, *4* (6), 1337-1349. F. LOUWET, D. VANDERZANDE, J. GELAN **A general synthetic route to high molecular weight poly(p-xylylene)-derivatives: a new route to poly(p-phenylene vinylene)** *Synth. Met.* **1995**, *69* (1-3), 509-510.
- [48] Robert J. WALTMAN, Joachim BARGON, A. F. DIAZ **Electrochemical studies of some conducting polythiophene films** *J. Phys. Chem.* **1983**, *87* (8), 1459-1463.
- [49] R. SUGIMOTO, S. TAKEDA, M.B. GU, K. YOSHINO **Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property** *Chem. Express* **1986**, *1* (11), 635-638.
- [50] Richard D. MCCULLOUGH, Renae D. LOWE **Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes)** *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, (1), 70-72. Richard D. MCCULLOUGH, Stephanie TRISTRAM-NAGLE, Shawn P. WILLIAMS, Renae D. LOWE, Manikandan JAYARAMAN **Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers** *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (11), 4910-4911.
- [51] Richard D. MCCULLOUGH, Renae D. LOWE, Manikandan JAYARAMAN, Deborah L. ANDERSON **Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes)** *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (4), 904-912.
- [52] Robert S. LOEWE, Paul C. EWBANK, Jinsong LIU, Lei ZHAI, Richard D. MCCULLOUGH **Regioregular, Head-to-Tail Coupled Poly(3-alkylthiophenes) Made Easy by the GRIM Method: Investigation of the Reaction and the Origin of Regioselectivity** *Macromolecules* **2001**, *34* (13), 4324-4333.
- [53] A. PRON, F. GENOUD, C. MENARDO, M. NECHTSCHIEIN **The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline** *Synth. Met.* **1988**, *24* (3), 193-201.
- [54] Hu YAN, Naoki TOSHIMA **Chemical preparation of polyaniline and its derivatives by using cerium(IV) sulfate** *Synth. Met.* **1995**, *69* (1-3), 151-152.
- [55] P. N. ADAMS, L. ABELL, A. P. MONKMAN, A. MIDDLETON **Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline using dichromate oxidant** *Synth. Met.* **1997**, *84* (1-3), 61-62.
- [56] P. M. BEADLE, Y. F. NICOLAU, E. BANKA, P. RANNOU, D. DJURADO **Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures** *Synth. Met.* **1998**, *95* (1), 29-45.

- [57] Kwan-Yue JEN, G. G. MILLER, Ronald L. ELSENBAUMER **Highly conducting, soluble, and environmentally-stable poly(3-alkylthiophenes)** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 17, 1346-1347.
- [58] S.C. MORATTI **The Chemistry and Uses of Poly(Phenylene Vinylene)s** *Handbook of Conducting Polymers* (Ed. T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds), 2^{ème} edition. Marcel Dekker Inc., New York, **1998**, 643.
- [59] M. T. BERNIUS, M. INBASEKARAN, J. O'BRIEN, W. WU **Progress with Light-Emitting Polymers** *Adv. Mater.* **2000**, 12 (23), 1737-1750.
- [60] Jürgen HEINZE **Electronically Conducting Polymers** *Topics in Current Chemistry* **1990**, 152, 1-47.
- [61] W. P. SU, J. R. SCHRIEFFER, A. J. HEEGER **Soliton excitations in polyacetylene** *Phys. Rev. B* **1980**, 22 (4), 2099-2111.
- [62] Adam PRON, Patrice RANNOU **Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors** *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 135-190.
- [63] Jean Luc BREDAS, G. Bryan STREET **Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers** *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18 (10), 309-315.
- [64] Jonathan J.M. HALLS, Richard H. FRIEND **Organic Photovoltaic Devices** *Series on Photoconversion of Solar Energy Vol.1 Clean Electricity from Photovoltaics* (Ed. Mary D. Archer, Robert Hill), Chapter 9. Imperial College Press, **2001**, 377-445.
- [65] R. M. SOUTO MAIOR, K. HINKELMANN, H. ECKERT, F. WUDL **Synthesis and Characterization of Two Regiochemically Defined Poly(dialkylbithiophenes): A Comparative Study** *Macromolecules* **1990**, 23 (5), 1268-1279.
- [66] Richard D. MCCULLOUGH **The Chemistry of Conducting Polythiophenes** *Adv. Mater.* **1998**, 10 (2), 93-116.
- [67] Jean RONCALI, Pascal MARQUE, Robert GARREAU, Francis GARNIER, Marc LEMAIRE **Structural control of Conjugation in Functionalized Polythiophenes** *Macromolecules* **1990**, 23 (5), 1347-1352.
- [68] S. D. D. V. RUGHOOPUTH, S. HOTTA, A. J. HEEGER, F. WUDL **Chromism of soluble polythienylenes** *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1987**, 25 (5), 1071-1078.
- [69] O. INGANÄS, W. R. SALANECK, J. E. ÖSTERHOLM, J. LAAKSO **Thermochromic and solvatochromic effects in poly(3-hexylthiophene)** *Synth. Met.* **1988**, 22 (4), 395-406.
- [70] I. POLEC, A. HENCKENS, L. GORIS, M. NICOLAS, M.A. LOI, P.J. ADRIAENSENS, L. LUTSEN, J.V. MANCA, D. VANDERZANDE, N.S. SARICIFTCI **Convenient Synthesis and Polymerization of 5,6-Disubstituted Dithiophthalides Toward Soluble Poly(Isothianaphthene): An Initial Spectroscopic Characterization of the Resulting Low-Band-Gap Polymers** *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1034-1045.
- [71] M. D. LEVI, R. DEMADRILLE, A. PRON, M. A. VOROTYNTSEV, Y. GOFER, D. AURBACH **Application of a Novel Refinement Method for Accurate Determination of Chemical Diffusion Coefficients in Electroactive Materials by Potential Step Technique** *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152 (2), E61-E67.
- [72] B. KRISCHE, M. ZAGORSKA **Overoxidation in conducting polymers** *Synth. Met.* **1989**, 28 (1-2), 257-262.
- [73] Rudolf Ludwig MÖSSBAUER **For his researches concerning the resonance absorption of gamma radiation and his discovery in this connection of the effect which bears his name** *The Nobel Prize in Physics*, **1961** (<http://nobelprize.org/physics/laureates/1961/>). R. L. MÖSSBAUER **Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir-191** *Z. Phys.* **1958**, 151 (2), 124-143.

- [74] Tran Minh DUC **Analyse de surface par ESCA. Analyse élémentaire et application** *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* **1998**, P2626, 1-30.
- [75] Dale E. SAYERS, Edward A. STERN, Farrel W. LYTLE **New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray—Absorption Fine Structure** *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27 (18), 1204-1207.
- [76] A. O. PATIL, A. J. HEEGER, Fred WUDL **Optical properties of conducting polymers** *Chem. Rev.* **1988**, 88 (1), 183-200.
- [77] C. R. FINCHER, Jr., M. OZAKI, A. J. HEEGER, A. G. MACDIARMID **Donor and acceptor states in lightly doped polyacetylene, (CH)_x** *Phys. Rev. B* **1979**, 19 (8), 4140-4148. S. ETEMAD, A. PRON, A. J. HEEGER, A. G. MACDIARMID, E. J. MELE, M. J. RICE **Infrared-active vibrational modes of charged solitons in (CH)_x and (CD)_x** *Phys. Rev. B* **1981**, 23 (10), 5137-5141.
- [78] Malgorzata ZAGORSKA, Adam PRON, Serge LEFRANT **Spectroelectrochemistry and Spectroscopy of conducting polymers** *Handbook of organic conducting molecules and polymers. Vol. 3 Conducting Polymers: Spectroscopy and Physical Properties (Ed. H.S. Nalwa) Chapter 4.* John Wiley and Sons, New York, **1997**, 183-218.
- [79] **Spectroelectrochemistry – Theory and Practice (Ed. Robert James GADE)**, Plenum Press, New York and London, **1988**, 450 p. W. PLIETH, G. S. WILSON, C. GUTIÉRREZ DE LA FE **Spectroelectrochemistry: A survey of IN SITU Spectroscopic Techniques** *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70 (7), 1395-1414.
- [80] E. M. GENIES, M. LAPKOWSKI **Spectroelectrochemical study of polyaniline versus potential in the equilibrium state** *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 220 (1), 67-82. D. E. STILWELL, S. M. PARK **Electrochemistry of Conductive Polymers. 5. In situ Spectroelectrochemical Studies of Polyaniline Films** *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136 (2), 427-433.
- [81] N. S. SARICIFTCI, H. KUZMANY, H. NEUGEBAUER, A. NECKEL **Structural And Electronic-Transitions In Polyaniline - A Fourier-Transform Infrared Spectroscopic Study** *J. Chem. Phys.* **1990**, 92 (7), 4530-4539. H. NEUGEBAUER, C. KVARNSTROM, C. BRABEC, N. S. SARICIFTCI, R. KIEBOOMS, F. WUDL, S. LUZZATI **Infrared Spectroelectrochemical Investigations On The Doping Of Soluble Poly(Isothianaphthene Methine) (PIM)** *J. Chem. Phys.* **1999**, 110 (24), 12108-12115. H. NEUGEBAUER, S. N. SARICIFTCI, S. SRINIVASAN **Electrochemically induced IRAV modes of BeCHA-PPV studied with in situ FTIR-ATR spectroscopy** *Synth. Met.* **1997**, 84 (1-3), 635-636.
- [82] M. LAPKOWSKI, K. BERRADA, S. QUILLARD, G. LOUARN, S. LEFRANT, A. PRON **Electrochemical Oxidation of Polyaniline in Nonaqueous Electrolytes: "In Situ" Raman Spectroscopic Studies** *Macromolecules* **1995**, 28 (4), 1233-1238. M. ZAGÓRSKA, I. KULSZEWICZ-BAJER, A. PRON, J. SUKIENNIK, P. RAIMOND, F. KAJZAR, A.-J. ATTIAS, M. LAPKOWSKI **Preparation and Spectroscopic and Spectroelectrochemical Characterization of Copolymers of 3-Alkylthiophenes and Thiophene Functionalized with an Azo Chromophore** *Macromolecules* **1998**, 31 (26), 9146-9153.
- [83] G. TOURILLON, D. GOURIER, F. GARNIER, D. Vivin **Electron spin resonance study of electrochemically generated polythiophene and derivatives** *J. Phys. Chem.* **1984**, 88 (6), 1049-1051. E. M. GENIES, M. LAPKOWSKI **Electrochemical in situ EPR evidence of two polaron-bipolaron states in polyaniline** *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 236 (1-2), 199-208. F. GENOUD, J. KRUSZKA, M. NECHTSCHHEIN, M. ZAGORSKA, I. KULSZEWICZ-BAYER, A. PRON **Electrochemical Doping of Polybutylthiophene and Polydibutylbithiophene - In situ EPR and Conductivity Studies** *J. Chim. Phys.* **1990**, 87 (1), 57-66.
- [84] Pierre DESTRUEL, Pascale JOLINAT **Diodes électroluminescentes organiques (OLED)** *Techniques de l'Ingénieur*, **2004**, *Traité d'Electronique, IN25*, 1-9.

- [85] Pierre DESTRUEL, Isabelle SEGUY **Les cellules photovoltaïques organiques** *Techniques de l'Ingénieur*, **2004**, *Traité de Convertisseurs et machines électriques*, RE25, 1-11. Niyazi Serdar SARICIFTCI **Plastic photovoltaic devices** *Materials Today* **2004**, 7 (9), 36-40.
- [86] Kevin M. COAKLEY, Michael D. MCGEHEE **Conjugated Polymer Photovoltaic Cells** *Chem. Mater.* **2004**, 16 (23), 4533-4542.
- [87] Daniel MOSES **High quantum efficiency luminescence from a conducting polymer in solution: A novel polymer laser dye** *Appl. Phys. Lett.* 1992, 60 (26), 3215-3216. M. GAAL, C. GADERMAIER, H. PLANK, E. MODEREGGER, A. POGANTSCH, G. LEISING, E.J.W. LIST **Imprinted Conjugated Polymer Laser** *Adv. Mater.* **2003**, 15 (14), 1165-1167. Ifor D. W. SAMUEL, Graham A. TURNBULL **Polymer lasers: recent advances** *Materials Today* **2004**, 7 (9), 28-35.
- [88] Jean RONCALI, Robert GARREAU, Didier DELABOUGLISE, Francis GARNIER, Marc LEMAIRE **Modification of the structure and electrochemical properties of poly(thiophene) by ether groups** *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989**, (11), 679-681. J. E. ZACHARA, R. TOCZYLOWSKA, R. POKROP, M. ZAGORSKA, A. DYBKO, W. WROBLEWSKI **Miniaturised all-solid-state potentiometric ion sensors based on PVC-membranes containing conducting polymers** *Sens. Actuators B* **2004**, 101 (1-2), 207-212.
- [89] T. TAKA **EMI shielding measurements on poly(3-octyl thiophene) blends** *Synth. Met.* **1991**, 41 (3), 1177-1180
- [90] Piotr BARTA, Franco CACIALI Richard H. FRIEND, Malgorzata ZAGORSKA **Efficient photo and electroluminescence of regioregular poly(alkylthiophenes)**, *J. Appl. Phys.* **1998**, 84 (11), 6279-6284.
- [91] G. LEISING, S. TASCH, W. GRAUPNER **Fundamentals of Electroluminescence in Paraphenylene-type Conjugated Polymers and Oligomers** *Handbook of Conducting Polymers (Ed. T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds)*, 2^{ème} edition. Marcel Dekker Inc., New York, **1998**, 847-880.
- [92] Clemens BURDA, Xiaobo CHEN, Radha NARAYANAN, Mostafa A. EL-SAYED **Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes** *Chemical Reviews* **2005**, 105 (4), 1025-1102.
- [93] L. BRUS **Luminescence of Silicon Materials - Chains, Sheets, Nanocrystals, Nanowires, Microcrystals, and Porous Silicon** *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (14), 3575-3581.
- [94] G. LEDOUX, J. GONG, F. HUISKEN, O. GUILLOIS, C. REYNAUD **Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement** *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 80 (25), 4834-4836.
- [95] Peter REISS, Adam PRON **Nanocrystals in organic/inorganic materials** *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (Ed. H.S. Nalwa)*. American Scientific Publishers, **2004**, 6, 587-604.
- [96] Olga I. MICIC, Calvin J. CURTIS, Kim M. JONES, Julian R. SPRAGUE, Arthur J. NOZIK **Synthesis and Characterization of InP Quantum Dots** *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (16), 4966-4969. A. A. GUZELIAN, J. E. B. KATARI, A. V. KADAVANICH, U. BANIN, K. HAMAD, E. JUBAN, A. P. ALIVISATOS, R. H. WOLTERS, C. C. ARNOLD, J. R. HEATH **Synthesis of Size Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (17), 7212-7219.
- [97] Frank W. WISE **Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement** *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33 (11), 773-780.
- [98] M. C. DANIEL, D. ASTRUC **Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology** *Chem. Rev* **2004**, 104 (1), 293-346. K. George THOMAS, Prashant V. KAMAT **Chromophore-Functionalized Gold Nanoparticles** *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36 (12), 888-898.

- [99] Roy SHENHAR, Vincent M. ROTELLO **Nanoparticles: Scaffolds and Building Blocks** *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (7), 549 - 561
- [100] J. SHI, S. GIDER, K. BABCOCK, D. D. AWSCHALOM **Magnetic clusters in molecular beams, metals, and semiconductors** *Science* **1996**, *271*, 937-941.
- [101] Dale L. HUBER **Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles** *Small* **2005**, *1* (5), 482-501.
- [102] M.A. WILLARD; L.K. KURIHARA; E.E. CARPENTER; S. CALVIN; V.G. HARRIS **Chemically prepared magnetic nanoparticles** *Internat. Mater. Rev.* **2004**, *49* (3-4), 125-170.
- [103] J. J. SCHNEIDER, N. CZAP, J. HAGEN, J. ENGSTLER, J. ENSLING, P. GUTLICH, U. REINOEHL, H. BERTAGNOLLI, F. LUIS, L. J. de JONGH, M. WARK, G. GRUBERT, G. L. HORNYAK, R. ZANONI **Metallorganic routes to nanoscale iron and titanium oxide particles encapsulated in mesoporous alumina: Formation, physical properties, and chemical reactivity** *Chem. Eur. J.* **2000**, *6* (23), 4305-4321.
- [104] M. FERNANDEZ-GARCIA, A. MARTINEZ-ARIAS, J. C. HANSON, J. A. RODRIGUEZ **Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties** *Chem. Rev.* **2004**, *104* (9), 4063-4104.
- [105] R. BAZZI, M. A. FLORES-GONZALEZ, C. LOUIS, K. LEBBOU, C. DUJARDIN, A. BRENIER, W. ZHANG, O. TILLEMENT, E. BERNSTEIN, P. PERRIAT **Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles** *J. Lumin.* **2003**, *102*, 445-450.
- [106] X. G. PENG, L. MANNA, W. D. YANG, J. WICKHAM, E. SCHER, A. KADAVANICH, A. P. ALIVISATOS **Shape control of CdSe nanocrystals** *Nature* **2000**, *404*, 59-61. L MANNA, E. C. SCHER, A. P. ALIVISATOS **Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop-, and tetrapod-shaped CdSe nanocrystals** *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (51), 12700-12706.
- [107] Dmitri V. TALAPIN, Andrey L. ROGACH, Andreas KORNOWSKI, Markus HAASE, Horst WELLER **Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture** *Nano Lett.* **2001**, *1* (4), 207-211.
- [108] Margaret A. HINES, Philippe GUYOT-SIONNEST **Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-capped CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (2), 468-471.
- [109] Peter REISS, Joël BLEUSE, Adam PRON **Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion** *Nano Lett.* **2002**, *2* (7), 781-784.
- [110] Sungjee KIM, Brent FISHER, Hans-Jürgen EISLER, Mounqi G. BAWENDI **Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe (Core/Shell) and CdSe/ZnTe (Core/Shell) Heterostructures** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (38), 11466-11467.
- [111] Peter REISS, Sophie CARAYON, Joël BLEUSE, Adam PRON **Low polydispersity core/shell nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS type: preparation and optical studies** *Synth. Met.* **2003**, *139* (3), 649-652.
- [112] A. Paul ALIVISATOS **Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (31), 13226-13239.
- [113] Louis E. BRUS **Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state** *J. Chem. Phys.* **1984**, *80* (9), 4403-4409.
- [114] Horst WELLER **Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the Transition Region Between Solid State and Molecules** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32* (1), 41-53.
- [115] Frédéric CHANDEZON, Peter REISS **Les nanocristaux semiconducteurs fluorescents – des nanoparticules aux applications multiples** *Techniques de l'Ingénieur*, **2004**, *Traité de Physique Chimie, RE22*, 1-15.

- [116] Mounji G. BAWENDI, M. L. STEIGERWALD, Louis E. BRUS **The Quantum Mechanics of Large Semiconductor Clusters (“Quantum Dots”)** *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 477-496.
- [117] S.V. GAPONENKO **Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals** Cambridge University Press, Cambridge (UK), **1998**.
- [118] U. WOGGON **Optical properties of Semiconductor Quantum Dots** Springer Verlag, Berlin, **1997**.
- [119] D.J. NORRIS, A. SACRA, C.B. MURRAY, M.G. BAWENDI **Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots** *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72 (16)*, 2612-2615.
- [120] A. I. EKIMOV, F. HACHE, M.C. SCHANNE-KLEIN, D. RICARD, A. V. RODINA, I. A. KURDRYAVTSEV, T. V. YAZEVA, A. L. EFROS **Absorption and intensity dependent photoluminescent measurements on CdSe Quantum Dots: assignment of the first electronic transition** *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10 (1)*, 100-107.
- [121] Nicolas CHEVALIER **Sondes actives à base d'un nanocristal semiconducteur unique pour l'optique en champ proche : concept et réalisation** *Thèse de doctorat, université Joseph Fourier* **2004**, 170 p.
- [122] Stephen A. EMPEDOCLES, Robert NEUHAUSER, Kentaro SHIMIZU, Mounji G. BAWENDI **Photoluminescence from Single Semiconductor Nanostructures** *Adv. Mater.* **1999**, *11 (15)*, 1243-1256.
- [123] Stephen A. EMPEDOCLES, Mounji G. BAWENDI **Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallites** *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32 (5)*, 389-396.
- [124] Sungjee KIM, Yong Taik LIM, Edward G. SOLTESZ, Alec M. DEGRAND, Jaihyoung LEE, Akira NAKAYAMA, J. Anthony PARKER, Tomislav MIHALJEVIC, Rita G. LAURENCE, Delphine M. DOR, Lawrence H. COHN, Mounji G. BAWENDI, John V. FRANGIONI **Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping** *Nature Biotechnol.* **2004**, *22 (1)*, 93-97.
- [125] Marc A. KASTNER **Artificial Atoms** *Physics Today*, **1993**, *46 (1)*, 24-31.
- [126] Pierre M. PETROFF **Epitaxial Growth and Electronic Structure of Self-Assembled Quantum Dots** *Topics in Applied Physics*, **2003**, *90 (Single Quantum Dots: Fundamentals, Applications and new Concepts)*, 147-183.
- [127] Pierre M. PETROFF, Axel LORKE, Atac IMAMOGLU **Epitaxially Self-Assembled Quantum Dots** *Physics Today* **2001**, *54 (5)*, 46-53.
- [128] C.B. MURRAY, D.J. NORRIS, Mounji BAWENDI **Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites** *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115 (19)*, 8706-8715.
- [129] Lubomir SPANHEL, Markus HAASE, Horst WELLER, Arnim HENGLEIN **Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles** *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109 (19)*, 5649-5655.
- [130] R. ROSSETTI, S. NAKAHARA, L. E. BRUS **Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution** *J. Chem. Phys.* **1983**, *79 (2)*, 1086-1088. Marie-Paule PILENI, Thomas ZEMB, Christophe PETIT **Solubilization by reverse micelles: Solute localization and structure perturbation** *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *118 (4)*, 414-420. P. LIANOS, J. K. THOMAS **Cadmium sulfide of small dimensions produced in inverted micelles** *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125 (3)*, 299-302.
- [131] Victor K. LAMER, Robert H. DINEGAR **Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols** *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72 (11)*, 4847-4854.
- [132] David BATTAGLIA, Xiaogang PENG **Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent** *Nano Lett.* **2002**, *2 (9)*, 1027-1030.

- [133] Christopher B. MURRAY, Shouheng SUN, Wolfgang GASCHLER, Hugh Doyle, Theodore A. BETLEY, Cherie R. KAGAN **Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices** *IBM J. Res. Dev.* **2001**, *45* (1), 47-56. Brian L. WEHRENBURG, Congjun WANG, Philippe GUYOT-SIONNEST **Interband and Intraband Optical Studies of PbSe Colloidal Quantum Dots** *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (41), 10634-10640.
- [134] W. William YU, Lianhua QU, Wenzhuo GUO, Xiaogang PENG **Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals** *Chem. Mater.* **2003**, *15* (14), 2854-2860.
- [135] Hedi MATTOUSSI, J. Matthew MAURO, Ellen R. GOLDMAN, George P. ANDERSON, Vikram C. SUNDAR, Frederic V. MIKULEC, Mounqi G. BAWENDI **Self-Assembly of CdSe-ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using an Engineered Recombinant Protein** *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (49), 12142-12150.
- [136] Warren C. W. CHAN, Shuming NIE **Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotropic Detection** *Science* **1998**, *281* (5385), 2016-2018.
- [137] Srikant PATHAK, Soo-Kyung CHOI, Norman ARNHEIM, Mark E. THOMPSON **Hydroxylated Quantum Dots as Luminescent Probes for in situ Hybridization** *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (17), 4103-4104.
- [138] Jyoti K. JAISWAL, Hedi MATTOUSSI, J. Matthew MAURO, Sanford M. SIMON **Long-term multiple color imaging of live cells Using Quantum dot bioconjugates** *Nature Biotechnol.* **2002**, *21* (1), 47-51.
- [139] Claudia QUERNER, Peter REISS, Joel BLEUSE, Adam PRON **Chelating Ligands for Nanocrystals' Surface Functionalization** *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (37), 11574-11582.
- [140] Sungjee KIM, Mounqi G. BAWENDI **Oligomeric Ligands for Luminescent and Stable Nanocrystal Quantum Dots** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (48), 14652-14653.
- [141] Wenzhuo GUO, Jack J. LI, Y. Andrew WANG, Xiaogang PENG **Conjugation Chemistry and Bioapplications of Semiconductor Box Nanocrystals prepared via Dendrimer Bridging** *Chem. Mater.* **2003**, *15* (16), 3125-3133.
- [142] Xingyong WU, Hongjian LIU, Jianquan LIU, Kari N. HALEY, Joseph A. TREADWAY, J. Peter LARSON, Nianfeng GE, Frank PEALE, Marcel P. BRUCHEZ **Immunofluorescent labelling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots** *Nature Biotechnol.* **2003**, *21* (1), 41-46.
- [143] Daniele GERION, Fabien PINAUD, Shara C. WILLIAMS, Wolfgang J. PARAK, Daniela ZANCHET, Shimon WEISS, A. Paul ALIVISATOS **Synthesis and Properties of Biocompatible Water-soluble Silica-coated CdSe/ZnS Semiconductor Quantum Dots** *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (37), 8861-8871.
- [144] Mingyong HAN, Xiaohu GAO, Jack Z. SU, Shuming NIE **Quantum Dot Tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules** *Nature Biotechnol.* **2001**, *19* (7), 631-635.
- [145] Teresa PELLEGRINO, Stefan KUDERA, Tim LIEDL, Almudena MUNOZ JAVIER, Liberato MANNA, Wolfgang J. PARAK **On the Development of Colloidal Nanoparticles towards Multifunctional Structures and their Possible Use for Biological Applications** *Small* **2005**, *1* (1), 48-63.
- [146] Xiaohu GAO, Yuanyuan CUI, Richard M LEVENSON, Leland W K CHUNG, Shuming NIE **In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots** *Nature Biotechnol.* **2004**, *22* (8), 969-976.
- [147] Wolfgang J. PARAK, Teresa PELLEGRINO, Christian PLANK **Labelling of Cells with quantum dots** *Nanotechnol.* **2005**, *16*(2), R9-R25. Teresa PELLEGRINO, Stefan KUDERA, Tim LIEDL, Almudena MUNOZ JAVIER, Liberato MANNA, Wolfgang J. PARAK **On the Development of Colloidal Nanoparticles towards Multifunctional Structures and their Possible Use for Biological**

- Applications Small** **2005**, *1* (1), 48-63. M. BRUCHEZ Jr., M. MORONNE, P. GIN, S. WEISS, A. P. ALIVISATOS **Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels** *Science* **1998**, *281* (5385), 2013-2016.
- [148] Benoit DUBERTRET, Paris SKOURIDES, David J. NORRIS, Vincent NOIREAUX, Ali H. BRIVANLOU, Albert LIBCHABER **In-vivo Imaging Quantum Dots encapsulated in phospholipid Micelles** *Science* **2003**, *298* (5599), 1759-1762.
- [149] Austin M. DERFUS, Warren C. W. CHAN, Sangeeta N. BHATIA **Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots** *Nano Lett.* **2004**, *4* (1), 11-18.
- [150] Shoude CHANG, Ming ZHOU, Chander P. GROVER **Information coding and retrieving using fluorescent semiconductor nanocrystals for object identification** *Optics Express* **2004**, *12* (1), 143-148.
- [151] M. A. PETRUSKA, A. V. MALKO, P. M. VOYLES, V. I. KLIMOV **High-Performance, Quantum Dot Nanocomposites for Nonlinear Optical and Optical Gain Applications** *Adv. Mater.* **2003**, *15* (7-8), 610-613.
- [152] Hans-Jürgen EISLER, Vikram C. SUNDAR, Mounqi G. BAWENDI, Michael Walsh, Henry I. Smith, Victor Klimov **Color-selective semiconductor nanocrystal laser** *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (24), 4614-4616.
- [153] P. MICHLER, A. IMAMOGLU, M. D. MASON, P. J. CARSON, G. F. STROUSE, S. K. BURATTO **Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature** *Nature* **2000**, *406*, 968-970.
- [154] Amjad Y. NAZZAL, Lianhua QU, Xiaogang PENG, Min XIAO **Photoactivated CdSe Nanocrystals as Nanosensors for Gases** *Nano Lett.* **2003**, *3* (6), 819-822.
- [155] Neil C. GREENHAM, Xiaogang PENG, A. Paul ALIVISATOS **Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity** *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (24), 17628-17637.
- [156] Wendy U. HUYNH, Janke J. DITTMER, A. Paul ALIVISATOS **Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells** *Science* **2002**, *295*, 2425-2427.
- [157] Yoonmook KANG, Nam-Gyu PARK, Donghwan KIM **Hybrid solar cells with vertically aligned CdTe nanorods and a conjugated polymer** *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, Art. No. 113101.
- [158] Waldo J. E. BEEK, Martijn M. WIENK, Martijn KEMERINK, Xiaoni YANG, René A. J. JANSSEN **Hybrid Zinc Oxide Conjugated Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells** *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (19), 9505-9516.
- [159] E. ARICI, H. HOPPE, F. SCHÄFLER, D. MEISSNER, M. A. MALIK, N.S. SARICIFTCI **Morphology effects in nanocrystalline CuInSe₂-conjugated polymer hybrid systems** *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 59-64.
- [160] Steven A. MCDONALD, Gerasimos KONSTANTATOS, Shiguo ZHANG, Paul W. CYR, Ethan J. D. KLEM, Larissa LEVINA, Edward H. SARGENT **Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics** *Nature Materials* **2005**, *4* (2), 138-142.
- [161] Baoquan SUN, Henry J. SNAITH, Anoop S. DHOOT, Sebastian WESTENHOFF, Neil C. GREENHAM **Vertically segregated hybrid blends for photovoltaic devices with improved efficiency** *J. Appl. Phys.* **2005**, *97* (1), Art. No. 014914.
- [162] Henry J. SNAITH, Gregory L. WHITING, Baoquan SUN, Neil C. GREENHAM, Wilhelm T. S. HUCK, Richard H. FRIEND **Self-Organization of Nanocrystals in Polymer Brushes. Application in Heterojunction Photovoltaic Diodes.** *Nano Lett.* **2005**, *5* (9), 1653-1657.
- [163] Holger SPANGGAARD, Frederik C. KREBS **A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics** *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2004**, *83*, 125-146.

- [164] Delia J. MILLIRON, A. Paul ALIVISATOS, Claire PITOIS, Carine EDDER, Jean M. J. FRÉCHET **Electroactive surfactant designed to mediate electron transfer between CdSe nanocrystals and organic semiconductors** *Adv. Mater.* **2003**, *15* (1), 58-61.
- [165] Jason LOCKLIN, Derek PATTON, Suxiang DENG, Akira BABA, Mitchel MILLAN, Rigoberto C. ADVINCULA **Conjugated Oligothiophene-Dendron-Capped CdSe Nanoparticles: Synthesis and Energy Transfer** *Chem. Mater.* **2004**, *16* (24), 5187-5193.
- [166] Jinsong LIU, Toru TANAKA, Kevin SIVULA, A. Paul ALIVISATOS, Jean M.J. FRÉCHET **Employing End-Functional Polythiophene to Control the Morphology of Nanocrystal – Polymer Composites in Hybrid Solar Cells** *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (21), 6550-6551.

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1	SYNTHESE DES NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS II-VI.....	53
III.1.1	SYNTHESE DE NANOCRISTAUX CŒURS CdSe.....	53
III.1.2	NANOCRISTAUX COEUR/COUILLE(S) DE CdSe/ZnSe ET DE CdSe/ZnSe/ZNS	56
III.2	ELABORATION D'UNE FONCTION D'ANCRAGE	59
III.2.1	INTRODUCTION	59
III.2.2	SYNTHESE DES ACIDES CARBODITHIOÏQUES	62
III.2.3	ECHANGE DE LIGANDS ET ENROBAGE DE NANOCRISTAUX AVEC DES LIGANDS CARBODITHIOATES	68
III.2.4	ETUDES DE PHOTO-STABILITE DES NANOCRISTAUX ENROBES PAR DES LIGANDS CARBODITHIOATES	72
	<i>Principe de l'étude – dispositif expérimental.....</i>	73
	<i>Etudes préliminaires.....</i>	73
	<i>Etudes approfondies – photo-stabilité en fonction de la nature du nanocrystal et du solvant</i>	75
	<i>Conclusion sur la stabilité des nanocristaux enrobés par des carbodithioates sous irradiation UV en continu et les processus impliqués</i>	82
III.2.5	CONCLUSION SUR L'ACIDE CARBODITHIOÏQUE ET SON UTILISATION POUR FONCTIONNALISER LA SURFACE DE NANOCRISTAUX.....	86
III.3	SYNTHESE D'OLIGOMERES ET DE POLYMERES CONJUGUES	87
III.3.1	OLIGOMERES A BASE D'ANILINE	88
III.3.2	OLIGOMERES A BASE DE THIOPHENE..... <i>Oligomères monofonctionnels.....</i>	89 90
	<i>Oligomères bifonctionnels et oligomères mixtes</i>	93
III.3.3	POLYMERES FONCTIONNELS A BASE DE THIOPHENE	94
III.3.4	CONCLUSION CONCERNANT LA SYNTHESE DES MOLECULES π -CONJUGUEES	98
III.4	SYNTHESE DES STRUCTURES HYBRIDES ET LEUR CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE	99
III.4.1	MATERIAUX HYBRIDES A BASE D'OLIGOMERES MONO-FONCTIONNELS	100
	<i>Par greffage direct</i>	100
	<i>Par greffage indirect</i>	101
III.4.2	MATERIAUX HYBRIDES A BASE D'OLIGOMERES BIFONCTIONNELS	107
III.4.3	MATERIAUX HYBRIDES A BASE DE POLYMERES DE THIOPHENES.....	111
III.5	ETUDES DES PROCESSUS A L'INTERFACE ORGANIQUE-INORGANIQUE.....	113
III.5.1	PHOTOLUMINESCENCE RESOLUE DANS LE TEMPS	113
III.5.2	PHOTOCONDUCTIVITE	118
III.6	ETUDES ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROELECTROCHIMIQUES.....	123
III.6.1	GENERALITES SUR LES TECHNIQUES UTILISEES	123
	<i>Caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique.....</i>	123
	<i>Études spectroélectrochimiques (SECh)</i>	125
III.6.2	ÉTUDES ELECTROCHIMIQUES DES NANOCRISTAUX DE CdSe ENROBES PAR DES LIGANDS ISOLANTS DE TOPO.....	127
III.6.3	ETUDES ELECTROCHIMIQUES ET SPECTROELECTROCHIMIQUES DE MATERIAUX HYBRIDES A BASE DE NANOCRISTAUX DE CdSe ET DE TETRAMERE D'ANILINE.....	129
III.6.4	ELECTROCHIMIE DES MATERIAUX HYBRIDES A BASE DE THIOPHENE	141
III.7	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	147

Chapitre III

Résultats et discussion

Le but de la présente thèse consiste à développer des systèmes hybrides organiques-inorganiques à base d'oligo- ou polymères π -conjugués et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI (**Figure III-1**). Ceci nécessite dans un premier temps la synthèse individuelle de ces composants – plusieurs variations en terme de nature chimique, de taille ou de structure sont envisageables pour chacun des deux.

La liaison de ces deux unités est un point crucial. Elle se fait par l'intermédiaire d'une fonction d'ancrage, présente sur la partie organique, ayant une affinité suffisante pour la surface du nanocristal afin de permettre d'y accrocher les molécules organiques. La stabilité de l'hybride ainsi formé, notamment vis-à-vis d'une irradiation par la lumière UV ou visible, dépend également en grande partie de cette fonction d'ancrage.

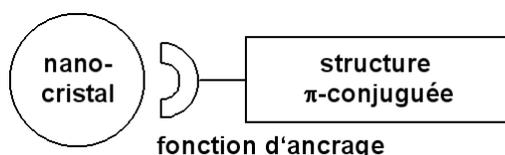
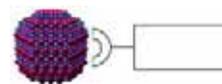


Figure III-1 Schéma d'un hybride organique-inorganique à base de molécules π -conjuguées et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI, liés par l'intermédiaire d'une fonction d'ancrage sur la partie organique ayant une forte affinité avec la surface du nanocristal.

Le présent chapitre se divise en deux grandes parties : la première concerne la synthèse des nanocristaux de semi-conducteurs II-VI de type cœur ou cœur-coquille(s) (III.1, p.53), le développement d'une fonction d'ancrage de type acide carbodithioïque (III.2, p.59), la synthèse des oligo- et polymères π -conjugués de nature et structure différentes, contenant cette fonction d'ancrage (III.3, p.87) puis leur combinaison pour obtenir des matériaux hybrides organiques-inorganiques (III.4, p.99). La deuxième partie présentera alors les différentes méthodes de caractérisation des hybrides obtenus, telles que les mesures de transport (III.5, p.113) ou les études électrochimiques et spectroélectrochimiques (III.6, p.123).

III.1 Synthèse des nanocristaux de semi-conducteurs II-VI



La partie inorganique des matériaux hybrides est constituée de nanocristaux monodisperses de semi-conducteurs II-VI, de type cœur (ex. CdSe) ou cœur-coquille(s) (ex. CdSe/ZnSe, CdSe/ZnSe/ZnS). Pour toutes les synthèses, nous avons utilisé des méthodes développées par REISS *et al.* ^[1,2,3,4], parfois avec de légères modifications. En effet, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanocristaux monodisperses de types et de tailles différents, afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés des hybrides correspondants, et non pas à l'optimisation de ces méthodes.

L'avantage principal des modes opératoires utilisés est qu'ils ne font intervenir à aucun moment un réactif organométallique de nature pyrophorique. Toutefois, les synthèses sont effectuées sous atmosphère inerte en absence d'oxygène, afin d'éviter l'oxydation de la surface ou l'insertion de défauts structuraux, ainsi que pour assurer une bonne reproductibilité.

III.1.1 Synthèse de nanocristaux cœurs CdSe

Le type de synthèse utilisé est appelé ici « voie inorganique » (*cf.* II.3.3, p.28). En bref, cette méthode consiste en l'injection rapide du précurseur de sélénium (Se dissout dans la trioctylphosphine, **TOPSe**) dans une solution contenant le précurseur de cadmium à température élevée. Ce dernier peut être l'oxyde ou des sels de cadmium (ex. **CdO**, stéarate de cadmium **CdSt₂**) complexés par des ligands de type acides carboxyliques ou alkylphosphoniques (ex. acide stéarique **StA**, acide dodécylphosphonique **DDPA**). Le solvant peut être à caractère coordinant (p.ex. oxyde de trioctylphosphine **TOPO**, hexadécylamine **HDA**) ou non-coordinant (ex. octadécène **ODE**) contenant des stabilisants (ex. acides carboxyliques tels que **StA**). En effet, les nanocristaux colloïdaux étant des espèces métastables en comparaison avec les cristaux massifs correspondants, ils doivent être stabilisés cinétiquement ^[5], notamment en les enrobant par une monocouche de molécules organiques (appelées surfactants ou ligands) qui se coordonnent aux atomes surfaciques. Les exigences par rapport aux ligands sont multiples : à la température de synthèse ils doivent se détacher relativement facilement afin de permettre la croissance des cristaux, par contre à température ambiante ils doivent stabiliser les nanocristaux et éviter leur agrégation, donc être liés assez fortement à la surface.

Plus précisément, la formation de nanocristaux se déroule en plusieurs étapes successives. Initialement, le précurseur de cadmium se trouve à une concentration c_0 dans le solvant. L'injection du précurseur de sélénium fait monter la concentration en précurseurs au-dessus du seuil de nucléation et par conséquent, des germes se forment. Ceci entraîne alors une diminution rapide de la concentration. Au moment où elle passe de nouveau en dessous du seuil de nucléation, la formation des germes s'arrête immédiatement. L'injection doit alors être rapide

afin de limiter la nucléation à une fenêtre temporelle étroite – le facteur clé pour la monodispersité des échantillons. Ensuite, les germes croissent rapidement et de manière homogène par consommation des précurseurs restants en solution. Au moment où il n’y a plus assez de précurseurs en solution pour permettre une croissance homogène, la phase de maturation D’OSTWALD commence. Pendant cette phase, les petites particules ayant une énergie de surface plus élevée vont se dissoudre au profit de la croissance des particules plus grandes jusqu’à ce qu’un équilibre soit atteint. En conséquence, le nombre des particules diminue tandis que leur taille moyenne augmente. Généralement, la maturation D’OSTWALD conduit à une dispersion en taille de l’ordre de 15%. Afin d’obtenir des nanocristaux monodisperses ($\Delta d/d < 10\%$), il faut arrêter la réaction avant cette dernière phase.

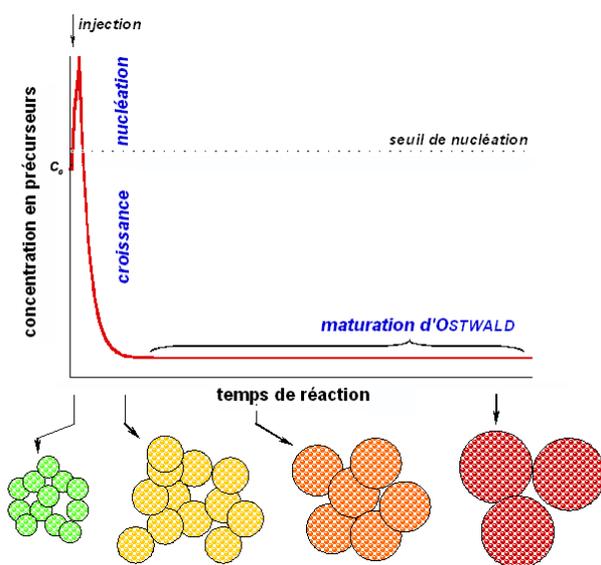


Figure III-2 La synthèse de nanocristaux comporte les étapes suivantes : nucléation homogène des germes initiée par l’injection rapide des précurseurs, croissance des germes en consommant les précurseurs en solution, puis finalement la croissance par dissolution des germes plus petits (maturation D’OSTWALD) [6].

Comme évoqué en II.3.2 (p.25), en raison du confinement quantique, les propriétés optiques des nanocristaux dépendent de leur taille. Leur croissance peut donc être facilement suivie par spectroscopies de photoluminescence ou d’absorption UV-visible, soit par mesure in-situ soit par analyse de prélèvements d’échantillons pris au cours de la réaction (**Figure III-3**). Il existe des relations empiriques corrélant le maximum d’absorption UV-visible du pic excitonique avec la taille des nanocristaux [7] ou la largeur à mi-hauteur (**FWHM**, angl. *full-width at half maximum*) de la raie de fluorescence avec la distribution en taille [8]. Ces paramètres faciles à déterminer donnent déjà une bonne indication sur les échantillons. Par contre, la microscopie électronique à transmission (**TEM**) reste incontournable pour déterminer directement la taille, la distribution des tailles, ainsi que la forme des nanocristaux.

A part la taille du nanocristal, il peut être important de connaître le nombre d'atomes constituant le nanocristal et encore plus le nombre d'atomes de surface, notamment pour estimer la masse molaire du nanocristal et le nombre de ligands liés à la surface. (**Cadre III-1**)

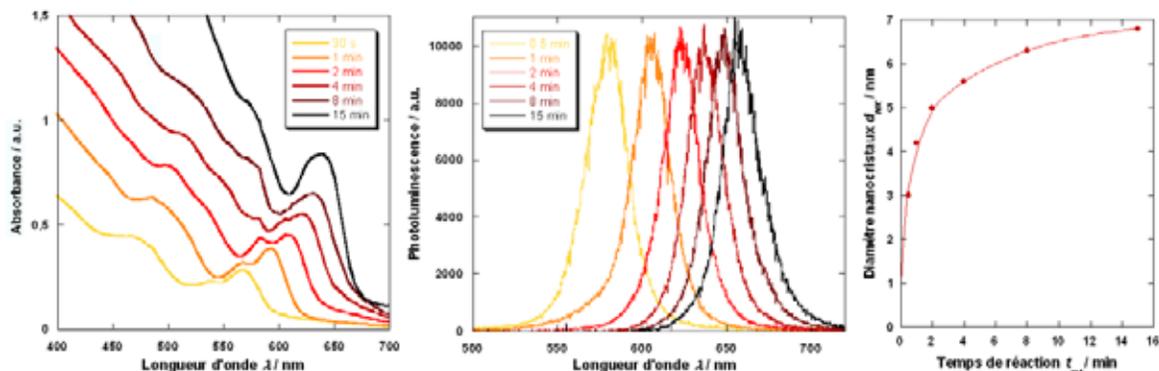


Figure III-3 Suivi de la croissance des nanocristaux cœurs CdSe de 6,8 nm en taille, par mesure d'absorption UV-visible et photoluminescence des prélèvements. Evolution de la taille de l'échantillon en fonction du temps de réaction.

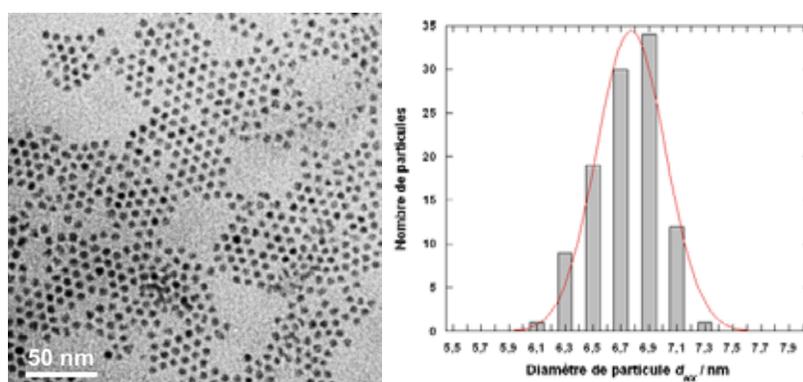


Figure III-4 Image TEM des nanocristaux cœurs CdSe de 6,8 nm en taille.

Nous avons synthétisé des échantillons de nanocristaux de trois tailles : 3,0 nm, 4,5 nm et 6,5 nm, dont les protocoles de synthèse détaillés sont rassemblés dans la partie IV.1 (p.159). Les différences dans les synthèses résident essentiellement dans le choix du ligand (stéarate, TOPO) ou du solvant (TOPO, octadécène). De manière générale, les rendements de synthèse sont faibles (30-50%, en fonction de la taille), car on arrête la réaction relativement tôt afin de limiter la dispersion des tailles.

Les caractéristiques spectroscopiques (spectres d'absorptions structurés, faible largeur de raie d'émission) et microscopiques indiquent une bonne qualité des échantillons au niveau de leur monodispersité. Néanmoins, le rendement quantique reste faible : de l'ordre de 5-10%, des valeurs typiques pour des nanocristaux cœurs. En effet, le taux de couverture de la surface par la couche de ligands organiques n'excède généralement pas 40-60% ^[9,10]. Il reste donc de

nombreuses liaisons pendantes, qui agissent comme des pièges favorisant des recombinaisons non-radiatives, ce qui limite le rendement quantique. Une meilleure passivation de la surface peut être réalisée par la croissance d'une coquille semi-conductrice.

Cadre III-1 : Estimation de la taille et de la masse molaire d'un nanocrystal de CdSe

La taille du nanocrystal (diamètre d / nm) peut être estimée à partir du maximum d'absorption UV-visible (λ_{\max} / nm) en utilisant la relation établie par Yu *et al.* [7] :

$$d(nm) = 1,6122 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda_{\max}^4 - 2,6575 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda_{\max}^3 + 1,6242 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda_{\max}^2 - 0,4277 \cdot \lambda_{\max} + 41,57$$

La distribution des tailles des nanocristaux ($\Delta d/d$) peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur et du maximum du pic de photoluminescence (λ_{PL} / nm) en utilisant la relation suivante [8] avec $A = 0,0566$ et $B = 0,0071$ (pour des tailles comprises entre 2 et 4 nm):

$$\frac{\Delta d}{d} = e^{\left(\frac{B \cdot FWHM}{2}\right)} - e^{\left(\frac{B \cdot \lambda_{PL}}{2}\right)} \quad \text{et} \quad d = A \cdot e^{B \cdot \lambda_{PL}}$$

Nous avons observé qu'une FWHM inférieure à 30 nm indique généralement $\Delta d/d < 10\%$, si $\lambda_{PL} > 550$ nm.

On peut calculer le volume du nanocrystal, ainsi que le nombre (n) d'unités CdSe le constituant, sachant que la densité de CdSe (matériau massif, structure wurtzite) est de $5810 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [11].

$$n_{CdSe} = \frac{\rho_{CdSe}}{m_{CdSe}} \cdot V_{nanocrystal} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{5810 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{191,37 \cdot 1,66054 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \cdot r_{nanocrystal}^3 (m)$$

Ensuite, on s'intéresse au nombre d'atomes à la surface, n_s . Pour cela, on tient compte de l'épaisseur de la couche extérieure (ce qui correspond à la distance entre deux voisins les plus proches) qui est de 0,263 nm pour le CdSe. On calcule alors le nombre d'unités CdSe à l'intérieur du cristal en diminuant le rayon de la valeur pour la couche extérieure. La différence donne alors une indication du nombre d'atomes de Cd et de Se à la surface. Il faut bien retenir que ceci est uniquement une indication, car il y a généralement un excès de Cd à la surface [9].

Pour calculer la masse molaire du nanocrystal, on calcule dans un premier temps celle du cœur inorganique, puis on estime celle de la couche des ligands organiques. Pour cette dernière, on suppose que les ligands (en général du TOPO) ne complexent que les atomes de Cd. Vu l'incertitude sur le nombre d'atomes de Cd, la masse molaire peut seulement être une estimation possédant une incertitude d'environ 30%.

III.1.2 Nanocristaux coeur/coquille(s) de CdSe/ZnSe et de CdSe/ZnSe/ZnS

La croissance d'une coquille semi-conductrice recouvrant le cœur des nanoparticules passive toutes les liaisons pendantes et constitue une barrière tunnel entre les porteurs du cœur et la surface extérieure, ce qui améliore de manière significative les propriétés optiques du nanocrystal. Pour ce type de nanocristaux, des valeurs de rendement quantique supérieures à 50%, voire jusqu'à 85% (après recuit), peuvent être atteintes [2]. Ceci est évidemment intéressant pour toute application mettant en jeu cette propriété, telle que le marquage biologique ou les diodes électroluminescentes (cf. II.3.6, p.30).

Différents matériaux de coquille sont possibles : le sulfure de zinc ZnS a été abondamment étudié, car il possède un alignement de bande favorable avec le CdSe [12] et assure un bon confinement des électrons et des trous. Par conséquent, on observe une augmentation de

la photoluminescence d'un facteur 2,8 par rapport au cœur seul ^[12]. Un autre matériau de coquille envisageable est le séléniure de zinc (ZnSe) ^[2]. La principale raison de ce choix est que le désaccord de maille (**Tableau III-1**) relatif au CdSe est plus faible pour le ZnSe que pour le ZnS, ce qui diminue la formation de défauts structuraux à la surface du cœur lors de la croissance, principale cause de l'existence de centres de recombinaison non radiatifs. Le rendement peut alors être augmenté d'un facteur 5,6 (18% non optimisé par recuit) ^[12]. Il est donc intéressant de combiner les avantages du ZnS (bon confinement) et du ZnSe (faible désaccord de maille) en un matériau de type double-coquille CdSe/ZnSe/ZnS. En effet, on arrive à des rendements quantiques encore plus élevés (25%) sans optimisation par recuit ^[3,12] (**Figure III-5**). Il est à noter que l'épaisseur de la coquille influence également le rendement quantique et qu'il y a un optimum, probablement en raison de défauts structuraux qui peuvent se former dans des coquilles plus épaisses ^[2] (cf. **Figure II-23a**, p.28).

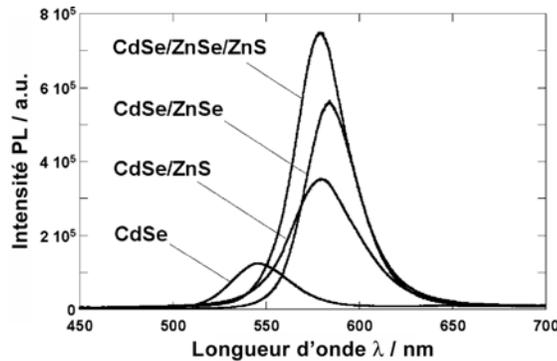


Figure III-5 Influence du matériau de coquille sur l'intensité de photoluminescence. Les spectres sont directement comparables, car le même lot de nanocristaux cœurs a été utilisé pour tous les échantillons et les concentrations sont identiques ^[3].

Matériau de coquille	Largeur de bande interdite E_g / eV	Désaccord de maille par rapport à CdSe (cœur) / %
ZnS	3,72	10,6
CdS	2,50	3,8
ZnSe	2,82	6,3

Le désaccord de maille se calcule à partir des paramètres de maille élémentaire des deux matériaux mis en contact a_1 (cœur) et a_2 (coquille) :

$$\frac{a_1 - a_2}{a_1}$$

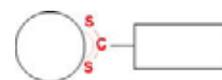
Tableau III-1 Désaccord de maille de quelques matériaux de coquille par rapport à des nanocristaux cœurs de CdSe, ainsi que leur gap (E_g). Les valeurs de paramètres de mailles sont répertoriées ^[11].

Les méthodes utilisées pour le dépôt de la coquille sont essentiellement les mêmes que celles employées pour la préparation du cœur. Cependant, deux différences importantes sont à noter : une injection lente des précurseurs (débit de l'ordre de 2 ml / 15 min ajusté à l'aide d'un pousse-séringue) à des températures de réaction relativement basses (160 à 220°C). Ces

dispositions sont nécessaires pour favoriser un dépôt épitaxial des composants de la coquille sur les cristaux et pour éviter la nucléation de germes en parallèle.

On utilise souvent le stéarate de zinc (ZnSt_2) comme précurseur de zinc, le sulfure de bis(triméthylsilyle) ($(\text{TMS})_2\text{S}$) comme source de soufre et toujours le **TOPSe** pour le sélénium. Ils peuvent être additionnés en mélange, $\text{ZnSt}_2/(\text{TMS})_2\text{S}$ ou $\text{ZnSt}_2/\text{TOPSe}$ respectivement ^[3], ou l'un après l'autre, afin de former une monocouche de cations, puis de l'anions, *etc.*

III.2 Elaboration d'une fonction d'ancrage*



III.2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu plus haut (*cf.* chapitre III.1.1, p.53), les nanocristaux colloïdaux sont stabilisés par une monocouche de molécules organiques (surfactants, ligands) liées aux atomes de la surface. En plus de sa fonction de protection, cette monocouche de ligands permet d'ajouter des fonctionnalités ou de modifier les propriétés de la surface du nanocristal, par exemple en variant le groupe terminal du ligand. La stabilité de la liaison des ligands avec les atomes de la surface des nanocristaux est le point clé, car elle détermine la stabilité de l'entité complète nanocristal/ligands.

L'interaction des ligands avec la surface se fait par un groupement chimique présent sur le ligand, qu'on appelle « fonction d'ancrage ». Dans la littérature, on trouve souvent des oxydes de phosphine (p.ex. TOPO, utilisé lors de la synthèse) ^[13], des amines ^[14] ou des thiols ^[15] assurant cette fonction (**Tableau III-2**).

<i>Ligand</i>	<i>Matériau de nanocristaux</i>	<i>Références</i>
R-OH	Fe _x O _y	16
R-COO ⁻ , R-COOH	Fe _x O _y , Ni, TiO ₂	17,18
R-NH ₂	CdSe	19
R-SH	Cu, Ag, Au	20
	CdTe, CdSe, CdS, ZnS	15,21,22
	PbS	23
	FePt	24
	Pd, Pt	25
R-SS-R'	Ag, Au	26
	CdS	22
RS ₂ O ₃ ⁻ Na ⁺	Au	27
RSeH	CdS, CdSe	15,28
R ₃ P	Au	29
	CdS, CdSe, CdTe	30
R ₃ P=O	Co	31
	CdS, CdSe, CdTe	30
RPO ₃ ²⁻ /RP(O)(OH) ₂	CdSe, CdTe	32
R-N≡C	Pt	33
pyridine	CdS, CdSe, CdTe	30

Tableau III-2 Principaux types de ligands pour de nanoparticules, selon la référence 34.

* Les résultats présentés dans ce chapitre font partie des demandes de brevet français FR 2862955 A1 et européen EP 1548431 A1 par Peter Reiss, Claudia Querner et Nicolas Charvet. Ils sont partiellement publiés dans le *Journal of The American Chemical Society* Vol.126 No.37 (2004), pages 11574-11582 par Claudia Querner, Peter Reiss, Joël Bleuse et Adam Pron.

On a peu de certitude concernant la nature de la liaison entre le nanocrystal et ses ligands. En général, on se sert des concepts de la chimie de coordination / chimie des complexes, ainsi que de la chimie de surface des matériaux massifs. On explique alors l'interaction avec la surface comme liaison dative des paires d'électrons libres des ligands (bases de LEWIS) vers les atomes de cadmium à la surface (acides de LEWIS). C'est-à-dire que les ligands ne sont pas liés de manière covalente à la surface. Ils peuvent donc être échangés, exactement comme les ligands dans les complexes de la chimie de coordination classique. En effet, il s'agit d'un équilibre entre les nanocristaux enrobés de ligands initiaux et ceux liés aux nouveaux ligands (**Figure III-6**).

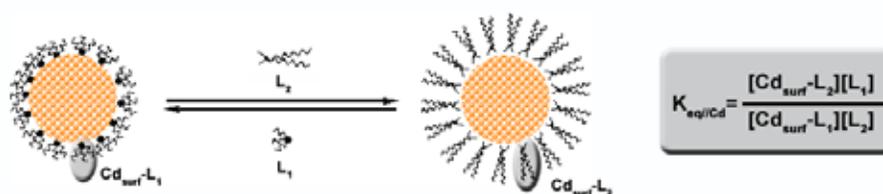


Figure III-6 Equilibre d'échange de ligands autour d'un nanocrystal. La position d'équilibre dépend fortement de la nature chimique des ligands et de leur affinité pour la surface du nanocrystal. L'équilibre peut aussi être influencé par des paramètres réactionnels (température, temps de réaction, solvants) : selon le principe de LE CHATELIER, il peut être déplacé au profit du produit de la réaction (c.à.d. nanocristaux avec les nouveaux ligands à la surface) en utilisant un grand excès des nouveaux ligands.

La position d'équilibre est influencée par l'énergie des liaisons formées par rapport aux liaisons existantes, par l'excès de nouveaux ligands dans le mélange réactionnel et d'autres paramètres réactionnels tels que la température ou la durée de la réaction. Le premier facteur étant dominant, il est intéressant d'estimer qualitativement les forces des liaisons. Pour cela, on peut emprunter les approches de la chimie de coordination, c'est-à-dire celles des complexes d'ions métalliques. En raison des effets entropiques (et stériques), les ligands multidentates (ce sont des ligands avec plusieurs sites coordinants) forment des complexes plus stables par rapports aux ligands ayant un seul atome liant ^[35]. Pour un même nombre de sites de coordination, on peut estimer la stabilité du complexe en utilisant le principe de PEARSON (principe HSAB, *angl. hard and soft acids and bases*) ^[36]. Ce principe consiste en une classification des acides et bases de LEWIS, donc des accepteurs ou donneur de paires d'électrons, selon leur dureté. Les complexes acido-basiques à partir de constituants d'une dureté comparable sont relativement plus stables que des complexes de combinaison dur/mou. Les liaisons formées sont de caractère plutôt ionique dans un couple dur/dur et de nature plutôt covalente dans une combinaison mou/mou. Cette préférence concernant la formation de liaison se reflète également dans l'équilibre de complexation. Pour donner un exemple, les atomes/ions de cadmium sont classifiés comme « mou », il vont donc préférentiellement se lier à une base molle contenant des atomes de soufre, plutôt qu'à l'oxygène qui est considéré comme « dur ».

Une grande affinité de la fonction d'ancrage pour la surface des nanocristaux permettant un échange de ligands rapide et (quasi-)complet répond essentiellement au besoin de pouvoir

facilement varier les propriétés chimiques du nanocrystal. Par contre, il ne faut pas oublier que les ligands servent aussi à passiver la surface du nanocrystal et à éviter une agrégation de plusieurs nanocristaux. Pour cela, on a besoin de liaisons non seulement fortes, mais également photostables, dans le cas d'application optique ou optoélectronique des nanocristaux. En effet, on observe dans certains cas une forte activité photochimique des liaisons entre les atomes de surface et les ligands, ce qui se traduit souvent par une instabilité photochimique. Parmi les fonctions d'ancrage citées plus haut (**Tableau III-2**), seul le groupement thiol a montré de bonnes propriétés. Associant une grande facilité de synthèse et une forte affinité pour la surface des nanoparticules, ces ligands sont parmi les plus utilisés pour passiver des nanocristaux de semi-conducteurs ou métalliques. Néanmoins, lors de l'irradiation en continu avec de la lumière visible ou UV, on observe une désorption des ligands de la surface et la formation des molécules disulfures. Les nanocristaux ne sont plus stabilisés sous forme colloïdale, s'agrègent et finalement précipitent ^[5].

Nous recherchons donc une fonction d'ancrage ayant une grande affinité pour la surface de nanocristaux de CdSe, mais aussi d'autres systèmes tel que CdSe/ZnSe/ZnS. Les liaisons formées entre les nouveaux ligands et les atomes métalliques de la surface doivent être les plus fortes possibles afin de stabiliser efficacement les nanocristaux contre la photodégradation.

En conclusion des réflexions ci-dessus, nous avons alors choisi d'investiguer des ligands chélates, plus précisément des ligands bidentates, à base de soufre (en raison du couple mou/mou Cd/S) comme fonction d'ancrage. Il s'agit des acides carbodithioïques (ou les anions correspondants appelés carbodithioates) qui forment un cycle à 4 atomes avec l'atome métallique de surface lors de la complexation.

Bien que leur synthèse soit connue depuis un siècle ^[37], les acides carbodithioïques et leurs dérivés sont beaucoup moins étudiés que les composés « dithio » comportant un hétéroatome en voisinage du groupe -CS₂ (**Figure III-7**), tels que des dithiocarbamates et xanthates, ou encore des dithiophosphates ^[38].

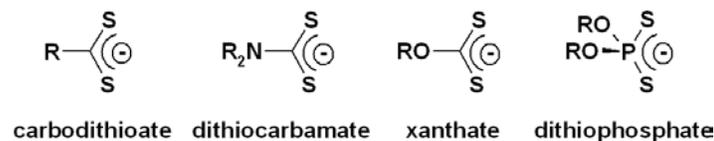


Figure III-7 Des ligands chélates à base de soufre.

A priori, tous ces ligands devraient être adaptés pour la fonctionnalisation des nanocristaux, car les complexes correspondants avec des ions métalliques sont stables et bien étudiés ^[39,40,41]. Néanmoins, nous n'avons pas réussi à effectuer l'échange de ligands avec des

dithiocarbamates ou des xanthates. Sous forme de sel, ils ne sont pas solubles dans le même solvant que les nanocristaux et sous forme d'acide libre, ils ne sont pas stables. Pour cette raison, nos études porteront exclusivement sur des ligands carbodithioates.

III.2.2 Synthèse des acides carbodithioïques

Les acides carbodithioïques peuvent être synthétisés par une réaction organométallique de type GRIGNARD [42] sur du disulfure de carbone (CS_2) [37,43], et par réaction avec du soufre élémentaire, s'il s'agit d'un composé de type bromométhylaryle [44,45]. Lors de la synthèse il faut respecter certaines précautions notamment dues à la sensibilité des acides libres à l'oxydation et à la toxicité du CS_2 .

Dans une première étape, nous avons envisagé de synthétiser une série de ligands à différentes polarités (**L1-4**, **Figure III-8**) afin d'étudier leur comportement et leur stabilité sur des nanocristaux dans différents solvants (p.ex. chloroforme, éthanol, eau). On s'est également intéressé à l'influence de la nature de l'espaceur voisin du groupe carbodithioate (aliphatique ou aromatique).

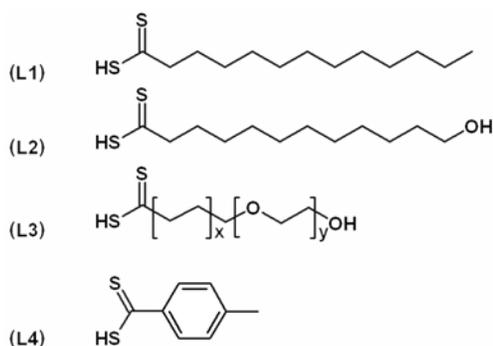


Figure III-8 Ligands envisagés pour étudier la fonction carbodithioïque : acide *n*-tridécanedithioïque (**L1**), acide 12-hydroxy-dodécanedithioïque (**L2**), acide 6-[2-(2-hydroxy-éthoxy)-éthoxy]hexanedithioïque (**L3** avec $x = 5$, $y = 2$) et acide 4-méthylthiobenzoïque (**L4**).

Nous avons choisi de synthétiser **L1** car son analogue thiolé (dodécane-thiol, **Alk-SH**) est décrit comme un des ligands les plus stables sous irradiation pour des nanocristaux de CdSe [5]. **L1** ne différant que dans sa fonction d'ancrage de **Alk-SH**, les stabilités des nanocristaux enrobés par ces deux ligands sont alors directement comparables et les différences proviendront uniquement de la fonction utilisée. **L2** autour des nanocristaux devrait les solubiliser dans des solvants tels que l'éthanol. Un ligand de type **L3** pourrait être optimisé en vue de l'hydrosolubilité, assurée par les ponts éthoxy (répété y fois) et la fonction hydroxyle. Une couche hydrophobe sert à repousser les molécules d'eau le plus loin possible de la surface du nanocristal et à éviter son oxydation (chaîne hydrocarbure de longueur x). Le ligand *aromatique* **L4** a été choisi pour aisément caractériser l'échange de ligands sur des nanocristaux par RMN du

proton ($\delta(\text{Ar-CH}_3) = 2,3$ ppm) en comparaison avec le 4-méthoxythiophénole **Ar-SH** ($\delta(\text{Ar-O-CH}_3) = 3,7$ ppm), qui est commercial.

Les synthèses de **L1** et **L4** sont effectuées directement par réaction des dérivés bromés commerciaux sur du magnésium, puis sur du disulfure de carbone ^[43], avec de bons rendements de l'ordre de 60 à 70 %. Pour **L2** une étape de protection du groupement alcool par le dihydropyrane ^[46] a précédé la réaction de GRIGNARD ^[43], suivie de la déprotection par l'acide *p*-toluènesulfonique dans du méthanol ^[47]. Le rendement global était de 70 %.

La synthèse du ligand **L3** s'est révélée plus difficile (**Figure III-9, I**). On a pu synthétiser en trois étapes le dérivé bromé nécessaire: par exemple le 2-(2-{2-[2-(11-bromoundécyl)éthoxy]-éthoxy}éthoxy) tétrahydropyrane (**10**) avec un rendement global de 78 %. La réaction de GRIGNARD correspondante ne s'est en revanche pas faite. Sachant que généralement, la présence de ponts éther (ex. synthèse de **L2**) favorise des réactions de type GRIGNARD par une stabilisation du complexe réactif, ce résultat nous a étonné. Nous supposons qu'une interaction se produit entre le magnésium et plusieurs ponts éther de la même molécule, ce qui conduit à une sorte de blocage du catalyseur empêchant la réaction. Ce problème n'a pas pu être surmonté même en utilisant un plus grand excès de magnésium ou une molécule possédant moins de ponts éther (**13**). On a alors essayé une réaction organo-lithien pour substituer le bromure en carbodithioate, mais cette réaction a conduit à un dérivé xanthate par réaction au niveau des ponts éthers de la molécule. Le produit n'était donc pas un ligand hydrosolubilisant.

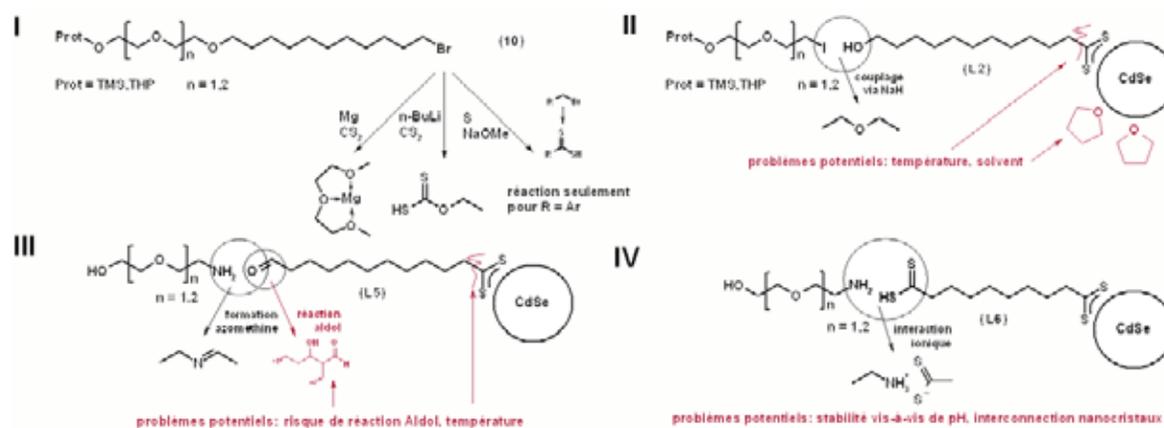


Figure III-9 Récapitulatif de réactions testées pour obtenir des ligands hydrosolubilisants à base d'acides carbodithioïques (de type **L3**). **I** Synthèse directe du ligand par différentes voies (organomagnésien, organolithien et par soufre élémentaire). **II** et **III** couplage d'amino(éthoxy)éthanol sur des nanocristaux fonctionnalisés avec des groupes hydroxyle ou formyle. **IV** couplage d'amino(éthoxy)éthanol sur les nanocristaux fonctionnalisés par des diacides dithioïques via des interactions ioniques.

En raison de difficultés de la synthèse directe du ligand **L3**, nous nous sommes orientés vers une fonctionnalisation des nanocristaux en deux étapes (**Figure III-9, II-IV**). Dans un premier temps, les ligands de synthèse (TOPO) sont échangés par un ligand bifonctionnel de

type HS(S)C-(CH₂)_n-Z. Ensuite le bloc oligo-/poly(éthylène glycole) (PEG) est introduit par une réaction de couplage adéquate. Cette approche a en plus l'avantage d'être plus flexible et modulaire, car elle offre de multiples combinaisons possibles. La première possibilité testée consistait à enrober les nanocristaux avec **L2** (Z = OH), puis à former un pont éther par réaction d'un iodo-éthoxy-éthoxy-tétrahydropyrane sur le groupe hydroxyle extérieur ^[48] (**Figure III-9, II**). La réaction s'est faite dans du THF en présence de NaH, au reflux pendant 15 h. On n'a pas obtenu le produit souhaité, par contre il n'est pas facile de déterminer si le grand excès de THF, connu pour se lier à la surface du nanocristal, a partiellement enlevé les ligands carbodithioates ou si le chauffage à température relativement élevée pendant un temps prolongé a décomposé en partie les ligands. On tend à supposer une combinaison des deux facteurs qui a empêché cette voie de synthèse.

Une autre possibilité de ligand bifonctionnel est une structure de type formyl-alkyl-carbodithioate (Z = CHO), tel que le ligand **L5** (**Figure III-10**). Le groupe aldéhyde permet de greffer par une réaction de condensation des amines primaires en formant une liaison azométhine ^[49]. Pour obtenir des nanocristaux hydrosolubles, on a envisagé l'échange de ligands avec **L5**, suivi du couplage d'un amino-éthoxy-éthoxy-éthanol dans l'éthanol (**Figure III-9, III**).

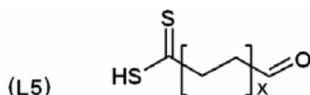


Figure III-10 Ligand bifonctionnel portant une fonction aldéhyde et une fonction carbodithioate.

Une fonction aldéhyde peut principalement être introduite dans une molécule de deux manières : par réduction d'un chlorure d'acide ^[50] ou par oxydation partielle d'un alcool ^[51]. Dans un premier essai, nous avons synthétisé le bromohexanal, puis protégé la fonction aldéhyde par le néopentylglycol. La réaction de GRIGNARD de cette molécule, de même que pour une molécule de comparaison commerciale (2-(2-Brom-éthyl)-1,3-dioxane) ont conduit à des acides carbodithioïques avec de bons rendements (80%). Malheureusement, ils se décomposent au moment de la déprotection, d'une manière non comprise à l'heure actuelle. Nous avons alors choisi la voie d'oxydation partielle du ligand **L2** par du chlorure d'oxalyle et par du DMSO (réaction de SWERN ^[51]) qui nous a fourni en une étape le ligand **L5** désiré avec un très bon rendement (79-93%). Un échange sur les nanocristaux conduit alors à des nanocristaux solubles dans l'éthanol, puis on y ajoute un PEG aminé comportant le nombre de ponts éther souhaité ^[49]. Par contre, les nanocristaux ne sont pas encore solubles dans l'eau. Ceci pourrait être dû à une réaction de type « aldol » entre les différents groupes aldéhydes situés à proximité les uns des autres.

Finalement, nous avons essayé de fonctionnaliser la surface des nanocristaux par un diacide dithioïque (**L6**), sur lequel nous avons envisagé de coupler l'amino(éthoxy)éthanol par une interaction ionique, c'est-à-dire en formant un sel ammonium-carbodithioate. Effectivement,

nous sommes arrivés à disperser une partie des nanocristaux dans l'eau, mais ils reprécipitent très vite. Nous supposons que les interactions ne sont pas assez fortes entre les groupes amines et carbodithioates, et que ce dernier a préférentiellement tendance à se lier à la surface d'un autre nanocristal à proximité en rompant l'interaction ionique avec le groupement amine, conduisant à la précipitation des nanocristaux.

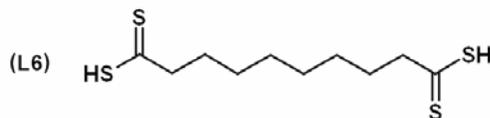


Figure III-11 Ligand bifonctionnel portant deux fonctions carbodithioates.

Bien que cette approche ne nous ait pas encore permis de transférer les nanocristaux dans l'eau, la conception des ligands bifonctionnels, qui servent comme molécules de liaison entre le nanocristal d'une part et une autre molécule d'autre part, donne beaucoup plus de flexibilité pour la préparation de nouveaux matériaux nano-hybrides. En effet, il n'est pas nécessaire de changer les voies bien établies de préparation des greffons (molécules à greffer sur les nanocristaux). On verra cela plus en détail dans le chapitre III.4.

Caractérisation spectroscopique des acides carbodithioïques

Comme tout groupement fonctionnel, les acides carbodithioïques ont des « signatures » caractéristiques, notamment en RMN, absorption UV-visible et IR, permettant de les identifier :

Leurs *spectres d'absorption UV-visible* (Figure III-12) sont caractérisés par une forte absorption vers 300 nm, correspondant à la transition $\pi-\pi^*$ [52], dont les coefficients d'extinction ϵ correspondants sont de l'ordre de $\log \epsilon \sim 3,4$ dans le cas des acides aliphatiques [38] et de l'ordre de $\log \epsilon \sim 4,2$ pour les acides aromatiques [38,53]. Il existe d'autres bandes d'absorptions, notamment pour les acides aromatiques dans la partie visible du spectre (vers 500 nm), correspondant à la transition $n-\pi^*$. Elles ont des coefficients d'extinction beaucoup plus faibles (de l'ordre de $\log \epsilon \sim 1,7-2,4$) [52,53].

Dans le *spectre RMN-¹H* typique (Figure III-13) d'un acide carbodithioïque aromatique, on peut observer le proton du groupement acide (vers 6 ppm), qui n'est par contre généralement pas visible dans le cas des acides aliphatiques. Cependant, dans ces derniers, les protons en α de la fonction montrent un déplacement chimique caractéristique vers 2,8 ppm. En ce qui concerne les spectres RMN-¹³C, les carbones quaternaires portant les deux atomes de soufre se trouvent à de très forts déplacements chimiques, de l'ordre de 228 ppm pour des acides aromatiques et aux alentours de 238 ppm pour des acides aliphatiques [54]. Quand les acides carbodithioïques se trouvent sous forme de sel, le signal correspondant au carbone quaternaire est généralement situé au-delà de 250 ppm, voire 270 ppm pour les sels d'acides aliphatiques [54]. Dans le cas des acides

aliphatiques, on constate en plus un déplacement caractéristique d'environ 52 ppm correspondant au carbone en position α du groupe $-C(S)SH$.

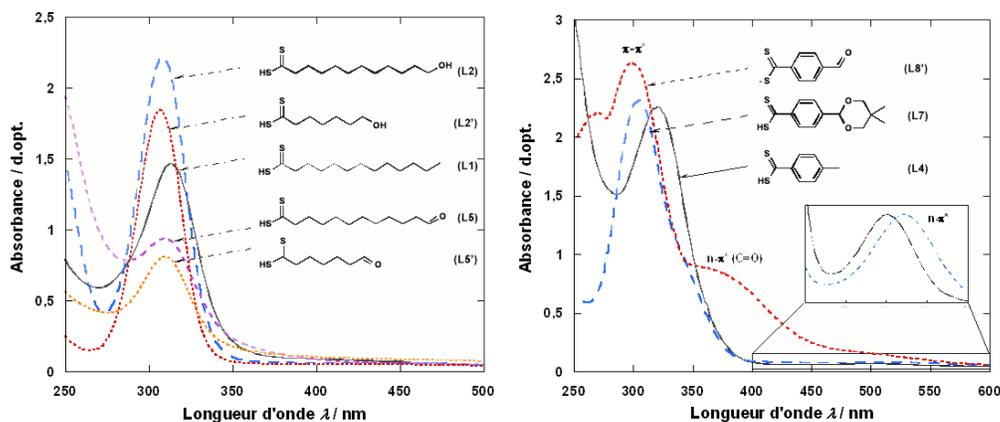


Figure III-12 Spectres d'absorption UV-visible de différents acides carbodithioïques enregistrés en solution dans le chloroforme.

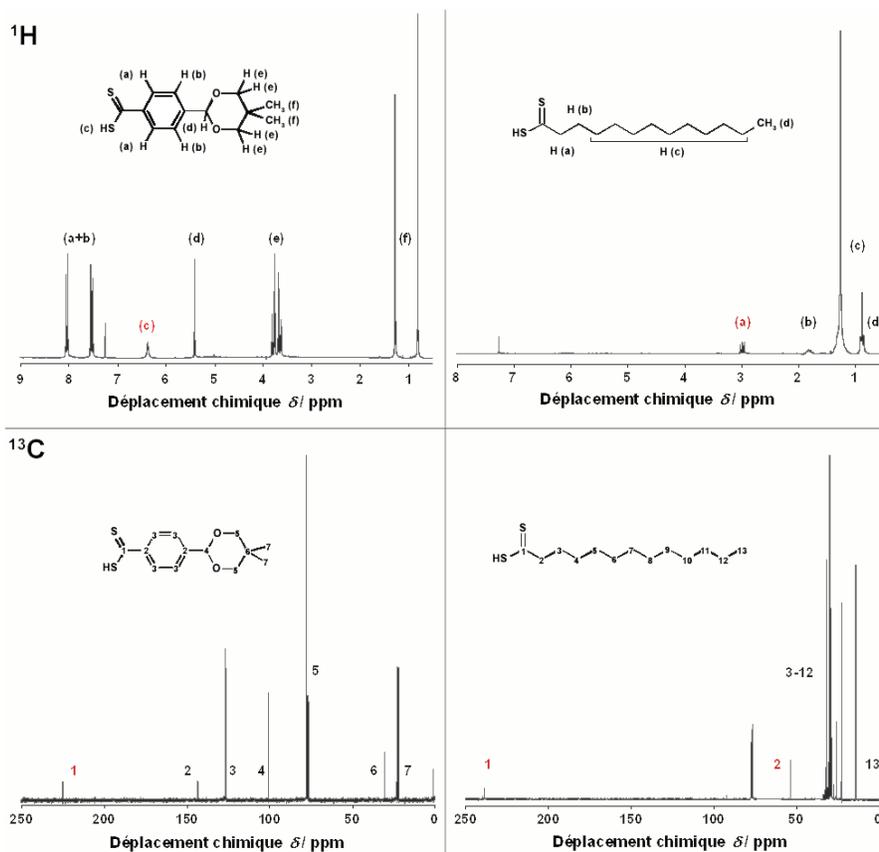


Figure III-13 Spectres RMN (dans $CDCl_3$) des acides carbodithioïques aliphatiques (ex. l'acide tridécanedithioïque **L1**) et aromatiques (ex. l'acide 4-(5,5-diméthyl-[1,3]-dioxan-2-yl)-diithiobenzoïque **L7**). En rouge, les pics caractéristiques de la fonction carbodithioïque elle-même et des carbones/protons les plus proches (position α).

Dans les *spectres infrarouge*, les bandes vibrationnelles du groupement carbodithioïque sont très peu intenses, contrairement à son analogue carboxylique. Elles se trouvent dans des zones spectrales aux alentours de 1240 cm^{-1} (acide libre, esters) ^[52,55] et entre 1050 et 950 cm^{-1} (forme anionique) ^[44,54,56]. Ce décalage provient de la différence de la constante de force des deux liaisons. En effet, la liaison double C=S de l'acide libre est caractérisée par une constante de force plus élevée que la liaison C≡S (d'ordre 1,5) dans l'anion -C(S)S⁻, ce qui a pour conséquence que la bande d'absorption IR correspondante à la double liaison est située à des nombres d'onde plus élevés ^[57]. Notre expérience montre que, selon le produit, on peut distinguer ces bandes caractéristiques plus ou moins facilement en fonction du nombre d'autres bandes présentes dans la région spectrale correspondante, telles que les bandes vibrationnelles des chaînes alkyles, cycles aromatiques ou encore des alcools, aldéhydes, *etc.* Il est à noter qu'on ne trouve pas de valeurs des bandes d'absorption IR pour les acides carbodithioïques libres dans la littérature, probablement en raison de leur instabilité. En effet, leur identification se fait généralement par transformation dans un sel, très souvent celui de piperidinium, ou dans un ester. Les bandes d'absorption IR, caractéristiques de la vibration d'élongation symétrique du C=S, ou C(S)S⁻ respectivement, sont également présentes dans les spectres des composés type xanthate ou dithiocarbamate ^[55,58] avec des valeurs de nombres d'onde comparables. Les résultats obtenus sur les différents ligands acides dithioïques et dithioates synthétisés sont rassemblés au **Tableau III-3**, en comparaison avec quelques exemples de la littérature.

<i>composé</i>	$\nu(\text{C}=\text{S}) / \text{cm}^{-1}$	<i>Ref.</i>
C ₁₂ H ₂₅ -CS(S)H (L1)	1242	
HO-C ₁₁ H ₂₂ -CS(S)H (L2)	1261	
OHC-C ₁₀ H ₂₀ -CS(S)H (L5)	1259	
HO-C ₆ H ₁₂ -CS(S)H (L2')	1259	
OHC-C ₅ H ₁₀ -CS(S)H (L5')	1259	
H ₃ C-C ₆ H ₄ -CS(S)H (L4)	1244	
O ₂ H ₁₁ C ₆ -C ₆ H ₄ -CS(S)H (L7)	1240	
OHC-C ₆ H ₄ -CS(S)H (L8)	1232	
L1 – K ⁺ / Cd ²⁺ / Zn ²⁺	966 / 962 / 960	
L4 – Cd ²⁺ / Zn ²⁺	1039 / 1042	
Dithio-isobutyrate de Na ⁺ , Li ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ ou Cs ⁺	949-956	54
4-methyl(dithio)benzoate de Na ⁺ , Li ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ ou Cs ⁺	1008-1028	54
Naphthalene-2,6- dicarbo(dithio)ate-dipiperidinium	1000	44
Biphenyl-4,4'-dicarbo(dithio)ate- dipiperidinium	1005	56
Benzene-1,4-dicarbodithioic acid	1190, 1220	45
bis-(1-methyl-2-oxo-propyl) ester	1216	44

Tableau III-3 Bandes d'absorption infra-rouge des ligands de type acide carbodithioïques sous forme protonée et sous forme déprotonée (complexes de K⁺, Cd²⁺, Zn²⁺), en comparaison avec des valeurs rapportées dans la littérature.

III.2.3 Echange de ligands et enrobage de nanocristaux avec des ligands carbodithioates

Pour enrober les nanocristaux avec les ligands carbodithioates, il faut effectuer un échange avec les ligands d'origine (TOPO), *cf.* **Figure III-6**, p.60. Le premier point à vérifier est le taux d'échange. Nous avons étudié d'abord l'échange du ligand **L4** sur un nanocristal enrobé des molécules de TOPO et cela en comparaison avec le 4-méthoxy-thiophénol (**Ar-SH**). Comme indiqué plus haut, ces deux ligands possèdent des signaux caractéristiques des protons aromatiques en RMN ^1H (**Figure III-14**), permettant ainsi un suivi de l'échange. Les spectres des nanocristaux de CdSe enrobés de ligands TOPO possèdent seulement les pics caractéristiques des chaînes alkyles dans la gamme de 0,5 à 1,5 ppm. Les spectres des nanocristaux fonctionnalisés par le 4-méthoxybenzénethiolate **CdSe-HS-Ar** ont un signal à 3,7 ppm provenant du groupement méthoxy, et finalement, les nanocristaux enrobés par le 4-méthylthiobenzoate **CdSe-L4** peuvent être identifiés par leurs protons méthyles à 2,3 ppm (**Figure III-15**). Cette séparation des pics caractéristiques facilite une détermination quantitative du degré d'échange par intégration de pics.

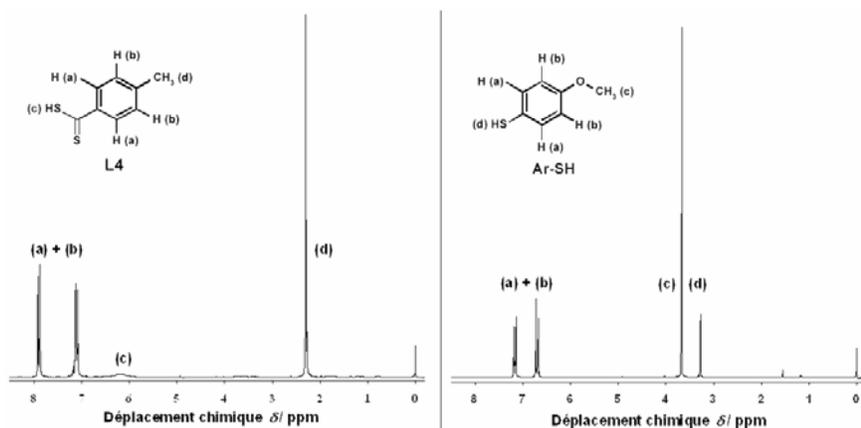


Figure III-14 Spectres RMN ^1H (dans CDCl_3) de l'acide 4-méthylthiobenzoïque **L4** (gauche) et de 4-méthoxythiophénol **ArSH** (droite).

Pour l'échange, nous avons utilisé un excès molaire de 10 en ligands par rapport au nombre d'atomes de cadmium à la surface (*cf.* p.56). Après l'agitation en solution dans le chloroforme pendant un certain temps, les nanocristaux fonctionnalisés sont précipités et lavés plusieurs fois au méthanol, afin d'enlever les ligands non attachés à la surface. Dans le cas de l'acide carbodithioïque (**L4**), l'échange a été effectué à température ambiante et pendant une durée d'une heure. Comme le prouve le spectre RMN ^1H (**Figure III-15**, gauche), l'échange a été très efficace et seulement 5% des ligands TOPO restent sur la surface. Cette valeur a été estimée à partir de l'intégration de l'aire des signaux correspondants. Par contre, dans le cas du thiol (**Ar-SH**), même un temps d'échange prolongé de trois jours conduit à un résultat beaucoup moins satisfaisant, car une grande partie (70%) des ligands TOPO restent à la surface et ne sont

pas échangés par des ligands thiols (**Figure III-15**, droite). Seule une augmentation de la température à au moins 40°C, l'utilisation d'un plus grand excès molaire en ligands (de l'ordre de 50) et une procédure d'échanges répétitifs conduisent à des échanges quasi-complets. Il est à noter qu'un élargissement des pics de RMN se produit par rapport aux molécules de ligands libres. Ceci est dû à la présence des nanocristaux, qui restreignent la rotation libre des molécules organiques greffées sur leur surface ^[10,59].

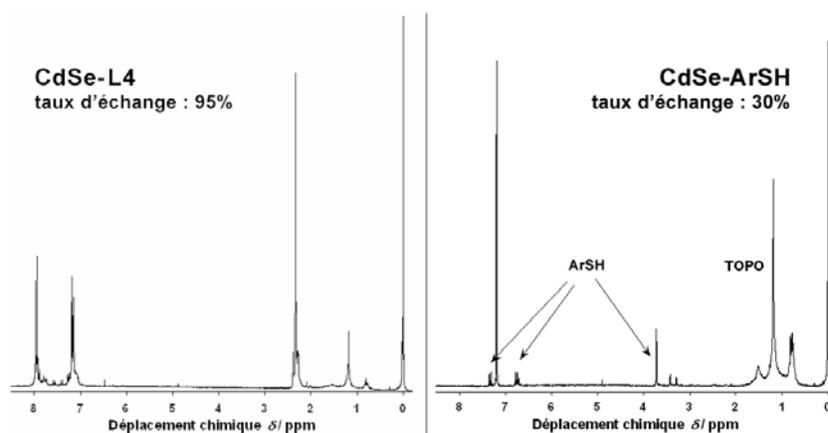


Figure III-15 Spectres RMN ¹H (dans CDCl₃) des produits de l'échange de ligands avec des nanocristaux de CdSe. A gauche, l'échange avec de l'acide 4-méthylthiobenzoïque (**L4**) est quasi-complet après une réaction pendant 1h à température ambiante. A droite, l'échange avec du 4-méthoxy-thiophénol (**Ar-SH**) n'est pas très efficace, même après un temps de réaction de 72 h à température ambiante.

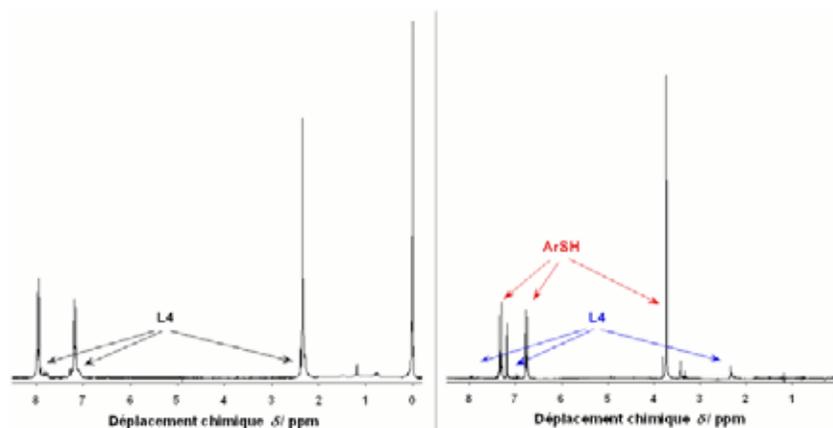


Figure III-16 Spectres RMN ¹H (dans CDCl₃) de l'échange de ligands avec des nanocristaux de CdSe. A gauche, la réaction de l'acide 4-méthylthiobenzoïque **L4** (excès de 3) avec des nanocristaux enrobés de 4-méthoxy-thiophénolate **CdSe-HS-Ar** pendant 1h à température ambiante est quasi-complète. A droite, la réaction du 4-méthoxy-thiophénol **Ar-SH** (excès de 20) avec des nanocristaux **CdSe-L4** pendant 3 jours à 40°C ne conduit pas à un échange complet : 5-10% de ligands initiaux restent sur la surface.

Les molécules utilisées étant chimiquement très similaires à l'exception de leur fonction d'ancrage, ces résultats indiquent que l'échange des ligands carbodithioates se produit plus

rapidement et de manière plus quantitative par rapport aux thiols. Dans une prochaine étape, nous nous sommes intéressés à la résistance vis-à-vis de la substitution de ligands. Pour cela, nous avons mélangé, d'une part, des nanocristaux fonctionnalisés précédemment par **L4** avec un grand excès du ligand thiolé, et d'autre part, des nanocristaux enrobés de **Ar-SH** avec un excès de **L4**. Sachant que l'échange avec **L4** va se faire plus facilement, nous avons utilisé seulement un excès de 3 et une durée de 1h dans ce cas, par rapport à un excès de 20 et une durée d'échange de 3 jours à 40°C pour l'échange de ligands thiolés sur les nanocristaux fonctionnalisés avec **L4**. Les spectres RMN des produits (**Figure III-16**) montrent que le ligand thiol est remplacé complètement et rapidement par le ligand carbodithioate. Par contre, les ligands thiolés n'arrivent pas à substituer toutes les molécules carbodithioates (environ 5 à 10% restent), malgré l'excès considérable. Ceci montre bien que la liaison des carbodithioates sur la surface des nanocristaux est plus forte que celle formée lors de la complexation des nanocristaux avec les ligands thiolés.

En conclusion, nous avons pu démontrer que l'échange du TOPO à la surface des nanocristaux se fait beaucoup plus facilement avec les carbodithioates qu'avec les thiols. De même, on arrive à substituer le thiol par le carbodithioate complètement et rapidement, alors que l'échange inverse n'est pas quantitatif même pour des durées de réaction beaucoup plus importantes. On peut supposer que l'affinité supérieure entre le ligand carbodithioate et les nanocristaux par rapport aux thiols vient du type de liaison formée avec les atomes métalliques. En principe, différents modes de coordination des carbodithioates sont possibles ^[60] (**Figure III-17**). Dans le cas de complexes métalliques de ses analogues xanthates et dithiocarbamates, la complexation se fait par liaison chélate, comme cela a été prouvé par des études de diffraction des rayons X sur monocristaux ^[38, 41].

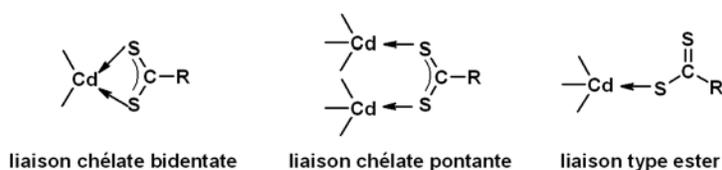


Figure III-17 Représentations schématiques des modes de coordination possibles des ligands carbodithioates vis-à-vis des atomes/ions métalliques de cadmium, en analogie avec celles décrites pour des carboxylates et l'oxyde de titane ^[61].

La forme chélate et la forme ester se distinguent dans leurs spectres UV-visible et IR, la forme ester donnant des spectres similaires aux acides libres. En effet, dans leur forme chélate, complexante, les ligands carbodithioates ne possèdent plus de bande à 520 nm, présente dans la forme acide libre (protonée), par contre une nouvelle bande à 430 nm apparaît. De plus, la transition $\pi-\pi^*$ vers 300 nm est déplacée de manière bathochrome d'environ 15 nm ^[38], en raison d'un changement de la longueur de la liaison et de l'étendue du système conjugué suite à la

formation de la liaison bidentate. Finalement, le coefficient d'extinction de cette bande, qui est très grand dans la forme acide libre, diminue significativement (au minimum d'un facteur 20).

En comparant alors les spectres d'absorption UV-visible des systèmes nanocristaux (ex. CdSe)/ligands avec ceux des complexes des ions métalliques correspondants (ex. Cd²⁺)/ligands, on devrait être capable de déterminer si les ligands sont liés par une interaction chélate ou sous forme d'ester sur la surface des nanocristaux. Ceci est important pour pouvoir estimer la nature et la force de la liaison formée avec la surface.

Les complexes d'ions métalliques peuvent être préparés facilement de différentes manières^[54] : en mélangeant (i) les acides libres avec des hydrures ou des hydroxydes de métaux alcalins, (ii) les sels alcalins avec des chlorures de métaux, ou (iii) les acides libres avec les chlorures de métaux, en travaillant en milieu basique. Nous avons utilisé la méthode (iii) pour préparer à titre de comparaison des complexes à partir des chlorures de cadmium et de zinc avec des ligands **L1**, **L4** et **L7**.

Comme le démontre la **Figure III-18**, on observe pratiquement le même déplacement bathochrome de la transition $\pi-\pi^*$ du ligand carbodithioate **L7** dans les complexes métalliques (317 nm) et sur la surface du nanocristal (321 nm) par rapport à sa forme acide libre (304 nm). Ces résultats peuvent être considérés comme une indication forte que les ligands se lient à la surface du nanocristal dans leur forme chélatante similaire à celle trouvée dans les complexes métalliques mononucléaires. Par ailleurs, le même comportement est observé pour d'autres types de ligands à base d'acides carbodithioïques et pour d'autres types de nanocristaux (**Tableau III-4**).

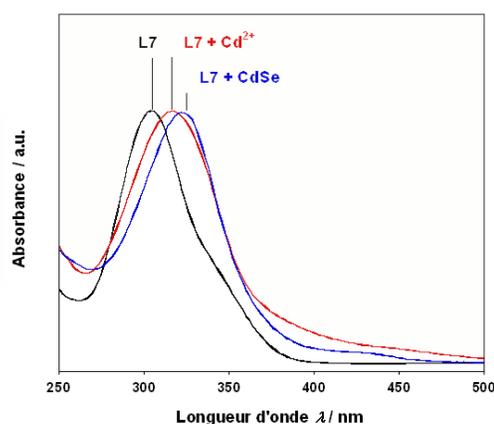


Figure III-18 Comparaison des spectres d'absorption UV-visible (en solution dans CHCl₃) pour **L7** sous forme d'acide libre et sous forme chélatante dans le complexe [Cd(L7)₂] ou à la surface des nanocristaux de CdSe (CdSe-L7).

Ligand	Forme	λ_{max} / nm
L1	acide libre	298
	[K-L1]	312
	[Cd-L1 ₂]	312
	[Zn-L1 ₂]	310
	CdSe-L1	310
	CdSe/ZnSe-L1	310
L4	acide libre	315
	[Cd-L4 ₂]	322
	[Zn-L4 ₂]	324
	CdSe-L4	324
	CdSe/ZnSe-L4	324
L7	acide libre	304
	[Cd-L7 ₂]	318
	[Zn-L7 ₂]	316
	CdSe-L7	322
	CdSe/ZnSe-L7	320

Tableau III-4 Récapitulatif des mesures d'absorption UV-visible (en solution dans CHCl₃) de différents ligands carbodithioates en fonction de leur forme (acide libre, chélatante).

Les résultats de la spectroscopie d'absorption UV-visible confirment ainsi notre hypothèse concernant le mode de coordination par liaison chélate des ligands carbodithioates avec les atomes métalliques à la surface des nanocristaux. Ceci explique leur affinité supérieure à celle des thiols, observée au préalable dans les expériences RMN.

III.2.4 Etudes de photo-stabilité des nanocristaux enrobés par des ligands carbodithioates

Sans protection particulière de leur surface, les nanocristaux de CdSe subissent une photo-dégradation sous irradiation par de la lumière UV ou visible. Cette dégradation s'exprime dans un premier temps par une perte de la fluorescence (photo-blanchiment), suivie d'une diminution de la taille des nanocristaux et de leur précipitation ^[5]. Lors du développement d'une nouvelle famille de ligands de surface l'étude de la stabilité des nanocristaux enrobés par ceux-ci et leur comparaison avec des ligands établis (**Tableau III-2**) est indispensable. Une amélioration quelconque de la stabilité est importante du point de vue fondamental et pour l'application technologique des nanocristaux.

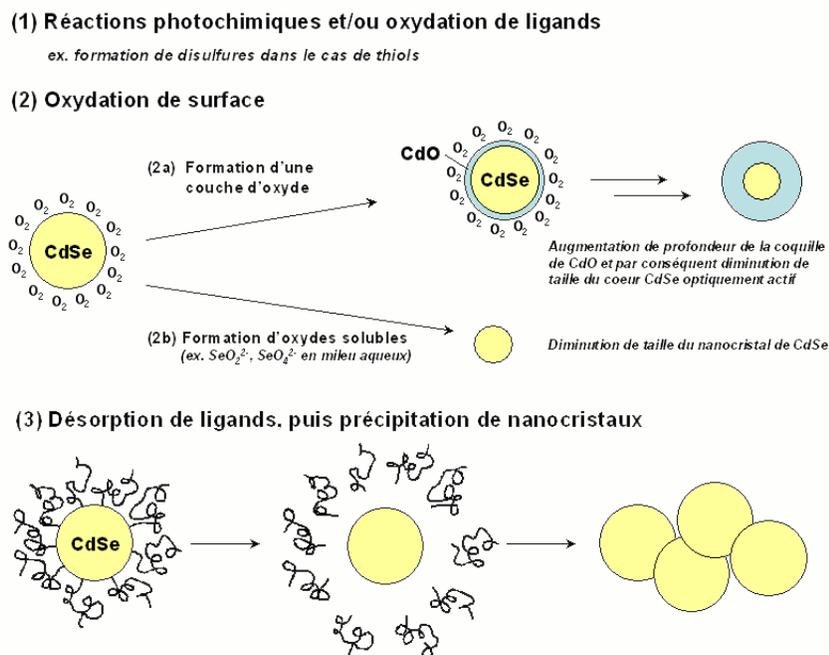


Figure III-19 Processus possibles au cours de la photo-dégradation : (1) Modification chimique des ligands suite à des réactions photochimiques ou oxydantes, (2) L'oxydation de la surface des nanocristaux (représentation sans ligands pour une meilleure visibilité) conduisant à la diminution de taille effective des nanocristaux de CdSe et finalement (3) la désorption de ligands provoquant la précipitation des nanocristaux.

En présence d'oxygène et sous irradiation, différents processus de photo-dégradation sont possibles (**Figure III-19**) : (1) diverses réactions photochimiques au niveau du ligand, telle que la formation de disulfures dans le cas de thiols ^[5]. (2) L'oxydation de la surface, qui provoque la diminution de la taille des nanocristaux, dans le cas de la formation d'oxydes solubles (SeO_2^{2-} , SeO_4^{2-}) ^[5], ou de celle du cœur de CdSe optiquement actif dans le cas de la formation d'une couche d'oxyde (CdO) dont la profondeur augmente avec la durée d'irradiation. Ce dernier cas est souvent accompagné par une augmentation de la photoluminescence ^[62]. Finalement, il peut y avoir désorption de ligands de la surface des nanocristaux, ce qui aboutit à la diminution de leur stabilité colloïdale, entraînant ainsi leur précipitation (3).

En conséquence de ces processus, la photo-dégradation se traduit par une modification des spectres d'absorption UV-visible (décalage hypsochrome du pic excitonique, diminution de densité optique suite à la précipitation des nanocristaux) et de celui de photoluminescence (diminution de l'intensité et déplacement hypsochrome de la raie). Le suivi spectroscopique constitue alors un moyen facile pour investiguer la stabilité des nanocristaux sous irradiation en continu. Pour en savoir plus sur les espèces chimiques formées lors de l'irradiation, il faut effectuer des analyses supplémentaires, telles que l'XPS ^[63], l'analyse élémentaire, la spectrométrie de masse ou la RMN.

Principe de l'étude – dispositif expérimental

Pour effectuer les expériences de photo-dégradation, nous nous sommes basés sur la publication d'ALDANA *et al.* ^[5], qui décrit l'irradiation en continu par un rayonnement ultraviolet ($\lambda = 254$ nm) de nanocristaux CdSe enrobés par différents ligands thiolés. Dans notre cas, l'irradiation s'effectue sur les échantillons à concentrations comparables (ajustés à une densité optique similaire) dans des cuvettes en quartz (d'épaisseur 0,1 cm ou 1,0 cm) placées 4 cm sous une lampe UV (25 W, $\lambda = 254$ ou 365 nm) (**Figure III-20**), en présence ou absence d'oxygène. Après différentes périodes d'irradiation, on enregistre les spectres d'absorption et, le cas échéant, ceux de photoluminescence.

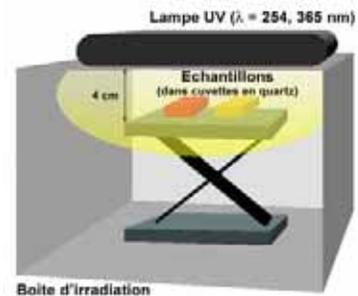


Figure III-20 Dispositif expérimental d'étude de photo-dégradation de nanocristaux.

Etudes préliminaires

Ces études ont pour but d'examiner la stabilité vis-à-vis de la photo-dégradation des nanocristaux enrobés par des alkylcarbodithioates en comparaison avec des thiols à longues chaînes alkyle, qui quant à eux sont rapportés parmi les systèmes les plus stables ^[5]. Nous avons

alors choisi de comparer l'acide tridécanedithioïque (**L1**) avec le dodécane-thiol (**Alk-SH**). La seule différence entre ces deux molécules est la fonction d'ancrage et tout changement dans le comportement ne peut provenir que de cette fonction, ce qui nous permet de tirer des conclusions sur son influence pour la stabilité des nanocristaux. Nous avons effectué ces mesures dans du chloroforme en utilisant des cuvettes avec un chemin optique $d = 0,1$ cm (volume de 0,3 ml). Toutes les solutions sont purgées pendant 1 min à l'air comprimé avant le début de l'irradiation.

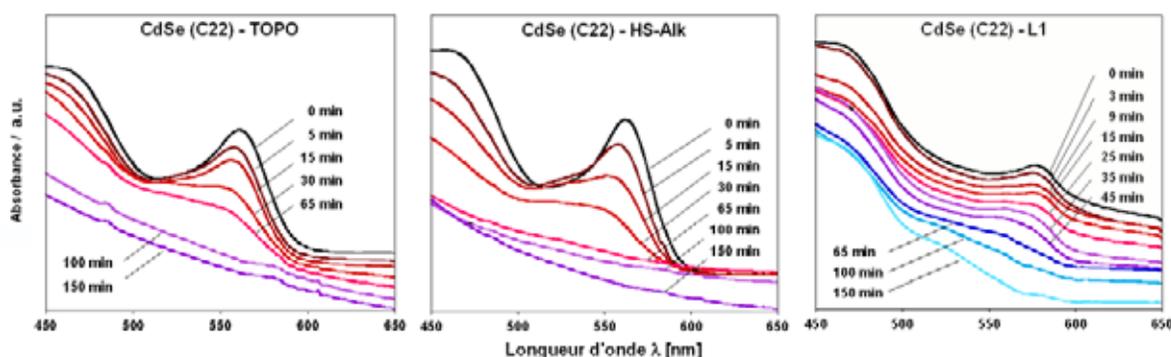


Figure III-21 Spectres d'absorption UV-visible de trois échantillons de CdSe (lot « CdSe 22 », Ø 3,3 nm) avant et après échange de ligands enregistrés pour différentes durées d'irradiation avec de la lumière UV (254 nm) : à gauche CdSe enrobé par TOPO, au milieu CdSe enrobé par n-dodécane-thiol (**Alk-SH**) et à droite CdSe enrobé par tridécanecarbodithioate (**L1**). Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure visibilité.

La **Figure III-21** montre l'évolution des spectres d'absorption en fonction du temps d'irradiation à 254 nm pour des échantillons de nanocristaux cœurs CdSe (lot « C22 », Ø 3,3 nm) sous leur forme après synthèse (**C22-TOPO**), après échange de ligands avec le dodécane-thiol (**C22-HS-Alk**) et enrobés par des ligands carbodithioates (**CdSe-L1**). On observe que les nanocristaux enrobés par des ligands TOPO et ceux recouvert de thiols se dégradent pratiquement au cours du même temps (65 min d'irradiation), contrairement au système **CdSe-L1** qui résiste plus longtemps (100 min). Dans tous les cas, le pic excitonique des nanocristaux se déplace de manière hypsochrome, indiquant une diminution de la taille du cœur CdSe optiquement actif.

Afin de réduire la vitesse de la photo-dégradation, on irradie avec de la lumière moins énergétique. La **Figure III-22** montre les résultats des expériences d'irradiation en continu avec de la lumière monochromatique à 365 nm. Cette fois-ci, les différences sont plus nettes et on voit clairement que les nanocristaux **C22-TOPO** sont les moins photo-stables : le pic excitonique se déplace de manière hypsochrome de 50 nm et les nanocristaux commencent à précipiter après environ 9 h d'irradiation. Les nanocristaux enrobés par le dodécane-thiol (**C22-HS-Alk**) ne montrent aucun signe de dégradation en début d'expérience jusqu'à 17 h d'irradiation : pas de précipitation, ni de déplacement hypsochrome du pic excitonique. Par contre, à partir de ce moment, ils commencent rapidement à se dégrader (entre 17 et 20 h) et sont complètement précipités après 23 h. Le comportement des nanocristaux enrobés par des carbodithioates **C22-**

L1 est différent : au tout début de l'irradiation (durée inférieure à 3 heures), on observe un déplacement hypsochrome (de 8 nm) du pic excitonique avant que sa position ne se stabilise. Les nanocristaux ne précipitent pas, même après 83 h. De plus, l'allure des spectres reste principalement inchangée, mis à part un petit élargissement du pic excitonique à partir de 40 h d'irradiation. Le déplacement hypsochrome initial pourrait en principe être considéré comme l'indication d'un début d'oxydation des nanocristaux, néanmoins plusieurs facteurs s'opposent à cette interprétation : compte tenu de la stabilisation rapide des paramètres optiques, il nous semble plus probable que ce phénomène soit dû à des changements dans l'interaction ligands – nanocristaux, par exemple un réarrangement structural induit par l'irradiation. Ceci nous semble d'autant plus vrai que cette stabilisation coïncide avec une augmentation de la photoluminescence de l'échantillon. Finalement, il est à noter que la position du pic excitonique des nanocristaux **C22-L1** est déplacée de manière bathochrome de 18 nm par rapport à celui des nanocristaux **C22-TOPO**. Le déplacement hypsochrome observé lors de l'irradiation n'est que de 8 nm, ce qui indique que ce dernier n'est pas induit par une photo-oxydation de la surface du nanocristal, ce qui devrait entraîner un déplacement plus grand et en continu.

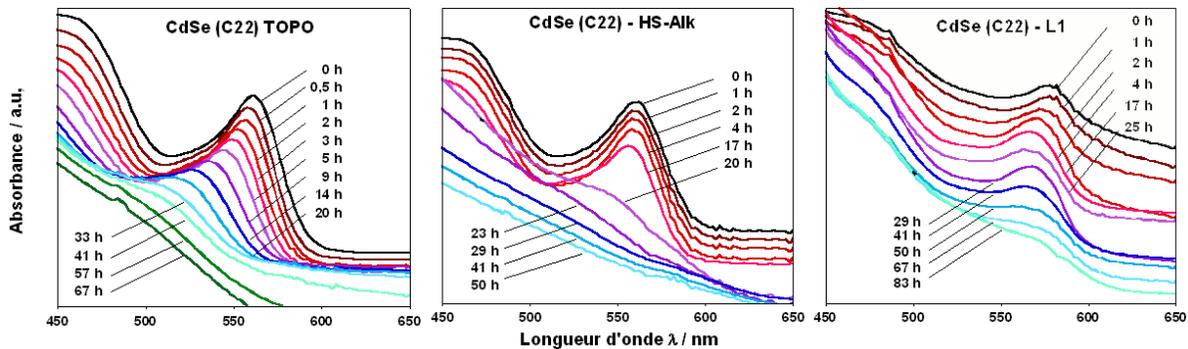


Figure III-22 Etude de photo-stabilité des nanocristaux de CdSe (« C22 », \varnothing 3,3 nm) sous irradiation en continu à 365 nm par spectroscopie d'absorption UV-visible. A gauche nanocristaux après synthèse (enrobé par TOPO), au milieu après échange avec le dodécane-thiol (**Alk-SH**) et à droite après échange avec l'acide tridécanedithioïque (**L1**). Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure visibilité.

Nous avons observé qualitativement le même comportement pour d'autres échantillons de nanocristaux de type cœur ou cœur-coquille (CdSe-ZnSe).

Etudes approfondies – photo-stabilité en fonction de la nature du nanocristal et du solvant

Ces études de photo-stabilité sont effectuées avec le même dispositif que précédemment (**Figure III-20**), mais cette fois-ci dans des cuvettes d'épaisseur $d = 1$ cm (volume 1,2 ml), adaptées à la fois à des mesures de photoluminescence et d'absorption UV-visible. La durée des expériences est réduite, car le volume d'air restant dans ce type de cuvettes est plus grand (0,6 ml) par rapport aux cuvettes de 0,1 cm (0,05 ml), utilisées au préalable.

Les caractéristiques des échantillons utilisés pour les expériences décrites dans cette partie sont rassemblées dans le **Tableau III-5**. En effet, nous avons préparé divers échantillons de nanocristaux cœur (CdSe), cœur-coquille (CdSe-ZnSe) et cœur-double coquille (CdSe-ZnSe-ZnS) avec leurs ligands de synthèse (stéarate ou TOPO), ou fonctionnalisés par des ligands thiols ou carbodithioates, dispersés dans du chloroforme ou dans de l'éthanol.

Nanocristal		Ligands de surface	Sans échange de ligands	Echange avec thiols		Echange avec carbodithioates	
				Alk-SH	HO-Alk-SH	L1	L2
nom	type		CHCl ₃	CHCl ₃	EtOH	CHCl ₃	EtOH
C39	CdSe, 3 nm	TOPO	X	X	X	X	X
C49	CdSe, 4,3 nm	stéarate	X	X	X	X	X
CC19	CdSe-ZnSe, 4,9 nm	TOPO/HDA	X	X	X	X	X
CCC37.5	CdSe-ZnSe-ZnS, 5,7 nm	stéarate	X	X	X	X	X

Tableau III-5 Récapitulatif des échantillons utilisées pour les études approfondies de la photo-stabilité en fonction du matériau de coquille, du type de ligands de surface et du solvant.

Nanocristaux cœurs de CdSe

Nous avons étudié deux échantillons de nanocristaux de type cœur : le lot « C39 » ($\varnothing = 3,0$ nm), stabilisé initialement par des molécules TOPO, et le lot « C49 » ($\varnothing = 4,3$ nm), recouvert par des ligands stéarate. Dans les deux cas, nous avons effectué des échanges de ligands avec **L1** ou **Alk-SH** pour obtenir des nanocristaux dispersables dans le chloroforme, et avec **L2** ou **HO-Alk-SH**, pour disperser les nanocristaux dans des solvants polaires tels que l'éthanol. Dans les deux cas, l'échange de ligands peut être effectué en solution dans le chloroforme, suivant les descriptions précédentes (*cf.* III.2.3, p.68). Mais, dans le cas de **L2**, il est également possible d'effectuer l'échange par une réaction en deux phases : les nanocristaux **CdSe-TOPO** se trouvent en solution dans l'heptane et les ligands **L2** en solution dans l'éthanol. Une simple agitation permet de transférer les nanocristaux dans la phase éthanol (**Figure III-23**), ce dont atteste le changement de couleur.

De manière générale, nous constatons une diminution de l'intensité de photoluminescence lors de l'échange des ligands TOPO par des ligands contenant des atomes de soufre, de type thiol ou de type carbodithioate, car ces ligands sont de bons accepteurs de trous [64,65]. Ainsi, les trous peuvent être piégés par le ligand et les recombinaisons radiatives sont moins probables, c'est-à-dire que la photoluminescence diminue. L'effet inverse est par exemple observé en utilisant des ligands de type alkylamine, tel que l'hexadécylamine [2,14].

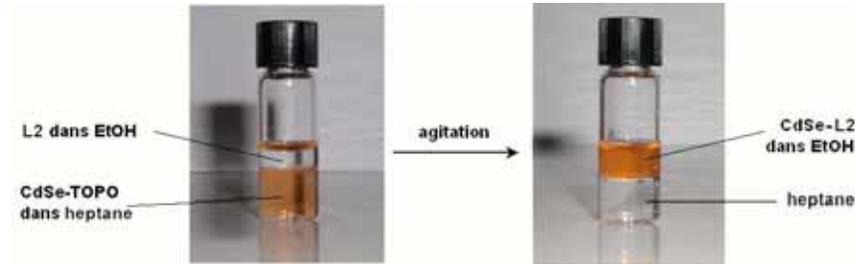


Figure III-23 Transfert de nanocristaux de CdSe, initialement enrobés par des molécules TOPO, de la phase chloroforme vers la phase éthanol via un échange de ligands avec l'acide 12-Hydroxy-docécanedithioïque L2. L'échange avec les acides dithioïques se fait quasi-instantanément : il suffit d'agiter moins d'une minute.

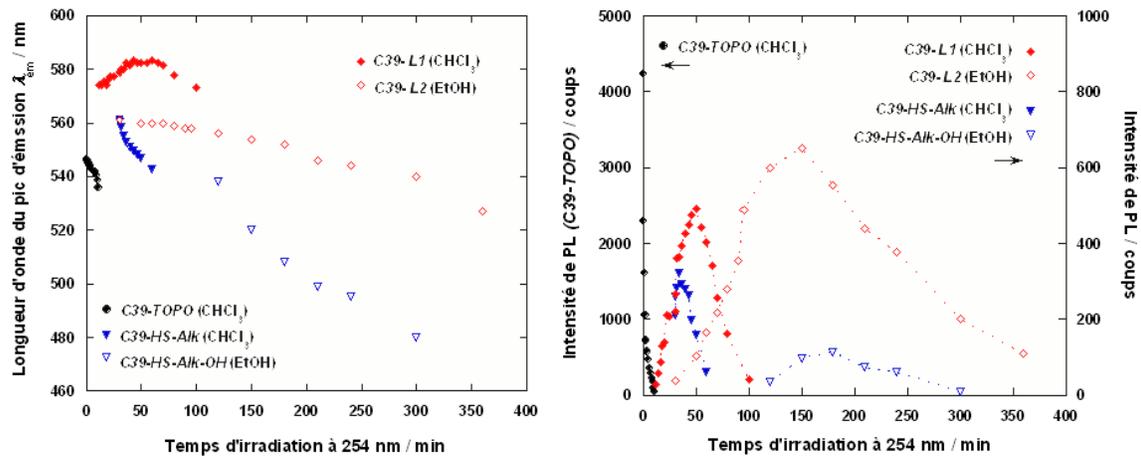


Figure III-24 Étude de photo-dégradation de nanocristaux de CdSe (lot « C39 ») enrobés par des ligands de TOPO, par des ligands thiolates (Alk-SH, HO-Alk-SH) ou par des ligands carbodithioates (L1, L2). L'évolution de la position des pics d'émission (gauche) et de leur intensité (droite) en fonction du temps d'irradiation sont représentés.

En **Figure III-24**, les résultats de photo-dégradation pour les échantillons à base des nanocristaux « C39 » sont représentés. Pour **C39-TOPO**, on observe une chute rapide de la photoluminescence (d'une valeur initiale de 4200 à 0 au bout de 10 min), accompagnée d'un décalage hypsochrome du pic d'émission ($k = -0,78$ nm/min, $\lambda_t = kt + \lambda_{ini}$). Le système **C39-HS-Alk** ne précipite qu'après environ 1h. La photoluminescence initialement éteinte, remonte légèrement en intensité (300 coups) à partir de 20 min d'irradiation. On observe un fort décalage hypsochrome ($k = -0,60$ nm/min) pour ce système, ce qui indique la diminution en taille des nanocristaux. L'augmentation de la photoluminescence nous laisse supposer qu'une coquille d'oxyde (CdO) se forme. Elle ne ralentit par contre pas significativement la dégradation, en raison de la désorption des ligands puis de la précipitation des nanocristaux. Lors de l'irradiation de l'échantillon **C39-L1** on observe une augmentation de la photoluminescence jusqu'à des valeurs de 500 coups, ce qui correspond à environ 10% de la valeur initiale de **C39-TOPO**. Cette photoluminescence peut être détectée jusqu'à 100 min d'irradiation dans le chloroforme, ce qui est une amélioration significative par rapport aux systèmes **CdSe-TOPO** (10 min) et **CdSe-**

HS-Alk (65 min). Il est à noter que la raie d'émission se décale de manière bathochrome. Ceci est semblable aux changements spectraux observés pendant la formation d'une coquille de CdS autour d'un cœur de CdSe. Dans ce cas, la photoluminescence augmente en intensité. Nous pourrions alors imaginer un réarrangement des ligands par rapport aux atomes de cadmium à la surface similaire à celui dans la structure cristalline de CdS. Sachant que CdS et CdSe possèdent un désaccord de maille relativement faible de 3,6%, une telle organisation paraît possible.

Les échantillons dispersés dans l'éthanol montrent une photo-dégradation significativement ralentie : les nanocristaux **C39-HS-Alk-OH** ne précipitent qu'après 300 min environ (**Figure III-24**). Par contre, on ne peut observer qu'une photoluminescence très faible (100 coups, soit 2% de l'intensité initiale mesurée pour **C39-TOPO**) après une irradiation prolongée : le pic d'émission a déjà subi un déplacement hypsochrome de 40 nm en comparaison avec les nanocristaux initiaux et ce déplacement se poursuit jusqu'à une valeur d'environ 80 nm ($k = -0,31$ nm/min). **C39-L2** résiste de nouveau plus longtemps (400 min) et on observe un moindre décalage hypsochrome, de 40 nm pendant la durée complète de l'expérience ($k = -0,09$ nm/min). L'intensité de photoluminescence (~ 600 coups) pour **C39-L2** est plus importante que dans le cas des nanocristaux enrobés des thiolates **C39-HS-Alk-OH** (~ 100 coups). Elle est comparable avec les intensités observées pour les systèmes dispersés dans le chloroforme (respectivement ~ 500 coups dans le cas de **C39-L1** et ~ 300 coups pour **C39-HS-Alk**), même si elle n'atteint que 15% de celle des nanocristaux initiaux (~ 4200 coups).

Nous expliquons l'amélioration de la stabilité dans l'éthanol par rapport au chloroforme par une solubilité différente des produits de photo-dégradation formés : si ces produits sont mieux solubles dans le chloroforme, ils se détachent plus rapidement de la surface, entraînant une précipitation des nanocristaux plus rapide que dans l'éthanol. Néanmoins, nous n'avons pas encore identifié ces produits pour confirmer notre hypothèse.

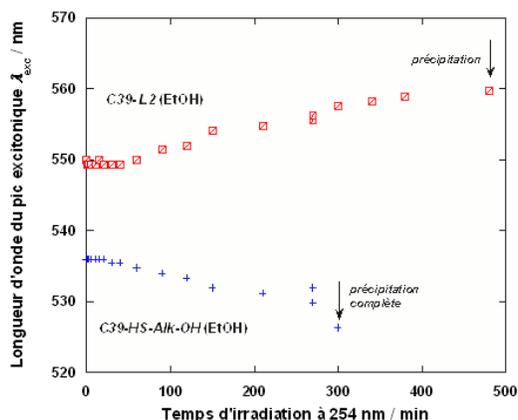


Figure III-25 Evolution du pic excitonique lors de la photo-dégradation sous atmosphère inerte (Ar) de nanocristaux de CdSe (lot « C49 ») fonctionnalisés par **HS-Alk-OH** ou **L2**, en solution dans l'éthanol.

Pour étudier l'influence de la présence d'oxygène pendant la photo-dégradation, nous avons effectué des expériences dans les cuvettes en quartz standard (d'épaisseur $d = 0,1$ cm, $V_{vide} \sim 50$ μ l), purgées à l'argon. Nous avons choisi d'effectuer la comparaison avec les échantillons en solution dans l'éthanol, car le processus de photo-dégradation y est plus lent. La **Figure III-25** montre l'évolution de la position du pic excitonique en fonction du temps d'irradiation. On voit clairement que l'absence d'oxygène ralentit significativement la photo-dégradation. Dans le cas de **C39-HS-Alk-OH**, nous observons un léger décalage hypsochrome du pic excitonique (< 10 nm, $k = -0,03$ nm/min) concordant avec la quasi-absence d'une oxydation de la surface. Néanmoins, après 300 min, les échantillons ont complètement précipité. Nous supposons alors que la désorption des ligands n'est pas liée à la présence d'oxygène et qu'elle peut avoir lieu également sous irradiation en atmosphère inerte, ce qui entraîne finalement la précipitation des nanocristaux. Le système **C39-L2** se comporte différemment pendant l'irradiation sous argon : le pic excitonique se déplace de manière bathochrome ($k = +0,03$ nm/min). Dans ce cas, nous avons également observé des premiers signes de précipitation, mais seulement après 480 min d'irradiation. A ce moment, il semble d'ailleurs que la position du pic s'est stabilisée. Ceci paraît indiquer que le réarrangement de ligands est uniquement photoinduit et ne dépend pas de la présence d'oxygène.

Le comportement des nanocristaux de taille plus grande ($\varnothing = 4,3$ nm, lot « C49 »), purgés à l'air, est très similaire à celui des nanocristaux C39 ($\varnothing = 3,0$ nm) : d'une part, les nanocristaux stabilisés par des carbodithioates sont relativement plus stables que ceux enrobés par des thiols, et d'autre part, la précipitation des nanocristaux est retardée dans l'éthanol (580 min pour **C49-L2**, 90 min pour **C49-HS-Alk-OH**) par rapport au chloroforme (150 min pour **C49-L1**, 15 min pour **C49-HS-Alk**). Le décalage hypsochrome des pics excitoniques se produit de manière semblable pour les systèmes **C49-HS-Alk-OH** ($k = -0,08$ nm/min), **C49-L2** ($k = -0,11$ nm/min) et **C49-L1** ($k = -0,07$ nm/min). **C49-HS-Alk** s'oxyde plus vite ($k = -1,4$ nm/min). Il est à noter que le système **C49-stéarate** est extrêmement instable : après 2 min d'irradiation tout l'échantillon a précipité ($k = -4$ nm/min).

Nanocristaux de type cœur-coquille (CdSe-ZnSe)

A la différence des nanocristaux cœurs, les nanocristaux de type cœur-coquille (lot « CC19 ») utilisés pour ces études possèdent des atomes de zinc à la surface. Sachant que le zinc constitue un acide plus dur que le cadmium, selon la classification de PEARSON^[36] (cf. p.60), on pourrait s'attendre à ce que l'interaction S-Zn soit moins forte et que le comportement de photo-oxydation soit donc modifié.

Toutefois nous n'avons pas pu constater de changements fondamentaux dans l'évolution des spectres d'absorption et d'émission par rapport aux nanocristaux cœur de CdSe. En effet, les nanocristaux enrobés par des ligands carbodithioates, dont le décalage hypsochrome se produit en deux phases de vitesses différentes (décalage rapide pendant une courte durée, puis

stabilisation), sont toujours plus stables que ceux passivés par des thiols ou des molécules de TOPO. Néanmoins, nous constatons une moindre stabilité dans le temps par rapport aux nanocristaux cœurs et ceci indépendamment du solvant (**Tableau III-6**).

La dégradation de l'échantillon **CC19-TOPO/HDA** est très accélérée : la photoluminescence s'éteint après seulement une minute d'irradiation. Il semble que, comme dans le cas du système **C49-stéarate**, les ligands amines se détachent très facilement de la surface des nanocristaux.

<i>Echantillon / solvant</i>	<i>Temps d'irradiation jusqu'à précipitation</i>	<i>Pente k [nm/min] de l'évolution du pic excitonique décrit par $\lambda_t = kt + \lambda_{mi}$</i>
CC19-TOPO/HDA dans CHCl_3	20 min	-1,79
CC19-HS-Alk dans CHCl_3	20 min	-1,29
CC19-L1 dans CHCl_3	50 min	$k_1 = +1$ nm/min (5 min), $k_2 = 0$
CC19-HS-Alk-OH dans EtOH	60 min	-0,08
CC19-L2 dans EtOH	140 min	$k_1 = -0,18$ nm/min (40 min), $k_2 = 0$

Tableau III-6 Résultats de photo-dégradation sur les échantillons cœur-coquille (« CC19 »)

Nanocristaux de type cœur-double coquille (CdSe/ZnSe/ZnS)

Finalement, le troisième type de nanocristaux étudié est le système cœur-double coquille CdSe/ZnSe/ZnS, qui se distingue par un rendement de photoluminescence plus intense que les systèmes cœurs ou cœur-simple coquille (*cf.* p.56). En effet, pour tous les échantillons nous avons pu mesurer des spectres de photoluminescence avec des intensités maximales de quelques milliers de coups.

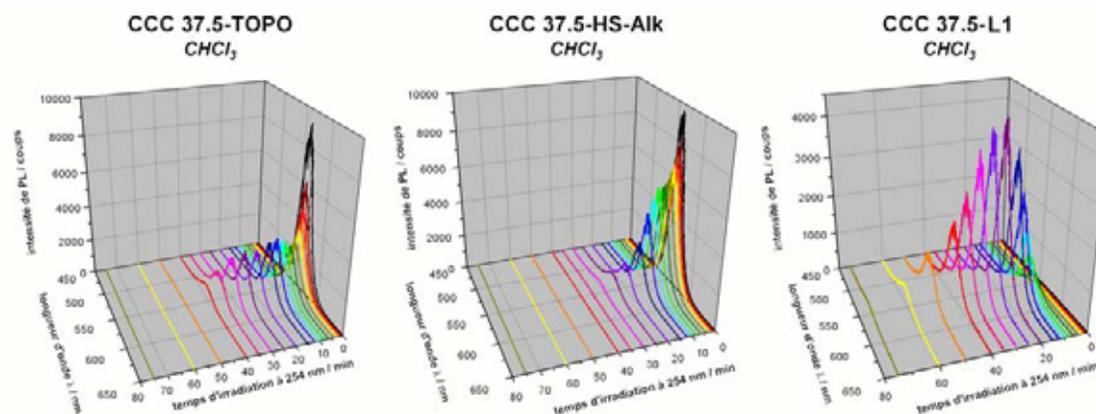


Figure III-26 Evolution des spectres de photoluminescence de nanocristaux de type cœur-double coquille CdSe/ZnSe/ZnS (lot « CCC37.5 ») stabilisés par différents types de ligands (ligands de synthèse **TOPO**, dodécane-thiol **Alk-SH** et tridécanecarbodithioate **L1**), en solution dans le chloroforme, sous irradiation à 254 nm.

La **Figure III-26** montre l'évolution des spectres de photoluminescence en solution dans le chloroforme en fonction du temps d'irradiation. Ces résultats sont comparés en **Figure III-27**.

En effet, nous pouvons constater une prolongation du temps pendant lequel nous sommes capables d'enregistrer les spectres d'émission par rapport aux systèmes étudiés auparavant, grâce à l'intensité initiale de photoluminescence plus importante (cf. III.1.2, p.56). De cette façon, il nous est également possible de suivre plus en détail le décalage hypsochrome des raies d'émission, même à l'œil nu (**Figure III-27**, droite). Contrairement au cas précédents, les nanocristaux stabilisés par des ligands TOPO sont un peu plus stables dans le temps que ceux enrobés par des thiols (**CCC37.5-HS-Alk**), par contre ils n'arrivent pas au même niveau de stabilité que les nanocristaux enrobés par des ligands carbodithioates. De nouveau, on observe un décalage quasi-linéaire de la longueur d'onde d'émission pour ces derniers ($k = -0,43 \text{ nm/min}$), contrairement aux nanocristaux recouverts de TOPO ou de thiols, dont la dégradation est accélérée à partir d'un certain moment jusqu'à leur précipitation complète après 40 et 50 min respectivement.

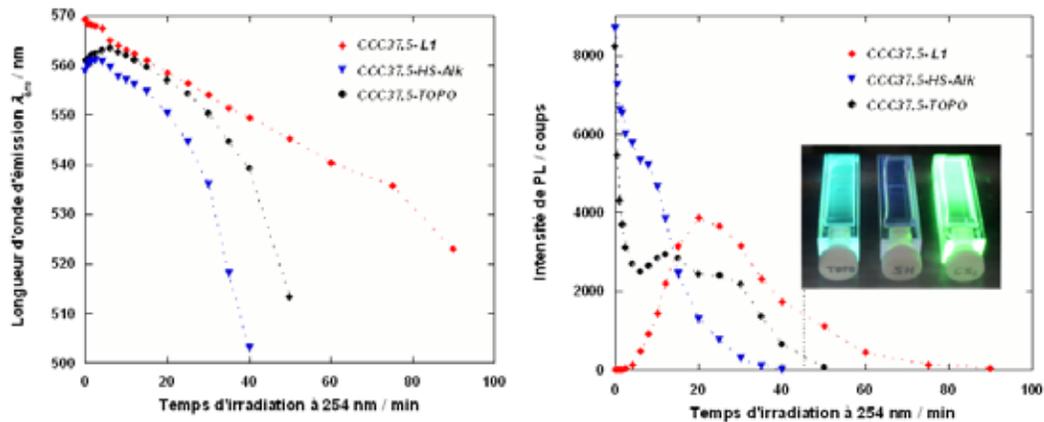


Figure III-27 Résultats obtenus lors de l'irradiation des échantillons CCC 37.5 enrobés par différents types de ligands (TOPO, dodécane-thiol **Alk-SH** et tridécanecarbodithioate **L1**). Pour chaque échantillon, la figure montre l'évolution des spectres de photoluminescence, en terme d'intensité et de position du pic d'émission, ainsi que l'évolution de la position du pic excitonique.

Les évolutions des intensités de photoluminescence de **CCC37.5-TOPO** et de **CCC37.5-HS-Alk** sont similaires à celles observées au préalable et elles peuvent être expliquées par l'oxydation de la surface conduisant à la diminution de la taille du cœur optiquement actif des nanocristaux. Dans le cas de **CCC37.5-TOPO**, on observe la formation d'une coquille de ZnO conduisant à la formation d'une sorte de plateau où l'intensité se stabilise pendant un certain temps, similaire au comportement observé pour **CC19-TOPO**. Pour le système nanocristaux-carbodithioates (**CCC37.5-L1**), nous observons à nouveau une augmentation de l'intensité de photoluminescence jusqu'à des valeurs de 4000 coups, soit environ 40% de la valeur initiale mesurée pour **CCC37.5-TOPO**. On peut s'imaginer ici l'insertion des atomes de soufre des ligands dans la structure cristalline de la coquille, suite à des interactions entre les ligands carbodithioates et les atomes de surface induite par l'irradiation.

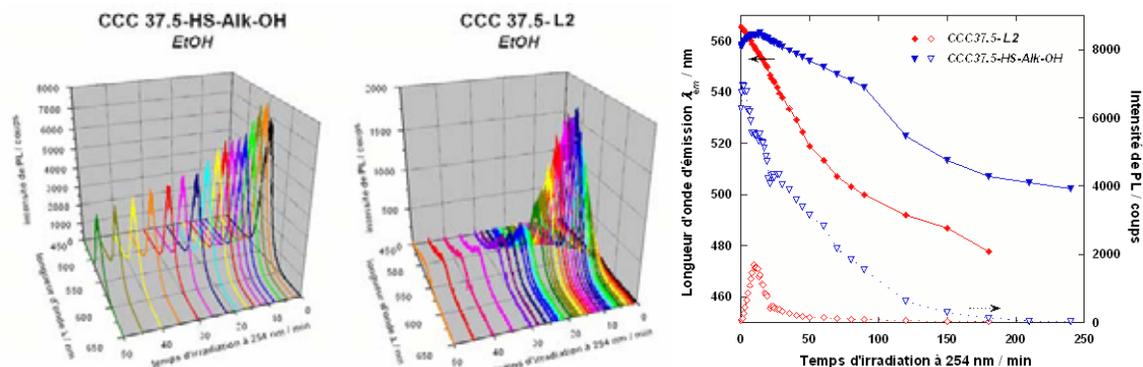


Figure III-28 Résultats de photo-dégradation des nanocristaux CdSe-ZnSe-ZnS (« CCC37.5 »), enrobés par HO-Alk-SH ou L2, en solution dans l'éthanol.

Finalement, nous avons aussi étudié les nanocristaux cœur-double coquille en solution dans l'éthanol (**Figure III-28**). Ceci constitue le seul cas observé, où les nanocristaux stabilisés par des thiols sont plus stables que ceux enrobés par des carbodithioates, en terme d'intensité et de position de la raie d'émission. Il semble possible que des ponts disulfures se forment entre les atomes de sulfures de la surface et ceux des ligands, ce qui pourrait ralentir considérablement la désorption des ligands et donc la précipitation des nanocristaux. En solution dans le chloroforme, ce comportement est moins probable, car les ligands sont beaucoup plus solubles et désorbent plus rapidement par rapport à leur réaction photochimique avec la surface.

Conclusion sur la stabilité des nanocristaux enrobés par des carbodithioates sous irradiation UV en continu et les processus impliqués

Nous avons déjà donné quelques explications concernant nos observations expérimentales, mais ici nous voulons les résumer et proposer une interprétation plus détaillée des processus se produisant à la surface des nanocristaux enrobés par des ligands carbodithioates sous irradiation.

Lors de l'échange de ligands et sans irradiation, nous observons un décalage bathochrome (~10 nm) du pic excitonique par rapport au nanocristaux initiaux, ce qui n'est pas observé dans le cas des thiols. Cette observation pourrait être expliquée par le fait que le niveau HOMO des ligands se trouve légèrement au dessus de celui des nanocristaux. De cette manière, le gap effectif sera plus petit, entraînant un décalage bathochrome du pic excitonique. De plus, après photo-excitation, le trou sera dans ce cas transféré sur le ligand, tandis que l'électron excité restera sur le nanocristal. Cette configuration diminue la probabilité de recombinaison radiative et elle conduit à une diminution importante, voire quasi-complète, de la photoluminescence. Une autre interprétation implique que les ligands carbodithioates induisent une charge à la surface du nanocristal. En effet, dans le cas de nanocristaux chargés, un décalage du spectre d'absorption d'une vingtaine de meV est observée ^[66,67]. De plus le décalage de STOKES (*cf.* II.3.2, p.27)

devient plus grand dans des particules chargées par rapport aux particules neutres ^[66]. En effet, l'échantillon **C39-TOPO** possède un décalage de Stokes de 11 nm (47 meV), tandis que celui de **C39-L1** est de 23 nm (87 meV). De même, dans le cas de **CCC37.5** ce décalage s'établit à 12 nm (48 meV) pour les ligands de surface TOPO et à 17 nm (67 meV) pour les ligands carbodithioates (**L1**). L'augmentation du décalage de STOKES observée plaide pour l'hypothèse de nanocristaux chargés.

En tenant compte du fait que les ligands carbodithioates se lient par des interactions chélatées sur des atomes de cadmium ou de zinc, et qu'ils couvrent en grande densité la surface, on peut considérer que les atomes de soufre des ligands forment quasiment une monocouche similaire à une coquille (**Figure III-29A**). En effet, la croissance d'une monocouche de CdS, plus précisément le dépôt d'une monocouche de soufre, sur un cœur de CdSe entraîne un décalage bathochrome du pic excitonique de l'ordre de 10 nm ^[68]. Par contre les molécules de ligands ne sont pas forcément bien organisées sur l'ensemble de la surface.

Au cours des premières minutes de l'irradiation, nous observons souvent un décalage rapide du pic excitonique et de celui d'émission (ex. $k_l = \pm 0,3$ nm/min), soit de manière bathochrome (ex. **C39-L1**, $\Delta\lambda = 10$ nm) soit de manière hypsochrome (ex. **CC19-L2**, $\Delta\lambda = 7$ nm). Ce changement très rapide et de grande amplitude peut correspondre à un meilleur arrangement des ligands en surface induit par l'irradiation. La diminution de la transition $\pi-\pi^*$ du groupe carbodithioate (**Figure III-30**) plaide en faveur de cette hypothèse. Par conséquent, les ligands passivent mieux les pièges électroniques de surface, ce qui explique aussi l'augmentation de la photoluminescence (**Figure III-29B**). Ceci a été décrit pour le système CdSe-ZnS-TOPO par JONES *et al.* ^[69]. L'effet d'augmentation de la photoluminescence est spécialement prononcé, d'une part, dans le cas de nanocristaux cœurs de CdSe, où le réarrangement des ligands est favorisé par les interactions fortes de $\text{Cd}_{(\text{nanocristal})}-\text{S}_{(\text{ligand})}$ (*cf.* principe de PEARSON, p.60), et d'autre part, dans les systèmes CdSe/ZnSe/ZnS, dans lesquels la couche de ligands correspond à l'épaississement de la coquille sans aucune contrainte structurale supplémentaire.

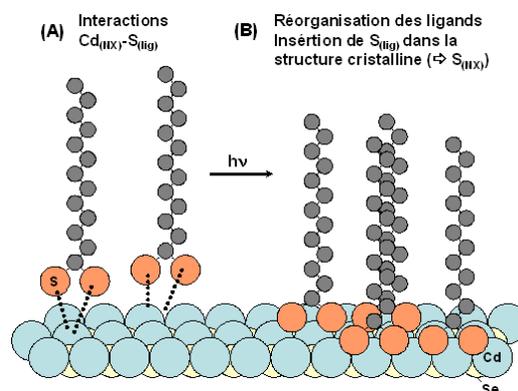


Figure III-29 Représentation schématique de l'adsorption des ligands carbodithioates sur la surface de nanocristaux de CdSe par interaction avec les atomes de cadmium superficiels (A), puis leur réarrangement visant à augmenter l'interaction (B). Ce dernier peut correspondre à l'insertion des atomes de soufre dans la structure cristalline en formant une « coquille » de CdS autour du cœur de CdSe.

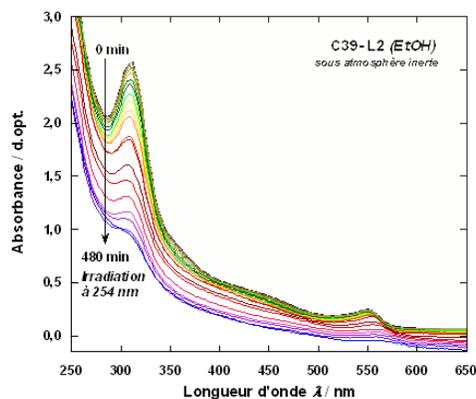


Figure III-30 Evolution des spectres d'absorption UV-visible de **CdSe-L2** sous atmosphère inerte, en solution dans l'éthanol en fonction du temps d'irradiation à 254 nm. Pendant l'irradiation, la transition $\pi\text{-}\pi^*$ de $C(S)S$ diminue en raison d'une augmentation de l'interaction entre la fonction d'ancrage et les atomes de surface. De plus, le pic excitonique se décale de 16 nm, une valeur typique pour la croissance d'une coquille de CdS autour de CdSe^[68].

Ce réarrangement est restreint aux premiers moments de l'irradiation, généralement entre 5 et 10% du temps de l'expérience. Le phénomène qui se produit ensuite, dépend notamment de la teneur en oxygène. D'une part, sous atmosphère inerte (ex. **C39-L2**, **Figure III-30**), nous pouvons observer un décalage bathochrome continu du pic excitonique, ce qui visualise la formation d'une coquille de CdS autour de CdSe, sans aucun signe de photodégradation. D'autre part, en présence d'oxygène, nous observons un décalage hypsochrome ($k \sim -0,1$ nm/min) indiquant la diminution de taille du nanocristal optiquement actif, ou dans certains cas une stabilisation de la position du pic excitonique (ex. **CC19-L2**).

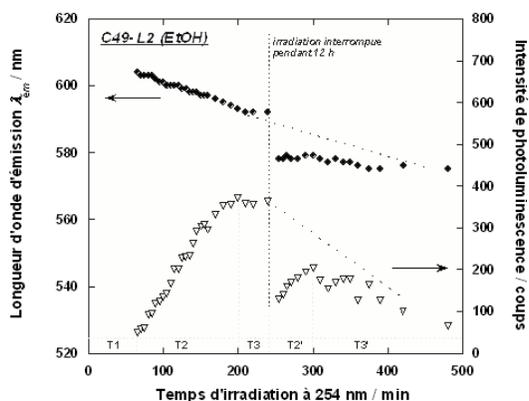


Figure III-31 L'évolution des propriétés d'émission de l'échantillon **C49-L2** (en solution dans l'éthanol) peut être décrite en plusieurs phases (T1 - T3'). On distingue l'augmentation de la photoluminescence (T2), puis sa stabilisation (T3) et finalement la diminution de l'intensité d'émission sans changement significatif de la longueur d'onde d'émission (T3').

La photo-dégradation de **C49-L2** a pu être suivie pendant près de 10 h et nous a permis d'identifier différentes phases de ce processus (**Figure III-31**). En effet, pendant un temps initial

T1 (jusqu'à 50 min), aucune photoluminescence ne peut être mesurée. Ensuite, on observe une émission dont l'intensité augmente jusqu'à une valeur d'environ 400 coups (T2), puis se stabilise (T3). Pendant tout ce temps, il y a une diminution en taille des nanocristaux, visible au décalage hypsochrome de la raie d'émission. Après 4 h, nous avons interrompu l'irradiation pendant 12 h et conservé l'échantillon au noir : dans les spectres d'absorption et d'émission, nous avons pu remarquer une dégradation de l'échantillon, plus précisément un décalage hypsochrome fort et une perte partielle de la fluorescence. Ceci contredit les observations de MYUNG *et al.* [62] qui décrivent une augmentation de PL au noir en présence d'oxygène. Ces auteurs postulent qu'il y a une adsorption de molécules d'oxygène à la surface qui passivent des liaisons pendantes (pièges d'électrons) non passivés par des molécules de ligands. D'une part, les ligands carbodithioates recouvrent pratiquement toute la surface, empêchant l'adsorption de molécules d'oxygène. La forte diminution de la photoluminescence peut alors correspondre à une relaxation des ligands, comme avant l'irradiation. En effet, après quelques minutes d'irradiation (T2'), une certaine partie de la photoluminescence (200 coups) est récupérée. Nous observons donc une sorte d'effet « mémoire », car l'échantillon semble poursuivre son chemin de dégradation commencé avant la césure (ligne pointillée en **Figure III-31**).

Finalement, il est fort probable qu'en présence d'oxygène, des réactions photochimiques se produisent au niveau du ligand ou de la surface. Il existe quelques publications traitant des produits de photo-oxydation de complexes métalliques à base de 1,2-dithiolates (**Figure III-32**) [70,71,72]. En effet, il peut y avoir formation de sulfoxydes dans ces cas, qui peuvent être identifiés par leur bandes d'absorptions aux alentours de 450 nm [71].

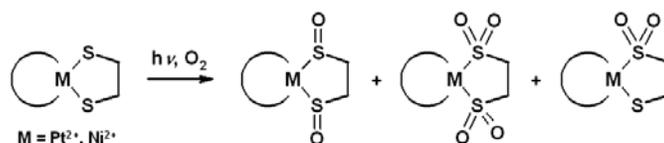


Figure III-32 Produits possibles de photo-oxydation de complexes métalliques à base de 1,2-dithiolates. [70,71]

Pour étudier la possibilité de formation de telles espèces, nous avons effectué des mesures de photo-dégradation supplémentaires, sur des complexes métalliques $[\text{M}-(\mathbf{L1})_n]$ (avec $M = \text{K}^+, \text{Cd}^{2+}$ et Zn^{2+}) en solution dans le chloroforme, sur une solution du ligand seul (**L1**), ainsi que sur un échantillon **C39-L1**, auquel nous avons ajouté du ligand carbodithioate **L1** en excès. L'évolution du spectre d'absorption UV-visible typique pour les complexes métalliques sous irradiation à 254 nm est représentée en **Figure III-33**. Nous observons la diminution de la transition $\pi-\pi^*$ du groupe carbodithioate sans aucun autre changement spectral jusqu'à 50 min. Ceci correspond à des changements dans l'interaction entre les atomes de soufre et les ions métalliques, similaires à ceux observé pour les systèmes de nanocristaux (*cf.* **Figure III-30**). Ensuite, nous observons l'apparition d'une bande à 520 nm qui peut provenir des produits d'oxydations de type sulfoxydes. Ce même comportement est observé dans le cas de l'irradiation

d'une solution de **L1**, sauf que la formation de produits d'oxydation démarre déjà après seulement 20 minutes. Dans le cas des nanocristaux fonctionnalisés, nous n'avons pas identifié un tel comportement, sauf si on ajoute une quantité de ligand en excès. En effet, pour **C39-L1+L1_{excès}**, nous avons remarqué la formation du pic à 520 nm après 120 min, ce qui est postérieur à la phase d'extinction de photoluminescence (cf. **Figure III-24**, p.77). Ceci pourrait indiquer que la fonction carbodithioate des ligands est « protégée » contre l'oxydation une fois liée à la surface des nanocristaux, contrairement aux cas où elle se trouve dans des complexes métalliques ou sous forme d'acide libre (ou ligand excédentaire). En effet, ceci confirme nos observations selon lesquelles les molécules d'oxygène n'arrivent pas jusqu'à la surface des nanocristaux, ce qui empêche la formation de produits sulfoxydes.

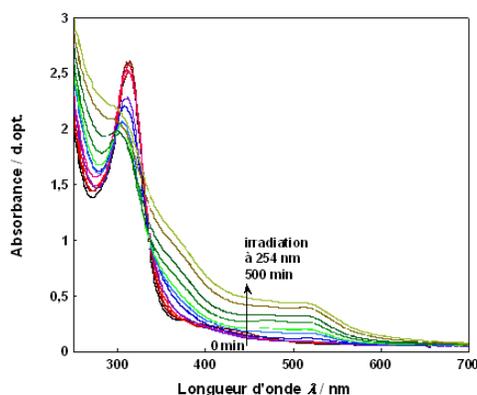


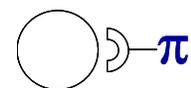
Figure III-33 Spectres d'absorption UV-visible de $[Cd-(L1)_2]$ en solution dans le chloroforme, en fonction du temps d'irradiation à 254 nm (cuvettes en quartz à $d = 0,1$ cm).

III.2.5 Conclusion sur l'acide carbodithioïque et son utilisation pour la fonctionnalisation de surface de nanocristaux

Dans cette partie, nous avons évoqué le chemin parcouru pour trouver puis étudier un groupement d'ancrage permettant une fonctionnalisation aisée de nanoparticules. Suite à des réflexions concernant les caractéristiques que doit posséder ce groupement, nous nous sommes orientés vers des acides carbodithioïques, qui répondent aux critères choisis et qui sont relativement faciles à synthétiser. Ils se sont révélés avoir une très grande affinité avec la surface des nanocristaux, ce qui se traduit par un échange de ligands quasi-instantané dans des conditions douces. En effet, des études spectroscopiques ont permis de mettre en évidence que ces ligands se lient par interaction chélate (connue pour sa force dans la chimie de coordination) aux atomes métalliques de la surface.

Les liaisons formées entre les ligands et la surface du nanocristal ne sont pas seulement fortes en comparaison avec d'autres ligands souvent utilisés (notamment des thiols), mais aussi photostables, ce qui est important si ces nanocristaux doivent être utilisés sous irradiation (p.ex. en utilisant leur fluorescence ^[73]).

III.3 Synthèse d'oligomères et de polymères conjugués



Avant d'entamer la synthèse de la partie π -conjuguée, il faut savoir de quelles structures nous avons besoin. On peut soit préparer des molécules permettant un greffage direct sur la surface des nanocristaux, c'est-à-dire qui possèdent une (ou plusieurs) fonction(s) d'ancrage (A), soit synthétiser des molécules ayant un groupe réactif (G, p.ex. amine) permettant une hybridation par l'intermédiaire d'un ligand bifonctionnel (p.ex. L5 ou L8), au préalable fixé sur la surface du nanocristal (**Figure III-34**).

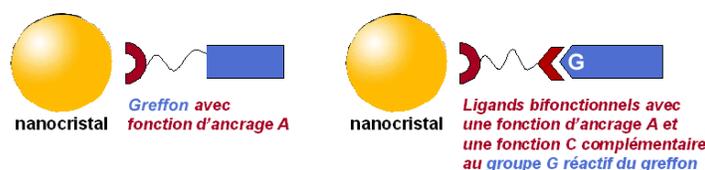


Figure III-34 Deux méthodes de greffage sont possibles. Le greffage direct nécessite une molécule contenant au moins une fonction d'ancrage A. Le greffage indirect s'effectue par l'intermédiaire d'un ligand bifonctionnel contenant la fonction d'ancrage A et une fonction C permettant la réaction avec le groupe réactif G présent sur la molécule qu'on souhaite greffer sur le nanocristal.

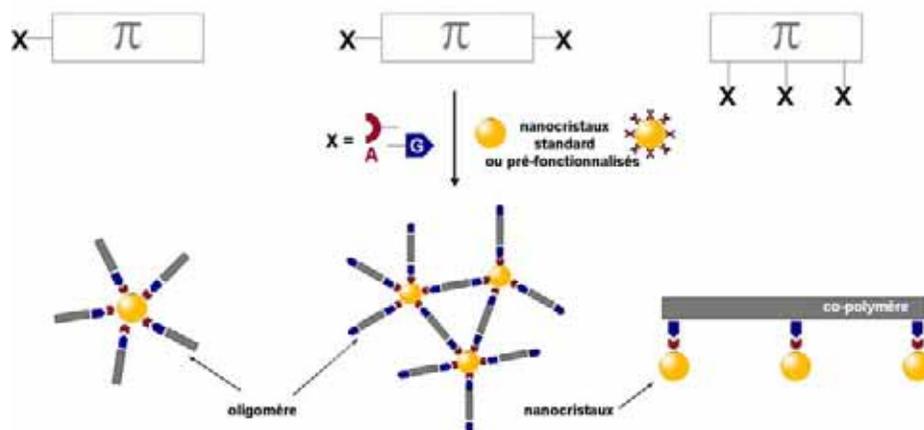


Figure III-35 Suivant la structure des ligands qu'on greffe sur les nanocristaux, différentes topologies sont possibles : des objets uniques, des réseaux tridimensionnels ou des structures dites « double-câble »

Suivant la topologie de l'hybride souhaitée, les oligomères ou polymères doivent posséder une structure différente. Principalement, on distingue les cas suivants : des oligomères monofonctionnels (en positions terminale ou latérale) conduisent à des objets uniques, à partir d'oligomères bifonctionnels (en position terminale) on obtient des réseaux tridimensionnels, et en greffant des nanocristaux sur des polymères multifonctionnalisés en position latérale, on obtient idéalement des structures de type « double câble » (**Figure III-35**).

Bien qu'il existe un grand nombre de polymères π -conjugués (*cf.* II.2.2, p.5), nous nous sommes néanmoins limité à deux types : ceux à base d'aniline et ceux contenant des cycles thiophène. Le choix de la polyaniline s'impose naturellement car il s'agit d'un des systèmes les plus étudiés et les plus importants dans l'industrie. Il possède par exemple des propriétés de transport électrique non-linéaire à l'état semi-conducteur ^[74], ainsi qu'une conductivité élevée à l'état dopé ^[75,76]. Ces propriétés, en combinaison avec leur bonne stabilité font que la poly(aniline) et ses dérivés peuvent jouer un rôle important dans l'électronique organique. Par contre, des modifications chimiques sont pratiquement impossibles sans affecter ces propriétés, notamment au niveau de la conductivité. C'est pourquoi les dérivés du thiophène constituent une bonne alternative, car ils offrent une variété de synthèses importantes, permettant ainsi d'obtenir pratiquement toute structure souhaitée. L'introduction de substituants sur les hétérocycles permet de moduler aisément les propriétés électroniques des oligo- ou polymères respectifs.

III.3.1 Oligomères à base d'aniline

Nous avons choisi de travailler sur des oligoanilines plutôt que sur la poly(aniline), car la tétraaniline (mais aussi l'octaaniline, *etc.*) simule bien le comportement de la poly(aniline) au niveau électronique, dopage, *etc.* sans avoir ses défauts structuraux, sa polydispersité, ses problèmes de solubilité et donc les difficultés de mise en œuvre associées. De plus, ces oligoanilines peuvent constituer des groupements latéraux, chromophores dans d'autres polymères, tels que le poly(thiophène) ^[77,78].

Il existe plusieurs méthodes pour la synthèse d'oligoanilines ^[79], notamment le couplage oxydatif de la N-phényl-1,4-phénylènediamine en présence de FeCl_3 (**Figure III-36**, gauche) ^[78] qui conduit en deux étapes, avec des rendements de l'ordre de 90% ^[80], au tétramère d'aniline monofonctionnel, c'est-à-dire avec un groupe « amino » terminal, sous sa forme émeraaldine base (**A₁4-EB**). Les échantillons de ce type utilisés lors de la présente thèse ont été synthétisés par Patrice RANNOU. Les oligomères monofonctionnels de différente longueur, ainsi que certains oligomères bifonctionnels peuvent être synthétisés par une méthode itérative : la séquence consiste en une réaction de couplage de 1-fluoro-4-nitrobenzène avec une amine (ou diamine pour les ligands bifonctionnels), suivie d'une réduction des groupes « nitro » en amine ^[79,81] (**Figure III-36**, droite). Le stage de Master II de Julia de GIROLAMO avait pour but de synthétiser de telles séries homologues ^[82]. L'avantage de cette méthode est l'accessibilité de molécules mono- et bifonctionnelles à plusieurs longueurs bien définies, par contre les synthèses comprennent de nombreuses étapes (car on n'ajoute qu'un seul motif à la fois), sont longues (le temps de réaction de l'étape de couplage est de 72 h) et avec des rendements plus faibles (50-70% pour les couplages, 70% pour les réductions, soit p.ex. un rendement global de 11% pour le tétramère monofonctionnel (**A₁4-EB**) et de 18% pour le tétramère bifonctionnel (**A₂4-EB**)).

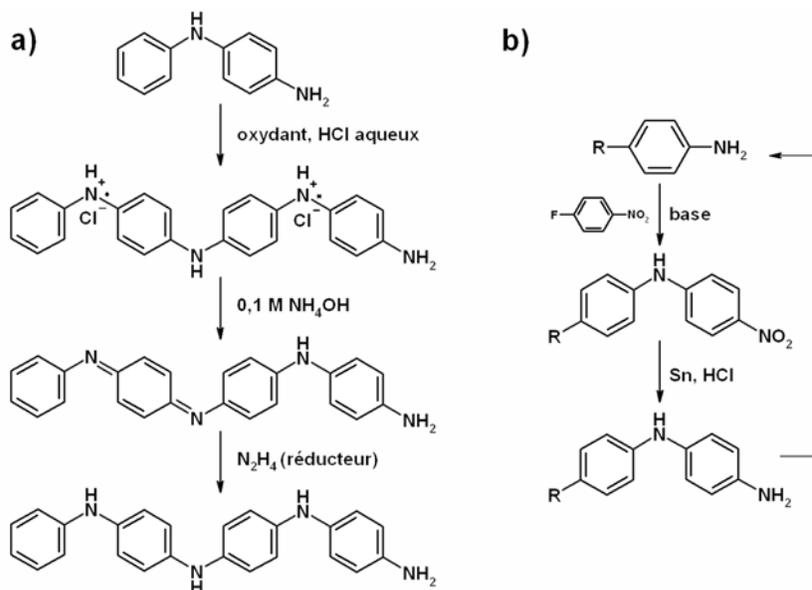


Figure III-36 Deux stratégies de préparation d'oligomères d'anilines de tailles différentes. A) couplage oxydant à partir de l'aminodiphénylamine conduisant en deux étapes (couplage – déprotonation) au tétramère à l'état semi-oxydé, et en deux étapes supplémentaires (réduction – couplage) à l'octamère ou à l'hexadécamère ^[80] (non représenté). B) méthode itérative par condensation successives (couplage - réduction) conduisant à des oligomères de longueur variée. En partant de l'aminodiphénylamine, on obtient des oligoanilines monofonctionnels ($n = 3, 4, 5, \dots$) et à partir de la 4,4'-diaminophénylamine des molécules bifonctionnelles ($n = 4, 6, 8, \dots$) ^[79].

Les fonctions terminales étant des groupes amines, ces ligands peuvent être greffés de manière indirecte sur les nanocristaux de semi-conducteurs fonctionnalisés au préalable (cf. III.4.1, p.103 et III.4.2, p.107).

III.3.2 Oligomères à base de thiophène

Les macromolécules à base de thiophène sont facilement substituables (chaînes alkyles, groupements fonctionnels) et un grand nombre de réactions de couplage (SUZUKI, STILLE, KUMADA, ...) permettent d'obtenir aisément des oligomères plus grands ou mixtes, ou encore des homopolymères bien définis. De plus, la post-fonctionnalisation des oligo- ou poly(thiophènes), p.ex. le greffage des molécules comme chaînes latérales ou la transformation des groupements fonctionnels, est décrite pour des exemples variés ^[78,83].

Nous avons envisagé de synthétiser différentes séries de molécules à base de thiophène : oligomères mono- et bifonctionnels, ainsi que polymères, c'est-à-dire avec $\text{X} = \text{CS}(\text{S})\text{H}$ pour les structures données en **Figure III-35**. A part ces ligands utilisables pour un greffage direct, des molécules avec $\text{X} = \text{NH}_2$ (pour un greffage indirect) ont été prévues.

Oligomères monofonctionnels

Greffage direct

La molécule la plus simple dans cette série est l'acide thiophène-2-carbodithioïque, par contre, elle n'est pas stable à température ambiante. En effet, quand on effectue une réaction de type organolithien à partir du 2-bromothiophène et y ajoute le CS₂ à -40°C, on observe une coloration rouge foncée, typique des acides carbodithioïques. Par contre, en remontant à température ambiante, on observe une décoloration indiquant la décomposition de la molécule. Sachant qu'en présence d'un cycle phényle directement voisin du groupe dithioate (ex. **L4**, **L8**), il n'y a pas de problème de stabilité, on suppose que l'instabilité thermique provient du cycle thiophène directement lié au groupe dithioate.

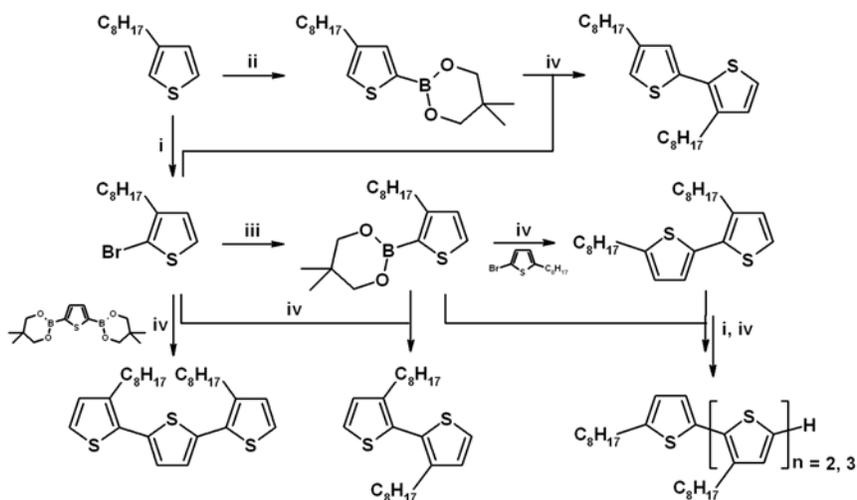


Figure III-37 Principales réactions pour obtenir des oligo(alkylthiophène)s de différente régiorégularité. i) Bromation par NBS. ii,iii) Préparation d'esters boroniques en différentes positions (ii *n*-BuLi, B(OBu)₃, diol ; iii Mg, B(OBu)₃, diol). iv) Couplages. Exemple des couplages de SUZUKI entre dérivés bromés et esters boroniques (K₃PO₄, Pd(PPh₃)₄).

Nous avons alors porté notre attention sur des séries avec **X** = Ph-CS(S)H. Il y a deux manières d'introduire un tel groupement : premièrement, on peut effectuer une réaction de type GRIGNARD sur un précurseur contenant **X**₁ = Ph-Br, la deuxième possibilité consiste à transformer le groupe **X**₂ = Ph-CH₂-Br par l'action de S/NaOMe. **X**₁ ou **X**₂ peuvent être introduits dans un oligomère par réaction de couplage de leurs dérivés bromés (1,4-dibromobenzène) ou boronés (2-(4-Bromométhyl-phényl)-5,5-diméthyl-[1,3,2]dioxaborinane) sur les oligothiophènes correspondants. Ces derniers sont obtenus par méthode itérative selon la **Figure III-37** en passant par des bromations (i, rendements de l'ordre de 80-90%), des boronations via Li (ii, ~75%) ou Mg (iii, ~70%), ainsi que des couplages de SUZUKI (iv). Ces dernières sont très efficaces pour les petites molécules (~70-80%), mais les rendements chutent très vite pour les bithiophènes ou terthiophènes (~40-60%), ainsi que pour les bicouplages (~10-

20%). Selon le précurseur utilisé, pratiquement toute régiorégularité est accessible : couplages tête à queue ou tête à tête, insertion de motifs sans chaînes alkyles, *etc.*

Ensuite, nous avons voulu coupler ces oligothiophènes aux précurseurs pour les acides carbodithioïques. Le couplage au 1,4-dibromobenzène se fait avec de bons rendements (~60%), par contre la réaction de GRIGNARD correspondante s'est révélée difficile et on obtient seulement des traces de produit. On suppose qu'une désactivation du cycle aromatique se produit. On s'est alors orienté vers le couplage des oligothiophènes avec le 2-(4-Bromométhyl-phényl)-5,5-diméthyle-[1,3,2]dioxaborinane (**31**) (**Figure III-38**). Ce couplage se fait un peu moins bien que les couplages décrits précédemment (~30-40%), mais le véritable problème est la transformation en acide carbodithioïques à l'aide de soufre élémentaire. En effet, cette réaction est facile dans le cas de produits solides (~70%), mais se produit seulement en traces dans le cas d'huiles, comme nous le verrons dans les paragraphes suivants.

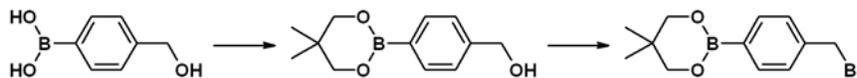


Figure III-38 Synthèse du 2-(4-Bromométhyl-phényl)-5,5-diméthyle-[1,3,2]dioxaborinane, à partir de l'acide (4-hydroxyméthyl-phényl)-boronique en deux étapes (esterification de l'acide boronique, puis substitution nucléophile du groupe hydroxy par un brome). Rendement global de 41%.

Il existe une deuxième structure intéressante d'oligomères monofonctionnels : il s'agit d'oligothiophènes dont la fonction d'ancrage ne se trouve pas en position terminale, mais en position latérale. Ces ligands, en forme de « T » constituent des précurseurs polymérisables. Afin d'obtenir des polymères régioréguliers lors de la polymérisation, on envisage des oligomères symétriques, avec un motif central comportant un groupe bromométhyle qu'on peut ensuite transformer en groupe carbodithioïque (**Figure III-39**).

Cette réaction de post-fonctionnalisation est par contre délicate car extrêmement sensible à la présence d'oxygène. En effet, elle consiste en une première étape où on porte du soufre élémentaire et du méthanolate de sodium à reflux dans du méthanol anhydre jusqu'à dissolution complète du soufre et changement de couleur vers le rouge, puis on y ajoute le dérivé bromométhyle sous forme solide ou liquide d'un seul coup. C'est au moment de l'ajout que le risque d'une contamination par oxygène est le plus grand ; cette contamination entraîne une décomposition instantanée, partielle ou totale du précurseur « dithiométhanolate ». Nous avons observé que dans le cas de produits solides tels que 3-(4-bromométhyl-phényl)-thiophène, les rendements varient de 35 à 70% selon la rapidité et les précautions prises lors de l'addition. Par contre, dans le cas des produits liquides, qui sont donc principalement des huiles très visqueuses, non miscibles avec du méthanol, l'ajout est difficilement possible. Il n'est pas possible d'ajouter le produit d'un seul coup sans en perdre une grande quantité dans la seringue. Et même si on se contente de perdre du produit lors de l'ajout, nous ne sommes jamais parvenus à isoler l'acide

carbodithioïque correspondant, à part sous forme de traces. Nous n'avons pas pu déterminer si cela est dû à une mauvaise dispersion des liquides dans le méthanol lors de la réaction ou s'il s'agit « seulement » de l'ajout mal effectué. En tout cas, il ne nous a pas été possible de réaliser des acides carbodithioïques avec les ligands oligothiophènes d'une manière reproductible et en grande quantité. Par contre, il est possible d'effectuer la post-fonctionnalisation sur les polymères (*cf.* III.3.3, p.96).

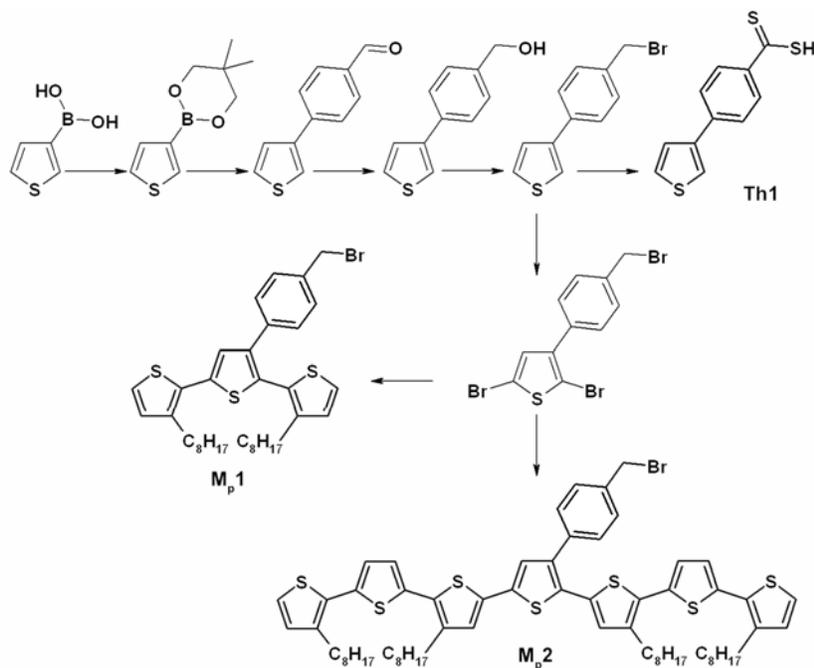


Figure III-39 Synthèses pour obtenir des oligomères symétriques à motif central post-fonctionnalisable. Ce motif est préparé en 5 étapes (rendement globale de 22%), puis couplé aux oligothiophènes de la **Figure III-37**. La post-fonctionnalisation consiste en une réaction avec $S / NaOMe$, conduisant en une étape à l'acide carbodithioïque.

Comme on peut le voir, il existe de nombreuses réactions secondaires, des effets d'activation/déactivation du cycle thiophène, ainsi que des instabilités dans certaines positions par rapport au soufre, *etc.* Pour beaucoup de groupes fonctionnels, ces effets n'empêchent pas les réactions elles-mêmes, mais ils influencent essentiellement le rendement. Mais dans le cas des acides carbodithioïques, cela pose plus de problèmes. Tenant compte du facteur temporel de la thèse, nous avons préféré nous orienter, pour cette série de ligands linéaires monofonctionnels, vers l'approche de greffage indirect.

Greffage indirect

Suite aux problèmes rencontrés lors de la synthèse des ligands pour un greffage direct, nous nous sommes orientés vers les ligands aminés pouvant servir pour un greffage indirect par l'intermédiaire de **L8**.

En effet, la synthèse de ces ligands est très facile, car elle consiste en une seule étape à partir des dérivés bromés des oligothiophènes représentés en **Figure III-37** et de 4-(4,4,5,5-Tétraméthyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phénylamine, qui est commercial. Les rendements pour le couplage sont un peu plus faibles que pour des couplages SUZUKI comparables entre thiophènes. Il y a une autre possibilité d'introduire une fonction amine dans une molécule - par réduction d'un groupe nitro par action de $\text{NaBH}_4/\text{NiCl}_2$ (28%). Nous avons utilisé cette méthode pour un ligand fonctionnalisé en position latérale (**Th5**). La **Figure III-40** représente les ligands oligothiophènes préparés qui peuvent être utilisés pour un greffage indirect.

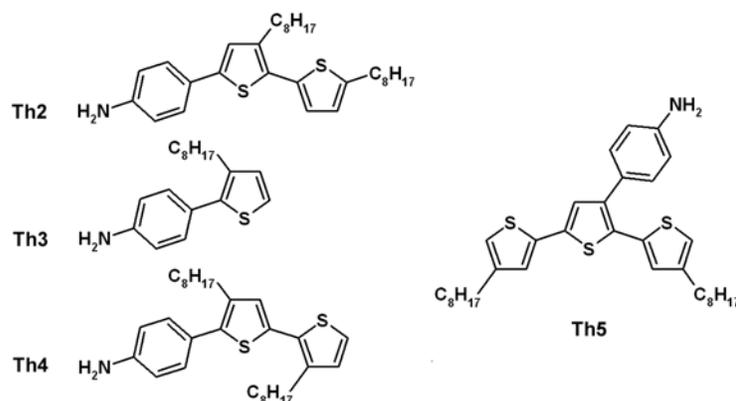


Figure III-40 Ligands oligothiophènes portant une fonction amine permettant ainsi un greffage indirect sur la surface de nanocristaux pré-fonctionnalisés avec le ligand bifonctionnel **L8**.

Oligomères bifonctionnels et oligomères mixtes

Les structures résultantes du greffage des oligomères bifonctionnels sont particulièrement prometteuses car elles offrent un accès à des réseaux réguliers dans les trois dimensions. Néanmoins, la mise en œuvre des matériaux hybrides se révèle problématique, notamment en raison d'une faible solubilité (*cf.* III.4.2, p.107). Pour cette raison, nous ne nous sommes pas concentrés sur ces ligands en priorité.

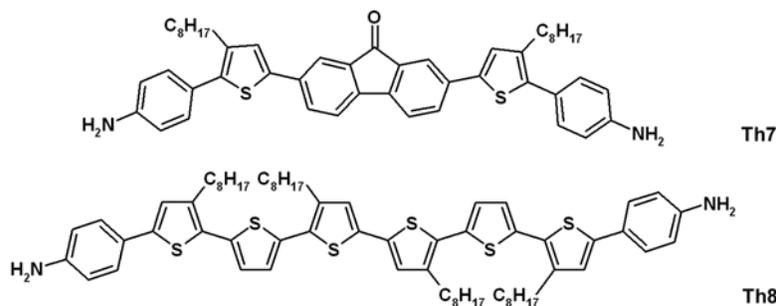


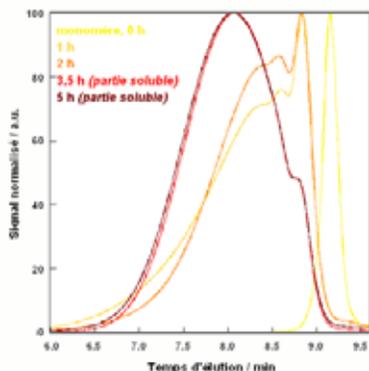
Figure III-41 Exemples d'oligothiophènes bifonctionnels pour un greffage indirect sur la surface pré-fonctionnalisée des nanocristaux.

Vu les difficultés rencontrées lors de la synthèse des oligomères contenant une fonction carbodithioïque, nous envisageons seulement des ligands bifonctionnels pour un greffage indirect (**Figure III-41**), profitant de la réaction de couplage entre un dérivé bromé d'oligothiophène avec 4-(4,4,5,5-Tétraméthyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phénylamine. Un autre exemple intéressant consiste en l'élaboration d'oligomères mixtes contenant plusieurs chromophores différents tels que des thiophènes et des fluorénones. Cette famille de ligands possède en plus la propriété intéressante d'être cristal-liquide ^[84].

III.3.3 Polymères fonctionnels à base de thiophène

Nous nous sommes focalisés sur des homopolymérisations d'oligomères symétriques (**M_p1** et **M_p2**, cf. **Figure III-39**), afin d'obtenir des polymères régioréguliers et de contrôler la distribution des fonctions d'ancrage sur la chaîne de polymère. Avant d'effectuer la polymérisation, il est important de s'interroger sur les propriétés que le polymère doit posséder afin de fournir après le greffage des nanocristaux un matériau toujours processable à partir de solutions. En effet, il faut qu'il possède une masse moléculaire suffisamment grande pour pouvoir former des films, mais assez faible pour ne pas précipiter lors du greffage sur le nanocristal, d'autant plus que l'on souhaite greffer plusieurs nanocristaux sur la même chaîne de polymère.

Le premier exemple est celui du 3'-(4-Bromométhyl-phényl)-3,3''-dioctyl-[2,2';5'2'']terthiophène (**M_p1**). On effectue une polymérisation par oxydation chimique en présence de FeCl₃. Afin d'estimer l'évolution de la polymérisation, on effectue une polymérisation « test » et on prend des prélèvements en cours de réaction. Ces derniers sont précipités dans du méthanol, dédopés à l'aide d'une solution d'ammoniaque à 0,1 M, lavés à l'eau distillée, puis séchés sous vide dynamique. Finalement, les échantillons sont analysés par *chromatographie à exclusion stérique* (SEC) et les résultats sont représentés en **Figure III-42**. Pour cela, 20 µl d'une solution de polymère à ~2 mg·ml⁻¹ dans du THF sont injectés dans une 1100HP Chemstation, équipée d'une colonne PLgel Mixed-D 5 µm/10⁴ Å, de dimension 300 x 7,5 mm, tempérée à 40°C. L'éluant est le THF avec un débit de 1 ml·min⁻¹. La détection se fait avec un détecteur UV-vis et un détecteur d'indice de réfraction. La courbe de calibration a été déterminée en utilisant 10 standards monodisperses de poly(styrène) (S-M-10* kit de Polymer Labs). Par ce dispositif, il est possible d'enregistrer les spectres d'absorption UV-visible pour chaque volume d'élution, permettant ainsi d'identifier les espèces contribuant au signal. En effet, l'allure des élugrammes des fractions obtenues après 1h et 2h de polymérisation, contenant des maxima clairement identifiables, indique qu'il s'agit d'un mélange d'oligomères courts (dimères, trimères et tétramères) avec une petite contribution d'oligomères de plus longue chaîne. Cette attribution est confirmée par les spectres d'absorption correspondants : la transition π-π* dans les spectres correspondants aux différents pics se déplace vers le rouge quand la longueur de chaîne augmente (de 394 nm pour le dimère à 408 nm pour le tétramère) (**Figure III-43**).



échantillon	temps de réaction / h	M_n	M_w kDa eq. PS	M_{peak}	I
T1	1 h	1,96	8,75	0,85	4,47
T2	2 h	1,91	6,66	0,87	3,49
T3	3,5 h	3,36	9,18	6,22	2,74
T4	5 h	3,43	9,58	6,53	2,70

Figure III-42 Résultats de chromatographie à exclusion stérique pour la polymérisation de M_p1 (3'-(4-Bromométhyl-phényl)-3,3''-dioctyl-[2,2';5'2'']terthiophène) par $FeCl_3$. On compare le monomère avec les prélèvements après 1h, 2h (complètement soluble), 3,5h et 5h (parties solubles).

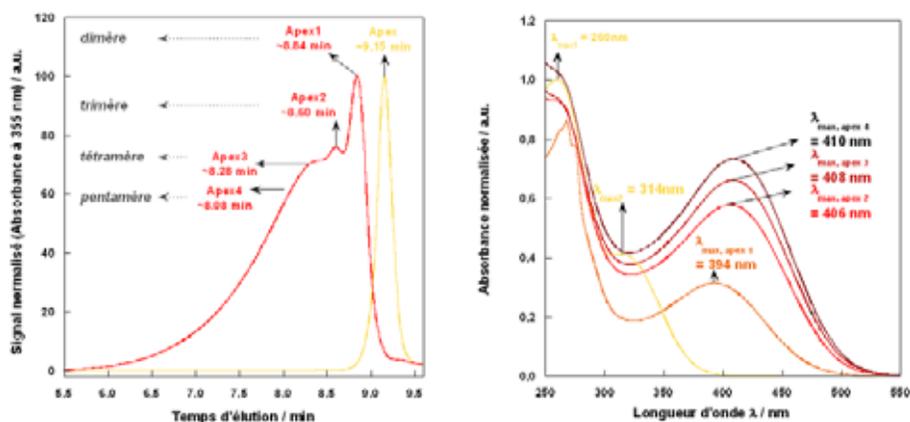


Figure III-43 Analyse spectroscopique de l'élugramme du prélèvement après 1h de polymérisation en comparaison avec celui du monomère. On observe des pics attribués aux di-, tri- et tétramère, se différenciant dans le maximum d'absorption indiquant l'augmentation attendue de la longueur de conjugaison.

En comparant les masses molaires déterminées à partir des positions des pics dans l'élugramme M_p avec celles calculées à partir de la formule chimique M_{calc} , nous remarquons que la masse du dimère ($t_{el} = 8,84$ min, $M_p = 850$ g/mol (ég. PS), $M_{calc} = 1282$ g/mol) est sous-estimée dans ces conditions de SEC, tandis que celle du tétramère ($t_{el} = 8,84$ min, $M_p = 3640$ g/mol (ég. PS), $M_{calc} = 2561$ g/mol) est surestimée. En effet, les masses molaires supérieures à 2000 g/mol sont systématiquement surestimées et le facteur de correction augmente pour des masses croissantes. Ce comportement a été décrit pour des poly(alkylthiophènes) [85], ainsi que pour de copolymères tels que le poly[(5,5'-(3,3'-dioctyl-2,2'-bithiophène))-alt-(2,7-fluorène-9-one)] [77]. Nous pouvons alors conclure que les masses des fractions à plus haut poids moléculaire sont également surestimées.

Cette étude de la cinétique nous montre qu'après 2 h de réaction tout le polymère est encore soluble, par contre après 3,5 h une partie n'est plus soluble (environ 20wt-%, environ 50wt-% après 5 h). Il semble qu'il n'est pas possible d'obtenir un polymère de haut poids

moléculaire car, à partir d'une certaine longueur de chaîne, le polymère précipite. En effet, les éluogrammes de T3 ($t_{polym} = 3,5$ h) et T4 ($t_{polym} = 5$ h) sont pratiquement identiques. Un temps de réaction prolongé ne conduit alors qu'à l'augmentation de la fraction insoluble, tandis que la composition de la fraction soluble reste inchangée.

Nous avons alors effectué de nouveau cette polymérisation avec 715 mg de monomère pendant 2 h. Après le traitement standard (précipitation, dédopage, séchage) on récupère 660 mg, soit 92% de polymère, dont 550 mg sont ensuite fractionnés en utilisant la séquence de solvants suivante : méthanol, éther diéthylique, acétone, pentane, dichlorométhane, tétrahydrofuran et finalement chloroforme. Il reste 170 mg de polymère insoluble, soit 31%. La fraction la plus importante est celle soluble à l'éther (150 mg, 27%), ayant une masse molaire $M_w = 4,2$ kDa *éq.* PS ($M_n = 1,7$ kDa *éq.* PS, $I = 2,5$), déterminée par SEC. A part le mélange d'oligomères, on obtient également une petite fraction de « vrai » polymère atteignant jusqu'à 35 kDa *éq.* PS.

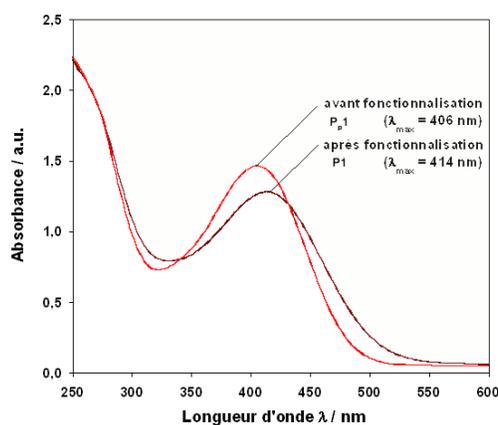


Figure III-44 Spectres d'absorption UV-visible du polymère P_p1 avant et après post-fonctionnalisation ($P1$), enregistrés en solution dans le chloroforme.

Nous avons ensuite effectué la post-fonctionnalisation pour cette fraction (150 mg), c'est-à-dire que nous avons introduit le groupement carbodithioate à la place du bromométhyl par une réaction à base de soufre élémentaire et méthanolate de sodium. On obtient 120 mg de polymère fonctionnalisé par des groupes acides carbodithioïques, soit 84%. Le spectre RMN du proton montre qu'il ne reste plus de groupes bromométhyles et que la post-fonctionnalisation a donc été quasi-quantitative. Dans le spectre d'absorption UV-visible, on observe un déplacement bathochrome de 8 nm (**Figure III-44**), ce qui indique l'augmentation de la longueur de conjugaison jusqu'au groupement carbodithioate.

On voit que les masses molaires obtenues pour le poly(terthiophène) P_p1 n'ont pas été très grandes et qu'il faudra augmenter le nombre de motifs alkylthiophènes par rapport au nombre de fonctions d'ancrages afin de vraiment parler d'un polymère qui relie plusieurs nanocristaux. Dans ce but, nous avons synthétisé un septithiophène (3''''-(4-Bromométhyl-

phényl)-3,3'',4''''',3''''''-tétraoctyl-[2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''';5''''',2''''';5''''''',2'''''';5''''''',2'''''';5''''''',2'''''']-septithiophène) qu'on a polymérisé de la même manière que le terthiophène, décrit ci-dessus. Le premier test a aussi été une étude cinétique pour établir les conditions expérimentales. Principalement, on s'attend à obtenir de plus grandes masses molaires, car les groupes alkyles se trouvent dans une position favorable. On arrête la réaction après 5 h et on observe déjà l'influence du nombre plus élevé des chaînes alkyles, car, même après ce temps tout le polymère **P_p2** reste soluble.

La post-fonctionnalisation du polymère conduit au polyacide carbodithioïque (rendement de 68%). La RMN ne montre plus de signal provenant du groupe bromo-méthyle et nous supposons que la quasi-totalité de ces groupes a été transformée en des fonctions carbodithioïques. La comparaison des spectres d'absorption UV-visible du polymère **P_p2** avant et après sa post-fonctionnalisation révèle un décalage hypsochrome de 8 nm lors de l'introduction des groupes carbodithioïques. Dans le cas de **P1**, nous avons observé une augmentation de la conjugaison induite par ces groupes, tandis que dans le cas de **P2** leur contribution est négative.

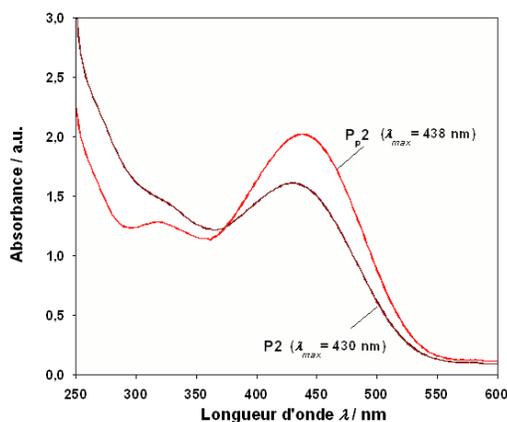


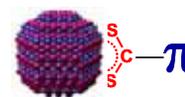
Figure III-45 Spectres d'absorption UV-visible du polymère **P_p2** avant et après post-fonctionnalisation (**P2**), enregistrés en solution dans le chloroforme

III.3.4 Conclusion concernant la synthèse des molécules π -conjuguées

Nous avons synthétisé plusieurs types de ligands de nature oligo- ou polymère à base d'aniline et de thiophène. Bien que nous ayons pu déterminer que le groupement carbodithioate a un très bon potentiel de fonction d'ancrage, son insertion dans les molécules conjuguées est parfois difficile en raison de réactions secondaires ou de problèmes de stabilité. Pour cette raison, nous avons non seulement développé des ligands contenant cette fonction carbodithioate qui permettent une fonctionnalisation directe des nanocristaux, mais encore des ligands portant des groupes amines qui peuvent être greffés sur des nanocristaux fonctionnalisés au préalable avec des ligands bifonctionnels, tel que le 4-formyldithiobenzoate (**L8**).

Les réactions de greffage de ces ligands sur des nanocristaux pour préparer les matériaux hybrides correspondants seront décrites dans le chapitre suivant.

III.4 Synthèse de matériaux hybrides, caractérisation spectroscopique et structurale*



La réaction de greffage peut être considérée comme un échange de ligands dans le cas du « greffage direct ». En revanche, le « greffage indirect » est un processus en deux étapes : en effet, il s'agit d'une post-fonctionnalisation de nanocristaux enrobés au préalable par des ligands bifonctionnels.

Pour le *greffage direct*, ainsi que pour la première étape du greffage indirect, on applique le même protocole que pour l'échange de ligands décrit dans le chapitre III.2.3, p.68 : on mélange les nanocristaux et un grand excès des nouveaux ligands dans un solvant approprié pendant une période de quelques heures. La purification se fait par précipitation et lavage. Par rapport aux petits ligands, à faible poids moléculaire, qui sont souvent solubles dans une plus grande palette de solvants que les hybrides correspondants, les ligands de type oligomère ou polymère conjugués possèdent souvent les mêmes solubilités que leurs hybrides. L'étape de purification devient alors plus difficile. Si on n'arrive pas à trouver un seul solvant permettant une purification efficace, on peut utiliser une séquence de plusieurs solvants, de manière similaire au protocole de fractionnement d'un polymère.

Une première identification du produit peut se faire par spectroscopie d'absorption UV-visible et infrarouge, les ligands π -conjugués y ayant généralement des bandes caractéristiques. Ces techniques ne permettent par contre pas de détecter la présence du nanocristal, contrairement à la RMN. En effet, la présence des nanocristaux restreint fortement le mouvement libre des molécules organiques greffées à leur surface, conduisant ainsi à un élargissement significatif des signaux RMN ^[10,59]. Si on n'observe toujours que des pics fins et bien résolus, on peut en conclure que le processus de purification n'a pas été très efficace, car il y a encore des molécules non liées dans le milieu. Comme nous l'avons vu dans le chapitre III.2.3, les acides carbodithioïques constituent des ligands permettant un échange rapide (~1h), complet (>95%) et dans des conditions douces (température ambiante), facilitant la fonctionnalisation des nanocristaux avec de nouvelles molécules, notamment avec des oligo- ou polymères.

Le *greffage indirect* consiste en une réaction de couplage d'une molécule aminée sur des nanocristaux au préalable enrobés par des ligands bifonctionnels. Il s'agit alors d'une sorte de post-fonctionnalisation des nanocristaux. Plus précisément, nous avons choisi l'acide 4-formylcarbodithiobenzoïque **L8** comme molécule de liaison. Il possède une fonction aldéhyde en

* Les résultats présentés dans ce chapitre sont partiellement publiés dans le *Journal of The American Chemical Society* Vol.126 No.37 (2004), pages 11574-11582 par Claudia Querner, Peter Reiss, Joël Bleuse et Adam Pron, ainsi que dans le *Journal of Materials Chemistry* Vol.15 No.5 (2005), pages 554-563 par Claudia Querner, Peter Reiss, Malgorzata Zagorska, Olivier Renault, Renaud Payerne, Françoise Genoud, Patrice Rannou et Adam Pron.

plus de la fonction d'ancrage et permet ainsi le couplage de molécules aminées sur le nanocristal en formant des groupements azométhine. **L8** est synthétisé en trois étapes à partir du 4-bromobenzaldéhyde avec un rendement global de 46%. On protège d'abord la fonction aldéhyde avec le 2,2-diméthyl-1,3-propandiol ^[86], on effectue ensuite une réaction de GRIGNARD pour introduire le groupement carbodithioïque ^[43] et finalement on déprotège dans des conditions acides, par un mélange acide trifluoroacétique/eau/chloroforme (10/1/2) ^[87]. L'échange de ligands peut être effectué avec **L8** dans sa forme acide libre ou sa forme sel.

La réaction de greffage proprement dite, s'effectue au reflux pendant plusieurs heures dans l'éthanol, mais d'autres solvants (ex. CHCl₃) peuvent être ajoutés pour assurer la solubilité des réactifs. La purification se fait par précipitation et généralement par lavage séquentiel (ex. **Figure III-47**). Les rendements sont assez élevés, de l'ordre de 60% pour l'ensemble des deux étapes : fonctionnalisation des nanocristaux et greffage de l'oligomère.

Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, différentes topologies peuvent être obtenues selon la structure du ligand. Dans la suite de ce chapitre, nous allons commencer avec des hybrides à base d'oligomères mono-fonctionnels, obtenus par greffage direct, puis par greffage indirect conduisant à des objets individuels. Ensuite, nous voulons investiguer l'utilisation des ligands bifonctionnels qui permettent d'obtenir des réseaux tridimensionnels. Finalement, nous présenterons les structures obtenues à partir des polymères.

III.4.1 Matériaux hybrides à base d'oligomères mono-fonctionnels

Par greffage direct

L'exemple présenté est celui du ligand **Th1**, l'acide 4-thiophène-3-yl-dithiobenzoïque (*cf.* **Figure III-39**, p.92), greffé sur des nanocristaux de CdSe (**CdSe-Th1**) selon le protocole décrit ci-dessus. Au cours de l'échange, la solution devient trouble en raison d'une moindre solubilité de **CdSe-Th1** par rapport à **CdSe-TOPO**. La purification de l'hybride se fait par précipitation dans du méthanol. Le résidu est partiellement soluble dans du chloroforme (**CdSe-Th1-F1**). Après séparation, on solubilise le reste dans du DMSO (**CdSe-Th1**).

La **Figure III-46** représente les spectres RMN et absorption UV-visible du ligand avant et après greffage. On observe clairement l'influence du nanocristal sur le spectre RMN, surtout pour le signal des protons les plus proches de la surface (8,4 ppm), qui est particulièrement peu résolu. De plus, on ne voit plus le signal de l'acide libre (-C(S)S-**H**, 6,3 ppm). Les autres signaux changent aussi d'une manière significative, car leur environnement chimique est modifié. Les spectres d'absorption UV-visible montrent certaines différences entre le ligand libre et greffé sur un nanocristal : premièrement, on observe un léger déplacement bathochrome (de 4 nm) lors du greffage, ce qui s'explique par une augmentation de la conjugaison en conséquence de la

formation de la liaison chélate. Dans l'hybride **CdSe-Th1** on observe, à l'exception de la bande du ligand, une petite contribution des nanocristaux à environ 530 nm. De plus, on voit que la fraction de nanocristaux soluble dans du chloroforme (**CdSe-Th1-F1**) comprend en fait des nanocristaux partiellement fonctionnalisés (**CdSe-TOPO/Th1**), car les bandes provenant des nanocristaux (454 nm et 546 nm) sont bien visibles et la contribution du ligand (350 nm) faible.

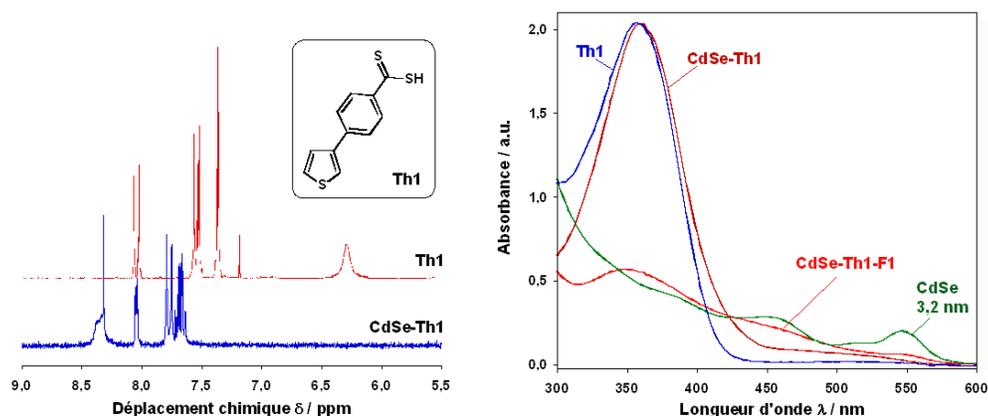


Figure III-46 Spectres RMN-¹H (solvant : DMSO-*d*₆) et absorption UV-visible (solvant : DMSO) du ligand acide 4-thiophène-3-yl-dithiobenzoïque (**Th1**) et de l'hybride **CdSe-Th1**.

Le greffage direct constitue alors un moyen facile pour obtenir des nanocristaux fonctionnalisés par des molécules π -conjuguées dans des conditions douces. Le ligand présenté ici permet de recouvrir la surface des nanocristaux par des dérivés de thiophène, ouvrant alors la possibilité d'une meilleure compatibilité des nanocristaux avec une matrice poly(thiophène) ^[88].

Par greffage indirect

Nous présentons d'abord le greffage indirect des *ligands de type oligothiophène*. Les résultats pour tous les ligands de la **Figure III-41** sont comparables, nous nous concentrons ici seulement sur l'exemple de 4-(3,5'-dioctyl-[2,2']bithiophenyl-5-yl)-phénylamine, **Th2** (cf. **Figure III-40**, p.93). Le greffage de **Th2** sur des nanocristaux pré-fonctionnalisés **CdSe-L8** est effectué à reflux dans un mélange éthanol/chloroforme. Les nanocristaux sont précipités dans du MeOH (**F_{MeOH}**, contenant TOPO, **Th2**) et lavés successivement à l'éther diéthylique (**F_{éther}**), au dichlorométhane (**F_{CH₂Cl₂}**), puis on dissout la dernière petite fraction insoluble au chloroforme (**F_{CHCl₃}**). Les spectres RMN des fractions éther et dichlorométhane ont confirmé que la première contient essentiellement du ligand **Th2**, tandis que la seconde contient l'hybride **CdSe-L8-Th2**. La fraction chloroforme, contenant également l'hybride est très petite, car la plupart de l'hybride est déjà solubilisée dans le dichlorométhane.

Les spectres d'absorption UV-visible des différentes fractions obtenues (**Figure III-47**, gauche) nous montrent que le greffage a bien eu lieu, car une bande d'absorption due au groupe

azométhine apparaît (à environ 450 nm). L'attribution de cette bande à la liaison azométhine peut être confirmée par protonation successive de l'azote par le diphénylphosphate, ce qui fait diminuer, puis disparaître, cette bande d'absorption (**Figure III-47**, droite).

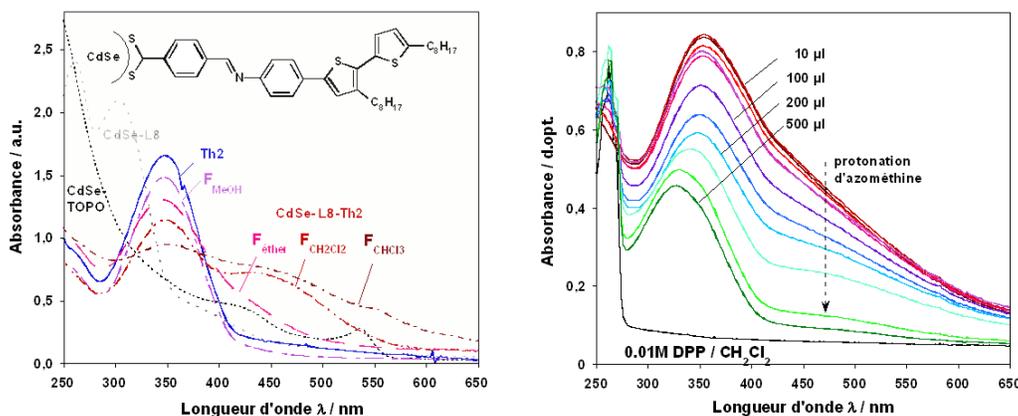


Figure III-47 Spectres d'absorption UV-visible de l'hybride **CdSe-L8-Th2**. A gauche : nanocristaux de départ et fonctionnalisés (solvant : CHCl_3) ; fractions solubles dans le méthanol, l'éther diéthylique, le dichlorométhane et le chloroforme. A droite : protonation successive de la liaison azométhine par diphénylphosphate, exemple de la fraction dichlorométhane (solvant : CH_2Cl_2) (légende : volume ajouté de 0,01 M DPP).

Le greffage du tétramère d'aniline (**A₁4-EB**) est donné comme deuxième exemple pour un greffage indirect. Comme dans le cas décrit ci-dessus, nous avons pré-fonctionné les nanocristaux par **L8**. Il est par ailleurs également possible d'utiliser les nanocristaux **CdSe-L8** sans purification intermédiaire avant l'ajout du tétramère d'aniline, par contre dans ce cas il faut ajouter un plus grand excès de ligand, car ces derniers peuvent réagir également avec les molécules **L8** non greffées sur le nanocristal. **CdSe-L8-A₁4-EB** est purifié par précipitation et lavage au méthanol (pour enlever **A₁4-EB** en excès), puis au chloroforme (enlèvement de nanocristaux non fonctionnalisés). Le rendement est de 64%. Il est à noter que dans le cas où on effectue la pré-fonctionnalisation des nanocristaux avec **L8** sous forme acide et sans purification intermédiaire, on récupère l'hybride à l'état dopé, ce qui n'est pas le cas si on travaille avec le sel de **L8**.

La comparaison des spectres RMN ¹H (**Figure III-48 I**) des réactifs et du produit confirme que la réaction est complète, car ni le pic de la fonction aldéhyde (à 10 ppm) du ligand bifonctionnel **L8**, ni celui des amines terminales (à 5,5 ppm) du tétramère libre ne sont visibles. Le spectre du produit de condensation comprend deux pics larges et peu résolus : le pic autour de 8 ppm contient les signaux des protons aromatiques de la molécule de liaison, ainsi que le proton de l'amine secondaire dans la chaîne du tétramère, mais aussi l'azométhine formé lors de la réaction ; le pic autour de 7 ppm correspond aux protons aromatiques de **A₁4-EB**.

Des informations supplémentaires concernant le greffage peuvent être obtenues à partir des spectres IR de **A₁4-EB** et de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** (**Figure III-48 II**). Premièrement, on observe seulement une bande très faible à 1697 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence

(d'élongation) du groupe aldéhyde, ce qui indique qu'une molécule de tétramère s'est greffée sur pratiquement toutes les fonctions aldéhydes. La réaction de post-fonctionnalisation est alors quasi-quantitative. Deuxièmement, on observe une bande à 1012 cm^{-1} dans le spectre de l'hybride, provenant du groupe carbodithioate. Toutes les bandes attribuées aux vibrations des cycles phényles augmentent en intensité lors du greffage. Ceci est la conséquence du fait que le rapport des cycles benzéniques/quinoniques augmente dans l'hybride en comparaison avec le tétramère libre en raison du cycle phényle de **L8**. De plus, la bande de l'amine primaire (1380 cm^{-1}), présente dans le spectre de **A₁4-EB**, est absente dans le spectre de l'hybride. La bande caractéristique des vibrations de valence des C=N du groupe azométhine, généralement située entre $1600\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$, est « masquée » par la bande intense à 1597 cm^{-1} provenant des vibrations de « stretching » des C=C du cycle quinonique et seulement présente sous forme d'un épaulement. Finalement, on observe des légers déplacements des vibrations de déformation (balancement) des C-H des cycles aromatiques dans la zone spectrale entre $840\text{ et }690\text{ cm}^{-1}$.

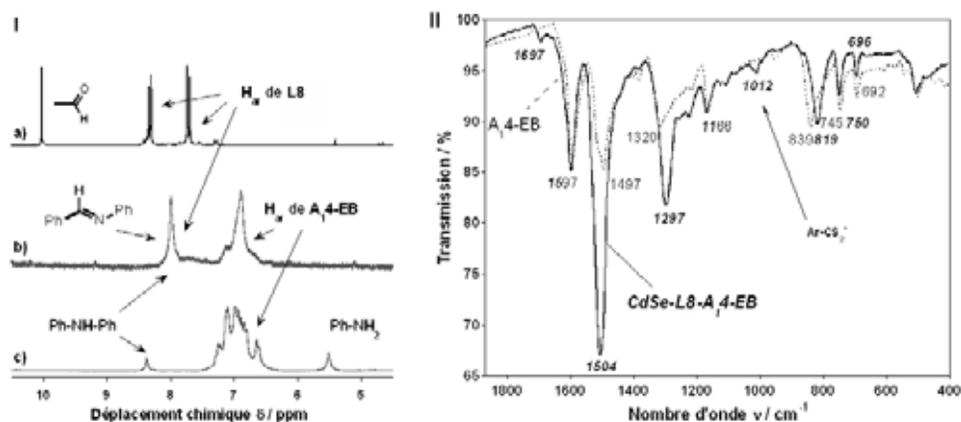


Figure III-48 I) Spectres RMN ¹H (solvant : DMSO-d₆) du ligand bifonctionnel **L8** (a), de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** (b) et du tétramère d'aniline **A₁4-EB** (c). **II)** Spectres FT-IR de la tétraaniline **A₁4-EB** et de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB**.

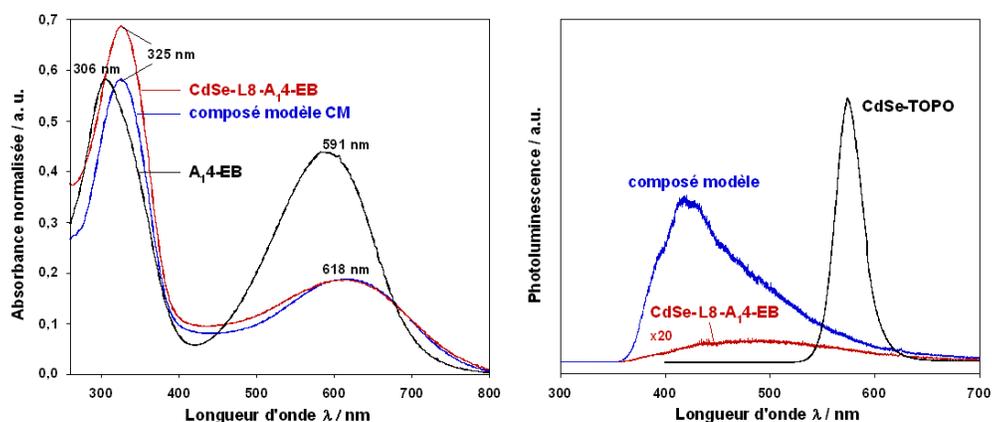


Figure III-49 Spectres d'absorption UV-visible et de photoluminescence ($\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$) de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** et de ses constituants (solvant : DMSO).

De manière similaire aux autres hybrides, on peut considérer **CdSe-L8-A₁₄-EB** comme adduit de deux chromophores de nature différente et il est donc intéressant d'étudier les changements spectraux induits par le greffage. Le spectre d'absorption UV-visible du tétramère d'aniline libre (**A₁₄-EB**) comprend deux bandes, à 306 nm et à 591 nm, qui correspondent d'une part à la transition π - π^* des cycles benzéniques, et d'autre part à la transition de type excitonique entre la HOMO du cycle quinonique et la LUMO des cycles benzéniques (**Figure III-49**). La présence de cette dernière confirme que le tétramère se trouve dans son état d'oxydation d'éméraldine base. La position des deux bandes est très sensible à la longueur de conjugaison : elles sont déplacées bathochromiquement pour des oligomères plus longs. Quand on compare ce spectre avec celui de l'hybride, on remarque tout d'abord qu'il est dominé par les bandes d'absorption de la partie tétramère. Ceci n'est pas inattendu, si on tient compte du coefficient d'extinction molaire élevé de la tétraaniline et du fait qu'il y a un grand nombre de molécules autour du même nanocristal. Ensuite, on observe le déplacement bathochrome des deux bandes (de 19 et de 27 nm). La bande provenant de la transition excitonique diminue en intensité par rapport à la transition π - π^* et devient légèrement plus large. Ces changements démontrent la contribution diminuée de la structure quinonique et l'augmentation de la longueur de conjugaison de la partie organique qui comprend additionnellement au tétramère la molécule de liaison conjuguée et le groupe azométhine. En effet, si on étudie une molécule modèle pour la partie organique de l'hybride, à l'exception notable du fait qu'elle ne porte pas la fonction d'acide carbodithioïque et qui est obtenue par condensation de la 4-bromobenzaldéhyde sur le tétramère d'aniline, on observe ces mêmes changements et son spectre d'absorption est très similaire à celui de l'hybride. L'augmentation de la bande π - π^* dans l'hybride par rapport au composé modèle provient de la contribution de la fonction d'ancrage.

Ensuite, nous avons effectué des mesures de photoluminescence en vue d'identifier la présence d'un éventuel transfert de charges ou d'énergie entre les nanocristaux et les ligands électroactifs. En effet, d'après le schéma de niveaux électroniques du nanocristal et des ligands (*cf.* III.6.3, p.132), on peut attendre que, après l'excitation d'une paire électron-trou dans le système, l'électron relaxe vers l'état d'énergie plus bas localisé sur le nanocristal, tandis que le trou relaxe vers des états localisés sur le tétramère d'aniline. En conséquence de cette séparation de charges, la photoluminescence est diminuée, voire éteinte. Effectivement, le spectre de PL de l'hybride **CdSe-L8-A₁₄-EB** montre une extinction quasi-complète de la PL pour ce système. Nous supposons alors qu'il y a un transfert de trous vers le ligand oligomère dans le cas d'une excitation des nanocristaux, ou si le tétramère est excité, un transfert d'électrons sur les nanocristaux. Or, chacune des deux alternatives empêche une recombinaison des excitons photo-générés conduisant à la diminution/extinction de la photoluminescence. A titre comparatif, nous avons également représenté les spectres des nanocristaux **CdSe-TOPO**, caractérisés par une émission étroite à 575 nm, et du composé modèle, qui lui émet une bande très large entre 350 et 600 nm. L'effet de différents ligands aromatiques, de longueur de conjugaison différente, sur la photoluminescence de nanocristaux sera traité dans le chapitre III.5.1, p.113.

L'échange de ligand et le greffage n'ont pas conduit à l'agrégation des nanocristaux fonctionnalisés, mais essentiellement à la formation de particules individuelles. La **Figure III-50a** montre une image AFM de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB**, après le dépôt d'une goutte d'une solution diluée dans le DMSO sur un substrat de silice. On observe surtout des particules isolées et un nombre limité d'agrégats contenant quelques nanocristaux. La taille moyenne déterminée par analyse de hauteur (3,8 nm) est plus grande que celle mesurée en TEM (3,2 nm, **Figure III-50b**). On attribue cette différence à la présence de la coquille organique, qui contribue à la taille totale de l'hybride, mais qui n'est pas visible en TEM en raison du faible contraste des éléments légers (voir aussi p.108).

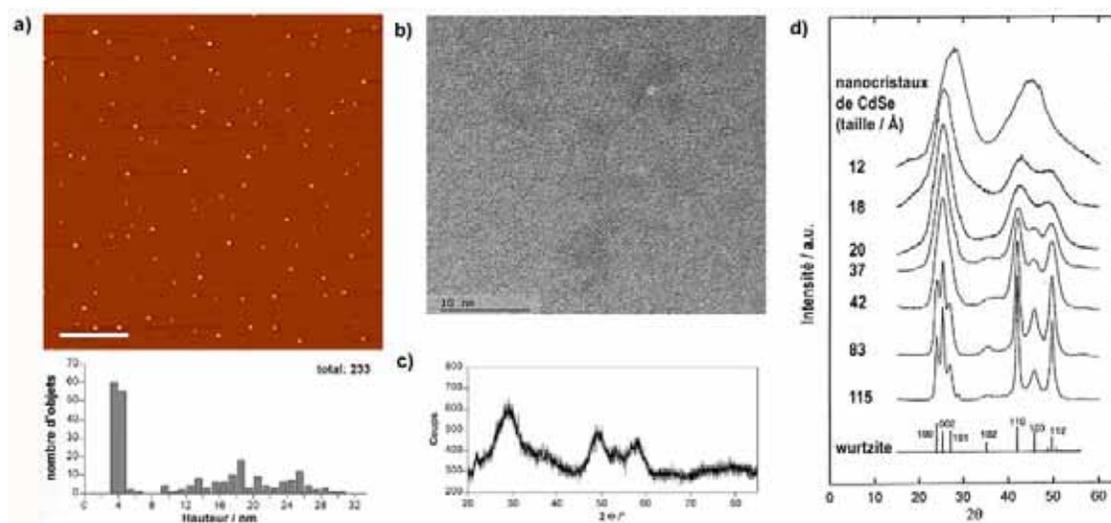


Figure III-50 Caractérisation structurale de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** par différentes méthodes : a) AFM en mode « tapping », b) TEM à haute résolution, et c) diffraction des rayons X. A titre comparatif, nous avons représenté l'évolution des diffractogrammes des nanocristaux CdSe, type wurtzite, en fonction de leur taille ^[30].

De plus, nous avons effectué la diffraction des rayons X sur poudre de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** (**Figure III-50c**). En utilisant la formule de SCHERRER, on peut déterminer la taille des nanocristaux à environ 4,5 nm. Il est néanmoins difficile de déduire la vraie largeur des signaux en raison de l'élargissement des pics, ce qui explique la surestimation de la taille par rapport aux résultats d'AFM ou de TEM. A titre comparatif, la **Figure III-50d** représente la structure caractéristique des nanocristaux CdSe type wurtzite en fonction de la taille ^[30].

Finalement, nous avons étudié l'hybride par XPS (*X ray Photoelectron Spectroscopy*, appelé également **ESCA**, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). La technique XPS ^[89,90] est une des principales techniques d'analyse de surface permettant par exemple l'étude directe de la structure électronique, de la liaison chimique, ou encore du vieillissement des polymères ou biomatériaux. Elle s'applique à tous les solides, notamment aux isolants, sous toutes leurs formes (films, fibres, poudres, etc.). L'XPS est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des

photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie $h\nu$ connue et de l'ordre du keV. Le spectre en énergie des photoélectrons comporte des raies dont la mesure de l'énergie et de l'aire permet d'effectuer une analyse élémentaire et chimique quantitative de l'échantillon (répétabilité de 5%, justesse de 30%, profondeur 0,5 à 5 nm). La méthode permet la détection de tous les éléments, à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène. Le déplacement chimique permet de déterminer et de doser les fonctionnalités chimiques des éléments en surface ($\sim 0,5$ eV de résolution énergétique). Plus précisément, nous avons effectué les mesures XPS dans des conditions d'ultra-vide ($5 \cdot 10^{-9}$ mbar) en utilisant un spectromètre S-Probe de Surface Science Instruments équipé d'une source Al K_{α} monochromatique ($h\nu = 1486,6$ eV, taille de faisceau 150×800 μm) et d'un analyseur concentrique hémisphérique à 180° .

Dans l'analyse des résultats de XPS, il faut tenir compte du fait que l'hybride **CdSe-L8-A14-EB** est un système complexe. Dans l'approximation la plus simple, il est constitué du cœur stœchiométrique du nanocristal, de sa surface fortement non-stœchiométrique et d'une couche de molécules organiques greffées. Ceci rend l'analyse quantitative plus difficile, car le libre parcours moyen des électrons (pour Al ~ 5 nm^[90]) est plus petit que la taille des objets étudiés. Par conséquent, la teneur en partie organique est surestimée, car elle constitue la couche extérieure. Nous avons alors choisi de traiter l'abondance (en atom-%) des éléments de la partie inorganique (Cd, Se) indépendamment de ceux de la partie organique (C, N, S).

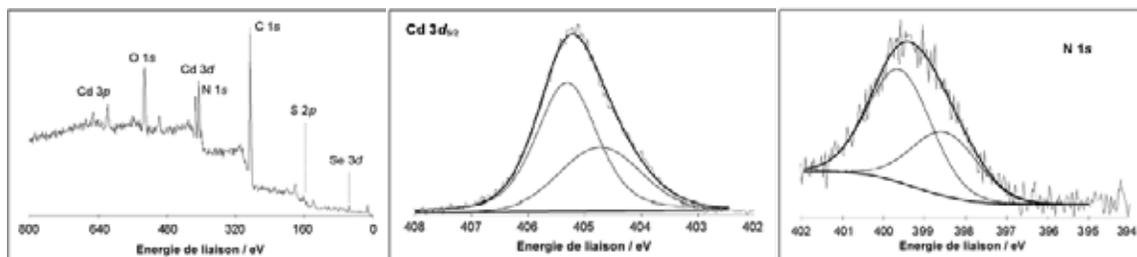


Figure III-52 Spectres XPS de l'hybride **CdSe-L8-A14-EB**. a) Spectre d'aperçu sur une échelle d'énergie étendue de 800 eV. b) Spectre de détail pour le niveau Cd $3d_{5/2}$. c) Spectre de détail pour le niveau N $1s$.

Le spectre XPS global de **CdSe-L8-A14-EB**, déposé sur un substrat de silicium, est représenté en **Figure III-52a**. Les pics correspondants à la photoémission des niveaux de cœur de tous les éléments présents dans l'hybride sont visibles : le pic $3d$ de Cd à 405 eV proche du niveau N $1s$ à 399 eV, le pic $3d$ de Se à 54 eV, le pic $2p$ de S à 159 eV, et le pic C $1s$ à 285 eV. De plus, on peut voir un pic à 531 eV, attribué à l'oxygène provenant du substrat de Si oxydé, accompagné des pics $2p$ et $2s$ de Si au voisinage du pic S $2p$, ce qui indique une couche non-continue de l'hybride sur le substrat.

Comme cela a été reporté pour des nanocristaux enrobés de TOPO^[9,63], nous avons observé une surface de nanocristaux CdSe fortement non-stœchiométrique. En effet, il y a beaucoup plus d'atomes Cd à la surface et nous avons déterminé un rapport atomique Cd/Se de 2,7. La raie de Cd $3d_{5/2}$ peut être déconvoluée en deux composantes (**Figure III-52b**) : la

principale à 405,3 eV dont l'énergie de liaison est proche de celle mesurée dans des cristaux de CdSe et qui correspond donc probablement aux atomes de Cd entourés par une sphère de coordination saturée d'atomes Se. La deuxième composante (~30%), à énergie de liaison plus faible, peut être attribuée aux atomes Cd de surface complexés par l'oligomère.

Deux raies de XPS sont particulièrement intéressantes pour la caractérisation de l'oligomère greffé sur la surface du nanocrystal – les pics S 2*p* et N 1*s*. La première nous donne des informations sur le processus de complexation, car la fonction d'ancrage contient deux atomes de soufre, tandis que la deuxième nous permet de déterminer l'état d'oxydation de l'oligomère greffé. Malheureusement, le pic S 2*p* interfère avec l'émission du niveau de cœur Se 3*p*_{3/2} et l'analyse détaillée devient difficile. La raie du niveau N 1*s* peut être déconvoluée également en deux composantes (**Figure III-52c**) à 398,5 et 399,6 eV, respectivement correspondantes aux atomes d'azote amine et imine ^[91]. Cette co-existence de deux sortes d'azote est attendue pour les oligoanilines à l'état émeraaldine base, comme c'est le cas dans cet hybride.

En tenant compte de la complexité de **CdSe-L8-A₁4-EB**, il est difficile de déduire des informations quantitatives des spectres XPS. Néanmoins, on peut en tirer des conclusions de nature qualitative. Premièrement, la réaction de greffage est clairement visible par l'existence de deux types d'atomes de Cd – complexés par S et entourés de Se. Deuxièmement, la comparaison du spectre de la raie N 1*s* du tétramère d'aniline greffé et libre indique que le greffage est simplement une réaction de condensation sans changement structural dans la partie organique.

III.4.2 Matériaux hybrides à base d'oligomères bifonctionnels

En principe, les techniques de greffage décrites dans le chapitre précédent pour les hybrides à base d'oligomères monofonctionnels s'appliquent également pour la synthèse de matériaux hybrides à base d'oligomères bifonctionnels. Il convient de noter que nous avons synthétisé seulement des ligands bifonctionnels aminés, c'est-à-dire pour un greffage indirect, en raison des difficultés rencontrées lors de la synthèse des acides oligothiophène-carbodithioïques (*cf.* III.3.2, p.89).

Dans un premier temps, nous présentons le greffage du *tétramère d'aniline bifonctionnel*, **A₂4-EB**. Nous avons utilisé le même protocole que pour le greffage de **A₁4-EB** (p.102), c'est-à-dire mélange de nanocristaux pré-fonctionnalisés (**CdSe-L8**) avec le ligand et chauffage à reflux pendant 16 h, puis purification par séquence de lavages (méthanol, chloroforme). Par contre le solide noir récupéré (~80%) n'est soluble ni dans le DMSO (à part une toute petite fraction correspondant probablement aux nanocristaux isolés), ni dans la NMP (N-méthyl-pyrrolidone) – des solvants permettant la dispersion de **CdSe-L8-A₁4-EB**. Visiblement, le greffage a bien conduit à des systèmes interconnectant plusieurs nanocristaux, qui ne se dispersent par contre plus dans aucun solvant. Par la suite, nous avons essayé d'effectuer un échange mixte avec des ligands mono- et bifonctionnels (**A₁4-EB** et **A₂4-EB**) avec

différents ratios molaires **A₁4-EB** / **A₂4-EB** (50/50 et 75/25). Effectivement, l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB(75%)**/**A₂4-EB(25%)** est complètement soluble dans le DMSO, tandis que **CdSe-L8-A₁4-EB(50%)**/**A₂4-EB(50%)** est soluble en grande partie, mais pas complètement. Afin de vérifier qu'il s'agit véritablement de plusieurs nanocristaux liés et non pas seulement de nanocristaux individuels (les spectres UV-visible ou IR ne permettent pas faire la différence), nous avons effectué des analyses par AFM.

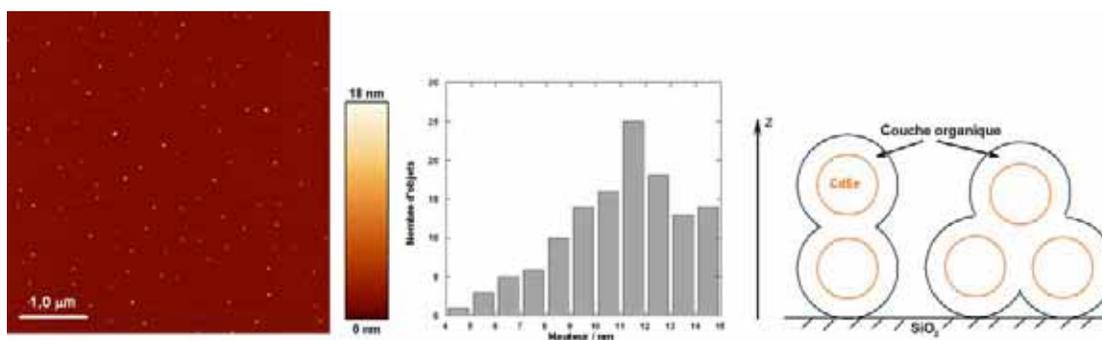


Figure III-53 Image AFM (mode « tapping ») et histogramme correspondant à l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB(50%)**/**A₂4-EB(50%)**, déposé sur un substrat de silice, ainsi que les empilements possibles.

Pour voir les objets les plus petits formés lors de la réaction de greffage, nous avons déposé le film à partir d'une solution très diluée et, en effet, on observe des objets plus grands que dans le cas de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** (**Figure III-52a**), ce qui indique que plusieurs nanocristaux sont connectés. Sachant que les nanocristaux utilisés pour l'hybride ont un diamètre de 3,5 nm et que les ligands organiques possèdent une longueur d'environ 2 nm, on s'attend à des valeurs d'environ 13 nm pour un empilement vertical de deux nanocristaux liés, ou d'environ 11 nm pour un empilement de type hexagonal (**Figure III-53**, droite). En tenant compte du fait que la pointe AFM, en mode « tapping », peut écraser légèrement la couche organique, on s'attend à des valeurs inférieures à ces limites. Effectivement, on observe une fraction de particules entre 9 et 13 nm, avec une population légèrement plus abondante, située à environ 11 nm. Par contre, on voit également des particules de tailles inférieures et supérieures.

Visiblement, un greffage effectué préalablement au dépôt conduit soit à des systèmes peu interconnectés, mais encore solubles, soit à des matériaux hybrides insolubles. On doit s'interroger sur la possibilité de mise en œuvre de tels matériaux. Nous avons alors cherché d'autres moyens d'effectuer le greffage d'oligomères aminés sur des nanocristaux pré-fonctionnalisés **CdSe-L8** pour contourner ces problèmes. La réaction de greffage étant une réaction de condensation, il nous semble intéressant d'étudier si elle se fait également en phase solide, c'est-à-dire après le dépôt des constituants. Cette étude peut être faite par spectroscopie **FT-IR** en utilisant la technique de réflexion totale atténuée (**ATR**, *attenuated total reflectance*).

L'ATR est une technique qui permet d'obtenir rapidement le spectre infra-rouge de matériaux trop absorbants ou trop épais pour pouvoir être analysés par transmission. C'est aussi une technique très intéressante lorsque l'on veut caractériser la surface de l'échantillon. Le principe repose sur le phénomène de la réflexion totale qui se produit à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents si l'angle d'incidence est supérieur à un certain angle limite. Lorsque cette réflexion a lieu, une certaine quantité d'énergie lumineuse franchit l'interface, pénètre légèrement dans le second milieu, et subit ensuite la réflexion. Cette propriété existe dans toutes les régions spectrales, mais elle est observée très nettement en infrarouge, où la longueur d'onde de la lumière est grande. La distance à laquelle le rayonnement pénètre est en effet de l'ordre d'une demi-longueur d'onde, soit d'environ $5 \mu\text{m}$ pour un nombre d'onde de l'ordre de 1000 cm^{-1} . En pratique, l'échantillon est placé sur un cristal (ex. ZnSe, Ge, diamant), puis pressé afin d'améliorer le contact entre le cristal et l'échantillon (**Figure III-54**). Avec le dispositif utilisé (Specac Golden Gate Mk II ATR), nous pouvons également chauffer l'échantillon jusqu'à 200°C , ce qui autorise des études de vieillissement ou de cinétique.

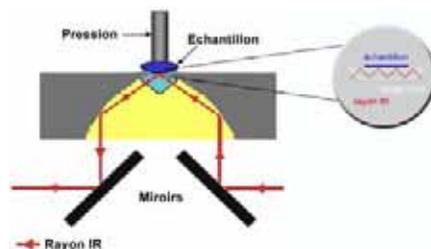


Figure III-54 Principe de fonctionnement de l'IR-ATR.

Les spectres IR du tétramère bifonctionnel **A₂4-EB** et des nanocristaux pré-fonctionnalisés **CdSe-L8**, sont représentés en **Figure III-55a**. On observe clairement la bande carbonyle (1682 cm^{-1}), ainsi que les diverses bandes vibrationnelles du cycle aromatique dans le cas des nanocristaux. Dans le spectre de **A₂4-EB**, on trouve toutes les bandes caractéristiques, notamment celle des amines entre 3400 et 3300 cm^{-1} , à 1598 et 1164 cm^{-1} les bandes caractéristiques du motif quinone diimine, la première pour les vibrations d'élongations des C-C et la dernière pour les déformations par balancement des C-H. Ensuite, il y a les vibrations des cycles phényles, notamment à 1507 cm^{-1} et sous forme de bande large autour de 1300 cm^{-1} , ainsi que les déformations de balancement des C-H à 834 cm^{-1} .

Pour le premier test, nous avons mélangé 4 mg de **CdSe-L8** ($\varnothing_{\text{nanocristal}} = 3,0 \text{ nm}$) et 2 mg de **A₂4-EB** dans $0,4 \text{ ml}$ de chloroforme, ce qui correspond à un ratio d'approximativement 100 molécules de ligand par nanocristal et donc à une couverture complète de toutes les fonctions aldéhyde présentes sur la surface (également de l'ordre de 100 par nanocristal). Dans le spectre IR-ATR (**Figure III-55b**), on n'observe déjà plus le signal correspondant aux groupes aldéhydes. Lors du chauffage à 80°C , puis à 120°C , on observe tout d'abord la formation d'eau augmentant considérablement le bruit dans le spectre, ce qui indique que la réaction de condensation se produit. Deuxièmement, la bande provenant des amines primaires (entre 3400 et

3300 cm^{-1}) diminue, mais ne disparaît pas totalement, car toutes les fonctions amines ne se trouvent pas en face d'un groupe aldéhyde. De plus, la bande à 1596 cm^{-1} se déplace vers 1592 cm^{-1} et diminue légèrement, en raison de la diminution de la bande forte correspondant aux amines et de l'augmentation de la bande moyenne provenant de l'azométhine. De même, on peut voir une augmentation de la bande autour de 1500 cm^{-1} et de celle à environ 1300 cm^{-1} en raison de l'augmentation des motifs phényles dans la structure, car les aldéhydes aromatiques ne possèdent pas de bandes dans ces régions. Il est à noter que nous avons effectué les mêmes mesures avec **A₂4-EB** seul et aucun changement n'a été observé. On peut donc conclure qu'aucun signe de dégradation ne se produit lors de cette étude et que toute modification du spectre provient de la réaction de couplage.

Comme deuxième cas extrême pour l'étude, nous préparons un mélange avec un ratio de 10 molécules de ligands par nanocrystal, les fonctions aldéhydes ne sont alors pas saturées. Effectivement, nous observons encore la bande correspondante à 1682 cm^{-1} , contrairement à celle des amines primaires (**Figure III-55c**). Il paraît donc évident qu'il y a déjà des interactions qui se font en solution entre les groupes amines et les aldéhydes, interactions qui sont conservées lors du dépôt. Dans le spectre IR, le chauffage n'induit que de petits changements en intensité ou des déplacements de quelques nombres d'ondes, mais rien de significatif à part la formation d'eau en conséquence de la réaction de condensation.

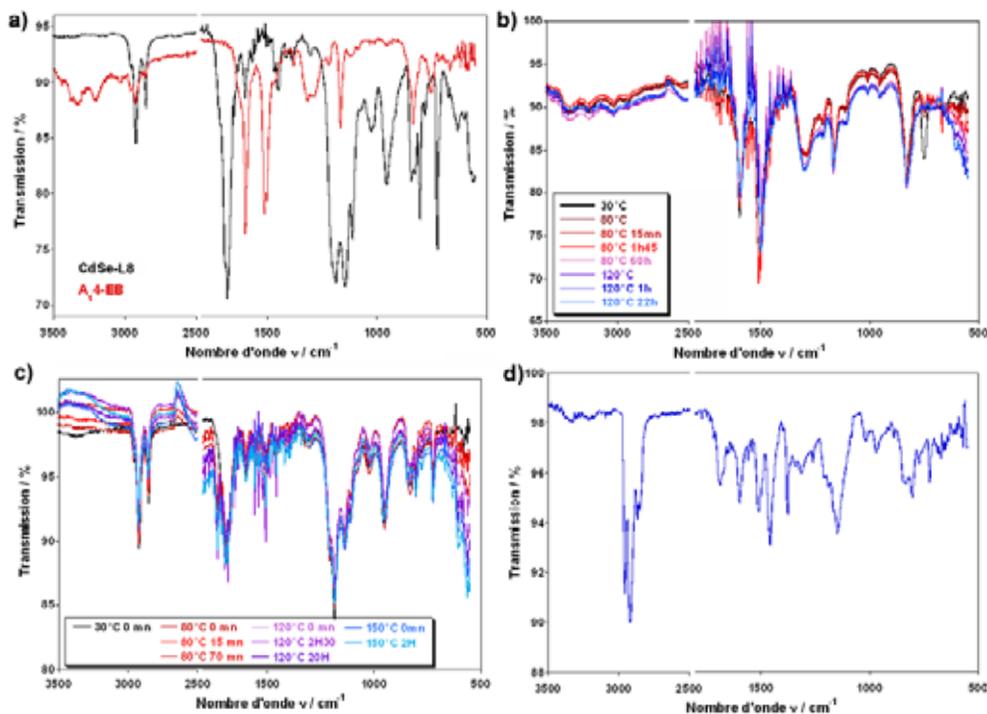


Figure III-55 a) Spectres FT-IR-ATR des nanocristaux pré-fonctionnalisés (**CdSe-L8**) et du tétramère d'aniline bifonctionnel NH_2/NH_2 (**A₂4-EB**). b-d) Suivi par IR-ATR de la réaction de condensation entre les groupes amines et les fonctions aldéhydes en fonction de la température pour des mélanges nanocristaux **CdSe-L8** / ligands **A₂4-EB** à trois concentrations : 1/100 (b), 1/10 (c) et 1/60 (d). Pour une meilleure visibilité, il y a une rupture d'échelle entre 2500 et 1800 cm^{-1} .

Finalement, nous avons augmenté le rapport de molécules de ligands par nanocrystal et pour un rapport d'environ 60, nous avons obtenu le spectre représenté en **Figure III-55d** où la bande carbonyle est toujours visible, ainsi que celle provenant des amines.

En conclusion, les ligands bifonctionnels offrent certainement la possibilité d'interconnecter des nanocristaux et de les organiser dans des réseaux tridimensionnels en assurant un écart entre eux correspondant à leur taille. Si on ne peut pas utiliser des ligands portant des groupes solubilisant tels que **Th7** ou **Th8** (cf. **Figure III-41**, p.93), leur synthèse doit être envisagée « in-situ » après dépôt sous forme de film à partir d'un mélange. En effet, il semble que les interactions entre les constituants du mélange (aldéhyde et amine) soient déjà assez fortes, comme le montre la disparition des bandes vibrationnelles caractéristiques même avant réaction, ce qui devrait assurer une bonne organisation lors du dépôt.

III.4.3 Matériaux hybrides à base de polymères de thiophènes

Les matériaux hybrides à base de polymères constituent la voie la plus prometteuse pour la réalisation de films homogènes à partir de solutions, mais ils sont également les plus difficiles à optimiser en raison du nombre de paramètres qui peuvent varier.

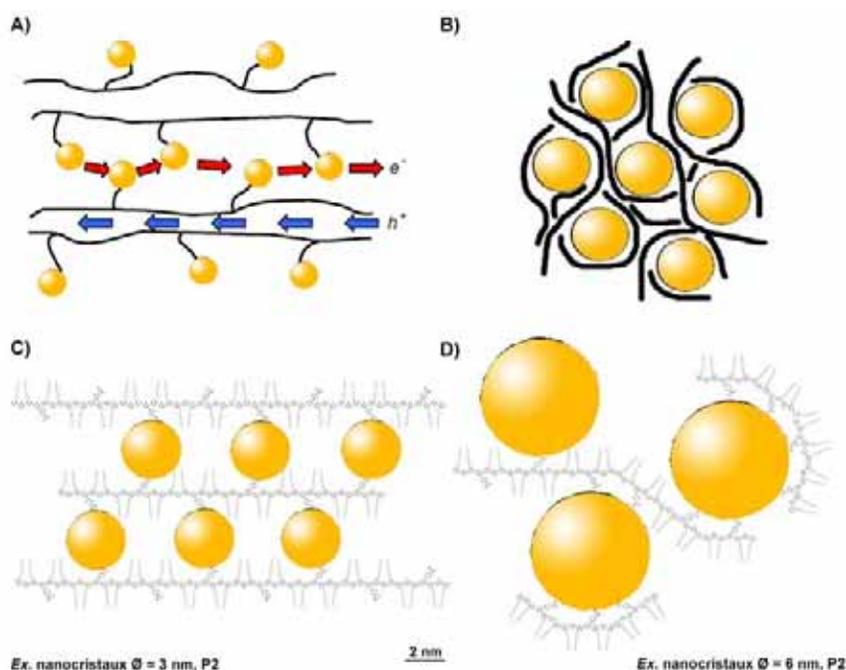


Figure III-56 Représentation schématique de matériaux hybrides à base de polymères avec des nanocristaux comme groupes pendants. A) Structure idéale de « double-câble »^[92]. B) Organisation sous forme de réseau interpénétré. C) Exemple d'hybride à base de **P2** avec des nanocristaux de diamètre de 3 nm, dont le rapport des tailles pourra conduire à une organisation régulière sous forme de structure « double-câble ». D) Dans le cas de nanocristaux plus grands ($\text{\AA} = 6 \text{ nm}$), polymère enrobe partiellement (ou complètement) les nanocristaux, car le rapport des tailles ne permet plus une organisation régulière.

En effet, nous pouvons changer le nombre de fonctions d'ancrage par rapport à la taille du polymère (ex. **P1** possède 1 fonction tous les 3 cycles de thiophène et dans **P2** ce rapport est de 1 pour 7). L'espacement des fonctions d'ancrage par rapport à la taille des nanocristaux influe sur l'organisation possible du matériau. Pour donner un exemple, la taille d'une unité bithiophène est de 7,6Å^[93], si on veut réaliser un espacement des nanocristaux de 4 nm, l'unité répétitive du polymère doit comporter 10 cycles de thiophène (**Figure III-56C**). Pour une application photovoltaïque, il est favorable d'utiliser de grands nanocristaux afin d'étendre le spectre d'absorption du système. Quand les nanocristaux deviennent trop grands (ou respectivement l'unité répétitive du polymère trop petite), une organisation régulière et rigide n'est plus possible et le polymère se lie avec plusieurs fonctions au même nanocristal en l'enrobant (**Figure III-56D**). Une interconnexion de plusieurs nanocristaux est alors seulement possible si le polymère est assez long. Pour cela, il faut qu'il ait beaucoup de groupes solubilisants, tels que des chaînes alkyles.

Idéalement, une structure « double-câble » est visée (**Figure III-56A**). La condition nécessaire est l'espacement minimal des fonctions d'ancrage, mais la rigidité du polymère a également une influence, s'il s'organise de manière étendue ou avec des repliements^[94]. Si le polymère n'est pas assez rigide et/ou si le rapport de taille n'est pas optimal, un réseau interpénétré se forme préférentiellement (**Figure III-56B**), ce qui est également favorable pour une application en dispositif photovoltaïque.

Le premier hybride a été préparé à base de **P1**. On obtient un matériau hybride soluble dans des solvants tels que le chloroforme. En raison de la faible masse molaire, il est improbable qu'un grand nombre de nanocristaux soit interconnecté. Dans le polymère **P2**, le rapport fonctions d'ancrage/motifs thiophène (1/7) semble plus favorable en vue d'une meilleure solubilité. La polymérisation a également conduit à des masses molaires plus importantes. En effet, nous arrivons à lier un certain nombre de nanocristaux et à réaliser des films plus homogènes. L'optimisation et la caractérisation de ces systèmes est actuellement en cours.

III.5 Etudes des processus électroniques à l'interface organique-inorganique

Les processus électroniques se produisant dans une matrice polymère ou dans des nanocristaux présentent un énorme intérêt pour la compréhension fondamentale, mais aussi pour leur application notamment dans des dispositifs électroniques ou opto-électroniques ^[95]. Il est donc d'autant plus important d'étudier ces processus à l'interface organique-inorganique dans les matériaux hybrides.

De manière générale, dans le cas d'une application opto-électronique ou plus précisément photovoltaïque, on souhaite que ces matériaux permettent de séparer efficacement des porteurs de charges et de les transporter aux électrodes. En effet, après la génération d'un exciton, celui-ci peut diffuser en moyenne entre 5 et 10 nm dans un polymère avant de se recombiner ^[92]. Dans les matériaux hybrides, on peut s'attendre à ce que la séparation se produise à l'interface organique-inorganique et donc à des distances plus courtes que la valeur critique. Par contre, le processus de séparation des charges doit être plus rapide que les recombinaisons radiatives ou non-radiatives, qui possèdent des temps caractéristiques de l'ordre de 10 ps à 10 ns. La diminution de la photoluminescence, processus principal de recombinaison radiative, indique alors l'efficacité de séparation des charges. Pour déterminer les constantes de temps caractéristiques pour les différents systèmes étudiés, on peut effectuer des mesures de photoluminescence résolue dans le temps (III.5.1).

Une fois les porteurs de charges formés, ils doivent être transportés aux électrodes sans qu'ils se recombinent. Ceci peut être vérifié par des mesures de photoconductivité (III.5.2). Il est à noter que cette partie de la thèse constitue un point clé au niveau de la compréhension des systèmes et de la vérification de la validité de notre approche d'élaboration des matériaux hybrides. Par contre, il a été uniquement possible d'effectuer des mesures préliminaires, surtout en ce qui concerne les études de photoconductivité.

III.5.1 Photoluminescence résolue dans le temps

Le phénomène de photoluminescence, brièvement discuté dans le chapitre II.3.2, p.26, consiste en la recombinaison radiative d'un électron avec un trou, suite à l'excitation d'un électron de la bande de valence. Cette excitation est consécutive à l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle séparant la bande de valence de celle de conduction, E_g . En effet, cette recombinaison, qui vise à rétablir l'état d'équilibre, peut se faire de différentes manières, radiatives (fluorescence ou phosphorescence) ou non-radiatives (recombinaison AUGER ou par l'intermédiaire de pièges), schématisées dans la **Figure III-57**.

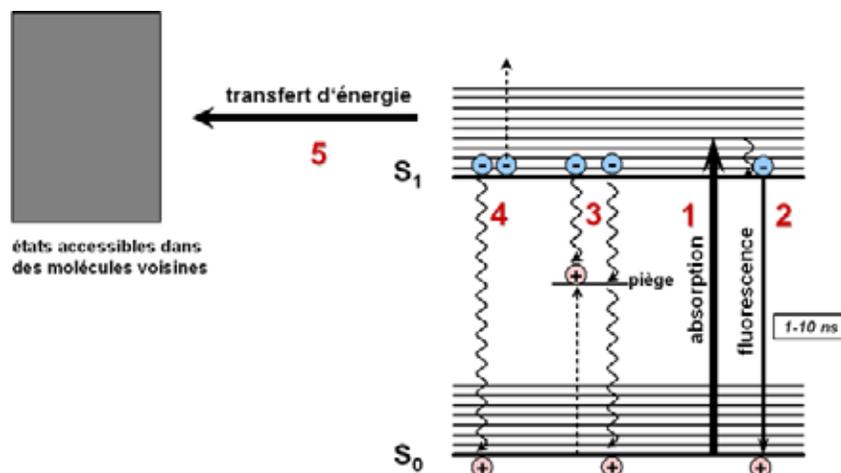


Figure III-57 Schéma énergétique représentant les différents chemins de recombinaison électron-trou possibles suite à l'absorption d'un photon (1) conduisant à l'excitation d'un électron de l'état fondamental (ou bande de valence) à un état excité (bande de conduction). L'énergie associée aux recombinaisons peut être éliminée de manière radiative, sous forme d'un photon (2) ou de manière non-radiative (3,4). Le chemin 3 représente une recombinaison via des pièges (d'électrons ou de trous) dont les niveaux énergétiques se trouvent dans le band gap. Ces pièges peuvent se créer notamment au voisinage de défauts structuraux (ex. à la surface) ou d'impuretés (dopants). Une autre possibilité de recombinaison non-radiative est dite de type AUGER (4), conduisant à l'excitation d'un deuxième électron lors de la recombinaison d'un premier électron avec un trou. En présence d'états énergétiques appropriés à proximité, par exemple sur des molécules voisines, les électrons peuvent être également enlevés du système par un transfert d'énergie (5) qui peut être radiatif, ainsi que de type FÖRSTER ou DEXTER.

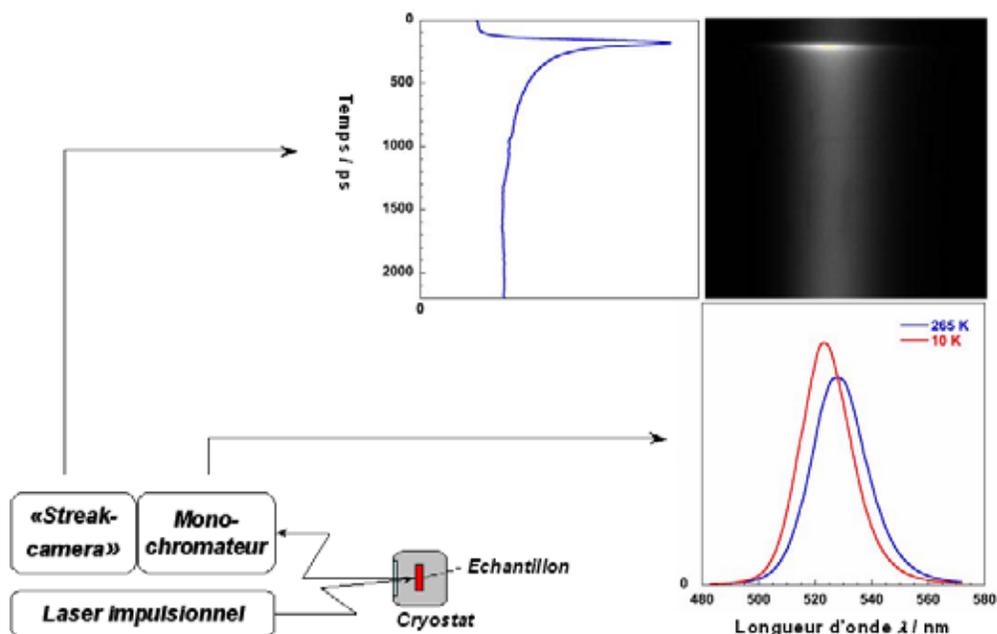


Figure III-58 Représentation schématique de la mesure de photoluminescence résolue dans le temps. L'échantillon situé dans le cryostat ($T = 4 \text{ K} - 273 \text{ K}$) est excité par un laser impulsionnel à 400 nm (pulse de 0,2 ps, toutes les 2 ns). L'émission est analysée par un monochromateur et une «streak-camera» (caméra à balayage de fente) permettant l'analyse temporelle (résolution 5 ps) de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde. Les graphes sont ceux de l'échantillon CdSe-TOPO.

La photoluminescence résolue dans le temps (**TRPL**, angl. *time-resolved photoluminescence*) a pour but de déterminer le temps de vie caractéristique des porteurs de charges créés lors de l'excitation, et de cette manière, d'étudier les différents chemins de recombinaison. Plus précisément, il s'agit d'une excitation pulsée de l'échantillon, suivie d'une mesure du déclin de la photoluminescence à une longueur d'onde choisie en fonction du spectre d'émission (**Figure III-58**).

Nous avons effectué les mesures sur différents échantillons, représentés en **Figure III-59**. Il s'agit d'une part de nanocristaux **CdSe-TOPO** et d'autre part, de nanocristaux de type **CdSe-S₂C-C₆H₄-R**. Nous avons fait varier les groupements R afin de pouvoir étudier l'influence de la longueur de conjugaison (0, 1, 2 ou 4 cycles phényles), ainsi que celle du groupe azométhine, sur l'extinction de la photoluminescence. Les échantillons se trouvent en solution dans du DMSO, sauf **CdSe-TOPO** qui est dispersé dans du chloroforme. Les solutions respectives sont introduites dans des cuvettes en quartz ($d = 0,1$ cm) en l'absence de bulles d'air. Les cuvettes, fermées hermétiquement avec du parafilm, sont refroidies à 10K, le solvant étant donc gelé.

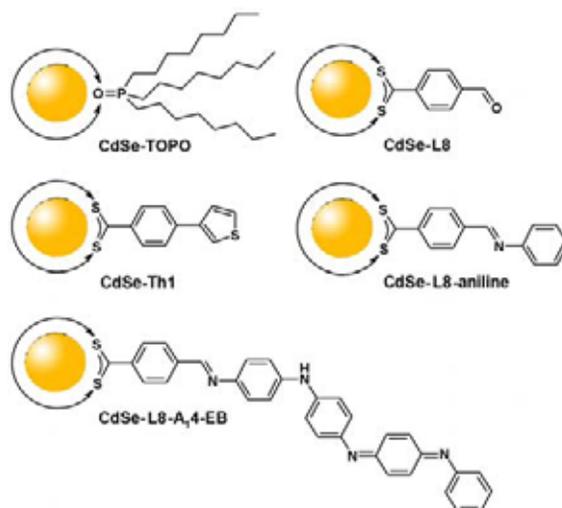


Figure III-59 Récapitulatif des échantillons sur lesquels les mesures de **TRPL** ont été effectuées. Les nanocristaux de CdSe (lot « C39 ») ont un diamètre de 3,0 nm.

Les résultats sont rassemblés dans la **Figure III-60** et dans le **Tableau III-7**. Les nanocristaux **CdSe-TOPO** nous servent de référence et ils possèdent un temps de déclin très lent (13 ns) et un deuxième temps moyen (370 ps), des valeurs comparables à celles de la littérature. Pour l'hybride **CdSe-L8-A₁₄-EB**, c'est-à-dire celui qui comporte les ligands les plus conjugués, plus aucune photoluminescence n'est détectée. De même dans le cas de **CdSe-Th1**, il y a seulement une très faible fluorescence qui décroît très rapidement. **CdSe-L8** et **CdSe-L8-aniline** montrent un déclin plus lent, mais moins que **CdSe-TOPO**.

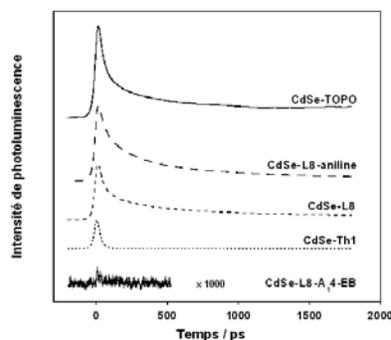


Figure III-60 Courbes du déclin de photoluminescence des différents échantillons étudiés à 10K. Les échantillons se trouvent dans du DMSO, sauf **CdSe-TOPO** qui est dans du chloroforme.

Tableau III-7 Temps caractéristiques correspondants. Les courbes de déclin ont été ajustées par la formule suivante, dans laquelle t_m est le temps de montée du signal, quasi-identique (20 ps) pour les différentes traces :

$$I(t) = \frac{A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2} + A_3 e^{-t/t_3}}{1 + e^{-2t/t_m}}$$

La diminution de la photoluminescence et l'accélération de son déclin sont liées à la dissociation de l'exciton et au transfert du trou du nanocristal sur les ligands de surface. L'efficacité du transfert dépend de la nature chimique du ligand, c'est-à-dire du radical R. Qualitativement, nous constatons que plus la conjugaison est étendue, plus le transfert est rapide. A tel point que, dans le cas de **CdSe-L8-A₁₄-EB**, aucune photoluminescence ne peut être détectée avec le dispositif utilisé, c'est-à-dire que le transfert se produit dans des temps inférieurs à quelques picosecondes. Les spectres de photoluminescence, ainsi que les dynamiques de déclin des différents échantillons montrent très peu de changements entre la basse température (10K) et la température ambiante. Ceci nous permet d'exclure des chemins de transferts thermiquement activés.

L'excitation à 400 nm peut créer une paire électron-trou dans le nanocristal et dans le ligand selon le spectre d'absorption de ce dernier. Dans le cas de **CdSe-L8-A₁₄-EB**, ce sont majoritairement les ligands qui absorbent. La position des niveaux énergétiques est telle que l'électron relaxe vers le niveau LUMO des nanocristaux, tandis que le trou reste sur le niveau HOMO du ligand (**Figure III-61**). Cette même configuration est obtenue suite à l'excitation minoritaire du nanocristal, puis relaxation du trou. Dans les deux cas, ce transfert de charges se produit de manière très rapide et par conséquent plus aucun signal de PL ne peut être détecté.

Dans le cas de **CdSe-Th1** il y a deux différences principales : d'une part, l'absorption des ligands n'est plus aussi dominante par rapport à celle des nanocristaux (*cf.* **Figure III-46**) et d'autre part, les niveaux HOMO des deux composants sont très proches. Le transfert des électrons après l'excitation des ligands est très favorable et se fait très rapidement, par contre dans le cas de l'excitation du nanocristal, le transfert du trou sera plus lent. Globalement, nous observons une photoluminescence très diminuée, mais encore mesurable. Il convient d'ailleurs de noter que le ligand **Th1** possède un alignement de niveaux énergétiques favorable par rapport

Echantillon	t_1 (long) / ns	t_2 (moyen) / ps	t_3 (court) / ps
CdSe-TOPO	13,1 ± 0,8	371 ± 6	32,5 ± 0,4
CdSe-L8-aniline	3,3 ± 1,2	341 ± 8	28,1 ± 0,5
CdSe-L8	1,05 ± 0,03	176 ± 4	23,8 ± 0,5
CdSe-Th1	0,53 ± 0,02	20,9 ± 0,1	-
CdSe-L8-A₁₄-EB	-	-	-

aux nanocristaux utilisés, qui sont de diamètre 3,0 nm. Par contre, pour des nanocristaux plus grands (ex. 4,3 nm, cf. **Tableau III-8**, p.128), le niveau HOMO du nanocristal se trouverait au-dessus de celui de **Th1**. Sachant que l'allongement de la conjugaison déplace le niveau HOMO vers des énergies moins négatives et étend le spectre d'absorption vers les basses énergies, nous pensons que les résultats avec des oligomères de thiophènes ou avec le système **CdSe-P1** devraient être similaires à ceux de **CdSe-L8-A₁4-EB** (**Figure III-61**). Il semble également que la fonction d'ancrage a un effet positif sur l'efficacité du transfert, car dans la littérature on trouve l'exemple d'oligohexylthiophènes fonctionnalisés par des acides phosphoniques pour lesquels un transfert de charges efficace est observé seulement à partir du pentamère ^[96]. Mis à part l'alignement plus favorable, nous supposons également que le groupe carbodithioate contribue au couplage électronique via son interaction forte avec la surface et le fait que la conjugaison du système est étendue jusqu'à la surface, ce qui facilite le transfert en soi.

Finalement, pour les systèmes **CdSe-L8** et **CdSe-L8-aniline**, les ligands absorbent peu en comparaison avec les nanocristaux. L'étape cruciale du transfert est alors la relaxation du trou du nanocristal vers les ligands. Sachant que les niveaux HOMO sont très proches de celui du nanocristal similaire à **Th1**, ces transferts sont lents, mais mesurables en comparaison avec **CdSe-TOPO** pour lequel aucun transfert ne peut avoir lieu. Comme pour **CdSe-Th1**, le transfert devrait avoir lieu seulement pour des petits nanocristaux tels que ceux utilisés pour l'étude.

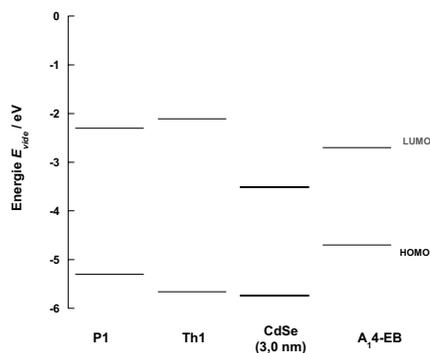


Figure III-61 Schéma d'alignement des niveaux énergétiques de différents composants d'hybrides étudiés.

Les observations peuvent être expliquées de manière qualitative et elles sont concluantes. Par contre, pour pouvoir véritablement établir un modèle pour ces systèmes, il faudra faire une étude plus systématique, notamment en faisant varier la taille des nanocristaux pour les systèmes « critiques » dans lesquels les niveaux HOMO du nanocristal et des ligands sont proches. D'autre part, il est possible d'étudier d'autres ligands tels que **L1**, afin de quantifier l'influence du groupe carbodithioate sur les temps caractéristiques des nanocristaux. L'espaceur **L8** pourrait être remplacé par **L5** ou **L5'**. Ensuite, il sera nécessaire d'étudier des séries complètes de type **CdSe-L8-aniline**, **CdSe-L8-phényl-phénylènediamine**, **CdSe-L8-A₁3** et **CdSe-L8-A₁4-EB**, pour pouvoir quantifier la corrélation temps de déclin – longueur de conjugaison. Finalement, des calculs théoriques des hybrides pourront compléter les expériences.

III.5.2 Photoconductivité

La photoconductivité désigne l'augmentation du courant dans un semi-conducteur sous irradiation. En effet, tout apport d'énergie égale ou supérieure au « band gap » E_g à un électron de la bande de valence est susceptible de le faire passer dans la bande de conduction. L'irradiation provoque un taux de génération de paires électron-trou qui dépend de la position dans le matériau, car le rayonnement est progressivement absorbé au fur et à mesure qu'il pénètre dans le matériau. Ce qu'on veut observer avec ces mesures, c'est le processus **5** de la **Figure III-57**, c'est-à-dire la séparation des charges, et par la suite leur transport vers des électrodes conduisant à un courant.

Ces mesures ont été effectuées dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Marija Drndic de l'Université de Pennsylvanie, lors d'un séjour à Philadelphie. Le dispositif d'étude de photoconductivité (**Figure III-63**) permet d'effectuer des mesures sous vide, à température contrôlée - généralement entre 78 K (N_2 liquide) et 455 K, mais aussi à 4 K (He liquide), avec une longueur d'onde d'excitation variable (p.ex. 532 nm) et à plusieurs endroits de l'échantillon grâce aux dispositifs à multiples paires d'électrodes d'écart choisi (entre 100 nm et 500 nm). Les dispositifs développés par ce groupe offrent en outre la possibilité d'étudier directement les échantillons par microscopie (ex. TEM) après les mesures de photoconductivité, permettant ainsi de visualiser la structuration à l'endroit mesuré et ainsi de corrélérer les courants obtenus à la morphologie de l'échantillon.

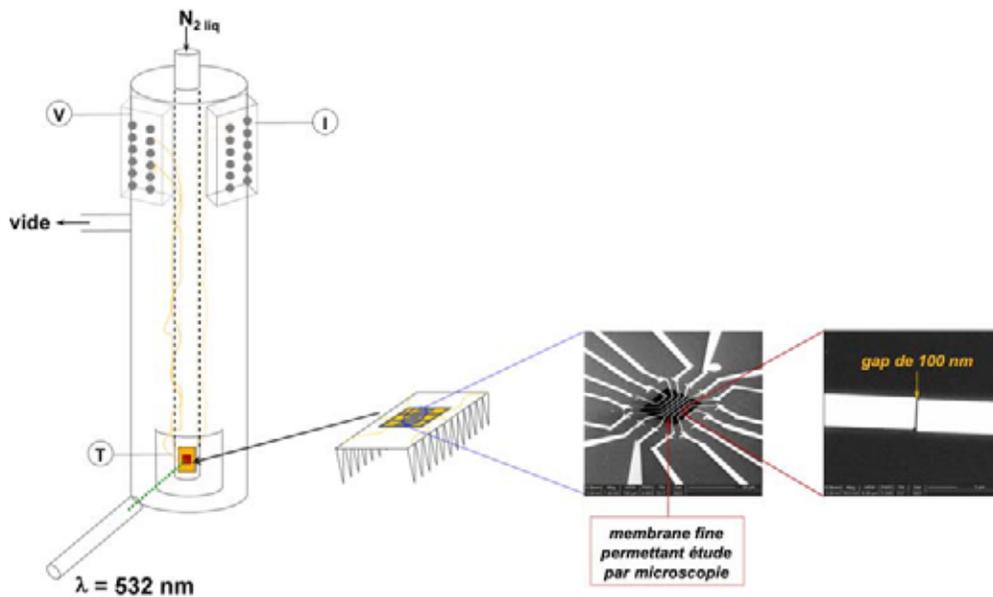


Figure III-63 Principe de fonctionnement de la mesure de photoconductivité. L'échantillon est déposé par « drop-cast » sur un dispositif constitué d'un substrat Si^+/SiO_2 et de plusieurs paires d'électrodes (5 nm Cr, 65 nm Au) à écartement variable entre 100 et 500 nm. La distance entre chaque paire d'électrodes est de 10 μm . Ce dispositif est branché sur une puce connectée aux 24 contacts du cryostat permettant d'adresser chaque paire d'électrodes séparément pour les mesures $I=f(V)$. Les mesures s'effectuent sous haut vide et à température contrôlée (4K-455K). Pour les mesures de photoconductivité, un laser (p.ex. à 532 nm) est placé devant une fenêtre dans le cryostat.

Dans un premier temps, nous avons étudié le tétramère d'aniline **A₁₄-EB**, déposé à partir d'une solution de 1,3 mg dans 2 ml de toluène par « drop cast ». Le dispositif est pompé sous vide dans le cryostat pendant une nuit avant l'étude. Les mesures ont été effectuées pour deux paires d'électrodes, appelées « 2 » et « 3 ». L'écart (« gap ») entre les deux électrodes d'une même paire était de 100 nm dans les deux cas. La **Figure III-64a** montre une image par microscopie optique du dépôt sur le dispositif. On voit qu'il n'est pas homogène, mais pour ces expériences seules la partie entre les électrodes est intéressante car le reste de l'échantillon n'intervient pas dans la mesure.

Nous constatons que l'écart dénommé « gap 3 » se trouve dans une zone de film très fin et que ce film est très probablement discontinu entre les deux électrodes. En effet, le signal obtenu pour cette paire d'électrodes est très faible (qqc pA). De plus, son allure est tout à fait atypique et ressemble un peu au cyclovoltammogramme avec ses deux vagues. Nous n'observons pas de modification significative sous irradiation. Nous supposons qu'il y a seulement quelques molécules à proximité des électrodes, mais qu'il n'y a pas de chemin continu de conduction. Ceci est différent pour le « gap 2 » qui est véritablement rempli par le film de **A₁₄-EB**. L'intensité du signal observé est 1000 fois plus intense et de l'ordre de grandeur attendu. En effet, sans irradiation, nous avons obtenu un courant asymétrique pour des potentiels négatifs, tandis que pour des potentiels positifs, aucun courant ne passe. Sous irradiation, un courant passe pour toute valeur de potentiel appliqué tout en gardant sa forme asymétrique.

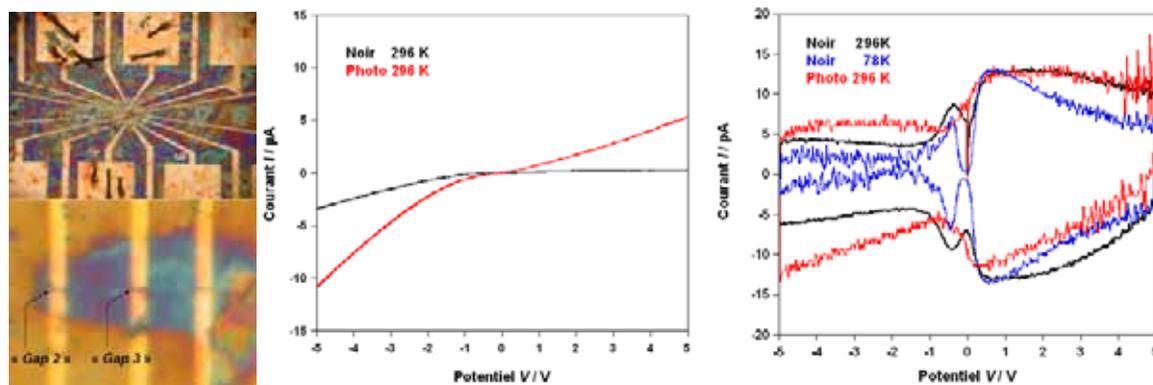


Figure III-64 Résultats des études de photoconductivité sur le tétramère d'aniline. a) Image de microscopie optique du dispositif réalisé par dépôt d'une goutte d'une solution de **A₁₄-EB** dans du toluène. b) Courbe $I=f(V)$ du « gap 2 » enregistré à température ambiante sans (noir) et avec irradiation à 532 nm (rouge). c) Caractéristique $I=f(V)$ du « gap 3 » sans irradiation à température ambiante (noir) et à basse température (bleu), ainsi sous irradiation à 532 nm (rouge) – valeurs brutes.

Ce comportement peut être compris à l'aide de l'alignement des niveaux énergétiques du système (**Figure III-65**). Le travail de sortie des électrodes en or se trouve en dessous du niveau HOMO du tétramère d'aniline ($-5,1$ eV^[97] par rapport à $-4,7$ eV). Sans application de potentiel, ou pour des potentiels positifs appliqués, aucun courant ne peut passer. La situation devient différente quand le potentiel appliqué devient inférieur à $-0,4$ V, ce qui correspond à la

différence de potentiel mentionnée ci-dessus. En effet, dans ce cas, un courant peut passer. Sous éclairement, il y a des électrons créés qui peuvent être évacués vers les électrodes indépendamment du potentiel appliqué. Par conséquent, le courant mesuré augmente pour toute la fenêtre de mesure par rapport au courant noir (cf. **Figure III-64**).

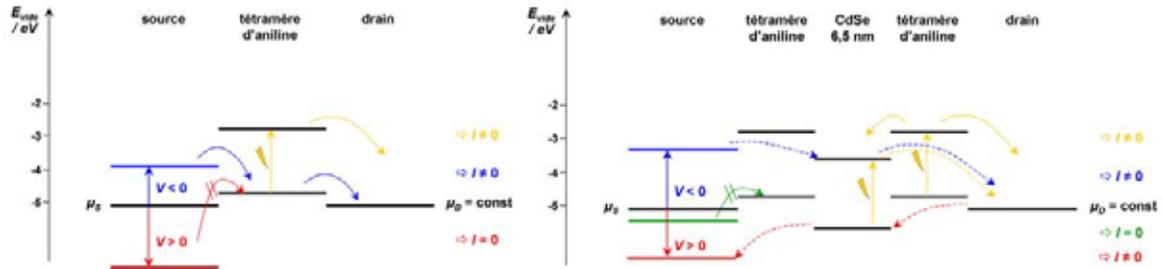


Figure III-65 Représentation schématique d'alignement de niveaux énergétiques des systèmes **A₁₄-EB** (gauche) et **CdSe-L8-A₁₄-EB** (droite) respectivement. D'après la réf. 97, nous avons considéré une valeur de -5,1 eV pour le potentiel (travail de sortie) des électrodes (Au).

Ensuite, nous avons étudié l'hybride **CdSe-L8-A₁₄-EB** avec les nanocristaux de 6,5 nm en diamètre. Les résultats des premières expériences, réalisées avec un dépôt à partir d'une solution à 0,65 mg/ml **CdSe-L8-A₁₄-EB** dans du DMSO, sont représentés en **Figure III-66**. On obtient des signaux de l'ordre du μA , mais dénués de toute structuration. L'étude ultérieure du dispositif par TEM révèle que le gap entre les électrodes n'a pas été rempli complètement, ce qui empêche une conduction. Néanmoins, on note que la présence de nanocristaux près d'une électrode suffit pour provoquer un courant important lors de l'irradiation de l'échantillon. Ce courant est fortement réduit à basse température, ce qui est cohérent avec une diminution du mouvement des charges dans le film, sachant qu'elles ne subissent pas l'influence du champ électrique en raison de l'interruption du film entre les électrodes.

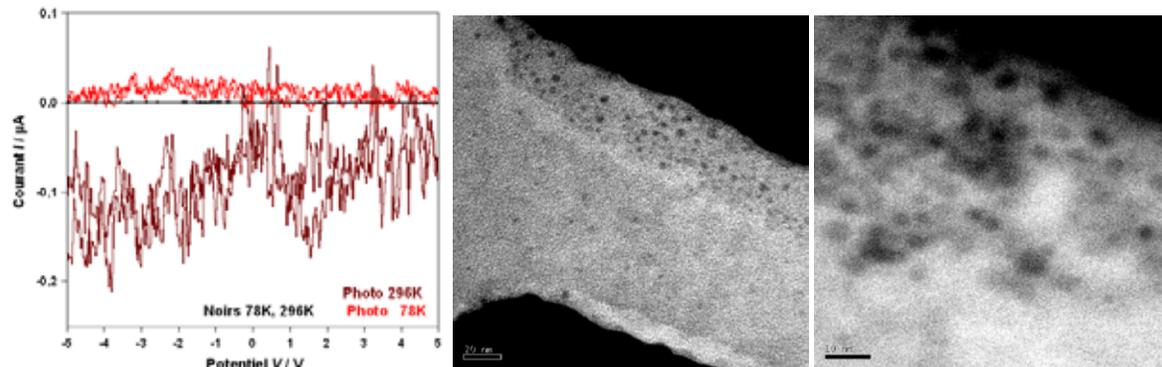


Figure III-66 Résultats des mesures de photoconductivité (gauche, valeurs brutes) du dispositif réalisé à partir d'une solution à 0,65 mg/ml de **CdSe-L8-A₁₄-EB** dans du DMSO, ainsi que des images TEM du même dispositif. L'espace entre deux électrodes est représenté en deux agrandissements différents.

Ensuite, nous avons réalisé un dispositif à partir d'une solution beaucoup plus concentrée (5 mg/ml), dont les résultats sont représentés en **Figure III-67**. Le film est trop épais pour être analysé par TEM, mais la microscopie optique montre que le gap de mesure se trouve dans une zone de film épais et continu. Effectivement, on observe les courbes attendues avec des courants assez importants, de l'ordre de quelques μA . A température ambiante, on obtient un courant « noir » (sans irradiation) avec une contribution à des potentiels positifs, ce que l'on n'observait pas dans le cas du tétramère seul. La présence des nanocristaux est alors clairement visible. En effet, des mesures de photocourant des nanocristaux CdSe-TOPO^[98] montrent un comportement symétrique pour des potentiels appliqués élevés. Si on regarde le schéma énergétique, on peut supposer que cette contribution provient d'un courant tunnel (ligne pointillée) passant par les nanocristaux. Seule la gamme de potentiels appliqués comprise entre -0,4 V (différence entre le niveau HOMO des ligands et le travail de sortie de l'électrode) et +0,5 V (différence entre le potentiel d'électrode et le niveau HOMO des nanocristaux) ne conduit pas à un courant, car les porteurs de charges restent piégés sur l'hybrides et ne peuvent pas en être évacués. Sous irradiation, le transfert des électrons créés s'ajoute aux processus décrits ci-dessus. Il peut se produire soit directement à partir du niveau LUMO des ligands, soit plus probablement par courant tunnel à partir des nanocristaux. Nous constatons une hystérésis lors du premier cycle sous irradiation, ce qui est généralement attribué à une accumulation de charge dans les nanocristaux, ce qui pourrait confirmer la présence d'électrons non-évacués sur le niveau LUMO des nanocristaux.

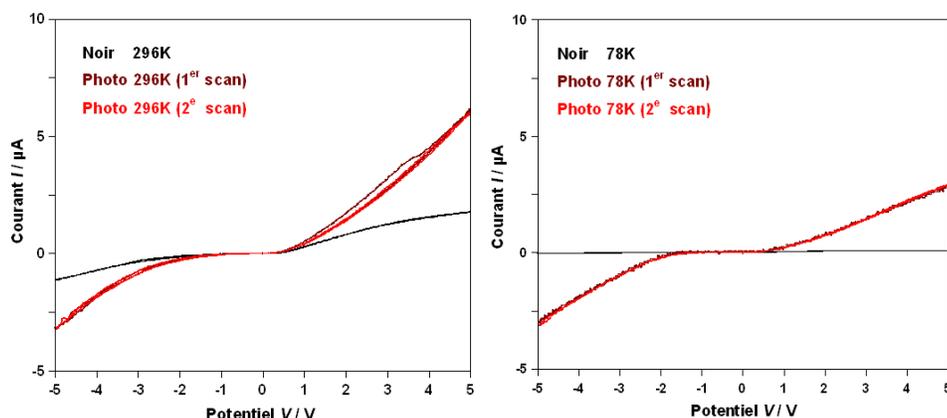


Figure III-67 Mesures de photoconductivité du dispositif réalisé à partir d'une solution à 5 mg/ml de CdSe-L8-A₁₄-EB dans du DMSO, à température ambiante (gauche) et à basse température (droite).

A basse température (78 K), le courant « noir » est fortement réduit (de deux ordres de grandeurs) en raison d'une diminution des fluctuations thermiques, ce qui réduit notamment la présence de porteurs de charges résiduels. Par contre, le photocourant est du même ordre de grandeur qu'à température ambiante. La différence principale réside dans la largeur de gamme de potentiel pour laquelle aucun courant ne passe (-1,5 V à +0,5 V), ce qui correspond environ au gap des nanocristaux. Il semble qu'à basse température, le seul chemin d'évacuation des

électrons soit un courant tunnel pour des potentiels de la source supérieurs au niveau LUMO des nanocristaux.

En conclusion, ces premières expériences ont montré qu'il y a une forte augmentation du courant sous irradiation dans le système hybride. Néanmoins, elles nécessitent des mesures supplémentaires afin d'en déduire des informations quantitatives. Il sera notamment intéressant d'étudier l'influence de la taille des nanocristaux sur la largeur du « plateau » où aucun courant ne passe. Des mesures à basse température pour le tétramère doivent être complétées. Par la suite, il serait intéressant de faire varier la nature des ligands et/ou le matériau des nanocristaux afin d'exciter un seul composant de l'hybride à la fois pour mieux comprendre les processus de transport (*cf.* différents systèmes étudiés par photoluminescence résolue dans le temps, p.115). Finalement, des mesures en fonction de la largeur du gap et/ou de la géométrie des électrodes pourraient fournir des informations intéressantes.

III.6 Etudes électrochimiques et spectroélectrochimiques*

L'utilisation des méthodes électrochimiques permet d'étudier les modifications de propriétés d'un matériau induites par un courant électrique ; elles offrent l'accès à des informations thermodynamiques (ex. niveaux énergétiques) et cinétiques (ex. vitesses de réactions), ainsi qu'à une compréhension des transferts électroniques ou du mécanisme réactionnel. Pour les polymères π -conjugués, deux études supplémentaires sont possibles : leur synthèse par électropolymérisation (*cf.* II.2.3, p.8) et leur dopage électrochimique (*cf.* II.2.5, p.11). Ce dernier créant des espèces à propriétés spectroscopiques modifiées, il peut aisément être analysé par des techniques couplées électrochimie - spectroscopie.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont des combinaisons de deux systèmes électroactifs. Il est donc intéressant d'étudier les effets du greffage sur les propriétés électrochimiques et spectroélectrochimiques des deux entités. Comme pour tout système complexe, il est nécessaire d'étudier d'abord ses constituants séparément avant de pouvoir tirer des conclusions sur l'ensemble de l'hybride. Nous commencerons alors, après une introduction générale des techniques utilisées, par présenter les études électrochimiques effectuées sur les nanocristaux enrobés de ligands isolants (TOPO). Ensuite, nous enchaînerons avec les résultats en électrochimie et spectroélectrochimie du système CdSe-tétraaniline. Nous terminerons par un aperçu rapide des premiers résultats obtenus pour les matériaux hybrides à base de thiophène. Dans chacun des cas, nous traiterons d'abord les ligands libres, puis les hybrides correspondants, préparés par greffage de ces ligands sur la surface des nanocristaux.

III.6.1 Généralités sur les techniques utilisées

Caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique

La technique de voltampérométrie se caractérise par une variation linéaire du potentiel dans le temps. Dans un dispositif de voltampérométrie cyclique (ou cyclovoltammétrie), ce potentiel part d'une valeur initiale E_0 , passe un (ou deux) potentiel(s) de retour E_R , avant de revenir à la valeur initiale (**Figure III-68**). Le courant correspondant aux potentiels appliqués est mesuré, généralement à des intervalles de l'ordre du millivolt. Les mesures sont effectuées dans une cellule électrochimique, constituée de trois électrodes et un électrolyte (**Figure III-69a**). La première électrode, dont le potentiel est mesuré, est appelée *électrode de travail* et c'est à celle-ci

* Les résultats présentés dans ce chapitre sont en partie publiés dans le *Journal of Materials Chemistry* Vol.15 No.5 (2005), pages 554-563 par Claudia Querner, Peter Reiss, Malgorzata Zagorska, Olivier Renault, Renaud Payerne, Françoise Genoud, Patrice Rannou et Adam Pron, ainsi que dans *Physical Chemistry Chemical Physics* Vol.7 No.17 (2005), pages 3204-3209 par Claudia Querner, Peter Reiss, Said Sadki, Malgorzata Zagorska et Adam Pron.

que les réactions électrochimiques sont suivies. La deuxième électrode fonctionne comme **électrode de référence**. Son potentiel est constant et constitue un standard par rapport auquel les potentiels des autres électrodes présentes dans la cellule sont mesurés. Enfin, il y a une **électrode auxiliaire**, ou contre-électrode, qui est utilisée comme source ou puit d'électrons permettant le passage de courant entre le circuit externe et la cellule. L'électrolyte est un milieu à travers lequel le transfert de charges peut avoir lieu sous forme de mouvements d'ions.

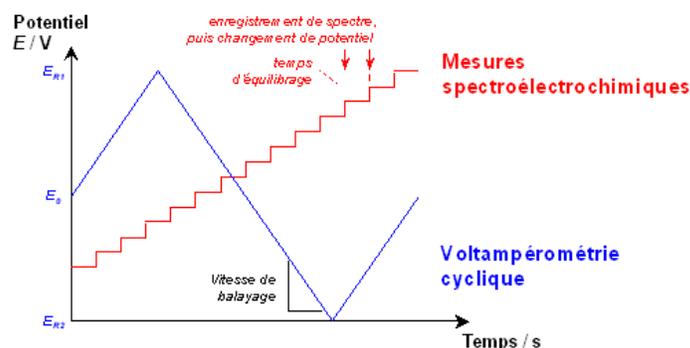


Figure III-68 Variation du potentiel appliqué en fonction du temps dans le cas des mesures électrochimiques (voltampérométrie cyclique, courbe bleue) et dans le cas des mesures spectroélectrochimiques utilisées dans nos études (courbe rouge).

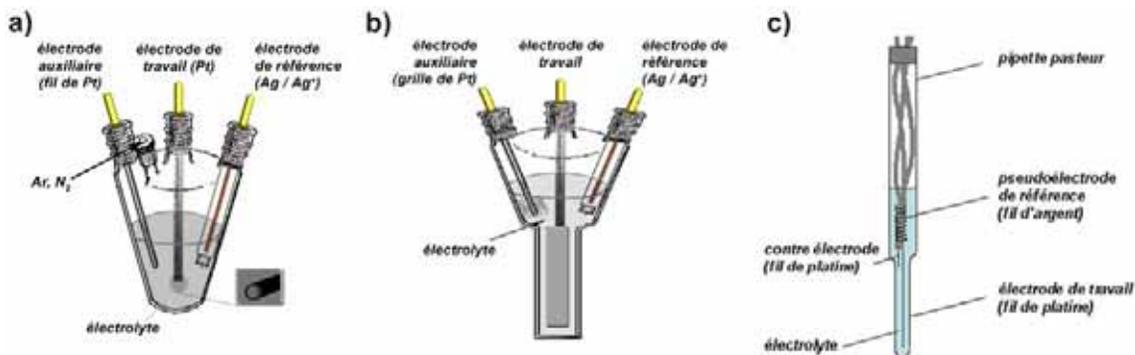


Figure III-69 Représentation schématique de cellules électrochimiques. a) Cellule pour études cyclo-voltammétriques, constituée d'un ballon à quatre cols permettant l'utilisation des trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et électrode auxiliaire), ainsi que d'une arrivée de gaz inerte, laquelle n'est pas nécessaire si on effectue la mesure directement dans une boîte à gants. b) Cellule spectroélectrochimique, constituée d'une électrode de travail rectangulaire en ITO (SECh – UV-vis-NIR) ou en platine (SECh – Raman), d'une contre électrode sous forme d'une grille de platine, ainsi que d'une électrode de référence Ag/Ag⁺. La forme de la cellule est telle qu'elle peut être insérée dans les spectromètres UV-vis-NIR ou Raman. c) Cellule SECh-RPE contenant deux fils de platines (électrode de travail, contre-électrode) ainsi qu'un fil d'argent agissant comme pseudo-électrode de référence. L'électrolyte pour les études (spectro-)électrochimiques est une solution de 0,1 M Bu₄NBF₄ dans CH₃CN (ou CH₂Cl₂).

Plus précisément, nous utilisons un dispositif monté dans une boîte à gants, comportant une électrode de travail en platine (sous forme d'un disque de 7 mm²), une contre-électrode, constituée par un fil de platine, ainsi qu'une électrode de référence Ag/Ag⁺, c'est-à-dire un fil

d'Ag dans une solution de 0,1 M AgNO₃ / CH₃CN. L'électrolyte est une solution de 0,1 M de Bu₄NBF₄ dans CH₃CN ou CH₂Cl₂. Tous les constituants de l'électrolyte, et plus particulièrement les solvants, doivent être séchés et dégazés avant les mesures. Il existe deux manières d'effectuer les études : en solution ou en film. Pour l'étude des ligands libres à base de thiophène, nous avons utilisé la première méthode, en dissolvant ces ligands dans l'électrolyte (0,1 M Bu₄NBF₄ dans CH₂Cl₂) à une concentration d'environ 10⁻³ M. Les nanocristaux enrobés des molécules de TOPO, ainsi que les divers systèmes hybrides sont déposés, à partir de solution de DMSO ou de CHCl₃, sous forme d'un film mince sur l'électrode de travail, qui est plongée dans l'électrolyte (0,1 M Bu₄NBF₄ dans CH₃CN) dans lequel le dépôt n'est pas soluble.

La voltampérométrie cyclique de semi-conducteurs permet d'accéder à leurs niveaux énergétiques (HOMO, LUMO) par rapport au vide. Pour cela, il faut ajouter au système un standard interne, dont les niveaux énergétiques sont connus, tel que le couple redox ferrocène/ferricenium (Fc/Fc⁺) avec une énergie absolue calculée de -4,8 eV par rapport au vide^[99].

Études spectroélectrochimiques (SECh)

Ce type de mesures constitue un moyen aisé d'étudier les processus de dopage induits électrochimiquement par des méthodes spectroscopiques. Il permet d'identifier les espèces formées ainsi que leur potentiel de formation. Plusieurs techniques spectroscopiques peuvent être couplées à l'électrochimie^[100,101], telles que l'absorption UV-visible-proche infrarouge (**SECh - UV-vis-NIR**), la résonance paramagnétique électronique (**SECh - RPE**), ainsi que les spectroscopies Raman (**SECh - Raman**) ou infrarouge (**SECh - IR**), pour en citer quelques unes. Pendant cette thèse, nous avons effectué les trois premières techniques, que nous présenterons brièvement par la suite ainsi que les dispositifs expérimentaux correspondants.

Contrairement à la cyclovoltammétrie, le potentiel varie d'une manière discrète (**Figure III-68**) au cours des mesures spectroélectrochimiques, tel que nous les effectuons. Les spectres sont enregistrés à différents potentiels E (d'intervalle de 50 ou 100 mV) après avoir atteint l'équilibre.

Spectroélectrochimie UV-visible-NIR

Ces mesures sont effectuées en collaboration avec Malgorzata ZAGORSKA à l'université de Varsovie. Le dispositif utilisé (**Figure III-69b**) est en effet très semblable à celui utilisé pour la voltampérométrie cyclique, aux différences près que l'électrode de travail est constituée d'oxyde d'indium et d'étain (**ITO**, *indium tin oxide*), et que la forme de la cellule permet de l'insérer dans le spectromètre, en l'occurrence un spectromètre Perkin Elmer Lambda 2 (gamme spectrale 280 - 1100 nm). Les échantillons sont déposés sur l'électrode de travail sous forme de couche mince à partir de solutions dans le DMSO ou CHCl₃. Nous effectuons les mesures en

partant de la forme réduite et en augmentant le potentiel par échelon de 100 mV (ou de 50 mV en cas de changements plus prononcés).

Spectroélectrochimie Raman

Les études de **SECh – Raman** ont été effectuées à l’Institut des Matériaux de Nantes, en collaboration avec Serge LEFRANT. La cellule spectroélectrochimique utilisée est pratiquement identique à celle décrite ci-dessus pour **SECh – UV-vis-NIR**, à la seule différence que l’électrode de travail, sur laquelle l’échantillon est déposé sous forme d’un film mince à partir de solution dans le DMSO ou le CHCl_3 , est constituée de platine. On enregistre les spectres Raman à différents potentiels, après équilibrage du système.

La particularité de la mesure consiste dans le choix de la longueur d’onde d’excitation. En effet, le principe de la spectroscopie Raman est la mesure du rayonnement diffusé par l’échantillon suite à une forte excitation monochromatique. Généralement, les intensités des bandes Raman sont très faibles, sauf quand elles correspondent à des chromophores dont les bandes d’absorption se trouvent proches de la longueur d’onde d’excitation. En effet, dans ce cas, l’intensité des bandes vibrationnelles symétriques augmente d’un facteur 10^2 à 10^6 [57] en raison des effets de résonance. Or, le dopage des molécules conjuguées conduit à la formation de polarons dont les transitions optiques se situent dans le proche infrarouge, une région spectrale où les molécules neutres n’absorbent pas. Par conséquent, nous utiliserons une longueur d’excitation dans le proche infrarouge, en l’occurrence à 1064 nm, pour les études du dopage oxydatif par **SECh – Raman**.

Spectroélectrochimie RPE

La technique de résonance paramagnétique électronique (**RPE**) mesure l’absorption des spins électroniques dans un champ magnétique (longueurs d’onde typique de l’ordre de 3 cm). En effet, lorsqu’un atome ou une molécule est placée dans un champ magnétique H_0 , le spin d’un électron non apparié peut s’aligner dans la direction du champ ou dans la direction opposée. Ces deux alignements ont des énergies qui diffèrent d’une valeur de ΔE :

$$\Delta E = g\mu_B \overrightarrow{H_0}$$

où μ_B est le magnéton de Bohr ($9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$) et g le facteur de séparation (en anglais *splitting factor*). La valeur de g est très proche de 2 (2,0023) pour les électrons libres et varie de quelques centièmes pour les radicaux libres ou les ions d’éléments de transition contenant des électrons non appariés [102]. En effet, pour qu’il y ait résonance magnétique, il ne faut pas que tous les électrons soient associés par paires de spins opposés (matériaux diamagnétiques), sinon les moments magnétiques s’annulent 2 à 2 et il n’y a rien d’observable. La RPE permet d’étudier des espèces paramagnétiques contenant des électrons non appariés (matériaux paramagnétiques),

tels que des radicaux, des molécules à nombre d'électrons impair, des complexes de métaux de transition ou des molécules à l'état triplet.

Le couplage des techniques de RPE et d'électrochimie est une méthode bien connue : les premières mesures de ce type datent de 1958 [103]. Elle permet de détecter la formation d'espèces paramagnétiques en fonction du potentiel, plus particulièrement dans nos études l'apparition des polarons (paramagnétique) lors du dopage, ainsi que leur recombinaison pour former des bipolarons (diamagnétiques). En couplant la mesure de susceptibilité RPE à la coulométrie, il est possible d'établir des relations spin-charges. Sous la gestion de Françoise GENOUD, nous possédons un dispositif **SECh - RPE** à double cavité au laboratoire. Il permet de mesurer à la fois l'échantillon et un standard étalonné et ainsi de quantifier le nombre de spins par double-intégration du signal RPE.

La cellule spectroélectrochimique est fabriquée à partir d'une pipette Pasteur, car nous sommes limités par les dimensions de la cavité **RPE (Figure III-69c)**. Les électrodes se présentent toutes sous forme de fil et sont disposées dans une géométrie moins favorable que dans les cellules électrochimiques normales. L'échantillon est déposé sur l'électrode de travail à partir d'une solution dans le DMSO par évaporation sous vide dans un dessiccateur.

III.6.2 Études électrochimiques des nanocristaux de CdSe enrobés par des ligands isolants de TOPO

Le confinement quantique influence les positions des niveaux énergétiques des nanocristaux. Des études voltampérométriques de nanocristaux de CdSe recouverts de ligands électrochimiquement inactifs, tels que des molécules de TOPO, devraient alors mettre en évidence ces effets de confinement, à condition que les tailles des nanocristaux étudiés diffèrent de manière significative. Nous avons étudié trois tailles de nanocristaux : 3,0 nm, 4,3 nm et 6,5 nm. La **Figure III-70** présente des cyclovoltammogrammes typiques pour les deux tailles extrêmes. La courbe correspondant aux nanocristaux de 3,0 nm montre deux pics : un pic anodique ($E = 1,09 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$) attribué à un transfert d'électrons à partir du niveau HOMO et un pic cathodique ($E = -1,14 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$) correspondant à l'ajout d'un électron au niveau LUMO. La séparation entre les deux pics correspond alors au gap électrochimique $E_{g,el}$ qui est de 2,23 eV, ce qui est en bonne concordance avec la valeur du gap optique $E_{g,opt}$ estimée à partir du pic de photoluminescence ($E_{g,opt} = 2,25 \text{ eV}$ pour $\lambda_{em} = 551 \text{ nm}$). Dans le cas des nanocristaux plus grands (6,5 nm en diamètre), cette séparation est plus petite (1,95 eV), comme nous l'attendions en raison du confinement quantique. On peut également voir que ces effets proviennent uniquement des nanocristaux, car les ligands de TOPO ne donnent aucune réponse électrochimique dans cette gamme de potentiel.

A partir des potentiels anodiques et cathodiques, calibrés par rapport au couple Fc/Fc^+ , on peut déterminer les positions des niveaux HOMO et LUMO par rapport au vide [104] pour une certaine taille de nanocristaux. Les valeurs obtenues pour le gap électrochimique ainsi que pour

les niveaux énergétiques pour les différents échantillons de nanocristaux sont rassemblées dans le **Tableau III-8** ; elles sont comparées avec les valeurs obtenues par des méthodes optiques.

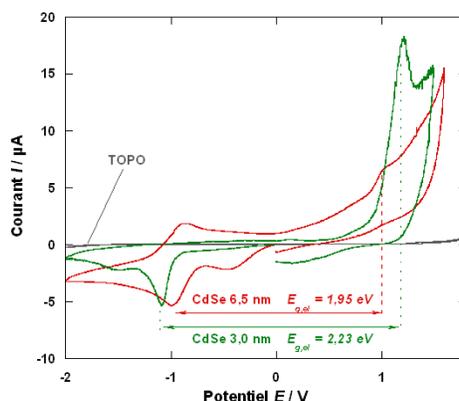
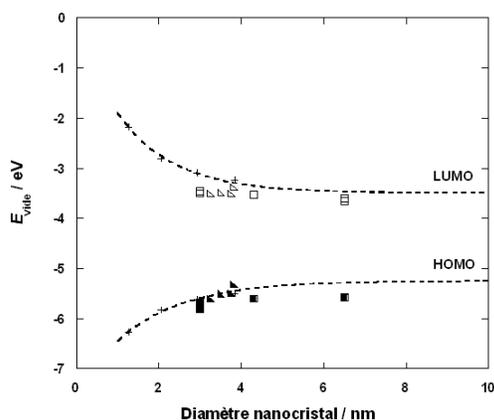


Figure III-70 Cyclovoltammogrammes de nanocristaux **CdSe-TOPO** de 3,0 nm (vert) et de 6,5 nm (rouge) en diamètre, déposés sur une électrode de platine (disque de 7 mm²). A titre comparatif, la réponse électrochimique des molécules de TOPO est représentée également (noir). (électrolyte : 0,1 M Bu₄NBF₄ / CH₃CN ; électrode de référence : Ag / 0,1 M Ag⁺ ; vitesse de balayage : 20 mV/s)



$d_{\text{nanocristal}} / \text{nm}$	3,0	4,3	6,5
$\lambda_{\text{exc,abs}} / \text{nm}^a$	538	594	634
$\lambda_{\text{em(FWHM)}} / \text{nm}^a$	551 (27)	609 (32)	655 (26)
$E_{g,\text{opt}} / \text{eV}^b$	2,25	2,04	1,89
$E_{\text{ox}} / \text{V}^c$	+0,94	+0,80	+0,79
$E_{\text{red}} / \text{V}^c$	-1,29	-1,27	-1,16
$E_{\text{LUMO}} / \text{eV}^d$	-3,51	-3,53	-3,64
$E_{\text{HOMO}} / \text{eV}^d$	-5,74	-5,60	-5,59
$E_{g,\text{el}} / \text{eV}^e$	2.23	2.07	1.95

Figure III-71 Comparaison des niveaux HOMO et LUMO de nanocristaux **CdSe-TOPO** de différentes tailles, déterminés électrochimiquement (carrés) avec des prédictions théoriques basées sur des calculs de pseudopotentiels [105] (croix, courbe), ainsi qu'avec des valeurs rapportées en référence 106. (triangles).

Tableau III-8 Corrélation du gap énergétique de nanocristaux CdSe-TOPO déterminés par voltampérométrie cyclique et par photoluminescence. ^a $\lambda_{\text{exc,abs}}$, λ_{em} longueur d'onde de l'absorption du pic excitonique et du maximum du pic de photoluminescence avec la largeur à mi-hauteur correspondante en solution dans CHCl₃. ^b $E_{g,\text{opt}}$ band gap optique calculé à partir du maximum d'émission. ^c E_{ox} , E_{red} potentiels de réduction et d'oxydation, déterminés dans 0,1 M Bu₄NBF₄ / CH₃CN vs. Fc/Fc⁺ ($E_0 = 0,15 \text{ V}$), moyennes de deux mesures (écart-type $\leq 0,05 \text{ eV}$). ^d E_{LUMO} , E_{HOMO} niveaux énergétiques calculés par rapport au vide en utilisant la méthode décrite en référence 104. ^e $E_{g,\text{el}}$ band gap électrochimique.

L'évolution du gap des nanocristaux de CdSe en fonction de leur taille a été calculée par Wang et Zunger par une méthode pseudo-empirique [105]. En utilisant ces valeurs, nous avons tracé la courbe théorique de l'évolution des niveaux HOMO et LUMO de la **Figure III-71**. Nous

l'avons ensuite comparée avec les valeurs de nos expériences électrochimiques, ainsi qu'avec des résultats publiés par Kucur *et al.* [106] également obtenus pour des nanocristaux CdSe-TOPO. Les données de la figure et du tableau montrent une bonne corrélation entre le band gap « théorique » et les valeurs expérimentales obtenues par mesure de photoluminescence et voltampérométrie cyclique. Il convient de noter qu'il y a un décalage (de 0,2 eV, en moyenne, vers les valeurs plus négatives) de nos valeurs expérimentales par rapport à la théorie et que l'évolution du gap en fonction de la taille des nanocristaux est plus faible dans nos observation (0,28 eV entre les nanocristaux de 3,0 et 6,5 nm) qu'initialement attendu (0,36 eV). Sans expériences supplémentaires, comme par exemple SECh-NIR qui révélerait d'éventuelles transitions verticales dans la bande de conduction des nanocristaux [107], nous ne pouvons pas exclure que le comportement électrochimique observé provienne de réactions redox à la surface des nanocristaux et non pas de la (dé)population des états quantiques.

III.6.3 Etudes électrochimiques et spectroélectrochimiques de matériaux hybrides à base de nanocristaux de CdSe et de tétramère d'aniline

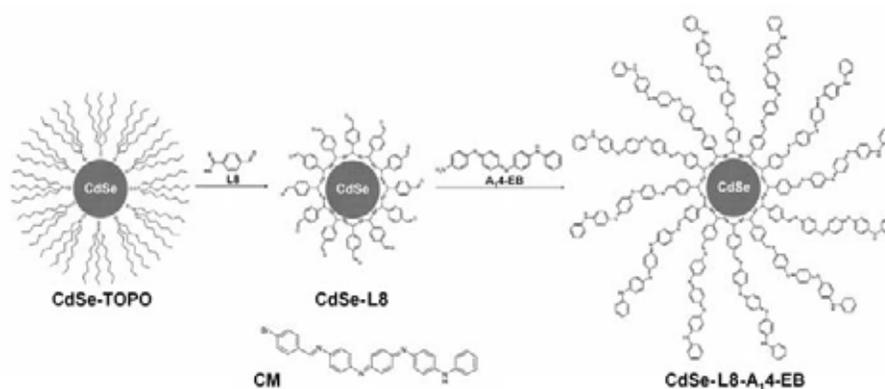


Figure III-72 Représentation schématique de la synthèse de l'hybride **CdSe-L8-A₁₄-EB** à partir des nanocristaux de **CdSe-TOPO**, via des nanocristaux pré-fonctionnalisés **CdSe-L8**. Le composé modèle **CM** est identique aux ligands organiques de l'hybride, à l'exception de son groupement terminal.

Caractérisation électrochimique du système CdSe-tétraaniline (CdSe-L8-A₁₄-EB)

Comme nous l'avons décrit dans la partie III.4.1, p.101, l'hybride **CdSe-L8-A₁₄-EB** est préparé en deux étapes à partir des nanocristaux **CdSe-TOPO**, dont la caractérisation électrochimique a été présentée dans le paragraphe précédent. En effet, dans un premier temps, les ligands aliphatiques isolants (**TOPO**) sont échangés par des ligands bifonctionnels, aromatiques (**L8**), sur lesquels le tétramère d'aniline (**A₁₄-EB**) est ensuite condensé (**Figure III-72**). Nous discuterons alors ici les deux systèmes, **CdSe-L8** et **CdSe-L8-A₁₄-EB**, du point de

vue de leur réponse électrochimique. Mais avant cela, nous présenterons l'étude électrochimique de la partie organique de l'hybride. Pour la simuler au maximum, nous avons préparé un composé modèle (**CM**) qui, à l'exception de sa fonction terminale, est identique aux ligands situés en surface de l'hybride.

Composé modèle (CM)

D'après sa structure chimique, **CM** devrait donner une réponse électrochimique similaire à celle d'oligoanilines possédant des cycles phényles terminaux^[108]. Le cyclovoltammogramme correspondant est représenté dans la **Figure III-73**. En effet, on observe clairement les pics caractéristiques de l'oxydation et de la réduction de la partie tétraaniline du composé modèle **CM** ($E_{ox,1} \sim 30$ mV, $E_{ox,2} \sim 300$ mV, $E_{red,1} \sim 0$ mV), ainsi qu'un pic provenant de l'oxydation de l'atome de brome terminal du bromobenzaldéhyde greffé sur le tétramère ($E_{ox,3} \sim 750$ mV, $E_{red,2} \sim 350$ mV). L'intensité de courant de ces pics est proportionnelle à la racine de la vitesse de balayage, ce qui indique que le processus à l'électrode est dominé par la diffusion des espèces.

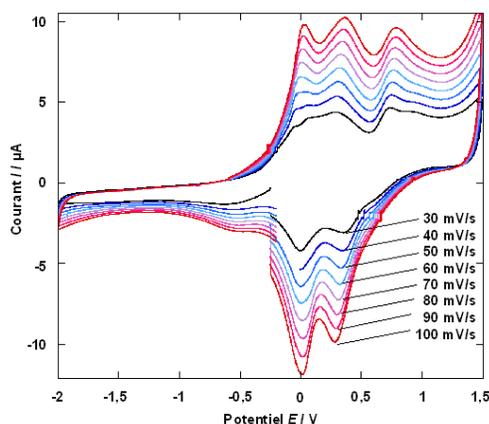


Figure III-73 Cyclovoltammogrammes du composé modèle en fonction de la vitesse de balayage entre 30 et 100 mV/s. (électrolyte : 0,1 M Bu_4NBF_4 / CH_3CN ; électrode de référence : Ag / 0,1 M Ag^+).

Nanocristaux pré-fonctionnalisés CdSe-L8

Après avoir étudié les nanocristaux seuls, c'est-à-dire enrobés par des ligands isolants, nous avons effectué les mesures sur les nanocristaux pré-fonctionnalisés **CdSe-L8**. La **Figure III-74** représente l'exemple de nanocristaux CdSe de diamètre 3,0 nm enrobés par **L8**. Lors de la pré-fonctionnalisation des nanocristaux CdSe avec **L8**, on observe un changement net du cyclovoltammogramme : le pic correspondant à la HOMO devient un peu plus prononcé, et son potentiel se décale légèrement (de $E = +1,1$ V à $E = +1,2$ V vs. Ag/Ag^+), tandis que la LUMO du nanocristal, initialement situé à $E = -1,1$ V vs. Ag/Ag^+ , n'est plus visible. Entre les deux, on observe l'apparition d'un nouveau pic anodique ($E_{ox} = 291$ mV), ainsi que d'un pic cathodique ($E_{red} = -388$ mV). Les deux deviennent de plus en plus intenses pour des vitesses de balayage croissantes. Plusieurs contributions à ces pics sont possibles : celle de la fonction d'ancrage,

celle du groupe carbonyle ou encore une modification du niveau LUMO des nanocristaux en raison de la conjugaison avec les ligands aromatiques. L'oxydation se produisant à $E \sim 0,3$ V devrait le plus probablement correspondre à celle du groupe aldéhyde, par exemple en dicétones, ce qui paraît possible à la vue de résultats de la littérature ^[109]. Dans ce cas, on ne s'attend pas à une réversibilité du système. En effet, le pic de réduction est très décalé par rapport à celui de l'oxydation et il est peu probable qu'il s'agisse du même système redox. Nous supposons alors que le pic cathodique provient d'un déplacement du niveau LUMO des nanocristaux en raison des ligands conjugués les enrobant.

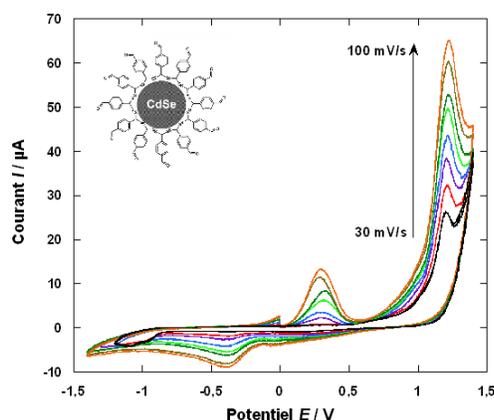


Figure III-74 Cyclovoltammogrammes des nanocristaux pré-fonctionnalisés **CdSe-L8** (3,0 nm) en fonction de la vitesse de balayage entre 30 et 100 mV/s. (électrolyte : 0,1 M Bu_4NBF_4 / CH_3CN ; électrode de référence : Ag / 0,1 M Ag^+)

L'hybride CdSe-L8-A₁4-EB

Lors du greffage de ligands électroactifs (conducteurs), tels que la tétraaniline, sur la surface des nanocristaux CdSe, deux questions se posent concernant la réponse électrochimique de l'hybride : est-ce que l'oligomère greffé peut toujours être transformé électrochimiquement de son état semi-conducteur à son état conducteur et *vice versa* ? Et en quelle mesure les propriétés électrochimiques du nanocristal sont-elles modifiées par la présence de l'oligomère et réciproquement ?

Nous avons préparé des hybrides **CdSe-L8-A₁4-EB** pour deux tailles de nanocristaux (3,0 et 6,5 nm). Les comportements observés sont similaires dans les deux cas. Pour la discussion détaillée, nous allons donc nous restreindre à un seul cas : celui de l'hybride à base de nanocristaux de 6,5 nm en diamètre.

La **Figure III-75** compare le cyclovoltammogramme des nanocristaux de CdSe (6,5 nm) recouverts de TOPO (**CdSe-TOPO**) avec celui de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB**. Dans le cyclovoltammogramme de l'hybride, dans la gamme de potentiels où il n'y avait aucune réponse pour **CdSe-TOPO**, nous observons deux pics anodiques se recouvrant fortement avec des maxima à $E = 120$ mV et $E = 280$ mV respectivement, ainsi qu'un pic cathodique à $E = 50$ mV

correspondant à l'oxydation et à la réduction du tétramère greffé (niveau HOMO), comme nous l'avons déjà observé dans le cas du composé modèle (**CM**). Le greffage de l'oligoaniline influence également les propriétés voltammétriques du nanocristal : le pic anodique associé au retrait d'électrons du niveau HOMO devient plus prononcé et il est déplacé vers des potentiels plus élevés, tandis que le pic de réduction, précédemment clairement visible, devient moins résolu. En effet, on observe deux pics cathodiques : un à des potentiels moins négatifs que dans les nanocristaux seuls (voisin de celui observé en **CdSe-L8**), et un autres à des potentiels plus élevés. La réduction du nanocristal peut alors se faire à des potentiels compris entre $E = -0,5$ et $-1,5$ V.

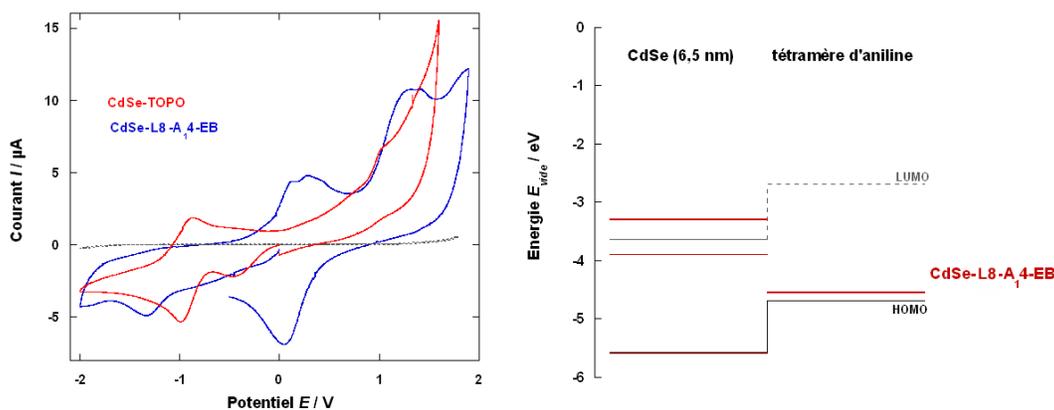


Figure III-75 Comparaison des cyclovoltammogramme de **CdSe-TOPO** et **CdSe-L8-A₁₄-EB** (nanocristaux de taille 6,5 nm) déposés sur une électrode de platine.). Electrolyte : 0,1 M Bu_4NBF_4 / CH_3CN ; électrode de référence : Ag / 0,1 M Ag^+ ; vitesses de balayage : 20 mV/s (**CdSe-TOPO**), 60 mV/s (hybride). A droite : schéma des niveaux énergétiques correspondant.

Si on transcrit ces résultats dans un schéma de niveaux énergétiques (**Figure III-75**, droite), on voit clairement que l'hybridation conduit à une diminution de la différence entre la HOMO du tétramère d'aniline et la LUMO du nanocristal. Concernant la HOMO des nanocristaux, il est à noter que le potentiel du début du pic (valeur « onset ») reste quasi-inchangé, mais que le pic lui-même devient plus large, ce qui conduit à un déplacement du maximum du pic. En comparaison avec **CdSe-L8**, le pic réversible à environ $E = +300$ mV et $E = -400$ mV est peu distinguable, ce qui confirme une fois de plus que la réaction de greffage se produit de manière quantitative, car plus aucune réponse du groupe formyle du ligand **L8** n'est visible.

Electrochimie de l'hybride **CdSe-L8-A₁₄-EB** en milieu acide

Dans la partie II.2.5, p.13, nous avons décrit le dopage de la poly(aniline), qui peut être de nature redox ou acido-basique. Il est donc intéressant d'étudier le dopage par électrochimie en milieu acide. Pour cela, nous avons ajouté un agent de protonation (0,02 M de diphenyle

phosphate, **DPP**) à l'électrolyte ^[110]. En revanche, ces conditions nous empêchent d'appliquer des potentiels élevés en réduction, car le DPP se réduit avant la réduction des nanocristaux.

Les cyclovoltammogrammes de **A₁4-EB**, du composé modèle ainsi que de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** sont représentés en **Figure III-76**. Pour le composé modèle, au même titre que pour **A₁4-EB**, on distingue bien les deux couples redox – leucoéméraldine/éméraldine et éméraldine/permigraniline. En effet, il est possible de transformer la forme complètement réduite (leucoéméraldine, tous les atomes d'azote se trouvent sous forme d'amine), en passant par la forme semi-oxydée (éméraldine, 50% des atomes d'azotes sont oxydés sous forme imine) à la forme complètement oxydée (permigraniline, tous les atomes d'azote sous forme imine), et *vice versa*.

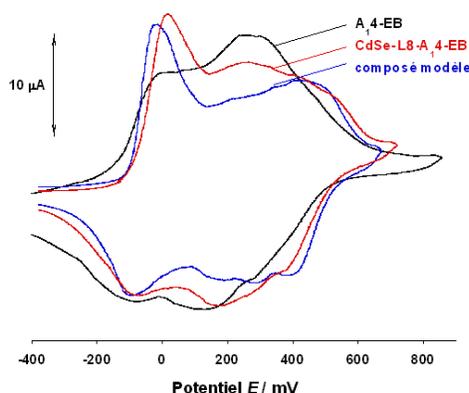


Figure III-76 Cyclovoltammogrammes de films minces déposés sur une électrode de platine de **A₁4-EB** (noir), du composé modèle (bleu), et de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** (3,0 nm, rouge), enregistrés dans 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$ par rapport à l'électrode de référence $\text{Ag} / 0,1 \text{ M Ag}^+$, à une vitesse de balayage de 25 mV/s.

Le premier couple redox possède un pic anodique étroit à $E = -15$ mV et le pic cathodique correspondant à $E = -90$ mV, tandis que le deuxième est caractérisé par des pics anodiques et cathodiques larges. Dans l'hybride, on observe un déplacement de 35 mV du maximum du premier pic anodique à $E = 20$ mV, et ce bien que le début du pic reste inchangé. Le deuxième pic anodique de l'hybride est très large et peu résolu. En effet, la deuxième oxydation se fait à tout potentiel compris entre $E = 150$ mV et $E = 600$ mV. Etant donné que le mécanisme d'oxydation est identique pour **CdSe-L8-A₁4-EB** et le composé modèle, les différences doivent provenir de différences structurales et/ou morphologiques. En effet, les molécules monodisperses du composé modèle forment plus facilement des structures ordonnées, conduisant à un environnement plus iso-énergétique, et donc à des pics plus étroits. La liberté de mouvement des ligands greffés sur la surface des nanocristaux dans l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** est réduite, voire bloquée, et empêche la formation de structures ordonnées, qui conduisent à un environnement iso-énergétique. Par conséquent, les pics sont élargis. Il est à noter que l'oxydation est facilitée par rapport au composé modèle, contrairement à la réduction qui est plus difficile.

Pour conclure brièvement, l'activité électrochimique des ligands π -conjugués de type oligoaniline est principalement conservée dans l'hybride, tout en étant clairement influencée par la présence des nanocristaux, notamment en ce qui concerne les niveaux énergétiques ou l'allure des pics, en raison d'effets structuraux. Néanmoins, il convient de noter que ni la nature du processus redox du composé modèle, ni celle du processus redox de l'hybride ne peuvent être complètement comprises par des études voltampérométriques seules. C'est pourquoi, nous avons effectué des mesures spectroélectrochimiques supplémentaires.

Etudes spectroélectrochimiques (SECh) de l'hybride CdSe-L8-A₁4-EB

SECh - UV-vis-NIR

Dans la partie III.4.1, p.103, nous avons vu que les transitions optiques provenant du tétramère d'aniline dominant le spectre d'absorption de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB**. Il est alors possible d'étudier le processus de dopage des molécules organiques greffées par **SECh - UV-vis-NIR**, en électrolyte acifidié (DPP) ou en électrolyte neutre. Les résultats sont rassemblés dans la **Figure III-77** et la **Figure III-79**.

Nous allons commencer par la discussion des mesures **SECh - UV-vis-NIR** des systèmes en présence d'un *agent de protonation*, c'est-à-dire des mesures effectuées dans l'électrolyte suivant : 0,02 M DPP / 0,1 M Bu₄NBF₄ / CH₃CN. Les potentiels à circuit ouvert E_{OC} sont de $E_{OC,CM} = +0,21$ V pour le composé modèle **CM** et de $E_{OC,hybride} = +0,19$ V pour l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB**. Ensuite, nous avons appliqué un potentiel négatif, $E = -0,2$ V, pour transformer le tétramère d'aniline greffé de sa forme semi-oxydée en sa forme réduite (**Figure III-77**). En effet, la bande dominante est celle attribuée à la transition π - π^* , qui est déplacée de manière hypsochrome de 25 nm (de 325 à 300 nm) par rapport à la bande équivalente dans la forme semi-oxydée. Ceci pourrait provenir d'une réduction de ce groupement en amine. Nous observons également d'autres bandes très faibles à 430, 600 et 1000 nm, correspondantes à la forme partiellement oxydée. Elles peuvent résulter soit d'une réduction incomplète pour des raisons cinétiques, soit d'une réaction de la forme complètement réduite, qui est très réactive, avec des traces d'oxygène présentes dans l'électrolyte ou un autre oxydant.

En augmentant le potentiel appliqué, le système commence à s'oxyder (à partir de $E = 0$ mV). Il est à noter que l'oxydation de la forme leucoéméraldine est accompagnée d'une protonation simultanée. Les espèces formées conduisent à une diminution de l'intensité de la transition π - π^* , à l'apparition d'une bande aux alentours de 420 nm et, dans le cas où les polarons induits par le dopage sont délocalisés, à la formation d'une queue d'absorption dans le NIR^[111]. Il est intéressant de comparer le spectre d'absorption à $E = +0,2$ V avec celui obtenu en solution par protonation à 0,1 M HCl (**Figure III-77**, **Figure III-76**) : les deux sont caractéristiques de la forme éméraldine protonée, mais le premier possède une queue d'absorption NIR caractéristique des polarons délocalisés, tandis que le deuxième montre un pic

NIR typique des polarons localisés. Ceci indique que la délocalisation des polarons est facilitée à l'état solide en raison d'une conformation plus plane.

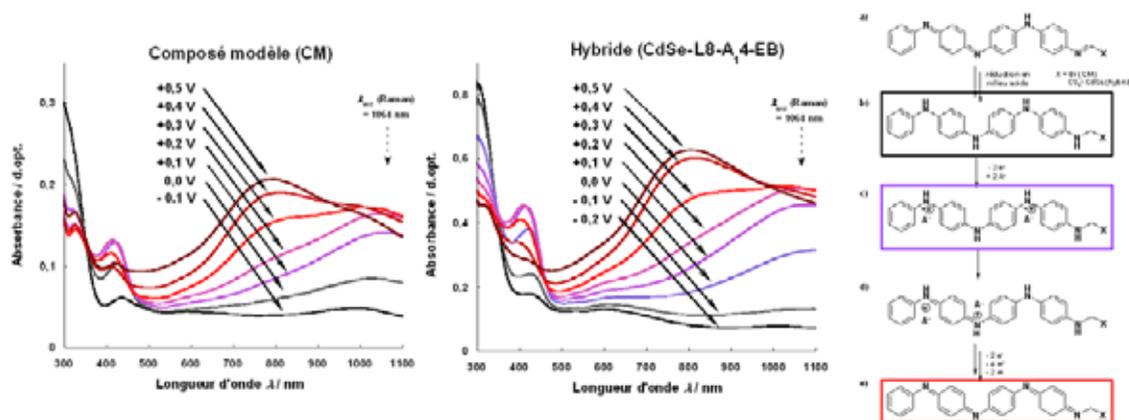


Figure III-77 Récapitulatif des études spectroélectrochimiques sur le composé modèle **CM** (gauche) et le matériau hybride **CdSe-L8-A4-EB** (milieu) en présence de phosphate de diphenyle (0,02 M) dans 0,1 M Bu_4NBF_4 / CH_3CN (E vs. $Ag / 0,1 M Ag^+$). A droite, proposition de mécanisme d'oxydation correspondant : transformation de la forme complètement réduite (b) à l'espèce oxydée (e), via de diverses formes protonées (c,d). Les cadres et les courbes d'absorption de la même couleur correspondent aux mêmes espèces.

Les spectres obtenus pour des potentiels compris entre $E = 0,2$ et $E = 0,5$ V correspondent à l'oxydation progressive de la forme protonée semi-oxydée en la forme complètement oxydée, de type pernigraniline. Ce processus est accompagné d'une déprotonation, visible par les diminutions de la bande à 415 nm et de celle dans le NIR. De plus, nous observons la formation d'une bande vers 800 nm qui domine de plus en plus le spectre. Finalement, la transition $\pi-\pi^*$ ne diminue plus, mais subit un déplacement bathochrome vers 320 nm. Tous ces changements correspondent parfaitement à la formation de l'état complètement oxydé du tétramère. Ces observations décrites pour l'hybride sont analogues à celles faites pour le composé modèle **CM**, à l'exception de légères différences de potentiels. En effet, ce comportement spectroélectrochimique est classique pour les oligomères d'anilines lors de la transition de la forme réduite (leucoéméraldine) vers la forme oxydée déprotonée isolante (pernigraniline), via la forme semi-oxydée protonée (forme conductrice) ^[112].

La déprotonation / le dédopage observé(e) spectroélectrochimiquement, est également visible dans les cyclovoltammogrammes (*cf.* p.133). En effet, après la première vague d'oxydation, on peut observer de grands courants capacitifs caractéristiques de la pénétration des anions dopants dans les films déposés sur l'électrode. Après la deuxième vague, ces courants diminuent fortement, ce qui indique que l'hybride, ou respectivement le composé modèle, se trouve dans sa forme neutre.

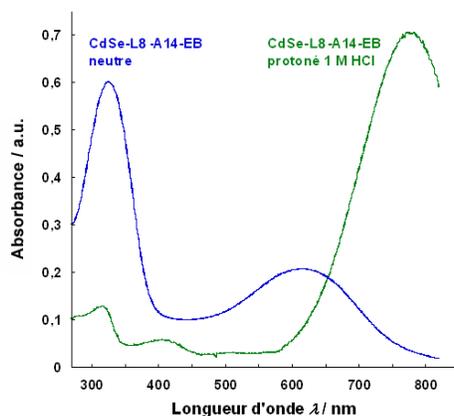


Figure III-76 Spectres d'absorption UV-visible de l'hybride **CdSe-L8-A₁₄-EB** à l'état neutre (bleu) et à l'état dopé (vert), enregistrés en solution dans du DMSO. Dans la forme neutre, il y a coexistence des motifs benzène-amine (π - π^* , 325 nm) et quinone-imine (transition excitonique, 614 nm). Après protonation, la bande à 614 nm disparaît et deux nouvelles bandes, caractéristiques de la forme émeraude protonée sans changement de l'état d'oxydation, apparaissent à 407 et vers 800 nm.

En **absence d'agent de protonation**, ces mécanismes ne peuvent plus se produire tels qu'ils sont décrits ci-dessus. Tout d'abord, nous constatons que les spectres obtenus pour **CM** et **CdSe-L8-A₁₄-EB** lorsqu'un potentiel négatif est appliqué ($E = -0,2$ V) sont ceux de la forme émeraude base, caractérisés par la transition π - π^* des cycles phényles à 309 nm et la transition excitonique des cycles quinoniques à 587 nm^[78]. En absence d'une source de protons, il n'est pas possible de réduire l'hybride en leucoéméraude. En augmentant le potentiel ($E = -0,1$ à $+0,3$ V), ce spectre se transforme progressivement en celui d'une forme protonée conductrice. Ceci est caractérisé par la diminution des deux bandes initiales, qui s'accompagne de l'apparition d'une autre bande vers 850 nm. Nous attribuons cela à l'oxydation de l'amine en radical cation (**Figure III-79**, droite), qui peut être décrit par plusieurs formes mésomères. En effet, ces dernières permettent de décrire la délocalisation de la charge positive tout au long du ligand et donc la conductivité électrique du système hybride.

Jusqu'à un potentiel de $E = +0,4$ V, cette bande du radical cation augmente en intensité tout en subissant un déplacement hypsochrome. Simultanément, les bandes de la forme neutre diminuent. A partir de $E = +0,5$ V, la bande du proche-infrarouge diminue en intensité tout en continuant son déplacement hypsochrome. Ces observations sont caractéristiques de la déprotonation du système qui accompagne la formation de l'espèce oxydée pernigraniline. Ce processus est néanmoins très complexe dans le cas du tétramère greffé et se produit très certainement via des couplages inter-ligands, qui sont de nature irréversible. Or, le couple redox dans le cyclovoltammogramme de l'hybride (p.133) est réversible. Le processus de déprotonation ne peut donc pas être dominant et le spectre d'absorption obtenu à $E = +0,5$ V correspond à un mélange de la forme déprotonée (minoritaire) et du radical cation (espèce majoritaire). Encore une fois, l'évolution des spectres en fonction du potentiel pour le composé modèle est identique à celle de l'hybride.

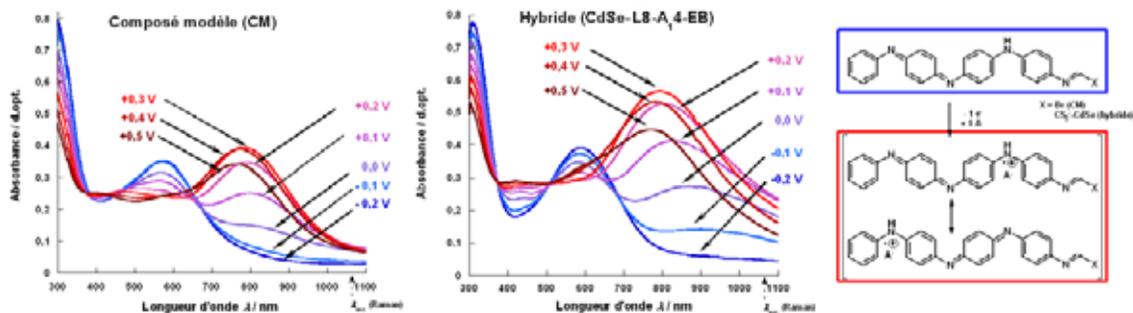


Figure III-79 Récapitulatif des études spectroélectrochimiques sur le composé modèle **CM** (gauche) et le matériau hybride **CdSe-L8-A₁₄-EB** (milieu) sans agent de protonation dans 0,1 M Bu_4NBF_4 / CH_3CN (E vs. $Ag / 0,1 M Ag^+$). À droite, représentation schématique de l'étape d'oxydation de la forme émeraude en radical cation, dont deux formes mésomères sont données à titre indicatif. Les cadres et les courbes d'absorption de la même couleur correspondent aux mêmes espèces

En résumé, quel que soit l'électrolyte utilisé (avec ou sans DPP), les spectres du tétramère greffé, complètement oxydé ($E = +0,5$ V), sont très similaires. Ceci indique que le produit final est la forme constituée des motifs quinone-imines déprotonés, bien que les mécanismes d'oxydation en milieu acidifié et non acidifié diffèrent. Nous voyons également une grande similitude entre les spectres des molécules greffées et non greffées, ce qui montre que les mécanismes d'oxydation ne sont pas significativement modifiés par le greffage.

SECh – RAMAN de CdSe-L8-A₁₄-EB

Nous avons décrit précédemment les effets de résonance qui peuvent apparaître pour des chromophores dont les bandes d'absorptions sont proches de la longueur d'onde d'excitation (p.126). Les études spectroélectrochimiques **SECh – UV-vis-NIR**, discutées ci-dessus, montrent que le tétramère d'aniline constitue un chromophore dont le spectre d'absorption est significativement modifié lors du dopage électrochimique. Par conséquent, les effets de résonance vont être différents en fonction du potentiel appliqué et donc de l'état d'oxydation présent. Si on compare l'évolution des spectres d'absorption (**Figure III-77**, **Figure III-79**) par rapport à la longueur d'onde d'excitation Raman ($\lambda_{exc} = 1064$ nm), nous attendons les phénomènes suivants : pour des potentiels $E < -0,2$ V aucune absorption à 1064 nm et le système ne sera donc pas en résonance, entre $E = -0,2$ et $+0,2$ V l'absorption augmente en raison de la formation des polarons conduisant à des conditions de résonance améliorées, tandis que ces conditions vont se dégrader au-delà de $E = +0,3$ V suite à la diminution de l'absorption.

Ces phénomènes de résonance attendus se reflètent clairement dans les spectres **SECh – Raman** représentés en **Figure III-79**, surtout dans ceux enregistrés sans l'agent de protonation DPP. En effet, en présence de l'agent de protonation nous n'arrivons pas à dédoper complètement les matériaux, comme nous l'avons déjà observé dans les spectres de **SECh – UV-vis-NIR**. Ces traces de molécules dopées, absorbant dans le NIR, suffisent pour améliorer les

conditions de résonance de telle sorte que des bandes Raman subsistent. Par conséquent, nous observons le même spectre Raman quel que soit le potentiel appliqué.

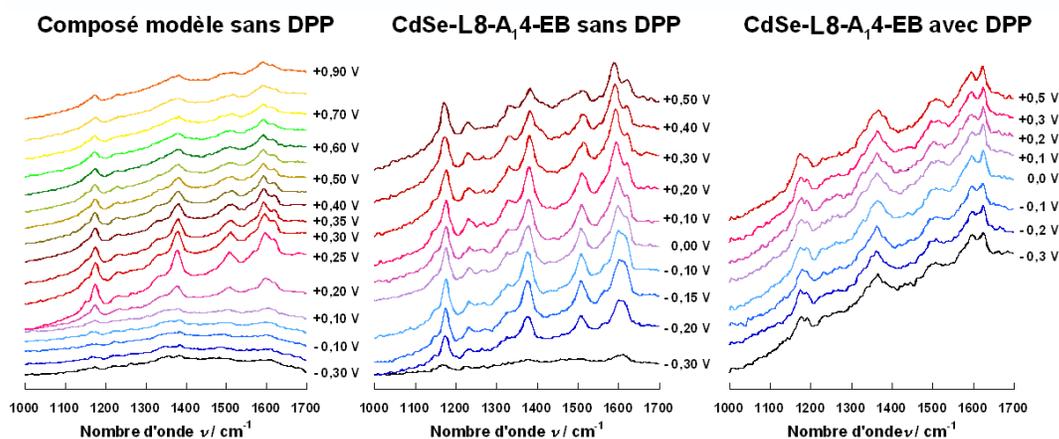


Figure III-79 Récapitulatif des études **SECh – Raman** effectuées sur le composé modèle et des matériaux hybrides **CdSe-L8-A₁₄-EB** (6,5 nm), avec et sans ajout de phosphate de diphenyle (DPP, 0,02 M) dans 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$ (E vs. $\text{Ag} / 0,1 \text{ M Ag}^+$). Le potentiel appliqué E est indiqué à chaque courbe.

Dans les spectres **SECh - Raman** enregistrés sans ajout d'agent de protonation, nous n'observons aucune bande Raman pour des potentiels $E < -0,3 \text{ V}$ en raison de l'absence de conditions de résonance. L'apparition des bandes commence à partir de $E = -0,2 \text{ V}$ dans le cas de l'hybride (à $E = +0,10 \text{ V}$ pour le composé modèle), ce qui correspond au début de l'oxydation comme le montre l'absorption dans le NIR. Les bandes observées sont caractéristiques de la forme protonée d'oligomères d'aniline partiellement oxydés^[110,113,114]. En particulier, la bande à 1611 cm^{-1} provient de la forme protonée, semi-oxydée du tétramère (semi-quinone) et sa position est intermédiaire à celles caractéristiques des structures benzène-amine et quinone-imine. Un autre pic typique de la structure semi-quinone partiellement oxydée est celui à 1383 cm^{-1} dont la position se trouve entre celle des vibrations d'élongations C-N des segments benzène-amine et celle des vibrations d'élongations C=N des segments quinone-imine^[112]. Dans la poly(aniline), cette bande est généralement située à environ $1330 - 1340 \text{ cm}^{-1}$, mais dans ses oligomères, elle est déplacée vers des nombres d'onde plus élevés^[111,115]. Pour des potentiels croissants jusqu'à $E = +0,3 \text{ V}$, nous n'observons que des changements mineurs. Au-delà de $E = 0,3 \text{ V}$, les conditions de résonance commencent à se dégrader et l'intensité des bandes Raman diminue. En même temps, la séparation de la bande à 1611 cm^{-1} devient plus prononcée. En effet, cette séparation correspond à la différenciation des segments quinone-imine (1597 cm^{-1}) et benzène-amine (1624 cm^{-1}), suite à la déprotonation de la forme complètement oxydée du tétramère.

Il convient de noter que les changements observés par **SECh – Raman** sont en bonne concordance avec les expériences de **SECh – UV-vis-NIR**.

RPE et SECh – RPE de CdSe-L8-A₁4-EB

Il est connu que la protonation de la forme émeraude base de la poly(aniline) ou de ses oligomères conduit à des réseaux de polarons (*en anglais* « polaron lattice ») ^[116]. Du point de vue chimique, les polarons formés sont des radical-cations de structure semi-quinonique. Il est donc intéressant d'étudier par RPE le processus de dopage. L'analyse du signal peut fournir des informations importantes sur la mobilité des porteurs de charges induits dans le système par la protonation. Néanmoins, d'autres propriétés intrinsèques du matériau peuvent influencer la largeur de la raie de RPE. Plus particulièrement, la présence de traces de centres paramagnétiques, tels que des molécules d'oxygène adsorbées, peut élargir significativement la raie de RPE attribuée à des polarons mobiles ^[117]. Par conséquent, des études comparatives de la mobilité des charges dans les oligomères d'anilines nécessitent un travail sous vide jusqu'à stabilisation des paramètres de raie.

Ni l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB**, ni le tétramère d'aniline non greffé **A₁4-EB** ne donnent de signal RPE dans leur état neutre, car ces molécules ne comportent aucun centre paramagnétique. Après la protonation des systèmes par 1 M HCl, nous observons des raies de RPE de forme lorentzienne de largeurs différentes ΔH_{pp} (**Figure III-80**). Plus particulièrement, le tétramère protoné est caractérisé par une raie fine ($\Delta H_{pp} = 1,2$ G), ce qui est en bon accord avec sa conductivité élevée à l'état dopé ^[118,119]. Le ligand greffé conduit à une raie plus large ($\Delta H_{pp} = 4,2$ G), qui peut indiquer une mobilité des charges réduite en comparaison avec le ligand non greffé. Ceci est étonnant, car nous avons observé dans le spectre d'absorption que le système conjugué est plus étendu dans l'hybride que dans les ligands non greffés. Nous avons également pu déterminer des conductivités similaires pour les deux systèmes.

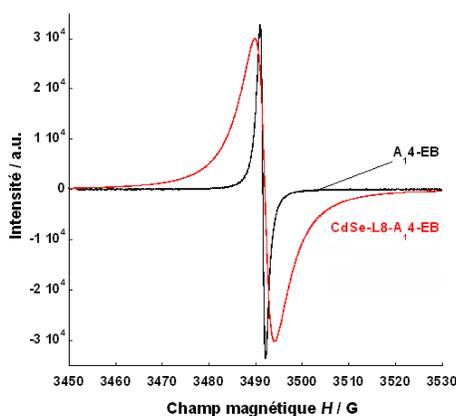


Figure III-80 Spectres RPE du tétramère d'aniline (**A₁4-EB**) et de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB**, dopés par 1M HCl.

Par contre, il faut tenir compte du fait que la mobilité des charges telle qu'elle est détectée par la RPE est une propriété microscopique qui dépend principalement de la conformation de la chaîne portant le spin et son entourage immédiat. Le greffage des molécules

sur la surface des nanocristaux induit, à l'état dopé, des conformations défavorables pour les propriétés de mobilité. De plus, l'augmentation du désordre local peut contribuer à l'élargissement de la raie. Il semble également possible qu'il y ait une contribution du couplage spin-orbite entre les porteurs mobiles dans la partie organique de l'hybride et des atomes constituant le nanocristal, étant donné que la conjugaison s'étend jusqu'à la surface de celui-ci.

La spectroélectrochimie **SECh** – **RPE** permet de mettre en évidence la similitude des processus redox et de protonation/déprotonation de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** et du tétramère d'aniline non greffé (**A₁4-EB**) ou du composé modèle. On rappelle que nous utilisons une pseudo-électrode d'Ag pour les études **SECh** – **RPE** en raison du volume limité de la cellule électrochimique. Le potentiel de cette pseudo-électrode a été mesuré : il est supérieur de 336 mV à celui de l'électrode de référence Ag / 0,1 M AgNO₃ utilisée pour les études électrochimiques, ainsi que **SECh** – **UV-vis-NIR** et **SECh** – **Raman**.

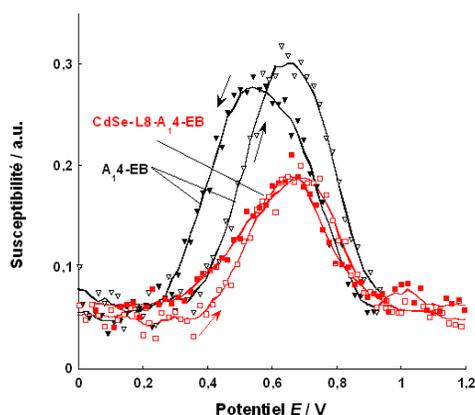


Figure III-81 Susceptibilité, obtenue par double intégration du signal RPE, en fonction du potentiel appliqué E vs. Ag (sens potentiel croissant : symboles remplis, sens potentiel décroissant : symboles creux), de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB** (rouge) et du composé modèle (noir). Electrolyte : 0,02 M DDP dans 0,1 M Bu₄NBF₄ / CH₃CN (E vs. Ag).

Le signal RPE mesuré pour les deux systèmes lorsqu'on augmente le potentiel appliqué est représenté dans la **Figure III-82**. Pour des potentiels correspondant à la forme complètement réduite ($E = 0$ mV vs. Ag), c'est-à-dire à la forme diamagnétique ne possédant pas de spin, nous mesurons un faible signal RPE. Ce signal provient des traces de la forme protonée que nous avons déjà observée dans les spectres **SECh** – **UV-vis-NIR** et **SECh** – **Raman**. En augmentant le potentiel, l'intensité de la raie augmente, ce qui indique la formation d'espèces paramagnétiques : des polarons. Le maximum de la susceptibilité est obtenu pour un potentiel de $E = 660$ mV vs. Ag ($E = 324$ mV vs. Ag / Ag⁺). Au-delà de cette valeur, la susceptibilité diminue, ce qui indique que l'oxydation complémentaire conduisant à la forme déprotonée et complètement oxydée a lieu (**Figure III-81**). Ces résultats sont en bonne concordance avec la séquence des réactions d'oxydations suivante : leucoéméraldine base à spin nul → éméraldine protonée, à spin non nul → pernigraniline base à spin nul. En effet, cette séquence conduit à deux pics d'oxydation dans les cyclovoltammogrammes et à un pic dans les mesures **SECh** –

RPE. Il convient de noter que le comportement électrochimique de l'hybride est réversible, car aucune hystérèse n'est observée lors du balayage en potentiel décroissant, tandis que le composé modèle présente une telle hystérèse, ce qui est en accord avec les courbes de voltampérométrie cyclique des deux systèmes (**Figure III-76, Figure III-82**).

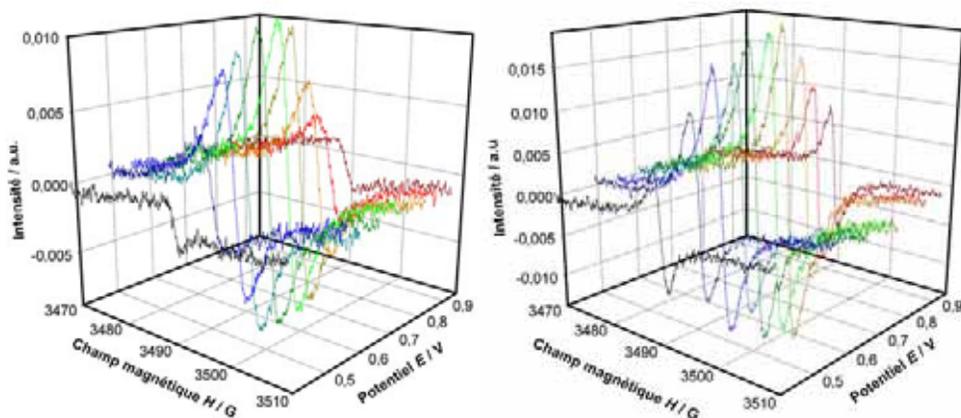


Figure III-82 Spectres RPE à potentiel d'électrode croissant E vs. Ag de l'hybride **CdSe-L8-A₁₄-EB** (gauche) et du composé modèle (droite). Electrolyte : 0,02 M DPP dans 0,1 M Bu₄NBF₄ / CH₃CN (E vs. Ag).

III.6.4 Electrochimie des matériaux hybrides à base de thiophène

Nous avons préparé plusieurs matériaux hybrides à base d'oligo- ou polythiophène (**Th1-5, P1**) et de nanocristaux de CdSe ayant un diamètre de 3,0 nm, dont certaines caractérisations spectroscopiques ont été présentées dans la partie III.4.1, p.100. Dans le présent chapitre, nous voulons brièvement présenter les premiers résultats obtenus en électrochimie pour certains de ces systèmes.

Etude électrochimique de l'acide 4-Thiophèn-3-yl-dithiobenzoïque (Th1) et son hybride avec des nanocristaux de CdSe

Dans un premier temps, nous avons analysé l'acide 4-thiophèn-3-yl-dithiobenzoïque (**Th1**) par voltampérométrie cyclique en solution ($2 \cdot 10^{-3}$ M **Th1** dans 0,1 M Bu₄NBF₄ / CH₂Cl₂). Les résultats sont représentés en **Figure III-83**. Le graphe montre six cycles consécutifs effectués à la même vitesse de balayage (100 mV/s). Le premier cycle ne montre pratiquement aucun signal, tandis que les suivants sont caractérisés par un couple redox réversible ($E_{ox} = 1,4$ V, $E_{red} = 1,0$ V), superposé au début du pic d'oxydation, de nature irréversible, qui est associé à la polymérisation. L'augmentation du courant à chaque cycle concorde bien avec la polymérisation de **Th1** sur l'électrode, qui est clairement visible au dépôt rouge (à l'état réduit) formé sur celle-ci. Les pics sont décalés vers des potentiels plus élevés que dans le cas des

systèmes de type alkylthiophène ou de type arylthiophène, en raison de l'effet électroaccepteur du groupe carbodithioate qui diminue la densité électronique de la position α du cycle thiophène. Ceci rend l'extraction d'électron de cette position plus difficile et la polymérisation n'est possible qu'à des potentiels plus élevés.

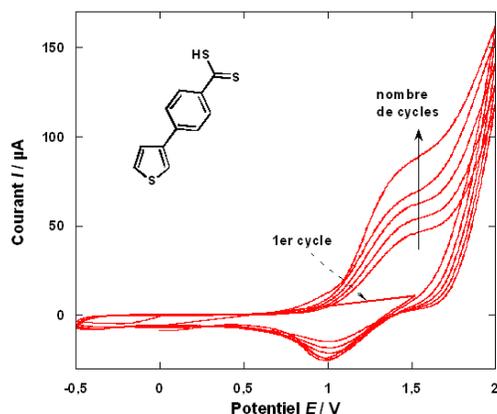


Figure III-83 Cyclovoltammogramme de **Th1** enregistré en solution ($2 \cdot 10^{-3}$ M **Th1** dans 0,1 M $\text{Bu}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$) par rapport à l'électrode de référence $\text{Ag} / 0,1$ M Ag^+ . Le graphe montre six cycles consécutifs effectués à 100 mV/s.

L'hybride **CdSe-Th1** est déposé sous forme de film mince sur l'électrode de travail. Le cyclovoltammogramme enregistré pour des potentiels compris entre $E = -0,5$ V et $E = 1,0$ V, représenté en **Figure III-84**, montre un couple redox réversible ($E_{ox} = 0,2$ V, $E_{red} = -0,25$ V) et un pic très étroit ($E = -0,06$ V) superposé à celui-ci. Les intensités de courant de tous ces pics changent avec la vitesse de balayage, par contre la dépendance n'est pas clairement proportionnelle à cette vitesse ou à sa racine, mais plutôt à $v^{1,2-1,4}$, selon les pics. Un pic étroit, tel que nous l'avons observé, est souvent présent dans les processus électrochimiques de dépôts métalliques sur une électrode (« stripping peak ») ^[120,121]. Dans notre cas, celui-ci peut provenir des atomes de cadmium de la surface du nanocristal. En effet, Bae *et al.* observent des comportements similaires dans des nanocristaux de CdTe, ainsi que dans des complexes métalliques à base de cadmium ^[122], sans expliquer leur origine. Il est à noter que, ni dans le cas de nanocristaux **CdSe-TOPO**, ni dans celui des hybrides **CdSe-L8** ou **CdSe-L8-A14-EB**, nous n'avons observé un tel comportement. A ce jour, nous n'avons pas d'explication définitive pour ce pic, mais nous supposons que la surface du nanocristal est peut être recouverte d'une manière moins complète que dans les autres cas, ce qui explique que les atomes surfaciques du nanocristal soient plus exposés vis-à-vis de l'électrode. Sachant qu'il y a un excès d'atomes de cadmium à la surface des nanocristaux, une réaction électrochimique à la surface, classique dans le cas des métaux, semble probable. Des expériences supplémentaires, telles que l'analyse élémentaire ou l'XPS, seront nécessaires pour étudier l'état de surface des nanocristaux dans ce type d'hybride.

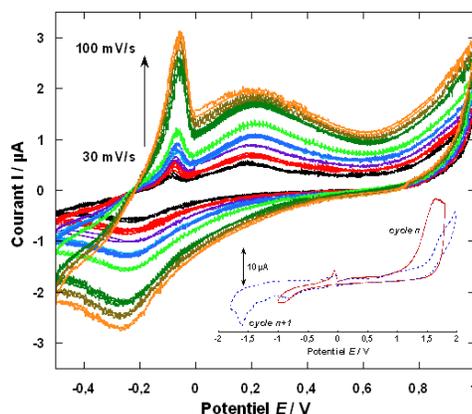


Figure III-84 Cyclovoltammogramme de **CdSe-Th1**, déposé sur l'électrode de Pt, électrolyte : 0,1 M Bu_4NBF_4 / CH_3CN , par rapport à l'électrode de référence Ag / 0,1 M $AgNO_3$

Le balayage en réduction, jusqu'à $E = -1,8$ V, révèle les pics correspondants aux LUMO des deux parties de l'hybride : nous observons vers $E = -0,9$ V un pic provenant du nanocrystal et vers $E = -1,6$ V un pic correspondant au thiophène. En effet, nous avons déjà pu observer ce dernier dans le cyclovoltammogramme du ligand libre. Par contre, si on balaye à de plus grands potentiels en oxydation, nous observons un pic irréversible vers $E = 1,5$ V, qui ne reste pas stable au cours de plusieurs cycles successifs (**Figure III-84**, petit graphe inséré). Ce pic peut en principe correspondre à l'oxydation du nanocrystal (HOMO) ou à la formation du radical cation du motif thiophène. Toutefois, nous pouvons exclure ce dernier cas, car il n'y a pas de contrepartie en réduction. Aucun signal de polymérisation des ligands à la surface n'est visible. Une orientation défavorable des molécules les unes par rapport aux autres empêchent probablement cette réaction, car elles sont greffées sur la surface des nanocristaux et l'hybride est déposé sous forme de film sur l'électrode.

Etude électrochimique de poly(3'-(4-bromométhyl-phényl)-3,3''-dioctyl-[2,2';5',2'']terthiophèn-5,5''-yl) (P_p1) et d'hybride correspondant CdSe- $P1$

Le cyclovoltammogramme, enregistré en solution, du polymère pré-fonctionnalisé P_p1 est représenté en **Figure III-85**. Le polymère s'attache à l'électrode au cours de son oxydation en radical cation ($E_{ox} = 0,69$ V, $E_{red} = 0,57$ V), puis se détache lors de la réduction. Aucun dépôt permanent ne se forme sur l'électrode, ce qui est en accord avec le fait que l'intensité du courant n'augmente pas d'un cycle au suivant. L'intensité du courant varie de manière proportionnelle à la racine de la vitesse de balayage (**Figure III-85a**), ce qui indique que le processus de diffusion domine lors des réactions à l'électrode. Nous avons déjà observé ce comportement pour les oligothiophènes. Il convient de noter que ce couple redox est moins décalé et plus réversible que celui observé pour **Th1** (**Figure III-83**, p.142), car P_p1 ne possède pas de groupe carbodithioate et parce qu'il se trouve déjà sous forme de polymère. La réaction de polymérisation ne

« perturbe » donc pas le dopage. Si on étudie la réponse électrochimique en oxydation et en réduction (**Figure III-85b**), nous constatons, outre le couple redox discuté ci-dessus, un pic de suroxydation irréversible ($E_{ox} = 1,8$ V), ainsi qu'un pic cathodique ($E_{red} = -0,95$ V). Les suroxydations sont typiques dans le cas d'oligo-/polythiophènes ^[123] et elles se situent généralement au voisinage immédiat des pics de dopage, à des potentiels légèrement supérieurs.

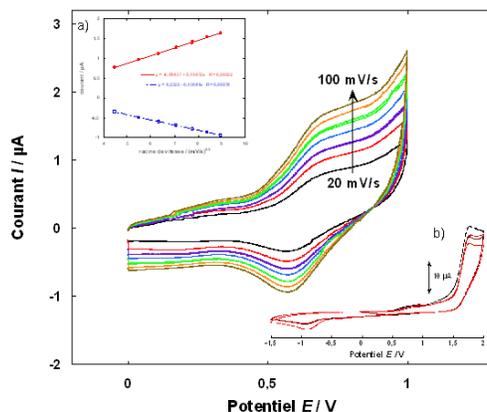


Figure III-85 Cyclovoltammogrammes de **P_p1**, avant post-fonctionnalisation enregistrés en solution (10^{-3} M dans $0,1$ M Bu_4NBF_4 / CH_2Cl_2) par rapport à l'électrode de référence Ag / $0,1$ M $AgNO_3$ à différentes vitesses de balayages entre 20 et 100 mV/s. Graphes insérés (a) dépendance de l'intensité de courant en fonction de la racine de vitesse de balayage, (b) cyclovoltammogramme enregistré entre $E = -1,5$ V et $E = 2,0$ V, à 50 mV/s.

Après avoir effectué la post-fonctionnalisation de **P_p1** pour introduire des groupes carbodithioates à la place de bromométhyle (**P1**), nous avons greffé ce ligand sur les nanocristaux pour obtenir l'hybride **CdSe-P1**. Comme décrit précédemment (cf. III.4.3) et de manière similaire au cas de **CdSe-L8-Th2**, nous récupérons plusieurs fractions, solubles dans l'éther, dans le dichlorométhane et dans le chloroforme. En effet, la fraction éther correspond au polymère non-greffé **P1**, tandis que les fractions CH_2Cl_2 et $CHCl_3$ contiennent des hybrides **CdSe-P1** qui diffèrent dans leur taux de greffage, la longueur de leurs chaînes polymères et donc leur teneur en nanocristaux. Le cyclovoltammogramme correspondant à la fraction éther et celui de la fraction chloroforme, déposées sous forme de film mince sur l'électrode, sont représentés en **Figure III-88**.

La réponse électrochimique de la fraction éther est effectivement très semblable à celle du polymère **P_p1** et nous n'observons pas de signaux de nanocristaux (**Figure III-88**, gauche). On remarque en revanche le couple redox correspondant à la formation du radical cation ($E_{ox} = 0,92$ V, $E_{red} = 0,67$ V) dont l'intensité de courant évolue proportionnellement à la racine de la vitesse de balayage. Il convient de noter que le potentiel de ce couple est décalé vers des potentiels plus élevés, en raison de la présence du groupe carbodithioate, comme dans le cas de **Th1** (cf. p.141).

La spectroélectrochimie-Raman (**SECh-Raman**) confirme le processus de dopage/dédopage (**Figure III-85**) du polymère **P1** : aucun spectre Raman ne peut être mesuré à des potentiels $E < 0,75$ V, car le système se trouve dans son état neutre et donc hors résonance. Comme le montre le cyclovoltammogramme, le dopage du polymère commence à partir d'un potentiel de $E = 0,78$ V et nous observons le spectre Raman classique d'un oligo-/polythiophène dopé, contenant les raies typiques à 1415 cm^{-1} (C_{α} - C_{β} élongation symétrique), à 1207 cm^{-1} (C_{α} - C_{α} intercycle) et à 1104 cm^{-1} (C_{β} - C_{β} déformation dans des alkylthiophènes) ^[124].

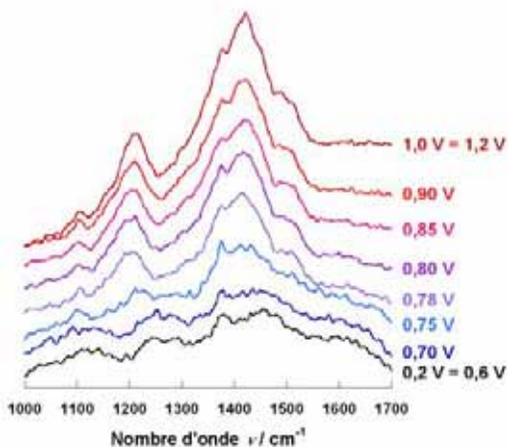


Figure III-85 Résultats de **SECh-Raman** de **P1** dans $0,1\text{ M Bu}_4\text{NBF}_4 / \text{CH}_3\text{CN}$. Le potentiel E appliqué est indiqué à chaque courbe. Les spectres sont décalés horizontalement pour une meilleure visibilité.

La fraction CHCl_3 de **CdSe-P1** possède un cyclovoltammogramme différent : on y trouve également le couple redox correspondant à la formation du radical cation (polaron) dans la chaîne polymère ($E_{ox} = 0,83$ V, $E_{red} = 0,69$ V), mais aussi le pic étroit (« stripping peak ») à $E = -0,09$ V, ainsi qu'un pic cathodique à $E = -0,32$ V. Ce dernier pourrait correspondre au niveau LUMO des nanocristaux, modifié par l'interaction avec les ligands conjugués comme nous l'avons déjà observé par exemple pour **CdSe-L8** (p.131). L'intensité de courant des pics varie proportionnellement à la racine de la vitesse de balayage, comme dans le polymère libre. De ce point de vue, le greffage des ligands sur la surface des nanocristaux ne modifie pas le comportement électrochimique des constituants. En appliquant des potentiels plus élevés, nous retrouvons le pic de suroxydation ($E = 1,35$ V), similaire à celui observé pour **CdSe-Th1**. Le polymère subit une dégradation suite à la suroxydation et le couple redox réversible devient irréversible. De plus, nous observons un petit pic cathodique à $E = -0,88$ V, correspondant au niveau LUMO « non modifié » des nanocristaux, concordant avec la dégradation des ligands conjugués autour d'eux.

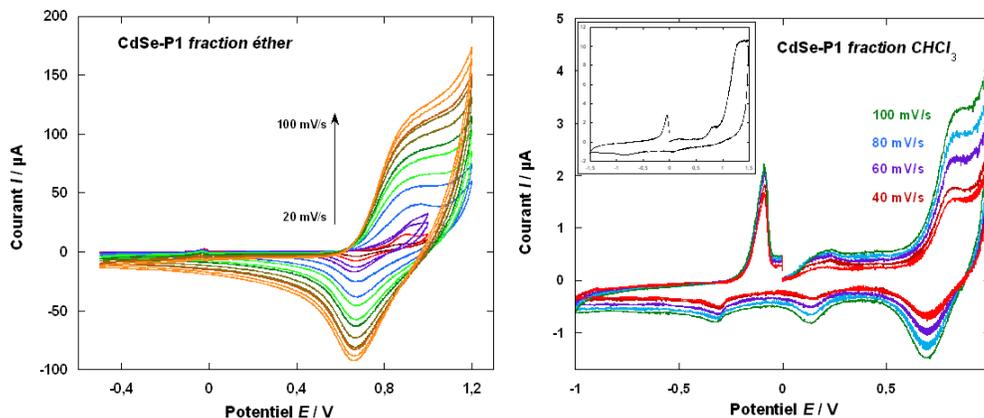


Figure III-88 Cyclovoltammogramme de **CdSe-P1**, fraction éther (gauche) et fraction chloroforme (droite), à vitesse de balayage variable. Tous les échantillons sont déposés sous forme de film sur l'électrode de travail, l'électrolyte est 0,1 M Bu_4NBF_4 / CH_3CN , et les potentiels sont mesurés par rapport à la référence Ag / 0,1 M $AgNO_3$.

En conclusion, les ligands à base de thiophène montrent des comportements électrochimiques classiques. Les cyclovoltammogrammes des hybrides correspondants illustrent l'influence du greffage. Pour des potentiels relativement faibles ($E < 1,0$ V), on retrouve les couples redox du thiophène. En réduction, nous avons pu observer des signaux provenant du nanocrystal. Nous avons dans certains cas obtenu un pic très étroit, généralement caractéristique d'un cluster métallique sur l'électrode. Par contre, nous avons constaté de manière générale une forte instabilité des systèmes lors d'une oxydation à plus haut potentiel. En effet, les cyclovoltammogrammes sont significativement modifiés d'un cycle au suivant. Des mesures spectroélectrochimiques seront néanmoins nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes qui ont lieu au cours de l'oxydation du système ainsi que pour expliquer l'origine de certains couples redox tel que celui à $E_{ox} = 0,20$ V, $E_{red} = 0,14$ V, observé dans le cas de **CdSe-P1**.

III.7 Références bibliographiques

- [1] Peter REISS, Joël BLEUSE, Adam PRON **Matériaux luminescents constitués de nanocristaux à structure Coeur/coquille et leur procédé de préparation** Brevet FR2838241 (EP 1493193, WO 03/085066) date de dépôt **09.04.2002**, date de publication **16.10.2003**.
- [2] Peter REISS, Joël BLEUSE, Adam PRON **Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion** *Nano Lett.* **2002**, 2 (7), 781-784.
- [3] Peter REISS, Sophie CARAYON, Joël BLEUSE, Adam PRON **Low polydispersity core/shell nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS type: preparation and optical studies** *Synth. Met.* **2003**, 139 (3), 649-652.
- [4] Peter REISS, Gaëlle QUEMARD, Sophie CARAYON, Joël BLEUSE, Frédéric CHANDEZON, Adam PRON **Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity.** *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 84 (1), 10-13.
- [5] Jose ALDANA, Y. Andrew WANG, Xiaogang PENG **Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols** *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (36), 8844-8850.
- [6] C. B. MURRAY, C. R. KAGAN, M. G. BAWENDI **Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies** *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545-610.
- [7] W. William YU, Lianhua QU, Wenzhuo GUO, Xiaogang PENG **Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals** *Chem. Mater.* **2003**, 15 (14), 2854-2860.
- [8] Lianhua QU, Xiaogang PENG **Control of Photoluminescence Properties of CdSe Nanocrystals in Growth** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (9), 2049-2055.
- [9] Jason TAYLOR, Tadd KIPPENY, Sandra ROSENTHAL **Surface Stoichiometry of CdSe Nanocrystals Determined by Rutherford Backscattering Spectroscopy** *J. Cluster Science* **2001**, 12 (4), 571-582.
- [10] Gregory KALYUZHNY, Royce W. MURRAY **Ligand Effects on Optical Properties of CdSe Nanocrystals** *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (15), 7012-7021.
- [11] **Physical properties of semiconductors** <http://newton.ex.ac.uk/useful/scp.html>.
- [12] Joël BLEUSE, Sophie CARAYON, Peter REISS **Optical properties of core/multishell CdSe/Zn(S,Se) nanocrystals** *Physica E* **2004**, 21 (2), 331-335.
- [13] Habib SKAFF, M. Firat ILKER, E. Bryan COUGHLIN, Todd EMRICK **Preparation of Cadmium Selenide-Polyolefin Composites from Functional Phosphine Oxides and Ruthenium-Based Metathesis** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (20), 5729-5733.
- [14] Dmitri V. TALAPIN, Andrey L. ROGACH, Andreas KORNOWSKI, Markus HAASE, Horst WELLER **Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture** *Nano Lett.* **2001**, 1 (4), 207-211
- [15] Matthew A. MARCUS, W. FLOOD, Michael STIEGERWALD, Louis BRUS, Mounqi BAWENDI **Structure of capped cadmium selenide clusters by EXAFS** *J. Phys. Chem.* **1991**, 95 (4), 1572-1576.
- [16] Andrew K. BOAL, Kanad DAS, Mark GRAY, Vincent M. ROTELLO **Monolayer Exchange Chemistry of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles** *Chem. Mater.* **2002**, 14 (6), 2628-2636.

- [17] Taeghwan HYEON, Su Seong LEE, Jongnam PARK, Yunhee CHUNG, Hyon BIN NA **Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process** *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (51), 12798-12801. Aliasger K. SALEM, Peter C. SEARSON, Kam W. LEONG **Multifunctional nanorods for gene delivery** *Nat. Mater.* **2003**, *2* (10), 668-671. Nira S. BIRENBAUM, Bert T. LAI, Christopher S. CHEN, Daniel H. REICH, Gerald J. MEYER **Selective Noncovalent Adsorption of Protein to Bifunctional Metallic Nanowire Surfaces** *Langmuir* **2003**, *19* (23), 9580-9582.
- [18] Elena GALOPPINI **Linkers for anchoring sensitizers to semiconductor nanoparticles** *Coord Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1283-1297.
- [19] C. LANDES, C. BURDA, M. BRAUN, M. A. EL-SAYED **Photoluminescence of CdSe Nanoparticles in the Presence of a Hole Acceptor: n-Butylamine** *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (15), 2981-2986. Christy F. LANDES, Markus BRAUN, Mostafa A. EL-SAYED **On the Nanoparticle to Molecular Size Transition: Fluorescence Quenching Studies** *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (43), 10554-10558.
- [20] Michelle DUVAL MALINSKY, K. Lance KELLY, George C. SCHATZ, Richard P. VAN DUYN **Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers** *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (7), 1471-1482. Steven A. HARFENIST, Z. L. WANG, Marcos M. ALVAREZ, Igor VEZMAR, Robert L. WHETTEN **Highly Oriented Molecular Ag Nanocrystal Arrays** *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (33), 13904-13910. Allen C. TEMPLETON, W. Peter WUELFING, Royce W. MURRAY **Monolayer-Protected Cluster Molecules** *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33* (1), 27-36. Young-Seok SHON, G. Brent DAWSON, Marc PORTER, Royce W. MURRAY **Monolayer-Protected Bimetal Cluster Synthesis by Core Metal Galvanic Exchange Reaction** *Langmuir* **2002**, *18* (10), 3880-3885.
- [21] Nataliya N. MAMEDOVA, Nicholas A. KOTOV, Andrey L. ROGACH, Joe STUDER **Albumin-CdTe Nanoparticle Bioconjugates: Preparation, Structure, and Interunit Energy Transfer with Antenna Effect** *Nano Lett.* **2001**, *1* (6), 281-286. Herwig DÖLLEFELD, Kathrin HOPPE, Joanna KOLNY, Kristian SCHILLING, Horst WELLER, Alexander EYCHMÜLLER **Investigations on the stability of thiol stabilized semiconductor nanoparticles** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (19), 4747-4753. A. R. KORTAN, R. HULL, R. L. OPILA, M. G. BAWENDI, M. L. STEIGERWALD, P. J. CARROLL, Louis E. BRUS **Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media** *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (4), 1327-1332.
- [22] Thomas LØVER, William HENDERSON, Graham A. BOWMAKER, John M. SEAKINS, Ralph P. COONEY **Functionalization and Capping of a CdS Nanocluster: A Study of Ligand Exchange by Electrospray Mass Spectrometry** *Chem. Mater.* **1997**, *9* (8), 1878-1886.
- [23] Shaowei CHEN, Lindsay A. TRUAX, Jennifer M. SOMMERS **Alkanethiolate-Protected PbS Nanoclusters: Synthesis, Spectroscopic and Electrochemical Studies** *Chem. Mater.* **2000**, *12* (12), 3864-3870. Sang-Min LEE, Young-wook JUN, Sung-Nam CHO, Jinwoo CHEON **Single-Crystalline Star-Shaped Nanocrystals and Their Evolution: Programming the Geometry of Nano-Building Blocks** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (38), 11244-11245. S.-M. LEE, S.-N. CHO, J. CHEON **Anisotropic Shape Control of Colloidal Inorganic Nanocrystals** *Adv. Mater.* **2003**, *15* (5), 441-444.
- [24] Hongwei GU, P. L. HO, Edmond TONG, Ling WANG, Bing XU **Presenting Vancomycin on Nanoparticles to Enhance Antimicrobial Activities** *Nano Lett.* **2003**, *3* (9), 1261-1263. Hongwei GU, Pak-Leung HO, Kenneth W. T. TSANG, Ling WANG, Bing XU **Using Biofunctional Magnetic Nanoparticles to Capture Vancomycin-Resistant Enterococci and Other Gram-Positive Bacteria at Ultralow Concentration** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (51), 15702-15703. Hongwei GU, Pak-Leung HO, Kenneth W. T. TSANG, Chun-Wing YU, Bing XU **Using biofunctional magnetic nanoparticles to capture Gram-negative bacteria at an ultra-**

- low concentration** *Chem. Comm.* **2003**, (15), 1966-1967. Chenjie XU, Keming XU, Hongwei GU, Xiaofen ZHONG, Zhihong GUO, Rongkun ZHENG, Xixiang ZHANG, Bing XU **Nitrilotriacetic Acid-Modified Magnetic Nanoparticles as a General Agent to Bind Histidine-Tagged Proteins** *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (11), 3392-3393.
- [25] Chanel K. YEE, Rainer JORDAN, Abraham ULMAN, Henry WHITE, Alexander KING, Miriam RAFAILOVICH, Jonathan SOKOLOV **Novel One-Phase Synthesis of Thiol-Functionalized Gold, Palladium, and Iridium Nanoparticles Using Superhydride** *Langmuir* **1999**, 15 (10), 3486-3491. Francis P. ZAMBORINI, Stephen M. GROSS, Royce W. MURRAY **Synthesis, Characterization, Reactivity, and Electrochemistry of Palladium Monolayer Protected Clusters** *Langmuir* **2001**, 17 (2), 481-488. Silvia GOMEZ, Laurent ERADES, Karine PHILIPPOT, Bruno CHAUDRET, Vincent COLLIÈRE, Olivier BALMES, Jan-Olov BOVIN **Platinum colloids stabilized by bifunctional ligands : self-organization and connection to gold** *Chem. Commun.* **2001**, (16), 1474-1475.
- [26] Lon A. PORTER, Jr., David Ji, Sarah L. WESTCOTT, Michael GRAUPE, Roman S. CZERNUSZEWICZ, Naomi J. HALAS, T. Randall LEE **Gold and Silver Nanoparticles Functionalized by the Adsorption of Dialkyl Disulfides** *Langmuir* **1998**, 14 (26), 7378-7386. Petre IONITA, Agneta CARAGHEORGHEOPOL, Bruce C. GILBERT, Victor CHECHIK **EPR Study of a Place-Exchange Reaction on Au Nanoparticles: Two Branches of a Disulfide Molecule Do Not Adsorb Adjacent to Each Other** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (31), 9048-9049. Young-Seok SHON, Carolyn MAZZITELLI, Royce W. MURRAY **Unsymmetrical Disulfides and Thiol Mixtures Produce Different Mixed Monolayer-Protected Gold Clusters** *Langmuir* **2001**, 17 (25), 7735-7741.
- [27] Young-Seok SHON, Stephen M. GROSS, Brent DAWSON, Marc PORTER, Royce W. MURRAY **Alkanethiolate-Protected Gold Clusters Generated from Sodium S-Dodecylthiosulfate (Bunte Salts)** *Langmuir* **2000**, 16 (16), 6555-6561.
- [28] M. L. STEIGERWALD, A. P. ALIVISATOS, J. M. GIBSON, T. D. HARRIS, R. KORTAN, A. J. MULLER, A. M. THAYER, T. M. DUNCAN, D. C. DOUGLASS, L. E. BRUS **Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules** *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110 (10), 3046-3050.
- [29] Walter W. WEARE, Scott M. REED, Marvin G. WARNER, James E. HUTCHISON **Improved Synthesis of Small ($d_{\text{CORE}} \sim 1.5$ nm) Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles** *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (51), 12890-12891.
- [30] C.B. MURRAY, D.J. NORRIS, Mounqi BAWENDI **Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites** *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115 (19), 8706-8715.
- [31] Victor F. PUNTES, Daniela ZANCHET, Can K. ERDONMEZ, A. Paul ALIVISATOS **Synthesis of hcp-Co Nanodisks** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (43), 12874-12880. Victor F. PUNTES, Kannan M. KRISHNAN, A. Paul ALIVISATOS **Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The Case of Cobalt** *Science* **2001**, 291, 2115-2117.
- [32] Z. Adam PENG, Xiaogang PENG **Nearly Monodisperse and Shape-Controlled CdSe Nanocrystals via Alternative Routes: Nucleation and Growth** *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (13), 3343-3353. Xiaogang PENG, Liberato MANNA, Weidong YANG, Juanita WICKHAM, Erik SCHER, Andreas KADAVANICH, A. P. ALIVISATOS **Shape control of CdSe nanocrystals** *Nature* **2000**, 404, 59-61. Delia J. MILLIRON, Steven M. HUGHES, Yi CUI, Liberato MANNA, Jingbo LI, Lin-Wang WANG, A. Paul ALIVISATOS **Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology** *Nature* **2004**, 430, 190-195. Liberato MANNA, Delia J. MILLIRON, Andreas MEISEL, Erik C. SCHER, A. Paul ALIVISATOS **Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals** *Nat. Mater.* **2003**, 2 (6), 382-385.

- [33] Benjamin R. MARTIN, Daniel J. DERMODY, Brian D. REISS, Mingming FANG, L. Andrew LYON, Michael J. NATAN, Thomas E. MALLOUK **Orthogonal Self-Assembly on Colloidal Gold-Platinum Nanorods** *Adv. Mater.* **1999**, *11* (12), 1021-1025.
- [34] J. Christopher LOVE, Lara A. ESTROFF, Jennah K. KRIEBEL, Ralph G. NUZZO, George M. WHITESIDES **Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology** *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1103-1169
- [35] G. SCHWARZENBACH **Allgemeine und physikalische Chemie - Der Chelateffekt** *Helv. Chim. Acta* **2004**, *35* (7), 2344-2359.
- [36] John O. EDWARDS, Ralph G. PEARSON **The Factors Determining Nucleophilic Reactivities** *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (1), 16-24. Ralph G. PEARSON **Hard and Soft Acids and Bases** *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533-3539. Ralph G. PEARSON **Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I** *J. Chem. Educ.* **1968**, *45* (9), 581-587. Ralph G. PEARSON **Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part II** *J. Chem. Educ.* **1968**, *45* (10), 643-648.
- [37] J. HOUBEN, H. POHL **über Carbithiosäuren. III. Die geschwefelte Propion-, Butter-, Isobaldrian- und Isocaprinsäure.** *Ber. d. D. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 1725-1731.
- [38] C FURLANI, M.L. LUCIANI **Complexes of Dithiocarboxylic Acids** *Inorg. Chem.* **1968**, *7*(8), 1586-1592.
- [39] Dimitri COUCOUVANIS **The Chemistry of the Dithioacid and 1,1-Dithiolate Complexes** *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *11*, 233-371.
- [40] Roland MAYER, Steffen SCHEITHAUER **Dithiocarbonsäuren, deren Salze und Ester** *Houben Weyl Methoden der organischen Chemie. Band E5 Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate.* (Ed. Jürgen Falbe) **1983**, *4e Edition*, 891-931.
- [41] Richard EISENBERG **Structural Systematics of 1,1- and 1,2-Dithiolato Chelates** *Prog. Inorg. Chem.* **1971**, *12*, 295-369.
- [42] Victor GRIGNARD **The use of organomagnesium compounds in preparative organic chemistry** *Nobel Lecture 1912*, 234-246. Sur le site internet du comité du Prix Nobel: <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1912/grignard-lecture.html>.
- [43] Ramon COLORADO Jr, Ramon J. VILLAZANA, T. Randell LEE **Self-Assembled Monolayers on Gold Generated from Aliphatic Dithiocarboxylic Acids** *Langmuir* **1998**, *14* (22), 6337-6340.
- [44] Martin R. BRYCE **New Electron Donors for Organic Metals: the Synthesis of Highly Conjugated Bis-(1,3-dithiole) Derivatives** *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1985**, (8), 1675-1679.
- [45] J.-M. FABRE, E. TORREILLES, L. GIRAL **Synthèse et propriétés de différents sels dérivés du cyclohexadiène-2,5-bis-diylidène-1,4-(diméthyl-4,5-dithiole-1,3)** *Tetrahedron Lett.* **1978**, *39*, 3703-3706.
- [46] Jianfei YU, Steven HOLDCROFT **Solid-State Thermolytic and Catalytic Reactions in Functionalized Regioregular Polythiophenes** *Macromolecules* **2000**, *33* (14), 5073-5079.
- [47] Allard A. COSSÉ, Robert J. BARTELT, Bruce W. ZILKOWSKI **Identification and Electrophysiological Activity of a Novel Hydroxy Ketone Emitted by Male Cereal Leaf Beetles** *J. Nat. Prod.* **2002**, *65* (8), 1156-1160.
- [48] M. Angeles HERRANZ, Lei YU, Nazario MARTIN, Luis ECHEGOYEN **Synthesis, Electrochemistry and Self-Assembled Monolayers of Novel Tetrathiafulvalene (TTF) and π -extended TTF (exTTF) Disulfides** *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (22), 8379-8385.
- [49] Ronald C. HORTON JR., Tonya M. HERNE, David C. MYLES **Aldehyde-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold: Immobilization of Amines onto Gold Surface** *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (52), 12980-12981.

- [50] Herbert C. BROWN, Richard F. MCFARLIN **Lithium Tri-*t*-Butoxyaluminumhydride-A New Reagent For Converting Acid Chlorides To Aldehydes** *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78 (1), 252-252. Herbert C. BROWN, B. C. Subba RAO **A New Aldehyde Synthesis – The Reduction of Acid Chlorides by Lithium Tri-*t*-butoxyaluminumhydride** *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80 (20), 5377-5380.
- [51] Anthony. J. MANCUSO, Daniel. SWERN **Activated Dimethylsulfoxide: Useful Reagents for Synthesis** *Synthesis* **1981**, (2), 165-185. Thomas T. TIDWELL **Oxidation of alcohols by Activated Dimethyl Sulfoxide and Related Reactions: An Update** *Synthesis* **1990**, (10), 857-870.
- [52] Shinzi KATO, Masataka NISHIWAKI, Satoshi INAGAKI, Shigeru OHSHIMA, Yoshitaka OHNO, Masateru MIZUTA, Toshiaki MURIA **Preparation and Characterization of Bis(thioacyl) Tri- and Tetrasulfides** *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1684-1695.
- [53] Hans GOTTHARDT, Wolfgang PLAUMBAUM **Synthese und physikalische Eigenschaften neuer 2,2'-verbrückter Bis-(1,3-dithiolylium-4-olate)** *Chem. Ber.* **1987**, 120, 61-66.
- [54] Shinzi KATO, Nobuyuki KITAOKA, Osamu NIYOMURA, Yuka KITO, Takahiro KANDA, Masahiro EBIHARA **Heavy Alkali Metal Arenedithiocarboxylates: A Facile Synthesis, Dimeric Structure, and Nonbonding Interaction between the Metals and Aromatic Ring Carbons** *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (3), 496-506.
- [55] Shinzi KATO, Masahisa GOTO, Rikizoh HATTORI, Koh-ichi NISHIWAKI, Masateru MIZUTA, Masaru ISHIDA **Preparation and Some Reactions of Thioacyl Diphenylthiophosphinoyl and Thioacyl Diphenylphosphino Sulfides** *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1668-1683.
- [56] Hans GOTTHARDT, Wolfgang PFLAUMBAUM, Peter GUTOWSKI **2,2'-Verbrückte Bis(thiophene) aus Bis(1,3-dithiolylium-4-olaten) und Alkinen** *Chem. Ber.* **1988**, 121, 313-322.
- [57] Douglas A. SKOOG, James J. LEARY **Instrumentelle Analytik: Grundlagen, Geräte, Anwendungen** Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **1996**, 898 p.
- [58] Yuehui YANG, Bencheng ZUO, Jingyin LI, Guore CHEN **Studies on the stability of four-membered ring chelates Part V. The stability of dialkyl dithiocarbamate chelates** *Spectrochimica Acta Part A* **1996**, 52, 1915-1919.
- [59] M. KUNO, J.K. LEE, B.O. DABBOUSI, F.V. MIKULEC, M.G. BAWENDI **The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state** *J. Chem. Phys.* **1997**, 106 (23), 9869-9882.
- [60] I. HAIDUC **1,1-Dithiolate Ligands** *Comprehensive Coordination Chemistry II, Volume 1 Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification, and Structure (Ed. Jon A McCleverty, Thomas J. Meyer, Vol. Ed. A. B. P. Lever), 1st edition*, Elsevier Pergamon, **2004**, 349-376.
- [61] Yu-Wang WENG, Long LI, Yin LIU, Li WANG, Guo-Zhen YANG **Surface-Binding Form of Carboxylic Groups on Nanoparticulate TiO₂ Surface Studied by the Interface-Sensitive Transient Triplet-State Molecular Probe** *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (18), 4356-4363.
- [62] Noseung MYUNG, Yoonjung BAE, Allen J. BARD **Enhancement of the Photoluminescence of CdSe Nanocrystals Dispersed in CHCl₃ by Oxygen Passivation of Surface States** *Nano Lett.* **2003**, 3 (6), 747-749.
- [63] J. E. BOWEN KATARI, V. L. COLVIN, A. P. ALIVISATOS **X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface** *J. Phys. Chem.* **1994**, 98 (15), 4109-4117.
- [64] C. LANDES, M. BRAUN, C. BURDA, M. A. EL-SAYED **Observation of Large Changes in the Band Gap Absorption Energy of Small CdSe Nanoparticles Induced by the Adsorption of a Strong Hole Acceptor** *Nano Lett.* **2001**, 1 (11), 667-670.

- [65] Mostafa A. EL-SAYED **Small is Different: Shape- Size, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals** *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37* (5), 326-333.
- [66] Alberto FRANCESCHETTI, Alex ZUNGER **Optical transitions in charged CdSe quantum dots** *Phys. Rev. B* **2000**, *62* (24), R16287-R16290.
- [67] Lin-Wang WANG **Calculating the Influence of External Charges on the Photoluminescence of a CdSe Quantum Dot** *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (12), 2360-2364.
- [68] J. Jack LI, Y. Andrew WANG, Wenzhuo GUO, Joel C. KEAY, Tetsuya D. MISHIMA, Matthew B. JOHNSON, Xiaogang PENG **Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (41), 12567-12575.
- [69] Marcus JONES, Jovan NEDELJKOVIC, Randy J. ELLINGSON, Arthus J. NOZIK, Garry RUMBLES **Photoenhancement of Luminescence in Colloidal CdSe Quantum Dot Solutions** *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (41), 11346-11352.
- [70] Yin ZHANG, Kevin D. LEY, Kirk S. SCHANZE **Photooxidation of Diimine Dithiolate Platinum (II) Complexes Induced by Charge Transfer to Diimine Excitation** *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (24), 7102-7110.
- [71] William B. CONNICK, Harry B. GRAY **Photooxidation of Platinum (II) Diimine Dithiolates** *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (48), 11620-11627.
- [72] T. Matthew COCKER, Robert E. BACHMAN **Photochemical and Chemical Oxidation of α -Diimine-Dithiolene Metal Complexes: Insight into the Role of the Metal Atom** *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (7), 1550-1556.
- [73] N. CHEVALIER, M. J. NASSE, J. C. WOHL, P. REISS, J. BLEUSE, F. CHANDEZON, S. HUANT **CdSe Single-Nanoparticle Based Active Tips for Near-Field Optical Microscopy** *Nanotechnology* **2005**, *16* (4), 613-618.
- [74] Y. KIEFFEL, J.-P. TRAVERS, D. COTTEVIEILLE **Undoped polyaniline in the high voltage domain: nonlinear behavior and aging effects** *Annu. Rep. Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom.* **2000**, *1*, 52-56. Yannick KIEFFEL, Jean-Pierre TRAVERS, Jérôme PLANES **Nonlinear electrical properties of polyaniline: role of conjugation length** *Synth. Met.* **2003**, *135* (1-3), 325-326.
- [75] Younan XIA, Joanna M. WIESINGER, Alan G. MACDIARMID, Arthur J. EPSTEIN **Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: Conformations in Different Solvents Studied by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method** *Chem. Mater.* **1995**, *7* (3), 443-445.
- [76] P. N. ADAMS, P. DEVASAGAYAM, S. J. POMFRET, L. ABELL, A. P. MONKMAN **A new acid-processing route to polyaniline films which exhibit metallic conductivity and electrical transport strongly dependent upon intrachain molecular dynamics** *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10* (37), 8293-8303.
- [77] Renaud DEMADRILLE, Patrice RANNOU, Joël BLEUSE, Jean-Louis ODDOU, Adam PRON **Regiochemically Well-Defined Fluorenone-Alkylthiophene Copolymers: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Their Postfunctionalization with Oligoaniline** *Macromolecules* **2003**, *36* (19), 7045-7054.
- [78] B. DUFOUR, P. RANNOU, J.-P. TRAVERS, A. PRON, M. ZAGORSKA, G. KORC, I. KULSZEWICZ-BAJER, S. QUILLARD, S. LEFRANT **Spectroscopic and Spectroelectrochemical Properties of a Poly(alkylthiophene)-Oligoaniline Hybrid Polymer** *Macromolecules* **2002**, *35* (16), 6112-6120.

- [79] Irena KULSZEWICZ-BAJER, Izabela RÓZALSKA, Małgozata KURYŁEK **Synthesis and spectroscopic properties of aniline tetramers. Comparative studies** *New. J. Chem.*, **2004**, *28* (6), 669-675.
- [80] Bruno DUFOUR **Nouvelles formes de polyaniline conductrice et de ses oligomères** *Mémoire de thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble I* **2002**.
- [81] Izabela RÓZALSKA, Paulina KULYK, Irena KULSZEWICZ-BAJER, **Linear 1,4-coupled oligoanilines of defined length : preparation and spectroscopic properties** *New. J. Chem.*, **2004**, *28* (10), 1235-1243.
- [82] Julia DE GIROLAMO **Synthèse d'oligomères d'aniline en vue de leur greffage sur des nanocristaux de CdSe** *Mémoire de Stage de « Master Polymères Pour Technologies Avancées »*, **2004**.
- [83] Lei ZHAI, Richard L. PILSTON, Karen L. ZAIGER, Kristoffer K. STOKES, Richard D. MCCULLOUGH **A Simple Method to Generate Side-Chain Derivatives of Regioregular Polythiophene via the GRIM Metathesis and Post-polymerization Functionalization** *Macromolecules* **2003**, *36* (1), 61-64.
- [84] Claudia QUERNER, Renaud DEMADRILLE, Patrice RANNOU, Henryk JANECZEK, Adam PRON *en preparation*.
- [85] Jinsong Liu, Robert S. LOEWE, Richard D. MCCULLOUGH **Employing MALDI-MS on poly(alkylthiophenes): Analysis of molecular weights, molecular weight distributions, end-group structures, and end-group modifications** *Macromolecules* **1999**, *32* (18), 5777-5785.
- [86] Carol Y. ZHANG, James M. TOUR **Synthesis of Highly Functionalized Pyrazines by Ortho-Lithiation Reactions. Pyrazine Ladder Polymers** *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (38), 8783-8790.
- [87] Sung-eun YOO, In-Cheol JEON, Kyo Yang YI, Kwan Soo KIM **Synthesis of New Macrocyclic Ligands Containing Benzopyran System** *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22* (8), 917-920.
- [88] Alessandro BENEDETTO **Elaboration of hybrid materials' thin films based on conducting polymers and semi-conducting nanocrystals for photovoltaic applications** *Mémoire de Stage de « Master Polymères Pour Technologies Avancées »*, **2005**.
- [89] Tran Minh DUC **Analyse de surface par ESCA. Principe et instrumentation** *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* **1998**, P2625, 1-31.
- [90] Tran Minh DUC **Analyse de surface par ESCA. Analyse élémentaire et application** *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation* **1998**, P2626, 1-30.
- [91] E.T. KANG, K.G. NEOH, K.L. TAN **X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Electroactive Polymers** *Adv. Polym. Sci.* **1993**, *106*, 135-190.
- [92] Holger SPANGGAARD, Frederik C. KREBS **A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics** *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2004**, *83*, 125-146.
- [93] B. GRÉVIN, P. RANNOU, R. PAYERNE, A. PRON, J.-P. TRAVERS **Multi-scale scanning tunneling microscopy imaging of self-organized regioregular poly(3-hexylthiophene) films** *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (15), 7097-7102.
- [94] Mikael BRUN, Renaud DEMADRILLE, Patrice RANNOU, Adam PRON, Jean-Pierre TRAVERS, Benjamin GRÉVIN **Multiscale Scanning Tunneling Microscopy Study of Self-Addemby Phenomena in Two-Dimensional Polycrystals of π -conjugated Polymers : The case of Regioregular Poly(dioctylbithiophene-*alt*-fluorenone)** *Adv. Mater.* **2004**, *16* (23-24), 2087-2092.

- [95] Jonathan J. M. HALLS, Richard H. FRIEND **Organic Photovoltaic Devices** *Series on Photoconversion of Solar Energy Vol.1 Clean Electricity from Photovoltaics* (Ed. Mary D. Archer, Robert Hill), Chapter 9. Imperial College Press, **2001**, 377-445.
- [96] Delia J. MILLIRON, A. Paul ALIVISATOS, Claire PITOIS, Carine EDDER, Jean M. J. FRÉCHET **Electroactive surfactant designed to mediate electron transfer between CdSe nanocrystals and organic semiconductors** *Adv. Mater.* **2003**, 15 (1), 58-61.
- [97] Herbert B. MICHAELSON **The work function of the elements and its periodicity** *J. Appl. Phys.* **1977**, 48 (11), 4729-4732.
- [98] M. DRNDIC, M. V. JAROSZ, N. Y. MORGAN, M. A. KASTNER, M. G. BAWENDI **Transport properties of annealed CdSe colloidal nanocrystal solids** *J. Appl. Phys.* **2002**, 92 (12), 7498-7503.
- [99] Jörn POMMEREHNE, Horst VESTWEBER, Werner GUSS, Rainer F. MAHRT, Heinz BÄSSLER, Michael PORSCHE, Jörg DAUB **Efficient two layer leds on a polymer blend basis** *Advanced Materials* **1995**, 7 (6), 551-554.
- [100] W. PLIETH, G. S. WILSON, C. GUTIERREZ DE LA FE **Spectroelectrochemistry : A survey of in-situ spectroscopic techniques** *Pure Appl. Chem.* **1998**, 70 (7), 1395-1414.
- [101] **Spectroelectrochemistry Theory and Practice** Ed. Robert James Gale, Plenum Press New York, London **1988**, 450 p.
- [102] M. HAMON, F. PELLERIN, M. GUERNET, G. MAHUZIER **Chimie analytique 3. Méthodes spectrales et analyse organique** *Abrégés de Pharmacie* (Ed. Y. Cohen), 2^e édition, Masson Paris, **1990**, 266 p.
- [103] D.E.G. AUSTEN, P.H. GIVEN, D.J.E. INGRAM, M.E. PEOVER **Electron Resonance Study Of The Radicals Produced By Controlled Potential Electrolysis Of Aromatic Substances** *Nature* **1958**, 182, 1784-1786.
- [104] I. POLEC, A. HENCKENS, L. GORIS, M. NICOLAS, M.A. LOI, P.J. ADRIAENSENS, L. LUTSEN, J.V. MANCA, D. VANDERZANDE, N.S. SARICIFTCI **Convenient Synthesis and Polymerization of 5,6-Disubstituted Dithiophthalides Toward Soluble Poly(Isothianaphthene): An Initial Spectroscopic Characterization of the Resulting Low-Band-Gap Polymers** *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1034-1045.
- [105] Lin-Wang WANG, Alex ZUNGER **Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots** *Phys. Rev. B* **1996**, 53 (15), 9579-9582.
- [106] Erol KUCUR, Jürgen RIEGLER, Gerald A. URBAN, Thomas NANN **Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry** *J. Chem. Phys.* **2003**, 119 (4), 2333-2337.
- [107] Philippe GUYOT-SIONNEST, Congjun WANG **Fast Voltammetric and Electrochromic Response of Semiconductor Nanocrystal Thin Films** *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (30), 7355-7359. Moonsub SHIM, Philippe GUYOT-SIONNEST **n-type colloidal semiconductor nanocrystals** *Nature* **2000**, 407, 981-983. Dong YU, Congjun WANG, Philippe GUYOT-SIONNEST **n-type conducting CdSe nanocrystal solids** *Science* **2003**, 300, 1277-1280. Congjun WANG, Moonsub SHIM, Philippe GUYOT-SIONNEST **Electrochromic semiconductor nanocrystal films** *Appl. Phys Lett.* **2002**, 80 (1), 4-6.
- [108] Wei WANG, Alan G. MACDIARMID **New synthesis of phenyl/phenyl end-capped tetraaniline in the leucoemeraldine and emeraldine oxidation states** *Synth. Met.* **2002**, 129 (2), 199-205.
- [109] Liang TAN, Qingji XIE, Shouzhou YAO **Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on Pyridoxine Hydrochloride Using a Poly(methylene blue) Modified Electrode** *Electroanalysis* **2004**, 16 (19), 1592-1597.

- [110] M. LAPKOWSKI, K. BERRADA, S. QUILLARD, G. LOUARN, S. LEFRANT, A. PRON **Electrochemical Oxidation of Polyaniline in Nonaqueous Electrolytes : « In-situ » Raman Spectroscopic Studies** *Macromolecules* **1995**, *28* (4), 1233-1238.
- [111] F. UEDA, K. MUKAI, I. HARADA, T. NAKAJIMA, T. KAWAGOE **The quinone diimine part of polyaniline is electrochemically inactive in nonaqueous electrolyte** *Macromolecules* **1990**, *23* (23), 4925-4928.
- [112] S. QUILLARD, K. BERRADA, G. LOUARN, S. LEFRANT, M. LAPKOWSKI, A. PRON **In-Situ Raman-Spectroscopic Studies Of The Electrochemical-Behavior Of Polyaniline** *New J. Chem.* **1995**, *19* (4), 365-374.
- [113] P. COLOMBAN, S. FOLCH, A. GRUGER **Vibrational Study of Short-Range Order and Structure of Polyaniline Bases and Salts** *Macromolecules* **1999**, *32* (9), 3080-3092.
- [114] M. I. BOYER I, S. QUILLARD, M. COCHET, G. LOUARN, S. LEFRANT **RRS characterization of selected oligomers of polyaniline in situ spectroelectrochemical study** *Electrochimica Acta* **1999**, *44* (12), 1981-1987.
- [115] S. QUILLARD, M. I. BOYER, M. COCHET, J. P. BUISSON, G. LOUARN, S. LEFRANT **Spectroelectrochemical measurements of the conducting form of polyaniline and related oligomers** *Synth. Met.* **1999**, *101* (1-3), 768-771.
- [116] A. J. EPSTEIN, J. M. GINDER, F. ZUO, R. W. BIGELOW, H. S. WOO, D. B. TANNER, A. F. RICHTER, W. S. HUANG, A. G. MACDIARMID **Insulator-to-metal transition in polyaniline** *Synth. Met.* **1987**, *18* (1-3), 303-309.
- [117] K. AASMUNDTVEIT, F. GENOUD, E. HOUZE, M. NECHTSCHHEIN **Oxygen-Induced ESR Line Broadening in Conducting Polymers** *Synth. Met.* **1995**, *69* (1-3), 193-196.
- [118] Renaud PAYERNE **Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs** *Thèse de doctorat* Université Joseph Fourier Grenoble, **2004**, 228 p.
- [119] Renaud PAYERNE, Patrice RANNOU, David DJURADO, Françoise GENOUD, Adam PRON, Jean-Pierre TRAVERS **New insight on local electronic transport properties of poly(aniline): A comparative study of oligo(aniline) model compound and polymer using spin dynamics techniques** *Synth. Met.* **2005**, soumis pour publication.
- [120] Fenning JING, Hao TANG, Chunming WANG **Cyclic voltammetry study of silver seed layers on p-silicon (100) substrates** *J. Solid State Electrochem.* **2004**, *8* (11), 877-881.
- [121] H. HAGENSTRÖM, M. A. SCHNEEWEISS, D. M. KOLB **Modification of a Au(111) Electrode with Ethanethiol. 2.Copper Electrodeposition** *Langmuir* **1999**, *15* (22), 7802-7809.
- [122] Yoonjung BAE, Noseung MYUNG, Allen J. BARD **Electrochemistry and Electrogenerated Chemiluminescence of CdTe Nanoparticles** *Nano Lett.* **2004**, *4* (6), 1153-1161.
- [123] B. KRISCHE, M. ZAGORSKA **Overoxidation in conducting polymers** *Synth. Met.* **1989**, *28* (1-2), 257-262.
- [124] Guy LOUARN, Miroslaw TRZNADEL, J. P. BUISSON, Jadwiga LASKA, Adam PRON, Mieczyslaw LAPKOWSKI, Serge LEFRANT **Raman Spectroscopic Studies of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes)** *J. Phys. Chem* **1996**, *100* (30), 12532-12539.

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1	SYNTHESES DE NANOCRISTAUX.....	159
IV.1.1	SYNTHESE DE NANOCRISTAUX CŒUR DE CdSe.....	159
IV.1.2	SYNTHESE DE NANOCRISTAUX CŒUR/COQUILLE(S).....	161
IV.2	SYNTHESE DE LIGANDS	163
IV.2.1	SYNTHESE DE LIGANDS CARBODITHIOATES (LIGANDS L)	163
	<i>Ligands aliphatiques</i>	163
	<i>Ligands aromatiques</i>	171
IV.2.2	SYNTHESE DE LIGANDS A BASE DE THIOPHENE (LIGANDS TH).....	172
	<i>Synthèse des précurseurs pré-fonctionnalisés</i>	173
	<i>Synthèse des oligothiophènes</i>	176
	<i>Synthèse des oligothiophènes pré-fonctionnalisés</i>	183
	<i>Synthèse de polymères régioréguliers par homopolymérisation d'oligomères pré-fonctionnalisés symétriques</i>	187
	<i>Synthèse des ligands oligo-/polythiophènes par post-fonctionnalisation</i>	188
	<i>Oligomères mixtes à base de thiophène et de fluorènone</i>	189
	<i>Synthèse de ligands oligothiophènes pour greffage indirect sur la surface de nanocristaux</i>	191
IV.2.3	SYNTHESE DE LIGANDS OLIGOANILINES (LIGANDS A)	194
	<i>Tétraaniline monofonctionnel par oxydation chimique</i>	194
	<i>Oligoanilines par condensations successives – protocoles généraux</i>	195
	<i>Oligoanilines monofonctionnels</i>	196
	<i>Les oligoanilines bifonctionnels</i>	198
IV.3	FONCTIONNALISATION DE LA SURFACE DE NANOCRISTAUX.....	201
IV.3.1	PROTOCOLE GENERAL D'ECHANGE DE LIGANDS	201
IV.3.2	FONCTIONNALISATION DES NANOCRISTAUX PAR ECHANGE DIRECT DE LIGANDS	202
	<i>Fonctionnalisation de la surface des nanocristaux par de ligands « L » et les ligands thiols correspondants</i>	202
	<i>Greffage direct d'oligomères ou polymères conjugués sur la surface des nanocristaux</i>	203
	<i>Fonctionnalisation de la surface des nanocristaux par de ligands bifonctionnels</i>	204
IV.3.3	POST-FONCTIONNALISATION DE NANOCRISTAUX	204
	<i>Protocole générale</i>	204
	<i>Greffage de ligands monofonctionnels sur les nanocristaux pré-fonctionnalisés</i>	204
	<i>Greffage de ligands bifonctionnels sur les nanocristaux pré-fonctionnalisés</i>	205
IV.4	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	207

Chapitre IV

Partie expérimentale

L'objectif de cette partie est de répertorier les modes opératoires qui nous ont permis de synthétiser et de purifier les différents produits décrits dans ce mémoire de thèse, ainsi que leurs intermédiaires. De manière générale, les réactifs ont été utilisés tels que disponibles chez ALDRICH ou ACROS. Le cas échéant, le procédé de purification utilisé est précisé.

Cette partie comprend également les caractérisations des produits synthétisés : ils ont été identifiés systématiquement par spectrométrie de résonance magnétique du proton (**RMN ¹H**) et du carbone (**RMN ¹³C**), ainsi que par analyse élémentaire effectuée par le Service Central d'Analyse du CNRS Vernaison. Les spectres de **RMN** ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC200 à 200 MHz (à partir de mars 2005 : BRUKER Avance 200 MHz), en utilisant le chloroforme-*d*, l'acétone-*d*₆ ou le diméthylsulfoxyde-*d*₆, chacun contenant 0,03 vol-% de tétraméthylsilane (TMS), comme solvant selon la solubilité du produit. La spectroscopie d'absorption UV-visible (**UV-vis**) est effectuée en solution dans des cuvettes en quartz d'épaisseur 0,1 cm sur un spectromètre HP 8452A (domaine spectrale en longueur d'onde λ : 190 – 820 nm, résolution 2 nm). Les spectres d'infrarouge à transformée de Fourier (**FT-IR**) sont enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer paragon500 (gamme spectrale en nombre d'onde ν : 4000 – 400 cm⁻¹, résolution de 2 cm⁻¹) en utilisant la technique de réflexion totale atténuée (**ATR**, p.108). Les spectres de photoluminescence ont été mesurés en solution avec un spectrofluoromètre AvaSpec-2048-2 en utilisant une LED bleue à 400 nm pour l'excitation.

Les autres techniques, plus particulières et effectuées seulement sur certains échantillons ont été décrites dans la partie précédente. Il s'agit notamment de la chromatographie à exclusion stérique (**SEC**, de l'anglais *size exclusion chromatography*) pour la détermination des masses molaires des polymères (p.94), la voltampérométrie cyclique (**CV**, *cyclic voltammetry*, p.123), la résonance paramagnétique électronique (**RPE**, p.126), ainsi que des mesures spectro-électrochimiques (**SECh**, p.125). Finalement, il y a également quelques mesures de spectroscopie de photoélectrons X (**XPS**, *x-ray photoelectron spectroscopy*, p.105), de photoconductivité (p.118) ou de photoluminescence résolue dans le temps (**TRPL**, *time resolved photoluminescence*, p.113).

IV.1 Synthèses de nanocristaux

En raison de la stabilité des réactifs et des produits, les synthèses des nanocristaux et le stockage des produits correspondants se font systématiquement sous atmosphère inerte en utilisant des techniques classiques de SCHLENK et de rampe à vide/argon. De plus, on évite une exposition excessive à la lumière des nanocristaux pendant leur stockage. En effet, la négligence d'un ou plusieurs de ces facteurs peut entraîner des défauts lors de la synthèse ou une dégradation des échantillons.

IV.1.1 Synthèse de nanocristaux cœur de CdSe

Protocole générale

Dans une première étape, on place le précurseur de cadmium (ex. stéarate **CdSt₂** ou oxyde **CdO**) avec un ligand (ex. acide stéarique **SA**, acide dodecylphosphonique **DDPA**), accompagné d'un ou deux solvants (ex. oxyde de trioctylphosphine **TOPO**, hexadecylamine **HDA**) dans un ballon (**Figure IV-1**). On chauffe le tout à 250-300°C à l'aide d'un bain de sel (mélange $\text{NaNO}_3 / \text{KNO}_3 / \text{NaNO}_2$ (50/43/7 wt-%)). La réaction est démarrée par l'injection rapide du précurseur de sélénium (solution de sélénium dans la trioctylphosphine, **TOPSe**) (cf. III.1, p.53).

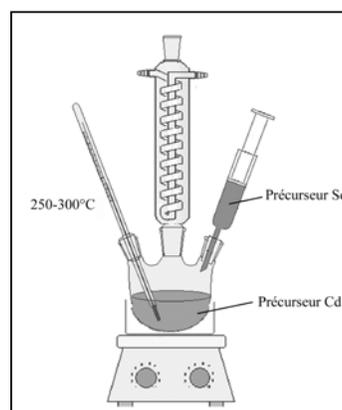


Figure IV-1 Le dispositif de synthèse est constitué d'un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant et d'un thermomètre. Le troisième col est utilisé pour l'injection des réactifs et pour les prélèvements. Le montage est connecté à la rampe à vide/argon permettant un travail sous atmosphère contrôlée.

La taille des nanocristaux étant fonction du temps de réaction, on contrôle l'avancement de la réaction par prélèvements successifs (ex. 0,2 ml). Les spectres **UV-vis** et **PL** peuvent être enregistrés directement à partir des solutions brutes (prélèvements diluées dans même volume de toluène). Il est également possible de suivre la réaction par mesure in-situ de l'absorption^[1]. On arrête la réaction lorsque les spectres ne changent plus significativement ou quand les pics d'émission deviennent plus larges. Le temps de réaction est de l'ordre de 10 à 20 minutes.

La réaction est arrêtée en sortant le ballon du bain. Le mélange réactionnel refroidit est alors précipité par l'ajout de méthanol. Après plusieurs lavages (au méthanol), on sèche les nanocristaux sous vide dynamique.

Protocole détaillé de synthèse de nanocristaux de CdSe d'environ 3 nm (« CdSe 28 »)

On part de 102,8 mg de CdO (0,8 mmol), 3,5 ml de TOPO (8 mmol), 6,5 ml de HDA (23 mmol) et 0,4 ml DDPa (1,8 mmol). On chauffe le tout à 280-300°C jusqu'à complexation complète du cadmium (solution incolore), ce que dure environ 1,5 h à 280 °C. On injecte alors 10 ml d'une solution TOPSe à 0,4 M (soit 4 mmol Se) à 255°C. On arrête la réaction après 20 minutes et purifie les nanocristaux pour en récupérer 160 mg.

UV-vis (CHCl₃): 548 nm. **PL** (CHCl₃): 567 nm (FWHM : 31 nm). **Rendement** : environ 55% en « CdSe 28 ».

*Note : En utilisant les relations empiriques et les approches décrites dans le cadre III-1 (p. 56), nous pouvons alors estimer la **taille moyenne des nanocristaux** synthétisés à environ **3,0 nm**, le **nombre total d'unités « CdSe »** à **258**, dont **114 à la surface**. La masse molaire du cœur inorganique est alors d'environ 49500 g/mol. Si tous les atomes de cadmium de la surface sont passivés par une molécule de TOPO, la couche organique a une masse molaire d'environ 44000 g/mol. Mais tenant compte d'un excès de 15% en cadmium à la surface ^[2], cette masse peut augmenter jusqu'à 50000 g/mol. La **masse molaire des nanocristaux « CdSe 28 »** avec leur couche de TOPO est située **entre 93000 et 100000 g/mol**. Le rendement de la réaction peut alors être estimé à 55%.*

Protocole détaillé de synthèse de nanocristaux CdSe d'environ 4,3 nm (« CdSe 44 »)

On part de 26 mg de CdO (0,2 mmol), 0,86 g d'acide oléique **OA** (3 mmol) et 7 g d'octadécène **ODE**. Le mélange est chauffé à 200°C et la complexation a lieu instantanément, puis on augmente la température jusqu'à 300°C. On prépare une solution de TOPSe dans l'ODE (1,56 ml d'une solution TOPSe à 0,4 M dans 25 ml ODE, soit une concentration de 0,0235 M en Se). Lors de l'injection la température chute à 250°C, puis se stabilise à 270°C pour la croissance. On arrête la réaction après 16 minutes et on purifie les nanocristaux (par précipitation répétée dans un mélange CH₃OH/CHCl₃). On récupère 30 mg.

UV-vis (CHCl₃) : 593 nm. **PL** (CHCl₃) : 608 nm (FWHM : 35 nm). La taille des nanocristaux peut alors être estimée à 4,3 nm. La **masse molaire** est de l'ordre de 250000 g/mol. **Rendement** : environ 45% en « CdSe 44 ».

Protocole détaillé de synthèse de nanocristaux CdSe d'environ 6,5 nm (« CdSe 36 »)

On part de 340 mg de CdSt₂ (0,5 mmol), 0,98 g de SA (3,5 mmol), 10 ml de TOPO et 10 ml de HDA. Le mélange est chauffé à 310°C. On injecte alors 200 mg de Se (2,5 mmol) dans 1,85 g de TOP (5 mmol) et 8 g de Dioctylamine (DOA). La température chute à 240°C et se stabilise à 265°C pour la croissance. On arrête la réaction après 15 minutes et purifie les nanocristaux et les dissolvé dans 50 ml de chloroforme. Pour déterminer la concentration, on mesure l'absorption.

UV-vis (CHCl₃) : 638 nm. **PL** (CHCl₃) : 652 nm (FWHM : 24 nm). La taille des nanocristaux peut alors être estimée à 6,8 nm. La **masse molaire** est de l'ordre de 830000 g/mol. **Rendement** : environ 34 % en « CdSe 36 ».

Note : Il existe des relations entre le coefficient d'extinction molaire ε et la taille des nanocristaux ^[3]. Pour CdSe c'est la suivante : $\varepsilon(M^{-1}cm^{-1}) = 5827 \cdot d(nm)^{2,65}$. Pour l'exemple ci-dessus : $d = 6,8 nm$, alors $\varepsilon \approx 940000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$. L'absorbance étant de 1,07 pour une longueur du trajet d'absorption de 1 cm, on détermine, à partir de la loi de BEER-LAMBERT, une concentration de $1,14 \cdot 10^{-6} M$, soit une quantité de nanocristaux de $5,7 \cdot 10^{-5} mmol$. Le rendement de la synthèse est alors d'environ 34%.

IV.1.2 Synthèse de nanocristaux cœur/coquille(s)

Croissance d'une coquille autour de nanocristaux CdSe – protocole général.

Le dispositif expérimental est similaire à celui utilisé pour la synthèse des nanocristaux cœurs (**Figure IV-1**). Les différences principales concernent d'une part la température de synthèse qui se situe généralement entre 190 et 220°C, et d'autre part le mode d'injection, qui se fait le plus souvent à l'aide d'un pousse-seringue.

De manière générale, les nanocristaux cœurs de CdSe se trouvent en solution dans un mélange TOPO/HDA. On y injecte lentement (ex. 2 ml pendant 15 min) une solution contenant le matériau de coquille, par exemple stéarate de zinc (**ZnSt₂**) et **TOPSe** ou sulfure de bis(triméthylsilyle) (**(TMS)₂S**) dans du toluène. La croissance de la coquille est suivie par spectroscopie d'absorption et/ou photoluminescence de prélèvements ou « in-situ ». La procédure de purification est la même que pour les nanocristaux cœurs.

Protocole détaillé de la croissance d'une coquille de ZnSe autour d'un cœur de CdSe - Synthèse de nanocristaux CdSe/ZnSe « cc14 » ^[1,4]

D'une part, une solution de $3 \cdot 10^{-7}$ mol de nanocristaux de CdSe dans 8 ml de HDA est préparée. D'autre part, 0,507 g de ZnSt₂ sont dissout dans 4 ml de toluène, puis cette solution est mélangée avec 4ml d'une solution de TOPSe à 0,2 M. Ce mélange est placé dans une seringue et injecté pendant 1 h dans le ballon contenant les nanocristaux de CdSe, à 190-200°C.

Protocole détaillé de la croissance d'une deuxième coquille, à base de ZnS, autour de nanocristaux de CdSe/ZnSe - Synthèse de nanocristaux CdSe/ZnSe/ZnS « ccc14 » ^[1]

D'une part, une solution de $3 \cdot 10^{-7}$ mol de nanocristaux de CdSe dans 8 ml de HDA est préparée. D'autre part, 0,507 g de ZnSt₂ sont dissout dans 4 ml de toluène, dont 1 ml de cette solution est mélangée avec 1 ml d'une solution de TOPSe à 0,2 M (pour la croissance de la coquille intermédiaire de ZnSe), puis les 3 ml restants sont ajoutés à une solution de 126 mg (TMS)₂S dans 3 ml de toluène (pour la coquille de ZnS). Ces mélanges sont respectivement placés dans des seringues et injectés pendant 15 min la première, puis pendant 45 min la deuxième dans le ballon contenant les nanocristaux de CdSe, à 190-200°C.

Protocole détaillé de synthèse de nanocristaux CdSe/ZnSe/ZnS « cc36 »

$1,14 \cdot 10^{-5}$ mmol de nanocristaux de CdSe (« C36 ») sont dispersés dans 4 ml TOPO et 4 ml HDA. On prépare des solutions de TOPSe, de diéthyl zinc et de $(\text{TMS})_2\text{S}$, à 0,04 M chacune. A 220°C on ajoute 0,35 ml du précurseur de Se avec un pousse-seringue à $10 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$. Puis la même quantité du précurseur de zinc. On continue avec une couche de soufre (0,41 ml), puis de nouveau du zinc. On répète la manipulation jusqu'à ce que trois monocouches complètes de ZnSe soient formées. On enregistre les spectres de photoluminescence pour voir l'influence du nombre des monocouches de la coquille et la nature de la couche extérieure (cationique ou anionique). Dans le tableau suivant, les caractéristiques sont rassemblées.

	matériau	ajout (mmol)	couche extérieure	ΔPL	λ_{PL} (nm) (FWHM)	diamètre (nm)	unités ajoutées	unités / nanocristal	unités / surface
Cœur	CdSe	-	Cd		651 (26)	6,80		3008	646
ML 1	ZnSe	0,0140	Se Zn	↘ ↑	651 (26) 653 (28)	7,45	1222	4230	942
ML 2	ZnS	0,0164	S Zn	↓ ↑	655 (28) 655 (27)	8,07	1442	5672	1110
ML 3	ZnS	0,0191	S Zn	↓ ↗	656 (28) 658 (32)	8,69	1682	7354	1292
ML 4	ZnS	0,0221	S Zn	↓ →	664 (48) 665 (36)	9,31	1940	9293	1489

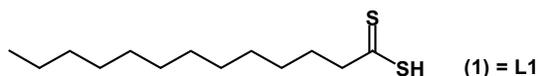
IV.2 Synthèse de ligands

Ce chapitre rassemble les différentes réactions effectuées pour obtenir les produits et leurs intermédiaires. Les réactions utilisées pour obtenir différents produits sont décrites en détail à leur première apparition dans ce chapitre ; lors d'apparitions ultérieures, seules les données minimales sont rappelées et accompagnées d'un renvoi. Cette partie est structurée en familles de ligands : les ligands carbodithioates « simples » (à partir de p.163), les ligands à base de thiophène (à partir de p.172) y compris les polymères (à partir de p.187) et finalement les ligands à base d'aniline (à partir de p.194).

IV.2.1 Synthèse de ligands carbodithioates (ligands L)

Ligands aliphatiques

Acide tridécanedithioïque (L1)



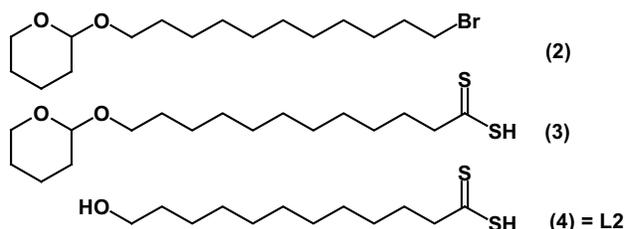
On place 2,44g (0,1 mol, 5 *éq.*) de magnésium, au préalable séché sous vide, recouvert par 10 ml de THF anhydre, sous atmosphère inerte. 5,01 g de n-bromododecane (0,02 mol, 1 *éq.*), dissout dans 30 ml de THF anhydre y est ajouté goutte à goutte (pendant 30 min environ) ^[5]. Le mélange est porté à reflux pour 2 h minimum.

On prépare dans un deuxième ballon, sous atmosphère inerte, 4,56 g de disulfure de carbone (0,06 mol, 3 *éq.*) dans 15 ml de THF anhydre et on le refroidit à 0°C. On y canule lentement (à l'aide d'un tuyau PTFE par pression d'argon) le dérivé organomagnésien. Le mélange est agité pendant une nuit en le laissant remonter à température ambiante ^[6,7].

L'hydrolyse se fait par 50 ml d'un mélange 1 : 1 d'éther diéthylique : eau. On acidifie avec 5 ml d'acide chlorhydrique à 2 M et sépare les phases. On poursuit l'acidification et l'extraction jusqu'à ce que la phase aqueuse soit incolore. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée. On récupère 3,46 g (70%) d'un huile jaune-orange.

Rendement: 70% (3,46 g). **Masse molaire:** 246,5 g/mol. Huile jaune-orange.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 2,99 (2H, t, $J = 6,7$ Hz), 1,78 (2H, q, $J = 6,7$ Hz), 1,4–1,0 (18H, m), 0,81 (3H, t, $J = 6,7$ Hz); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 14,0, 22,6, 25,6, 28,7, 29,2, 29,3, 29,4, 29,5 (2C), 29,6, 31,9, 53,5, 238,8. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₃H₂₆S₂: C, 63,35%; H, 10,63%; S, 26,02%; trouvée C, 62,88%; H, 10,52%; S, 25,17%.

Acide 12-hydroxy-dodécandithioïque (L2)

On place 2,51 g de 11-bromo-undecanol (10 mmol, 1 *éq.*) dans 100 ml de dichlorométhane anhydre et refroidit à 0°C. On y ajoute 1,26 g de 3,4-dihydro-2H-pyran (DHP) (15 mmol, 1,5 *éq.*) dissout dans 20 ml de dichlorométhane anhydre. Puis, on ajoute 86 mg de l'acide *p*-toluènesulfonique (0,5 mmol, 0,05 *éq.*). On laisse agiter pendant 4h à température ambiante ^[8].

On verse le mélange réactionnel sur une solution saturée en hydrogénocarbonate de sodium et on extrait au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée. On récupère 3,2 g (95%) d'une huile incolore.

Rendement: 95% (3,2 g) en **2**. **Masse molaire:** 335 g/mol. Huile incolore.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 4,50 (1H, t, $J = 4,0$ Hz), 3,8-3,2 (6H, m), 1,78 (4H, q, $J = 7,3$ Hz), 1,6-1,4 (6H, m), 1,4-1,2 (14H, m); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 19,7, 25,5, 26,2, 28,1, 28,7, 29,4 (4C), 29,7, 30,8, 32,8, 33,9, 62,3, 67,6, 98,8 (C_t); **analyse élémentaire** calculée pour C₁₆H₃₁BrO₂: C, 57,31%; H, 9,32%; Br, 23,83%; O, 9,54%; trouvée: C, 57,66%; H, 9,04%; Br, 23,59%.

On introduit le groupement carbodithioate par réaction de type GRIGNARD ^[7] suivant le protocole p.163. On part sur 3,1 g (9,25 mmol) de 2-(11-Bromo-undécyl-oxy)-tétrahydropyran (**2**), 0,36 g (14,8 mmol, 1,6 *éq.*) de magnésium et 2,28 g (30 mmol, 3 *éq.*) de disulfure de carbone.

Rendement: 81% (2,5 g) en **3**. **Masse molaire:** 332 g/mol. Huile jaune-orange.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 4,50 (1H, t, $J = 4,0$ Hz), 3,8-3,2 (4H, m), 2,91 (2H, t, $J = 7,4$ Hz), 1,8-1,6 (2H, m), 1,6-1,4 (6H, m), 1,4-1,1 (16H, m); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 19,6, 25,5, 26,2, 28,6, 29,4, 29,6 (2C), 29,7 (2C), 30,8 (2C), 31,9, 53,6 (C_s-CS₂H), 62,2 (C_s-THP-O), 67,7 (C_s-O-THP), 98,8 (O-C_r-O), 238,8 (C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₇H₃₂O₂S₂: C, 61,40%; H, 9,70%; O, 9,62%; S, 19,28%; trouvée: C, 61,49%; H, 9,68%; S, 19,07%.

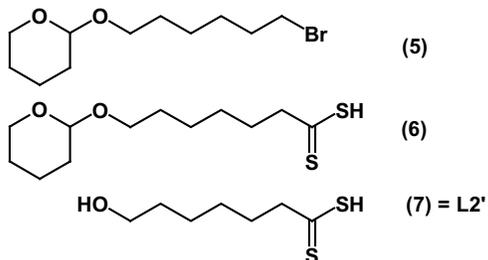
On libère le groupement alcool en ajoutant à 2,4 g (7,2 mmol, 1 *éq.*) d'acide 12-(tétrahydropyran-2-yloxy)-dodécaneedithioïque (**3**) 0,19 g d'acide *p*-toluènesulfonique (1 mmol, 0,14 *éq.*) dans du méthanol ^[9]. On porte à reflux pendant 2 heures et évapore le solvant. Le résidu est dissout dans du chloroforme et extrait par une solution saturée en hydrogénocarbonate de sodium. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée. On récupère 1,67 g (93%) d'une huile jaune-orange.

Rendement: 93% (1,67 g) en **L2**. Le **rendement global** sur les trois étapes est de 70%. **Masse molaire:** 248,5 g/mol. Huile jaune-orange.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 3,56 (2H, t, $J = 6,7$ Hz, C_s-OH), 2,91 (2H, t, $J = 7,4$ Hz, C_s-CS₂H), 1,8-1,6 (2H, m), 1,49 (2H, q, $J = 7,0$ Hz), 1,3-1,1 (14H, m); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 25,7, 29,6-29,1 (7C), 32,7, 52,9 (C_s-CS₂H), 63,0 (C_s-OH), 237,8 (C_q). **Analyse**

élémentaire calculée pour $C_{12}H_{24}OS_2$: C, 58,01%; H, 9,74%; O, 6,44%; S, 25,81%; trouvée: C, 58,32%; H, 9,98%; S, 24,37%.

Acide 7-hydroxy-heptanedithioïque (L2')



Les réactions sont identiques à celles utilisées pour le ligand **L2** (p.164). On part de 5,1 g (28,2 mmol) de 6-bromohexanol, 3,55 g (42,2 mmol) de DHP et 0,38 g (1,4 mmol) de *p*-TsOH.

Rendement: 91% (6,8 g) en **5**. **Masse molaire:** 265,2 g/mol. Huile incolore.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 4,51 (1H, t, $J = 3,5$ Hz, $-CH-$), 3,8-3,2 (4H, m, CH_2-O), 3,34 (2H, t, $J = 6,8$ Hz, CH_2-Br), 1,81 (4H, q, $J = 7,0$ Hz), 1,6-1,2 (10H, m); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 19,6, 25,4, 27,9, 29,5, 29,6, 30,7, 32,7, 33,7, 62,3, 67,3, 98,8 (C_i). **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{11}H_{21}BrO_2$: C, 49,82%; H, 7,98%; Br, 30,13%; O, 12,07%; trouvée: C, 49,76%; H, 8,03%; Br, 30,27%.

On introduit le groupement carbodithioate par réaction de type GRIGNARD suivant le protocole décrit p.163. On part de 6,7 g (25,2 mmol) de 2-(6-Bromo-hexyloxy)-tétrahydropyran (**5**), 1,84 g (76 mmol) de magnésium et 8 g (105 mmol) de disulfure de carbone.

Rendement: 82% (5,4 g) en **6**. **Masse molaire:** 262,4 g/mol. Huile jaune-orange.

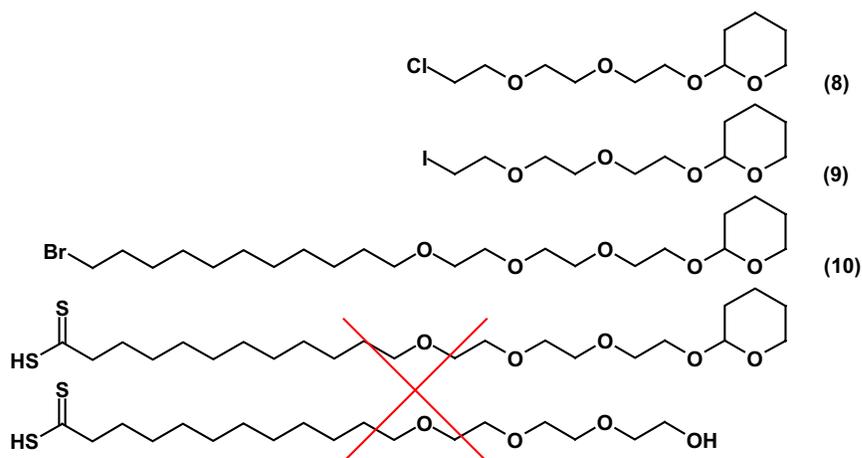
RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 4,50 (1H, s, $-CH-$), 3,8-3,2 (4H, m), 2,92 (2H, t, $J = 7,8$ Hz, CH_2-CS_2H), 1,8-1,6 (4H, m), 1,6-1,2 (10H, m); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 19,7, 25,5, 26,2, 27,9, 29,4, 30,8, 32,8, 53,6 (C_s-CS_2H), 62,2 ($C_s,_{THP}-O$), 67,3 ($C_s-O-THP$), 98,8 ($O-C_r-O$), 238,5 (C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{12}H_{22}O_2S_2$: C, 54,92%; H, 8,45%; O, 12,19%; S, 24,44%; trouvée: C, 54,78%; H, 8,32%; S, 23,98%.

On libère le groupement alcool par réaction de 0,4 g d'acide *p*-toluènesulfonique (2 mmol) avec 5,3 g (20 mmol) d'acide 7-(tétrahydro-pyran-2-yloxy)-heptanedithioïque (**6**).

Rendement: 95% (3,38 g) en **L2'**. Le **rendement global** sur les trois étapes est de 71%. **Masse molaire:** 178,3 g/mol. Huile jaune-orange.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 5,86 (1H, t, $J = 5,4$ Hz, $-CS_2H$), 3,61 (2H, t, $J = 6,4$ Hz, C_s-OH), 2,98 (2H, t, $J = 7,6$ Hz, CH_2-CS_2H), 2,1 (1H, s.br., $-OH$), 1,8-1,4 (8H, m); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 25,7, 28,6, 29,6, 33,0, 53,5 (C_s-CS_2H), 63,0 (C_s-OH), 238,0 (C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour $C_7H_{14}OS_2$: C, 47,15%; H, 7,91%; O, 8,97%; S, 35,96%; trouvée: C, 47,01%; H, 7,74%; S, 35,81%.

Acide 12-{2-[2-(2-hydroxy-éthoxy)éthoxy]éthoxy}dodécanedithioïque (L3)



On part de 3,36 g de 2-[2-(2-chloroéthoxy)éthoxy]éthanol (20 mmol, 1 *éq.*) et protège le groupement hydroxyle avec 2,52 g de DHP (30 mmol, 1,5 *éq.*) et 0,27 g d'acide *p*-toluènesulfonique (1,4 mmol, 0,07 *éq.*) (*cf.* p.164).

Rendement: 93% (4,7 g) en **8**. **Masse molaire:** 252,7 g/mol. Huile incolore.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 4.57 (1H, t, $J = 4,0$ Hz, O-CH-O), 3,8-3,4 (14H, m), 1,8-1,4 (6H, m); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 19,4, 25,4, 30,5, 42,6 (C_s -Cl), 62,1 (C_s -O-THP), 66,6 (C_s ,THP-O-C_t), 70,6 (3C, C_s ,ethoxy), 71,3 (Cl-C_s-C_s-O), 98,9 (C_t). **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₁H₂₁ClO₄: C, 52,28%; H, 8,38%; Cl, 14,03%; O, 25,32%; trouvée: C, 51,79%; H, 8,27%; Cl, 13,31%.

Dans un ballon bicol, sous atmosphère inerte, on place du 2-[2-(2-chloroéthoxy)éthoxy]éthyl-2'-tétrahydropyranyléther (4,35 g, 17 mmol) (**8**) dans 50 ml d'acétone anhydre. On y ajoute de l'iodure de sodium (12,9 g, 86 mmol) et on porte à reflux pendant 24 h ^[10,11]. On filtre le chlorure de sodium formé, puis on concentre le filtrat pour obtenir un mélange d'une huile et de l'iodure de sodium en excès. On filtre et lave au dichlorométhane, sèche et concentre pour obtenir 5,8 g (98%) de **9**.

Rendement: 98% (5,8 g) en **9**. **Masse molaire:** 252,3 g/mol. Huile jaunâtre.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 4.57 (1H, t, $J = 4,0$ Hz, O-CH-O), 3,8-3,4 (12H, m), 3,23 (2H, t, $J = 6,7$ Hz), 1,8-1,4 (6H, m); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 2,5 (C_s -I), 19,4, 25,1, 30,4, 62,3 (C_s -O-THP), 66,5 (C_s ,THP-O-C_t), 69,5, 70,3, 71,7 (2C), 98,9 (C_t). **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₁H₂₁IO₄: C, 38,39%; H, 6,15%; I, 36,87%; O, 18,59%; trouvée: C, 38,51%; H, 5,94%; I, 36,99%.

Dans un ballon bicol sous atmosphère inerte on place de l'hydrure de sodium (0,38 g, 15,8 mmol) dans du tétrahydrofurane anhydre (10 ml). On y ajoute goutte à goutte un mélange de 2-[2-(2-iodoéthoxy)éthoxy]éthyl-2'-tétrahydropyranyléther (3,6 g, 10,5 mmol) (**9**) et de 11-bromo-undécane (2,6 g, 10,5 mmol) dans 20 ml de tétrahydrofurane anhydre. On laisse agiter à reflux pendant 5 h ^[12].

On hydrolyse à l'eau et extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée et concentrée pour donner 4,2 g (86%) de (**10**).

Rendement: 86% (4,2 g) en **10**. **Masse molaire:** 467,5 g/mol. Huile jaune-orange.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 4.57 (1H, t, $J = 4,0$ Hz, O-CH-O), 3,8-3,4 (16H, m), 3,12 (2H, t, $J = 7,0$ Hz), 1,8-1,6 (2H, m), 1,6-1,4 (8H, m), 1,3-1,1 (14H, m); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 25,4, 25,6, 25,7, 26,1, 28,9, 29,1-29,7 (6C), 30,5, 32,7 (C_s -Br), 62,2 (C_s -O-THP), 66,6 (C_s ,THP-O- C_t), 67,2 (alkyl-O- C_s -ethoxyl), 69,6 (alkyl- C_s -O-ethoxyl), 70,6 (4C, C_s ,ethoxy), 98,9 (C_t). **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{BrO}_5$: C, 56,52%; H, 9,27%; Br, 17,09%; O, 17,11%; trouvée: C, 56,24%; H, 9,17%; Br, 16,25%.

Pour la transformation de 2-(2-{2-[2-(11-bromo-undécyl-oxo)-éthoxy]-éthoxy}-éthoxy)-tétrahydropyran (**10**) en acide 12-(2-{2-[2-(tétrahydropyran-2-yloxy)-éthoxy]-éthoxy}-éthoxy)-dodécanedithioïque nous avons essayé différentes méthodes, décrites ci-dessous, mais dont aucune n'a permis d'obtenir le produit souhaité.

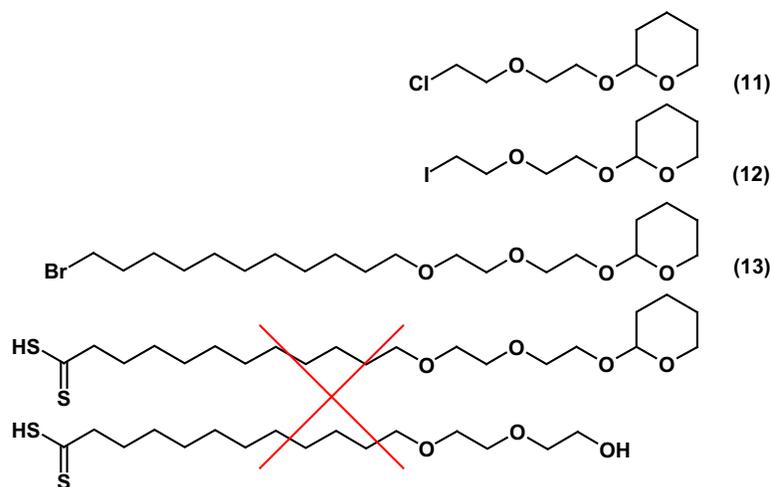
a) Réaction de Grignard selon le protocole de la p.163 à partir de 2,0 g (4,3 mmol) de 2-(2-{2-[2-(11-bromo-undécyl-oxo)-éthoxy]-éthoxy}-éthoxy)-tétrahydropyran (**10**), 0,31 g (12,8 mmol) de magnésium et 1,63 g (21,4 mmol) de disulfure de carbone. On récupère 1,52 g d'une huile jaune qui se révèle, en RMN, être majoritairement le produit de départ, avec des petites parties dégradées au niveau des ponts éthers.

b) Réaction organo-lithienne à partir de 3,1 g (6,6 mmol, 1 *éq.*) de 2-(2-{2-[2-(11-bromo-undécyl-oxo)-éthoxy]-éthoxy}-éthoxy)-tétrahydropyran (**10**), 4,6 ml (7,3 mmol, 1,1 *éq.*) d'une solution de n-BuLi à 1,6 M et 1,5 g (20 mmol, 3 *éq.*) disulfure de carbone. On récupère 2,44 g d'une huile jaune-orange qui se révèle, en RMN, être un dérivé xanthate ^[13].

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 4,56 (t, $J = 6,7$ Hz, CH_2 -O- CS_2H); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 217,71 (C_q , O- CS_2H).

c) Réaction à base de soufre élémentaire ^[14] (cf. p.188) à partir de 1,0 g (2,1 mmol) de 2-(2-{2-[2-(11-bromo-undécyl-oxo)-éthoxy]-éthoxy}-éthoxy)-tétrahydropyran (**10**), 0,24 g (4,4 mmol, 2 *éq.*) de méthanolate de sodium et 0,14 g (4,4 mmol, 2 *éq.*) de soufre, dans 20 ml de méthanol anhydre. On récupère 0,95 g d'une huile jaunâtre qui se révèle être le produit de départ.

Acide 12-[2-(2-hydroxy-éthoxy)éthoxy]dodécanedithioïque (L3')



Nous avons effectué les mêmes réactions que pour le ligand **L3**, décrit ci-dessus. On part de 12,5 g (0,10 mol) de 2-(2-chloroéthoxy)éthanol, 12,6 g (0,15 mol) de DHP et 0,95 g (5 mmol) d'acide *p*-toluènesulfonique.

Rendement: 96% (20 g) en **11**. **Masse molaire:** 208,7 g/mol. Huile incolore.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 4,58 (1H, s, O-CH-O), 3,9-3,75 (2H, m), 3,75-3,55 (6H, m), 3,55-3,4 (2H, m), 1,8-1,6 (2H, m), 1,6-1,4 (4H, m); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 19,4, 25,4, 30,5, 42,7 (C_s-Cl), 62,2 (C_s-O-THP), 66,6 (C_{s,THP}-O-C_t), 70,6 (C_{s,ethoxy}), 71,3 (Cl-C_s-C_s-O), 98,9 (C_t). **Analyse élémentaire** calculée pour C₉H₁₇ClO₃: C, 51,80%; H, 8,21%; Cl, 16,99%; O, 23,00%; trouvée: C, 51,75%; H, 8,23%; Cl, 16,85%.

On effectue la substitution du chlorure par un iodure à partir de 15 g (72 mmol) de 2-(2-chloroéthoxy)éthyl-2'-tétrahydropyranyléther (**11**) dans 100ml d'acétone anhydre et 32,4 g (216 mmol) d'iodure de sodium.

Rendement: 97% (21 g) en **12**. **Masse molaire:** 300,1 g/mol. Huile jaunâtre.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 4,59 (1H, s, O-CH-O), 3,9-3,75 (2H, m), 3,75-3,55 (4H, m), 3,55-3,4 (2H, m), 3,21 (2H, td, *J* = 6,9 Hz, *J* = 3,0 Hz), 1,8-1,6 (2H, m), 1,6-1,4 (4H, m); **RMN-¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 3,0 (C_s-I), 19,6, 25,5, 30,7, 62,4 (C_s-O-THP), 66,8 (C_{s,THP}-O-C_t), 70,3, 72,1, 99,0 (C_t). **Analyse élémentaire** calculée pour C₉H₁₇IO₃: C, 36,02%; H, 5,71%; I, 42,28%; O, 15,99%; trouvée: C, 36,07%; H, 5,68%; I, 42,15%.

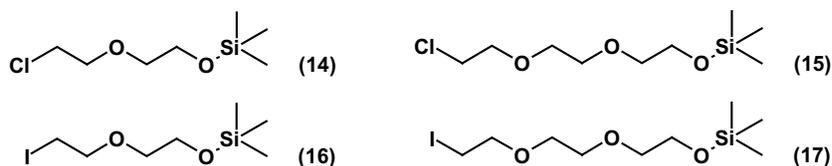
Le couplage entre 6,0 g (20 mmol) de 2-(2-iodoéthoxy)éthyl-2'-tétrahydropyranyléther (**12**) et 5,0 g (20 mmol) de 11-bromo-undécanol est effectué en utilisant 0,72 g (30 mmol) d'hydrure de sodium.

Rendement: 96% (8,1 g) en **13**. **Masse molaire:** 423,4 g/mol. Huile jaune-orange.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 4.57 (1H, t, *J* = 4,0 Hz, O-CH-O), 3,8-3,4 (16H, m), 3,12 (2H, t, *J* = 7,0 Hz), 1,8-1,6 (2H, m), 1,6-1,4 (8H, m), 1,3-1,1 (14H, m); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 25,4, 25,6, 25,7, 26,1, 28,9, 29,1-29,7 (6C), 30,5, 32,7 (C_s-Br), 62,2 (C_s-O-THP), 66,6 (C_{s,THP}-O-C_t), 67,2 (alkyl-O-C_s-ethoxyl), 69,6 (alkyl-C_s-O-ethoxyl), 70,6 (4C, C_{s,ethoxy}), 98,9 (C_t). **Analyse élémentaire** calculée pour C₂₀H₃₉BrO₄: C, 56,73%; H, 9,28%; Br, 18,87%; O, 15,11%; trouvée : C, 56,70%; H, 9,23%; Br, 18,90%.

Note : Comme dans le cas précédent, l'introduction du groupement carbodithioate en 13 n'a pas pu être réalisée, bien que cette molécule (13) ne comporte qu'un pont éthoxy de moins que 10.

Les intermédiaires de type [2-(2-iodo-éthoxy)-éthoxy]-triméthyl-silane



La protection de la fonction hydroxyle (de 2-(2-chloroéthoxy)éthanol ou de 2-[2-(2-chloroéthoxy)éthoxy]éthanol, 10 mmol) se fait par action de 1,1 éq. (11 mmol, 1,2 g) de chlorure de triméthylsilyle (TMSCl) dans le THF anhydre ^[15]. Puis, on y ajoute lentement 2,2 éq. (22 mmol, 2,2 g) de triéthylamine et on laisse agiter pendant 4 h à température ambiante. On

hydrolyse avec de l'eau, puis extrait à l'éther. Les phases organiques sont séchées sur MgSO_4 et concentrées. On récupère des huiles incolores.

Rendement: 65% (1,27 g) en **14**. **Masse molaire:** 196,8 g/mol. Huile incolore.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 3,8-3,7 (4H, m), 3,65-3,55 (4H, m), 0,12 (9H, s); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 0,2 (Si-(CH_3) $_3$), 42,6 ($\text{CH}_2\text{-Cl}$), 62,0, 71,4, 72,6. **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{ClO}_2\text{Si}$: C, 42,73%; H, 8,71%; Cl, 18,02%; O, 16,26%; Si, 14,27%; trouvée: C, 42,54%; H, 8,67%; Cl, 17,98%; Si, 14,02%.

Rendement: 93% (2,2 g) en **15**. **Masse molaire:** 240,8 g/mol. Huile incolore.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 3,8-3,7 (6H, m), 3,65 (4H, s), 3,55 (2H, t, $J = 5,6$ Hz), 0,11 (9H, s); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 0,2 (Si-(CH_3) $_3$), 42,6 ($\text{CH}_2\text{-Cl}$), 61,9, 70,2, 70,6, 71,7, 72,6. **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ClO}_3\text{Si}$: C, 44,89%; H, 8,79%; Cl, 14,72%; O, 19,93%; Si, 11,66%; trouvée: C, 44,54%; H, 8,71%; Cl, 14,25%; Si, 11,30%.

On effectue la substitution du chlorure par un iodure de la même manière que décrite pour **9** (p. 166). D'une part, à partir de 2,1 g (8,9 mmol) de {2-[2-(2-Chloro-éthoxy)éthoxy]éthoxy}triméthylsilane (**15**) et 4,0 g (26,8 mmol) de NaI. D'autre part, à partir de 1,2 g (6,2 mmol) de [2-(2-Chloro-éthoxy)éthoxy]triméthylsilane (**14**) et de 2,8 g (18,8 mmol) de NaI.

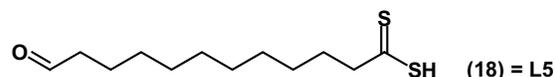
Rendement: 84% (1,5 g) en **16**. **Masse molaire:** 288,2 g/mol. Huile incolore.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 3,8-3,7 (2H, m), 3,65-3,55 (4H, m), 3,24 (2H, t, $J = 5,6$ Hz), 0,11 (9H, s); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 0,2 (Si-(CH_3) $_3$), 2,8 ($\text{CH}_2\text{-I}$), 62,0, 72,0, 72,5. **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{IO}_2\text{Si}$: C, 29,17%; H, 5,95%; I, 44,03%; O, 11,01%; Si, 9,75%; trouvée: C, 29,00%; H, 6,07%; I, 43,74%; Si, 9,62%.

Rendement: 91% (2,7 g) en **17**. **Masse molaire:** 332,3 g/mol. Huile incolore.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 3,8-3,7 (4H, m), 3,65 (4H, s), 3,56 (2H, t, $J = 5,6$ Hz), 3,24 (2H, t, $J = 7,3$ Hz), 0,11 (9H, s); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 0,2 (Si-(CH_3) $_3$), 2,8 ($\text{CH}_2\text{-I}$), 61,9, 70,2, 70,6, 72,0, 72,6. **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{IO}_3\text{Si}$: C, 32,54%; H, 6,37%; I, 38,19%; O, 14,45%; Si, 8,45%; trouvée: C, 32,13%; H, 6,17%; I, 14,27%; Si, 8,23.

Acide 12-oxo-dodécanedithioïque (**L5**)



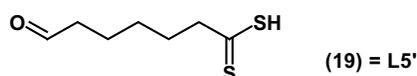
On oxyde la fonction hydroxyle de **L2** en aldéhyde en utilisant une réaction de type SWERN [16,17]. On place le chlorure d'oxalyle (0,3 g, soit 0,21 ml, 2,36 mmol) dans 15 ml de dichlorométhane anhydre, sous atmosphère inerte. On refroidit à -50 – -60°C , puis ajoute 0,37 g (0,34 ml, 4,73 mmol) de diméthylsulfoxyde (DMSO) anhydre. On laisse agiter pendant 2 min. Ensuite, on ajoute 0,54 g (2,15 mmol) d'acide 12-hydroxy-dodécandithioïque (**L2**) lentement pendant 5 min, puis on laisse le mélange à -60°C pour 15 min supplémentaires, après lesquelles on ajoute 1,09 g (1,51 ml, 10,74 mmol) de triéthylamine sur une période d'environ 2 min, puis laisse encore 15 min à basse température. Finalement, on enlève le bain froid et on laisse agiter pendant 30 min à température ambiante.

On hydrolyse par ajout de 30 ml d'eau et on extrait au dichlorométhane. Pour transformer le sel en acide libre, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique dilué, poursuit l'extraction et sèche les phases organiques sur MgSO_4 . On récupère 420 mg (79%) d'un huile jaune-orange.

Rendement: 79% (0,42 g). **Masse molaire:** 246,4 g/mol. Huile jaune-orange.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 9,73 (1H, s, CHO), 2,68 (2H, t, $J = 7,8$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CS}_2\text{H}$), 2,39 (2H, t, $J = 7,3$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CHO}$), 1,59/1,56 (4H, 2q, $J = 6,4$ Hz), 1,23 (12H, s.br.); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 22,1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$), 29,3 (6C), 31,9, 43,9 ($\text{CH}_2\text{-CHO}$), 53,9 ($\text{CH}_2\text{-CS}_2\text{H}$), 202,9 (CHO), 245,5 (CS_2H). **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{OS}_2$: C, 58,49%; H, 9,00%; O, 6,49%; S, 26,02%; trouvée : C, 58,32%; H, 9,05%; S, 25,76%.

Acide 7-oxo-heptanedithioïque (L5')

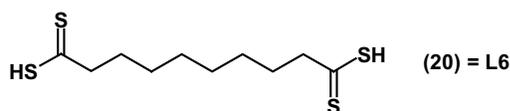


On effectue une réaction de type SWERN, en utilisant le même protocole décrit ci-dessus pour la molécule L5. On part de 1,78 g (10 mmol) d'acide 7-hydroxy-heptanedithioïque (L2'), 1,72 g (1,56 ml, 22 mmol) de DMSO, 1,4 g (0,96 ml, 11 mmol) de chlorure d'oxalyle et 5,05 g (7,0 ml, 50 mmol) de triéthylamine.

Rendement: 93% (1,65 g) en L5'. **Masse molaire:** 176,3 g/mol. Huile jaune-orange.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 9,70 (1H, s, CHO), 3,04 (2H, t, $J = 7,2$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CS}_2\text{H}$), 2,35 (2H, t, $J = 6,5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CHO}$), 1,8-1,4 (6H, m); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 21,9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$), 29,1, 30,7, 43,5 ($\text{CH}_2\text{-CHO}$), 53,3 ($\text{CH}_2\text{-CS}_2\text{H}$), 202,2 (CHO), 239,4 (CS_2H). **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{OS}_2$: C, 47,69%; H, 6,86%; O, 9,08%; S, 36,37%; trouvée : C, 47,06%; H, 6,88%; S, 34,96%.

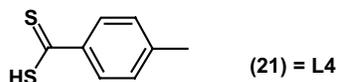
Acide bis-décanedithioïque (L6)



On introduit les deux groupes carbodithioates dans du 1,8-dibromooctane via une « double-réaction » de type GRIGNARD, suivant le protocole décrit en p.163, à partir de 2,7 g (10 mmol), 1,46 g (60 mmol, 3 *éq.*/Br) de magnésium séché au préalable et 7,6 g (100 mmol, 5 *éq.*/Br) de disulfure de carbone.

Rendement: 80% (2,1 g) en L6. **Masse molaire:** 266,5 g/mol. Huile orange.

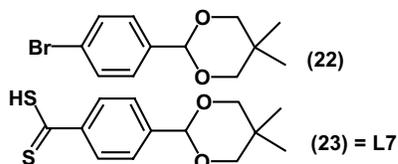
RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 2,91 (4H, t, $J = 6,7$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CS}_2\text{H}$), 1,76 (4H, q, $J = 6,7$ Hz), 1,5-1,2 (12H, m); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 28,1, 29,4, 30,1, 53,7 ($\text{CH}_2\text{-CS}_2\text{H}$), 238,8 (CS_2H). **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_4$: C, 45,07%; H, 6,81%; S, 48,12%; trouvée : C, 45,60%; H, 6,89%; S, 46,90%.

Ligands aromatiques**Acide 4-méthylbenzènedithiocarboxylique (L4)**

On introduit le groupement carbodithioïque par réaction GRIGNARD suivant le protocole décrit en p.163. On part de 1,71 g (10 mmol) de 4-bromotoluène, 1,21 g (50 mmol, 5 *éq.*) de magnésium et 2,34 g (30 mmol, 3 *éq.*) de disulfure de carbone.

Rendement: 43% (0,72 g). **Masse molaire:** 168 g/mol. Solide violet.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,89 (2H, d, $J = 8,3$ Hz), 7,10 (2H, d, $J = 8,3$ Hz), 6,20 (1H, s, CS₂-H), 2,30 (3H, s); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 21,5, 126,9 (2C), 129,0 (2C), 141,0, 144,5, 224,5. **Analyse élémentaire** calculée pour C₈H₈S₂: C, 57,10%; H, 4,79%; S, 38,11%; trouvée: C, 56,96%; H, 4,87%; S, 37,65%.

Acide 4-(5,5-diméthyl-1,3-dioxan-2-yl)-dithiobenzoïque (L7)

On place du 4-bromobenzaldéhyde (1,93 g, 0,01 mol) et du 2,2-diméthyl-1,3-propanediol (10,88 g, 0,10 mol) dissout dans 60 ml de toluène dans un ballon bicol. On y ajoute l'acide trifluoroacétique (0,25 ml, 3·10⁻⁶ mol) [18]. On porte à 90°C pendant 15h. On lave le mélange réactionnel avec une solution saturée de K₂CO₃, puis de l'eau. La phase organique est concentrée et on obtient 2,63 g (94%) de **22** par recristallisation dans l'eau.

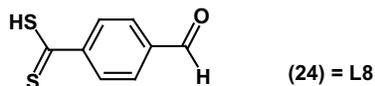
Rendement : 94% (2,6 g). **Masse molaire :** 271,2 g/mol. Solide blanc.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,43 (2H, dt, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 2,2$ Hz), 7,31 (2H, dt, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 2,2$ Hz), 5,27 (1H, s), 3,63 (4H, dd, $J_1 = 26$ Hz, $J_2 = 11$ Hz), 1,20 (3H, s), 0,73 (3H, s); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 21,8, 23,0, 30,2, 77,6 (2C), 100,9, 122,8, 127,9 (2C), 131,4 (2C), 137,6. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₂H₁₅BrO₂: C, 53,16%; H, 5,58%; Br, 29,47%; O, 11,80%; trouvée C, 52,90%; H, 5,57%; Br, 29,32%.

On introduit le groupement carbodithioïque par réaction Grignard suivant le protocole de la p.163. On part de 4,12 g (15,2 mmol) de 2-(4-Bromo-phényl)-5,5-diméthyl-[1,3]dioxane (**22**), 1,82 g (74,9 mmol, 5 *éq.*) de magnésium et 4,90 g (64,5 mmol, 4 *éq.*) de disulfure de carbone.

Rendement : 62% (2,12g). **Masse molaire :** 268,4 g/mol. Solide violet.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 8,04 (2H, d, $J = 8,4$ Hz), 7,53 (2H, d, $J = 8,4$ Hz), 6,38 (1H, s), 5,41 (1H, s), 3,72 (4H, dd, $J_1 = 26$ Hz, $J_2 = 11$ Hz), 1,28 (3H, s), 0,81 (3H, s); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 21,9, 23,0, 30,3, 77,7 (2C), 100,7, 126,2 (2C), 126,8 (2C), 143,4, 143,7, 225,0. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₃H₁₆O₂S₂: C, 58,17%; H, 6,01%; S, 23,89%; O, 11,92%; trouvée C, 58,10%; H, 6,06%; S, 23,86%.

Acide 4-formyl-dithiobenzoïque (L8)

On dissout (**L7**) (0,9 g, 3,4 mmol) dans 3ml de chloroforme. On y ajoute 1ml d'eau, puis 10 ml d'acide trifluoroacétique concentré ^[19]. On laisse agiter à température ambiante et sous flux d'argon pendant 5 heures. La solution initialement violette devient rouge.

On neutralise avec une solution saturée en hydrogénocarbonate de sodium. La phase organique est lavée à nouveau à l'hydrogénocarbonate, puis à l'eau. On la sèche et concentre pour récupérer 0,45 g (79%) de (**L8**).

Rendement : 79% (0,45 g). **Masse molaire** : 182,3 g/mol (acide). Solide rouge.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 10,01 (1H, s), 7,92 (2H, d, $J = 8,6$ Hz), 7,85 (2H, d, $J = 8,6$ Hz), 6,35 (1H, sbr, *SH*); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 129,7 (2C), 130,0 (2C), 191,2, 228,9.

Analyse élémentaire calculée pour C₈H₆OS₂ : C, 52,71%; H, 3,32%; O, 8,78%; S, 35,17%; trouvée C, 52,91%; H, 3,39%; S, 33,74%.

On dissout le ligand (**L8**) dans une petite quantité de chloroforme et on le mélange à une solution de 5% en potasse. On laisse agiter pendant plusieurs heures afin d'extraire le ligand sous forme de sel (**L8'**) dans la phase aqueuse. On sépare les phases et concentre.

Masse molaire : 220,4 g/mol. Solide jaune.

RMN ¹H (acetone-*d*₆, 200 MHz) δ 10,03 (1H, s), 8,32 (2H, d, $J = 8,4$ Hz), 7,72 (2H, d, $J = 8,6$ Hz); **RMN ¹³C** (acetone-*d*₆, 200 MHz) δ 128,8 (2C), 129,7 (2C), 137,3, 160,5, 252,8. **Analyse élémentaire** calculée pour C₈H₅OS₂K : C, 43,60%; H, 2,29%; K, 17,74%; O, 7,26%; S, 29,09%; trouvée C, 43,15%; H, 2,66%; S, 28,67%.

IV.2.2 Synthèse de ligands à base de thiophène (ligands Th)

Nous avons envisagé d'effectuer les synthèses pour obtenir les oligothiophènes selon le schéma général, représenté en **Figure IV-2**. Par conséquent, nous allons décrire dans un premier temps les synthèses conduisant aux précurseurs pré-fonctionnalisés (p.173), puis celles pour obtenir les oligomères d'octylthiophène de différentes structures (p.176). Ensuite, nous allons présenter les réactions de couplage (p.183) et, dans le cas échéant, les réactions de polymérisations (p.187). Dans la dernière partie, nous décrirons la post-fonctionnalisation de ces molécules, d'une part pour introduire le groupement carbodithioate permettant un greffage direct sur la surface des nanocristaux (p.188), et d'autre part, pour préparer de greffons permettant un greffage indirect (p.191).

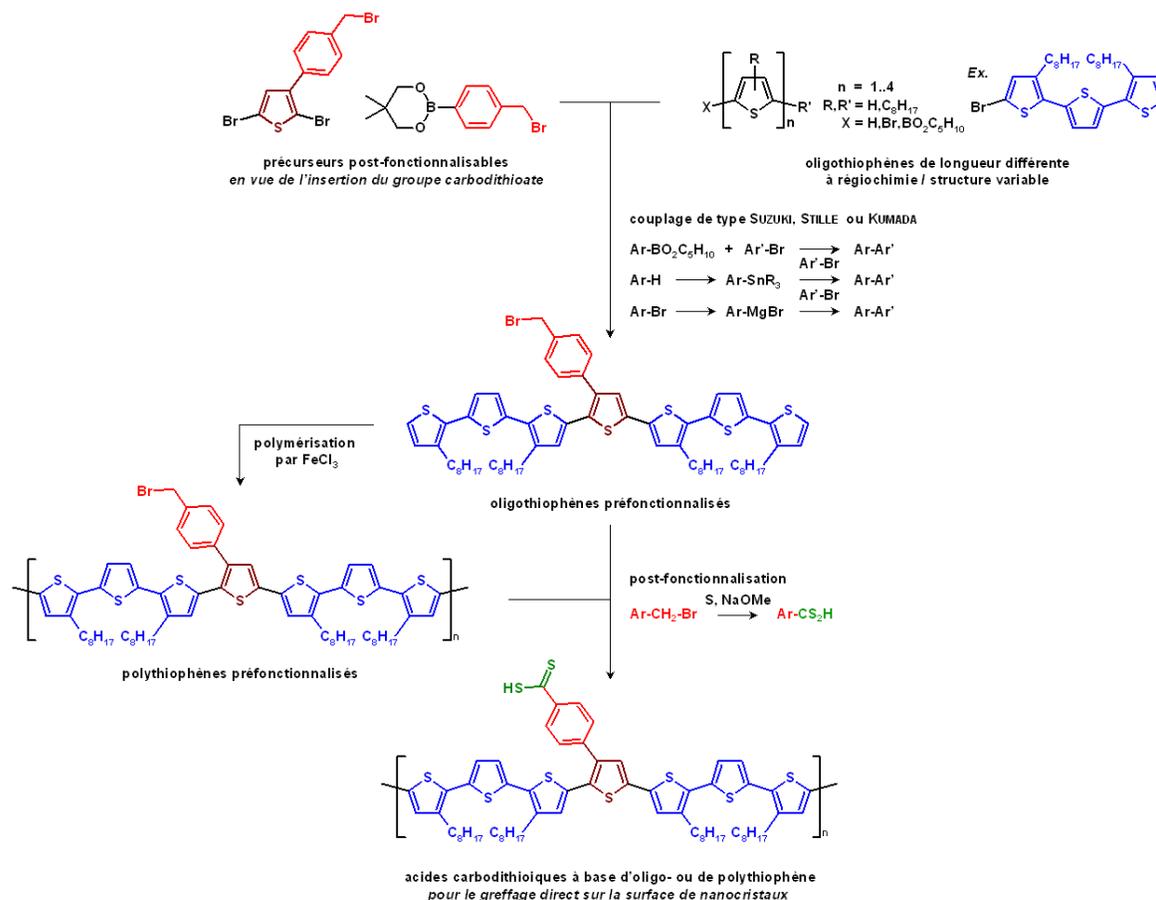
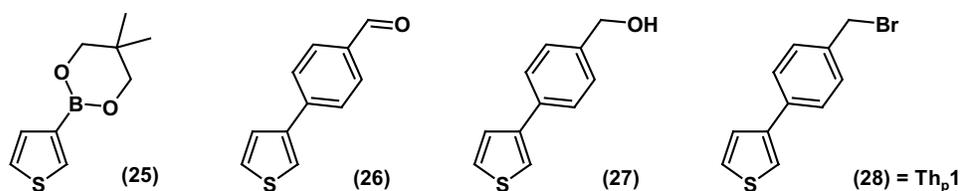


Figure IV-2 Principe de synthèse de ligands à base oligo- ou polythiophènes pour le greffage direct sur la surface de nanocristaux.

Synthèse des précurseurs pré-fonctionnalisés

3-[4-(bromométhyl)phényl]thiophène (Th_p1)



La protection d'acides boroniques (commerciaux) s'effectue par réaction avec 3 *éq.* de néopentylglycol dans du tétrahydrofurane, pendant 1 h à température ambiante ^[20,21]. Après évaporation du solvant, le résidu est dissout dans de l'éther diéthylique et extrait à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et concentrée. Plus précisément, en partant de 2,53 g (0,02 mol) d'acide 3-thiénylboronique et 6,18 g (0,059 mol) de 2,2-diméthyl-1,3-propandiol dans 100 ml de THF, on récupère 3,58 g (92%) d'un solide blanc.

Rendement : 92% (3,58 g) en (25). **Masse molaire** : 196,1 g/mol. Solide blanc.

RMN ¹H (acétone-*d*₆, 200 MHz) δ 7,86 (1H, dd, $J_1 = 2,7$ Hz, $J_2 = 1,1$ Hz), 7,41 (1H, dd, $J_1 = 4,8$ Hz, $J_2 = 2,7$ Hz), 7,33 (1H, dd, $J_1 = 4,8$ Hz, $J_2 = 1,1$ Hz), 3,76 (4H, s), 1,00 (6H, s); **RMN ¹³C** (acétone-*d*₆, 200 MHz) δ 22,9 (2C), 32,3, 73,7 (2C), 126,7, 133,5, 136,5, C_q,thiophene-B pas visible. **Analyse élémentaire** calculée pour C₉H₁₃BO₂S: C, 55,13%; H, 6,68%; B, 5,51%; O, 16,32%; S, 16,35%; trouvée: C, 55,14%; H, 6,62%; S, 16,30%.

La réaction de couplage de SUZUKI peut être décrite généralement de manière suivante ^[22,23] : 1,1 *éq.* d'ester boronique et 1,0 *éq.* de bromure sont dissout dans du diméthylformamide et placés sous atmosphère inerte. On y ajoute, directement sous forme solide, 1,1 *éq.* de triphosphate de potassium (K₃PO₄) et 0,05 *éq.* de tétrakis(triphénylphosphine) palladium(0) (Pd(PPh₃)₄), puis on porte à reflux pendant 15 h. Après filtration et lavage du résidu à l'éther diéthylique, le filtrat est extrait par une solution saturée en chlorure de sodium, puis lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le produit brut est ensuite purifié, soit par recristallisation, soit par chromatographie liquide sur colonne. Ici, on effectue la réaction en utilisant 3,55 g (18 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(thièn-3-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**25**), 3,05 g (16 mmol) de *p*-bromobenzaldéhyde, 3,84 g (18 mmol) de K₃PO₄ et 0,95 g (0,8 mmol) de Pd(PPh₃)₄ dans 60 ml DMF. Le produit est purifié par recristallisation dans du méthanol.

Rendement: 72% (2,24 g) en (**26**). **Masse molaire** : 188,2 g/mol. Solide jaune.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 9,94 (1H, s), 7,84 (2H, d, $J = 8,6$ Hz), 7,68 (2H, d, $J = 8,4$ Hz), 7,53 (1H, t, $J = 2,2$ Hz), 7,37 (2H, d, $J = 2,4$ Hz); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 122,5, 126,1, 126,7 (2C), 126,9, 130,4 (2C), 135,0, 140,9 (2C_q), 191,7. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₁H₈OS: C, 70,18%; H, 4,28%; O, 8,50%; S, 17,03%; trouvée: C, 70,02%; H, 4,35%; S, 16,07%.

L'aldéhyde est réduit en alcool par l'action de 1 *éq.* d'hydroborate de sodium NaBH₄ dans du THF anhydre, sous atmosphère inerte à 0°C ^[24]. Après agitation pendant une nuit, le mélange est hydrolysé à l'eau, puis extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et concentrée. Pour cette réaction, on réduit 2,24 g (12 mmol) de 4-thiényl-benzaldéhyde (**26**) par 0,45 g (12 mmol) de NaBH₄.

Rendement: 82 % (1,85 g) en **27**. **Masse molaire** : 190,3 g/mol. Solide légèrement beige.

RMN ¹H (acétone-*d*₆, 200 MHz) δ 7,71 (1H, dd, $J_1 = 2,6$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz), 7,67 (2H, dt, $J_1 = 8,5$ Hz, $J_2 = 1,7$ Hz), 7,58-7,50 (2H, m), 7,40 (2H, d, $J = 8,8$ Hz), 4,65 (2H, s), 2,86 (1H, s); **RMN ¹³C** (acétone-*d*₆, 200 MHz) δ 65,4, 121,9, 127,9 (2C), 128,0, 128,2, 128,9 (2C), 136,3, 143,4 (2C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₁H₁₀OS: C, 69,44%; H, 5,30%; O, 8,41%; S, 16,85%; trouvée: C, 69,42%; H, 5,39%; S, 17,60%.

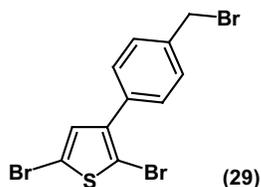
Pour la substitution du groupe hydroxyle en bromure ^[25], on dissout 1,85 g (10 mmol) de (4-thièn-3-yl-phényl)méthanol (**27**) et 3,84 g (15 mmol) de triphénylphosphine (PPh₃) dans 60 ml de THF anhydre. On y ajoute goutte à goutte 2,61 g (15 mmol) de N-Bromosuccinimide (NBS) dans 20 ml de THF anhydre, puis on laisse agiter pendant 4h. Après évaporation du solvant, on purifie par colonne de chromatographie liquide (éluant : 5% éther diéthylique dans du pentane).

Rendement: 89% (2,2 g) en **Th_p1**. **Masse molaire** : 253,2 g/mol. Solide blanc.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,50 (2H, dt, $J_1 = 8,3$ Hz, $J_2 = 1,9$ Hz), 7,39 (1H, dd, $J_1 = 2,4$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz), 7,38-7,30 (4H, m), 4,46 (2H, s); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 33,4, 120,7, 126,3, 126,8 (2C), 129,1, 129,5 (2C), 136,0 (2C_q), 141,6 (C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour

C₁₁H₉BrS: C, 52,19%; H, 3,58%; Br, 31,56%; S, 12,67%; trouvée C, 52,71%; H, 3,67%; S, 13,04%.

3-[4-(bromométhyl)phényl]-2,5-dibromothiophène

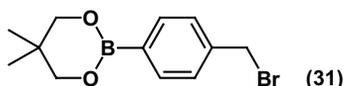
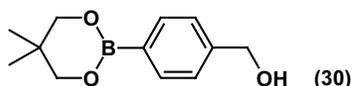


La bromation de dérivés du thiophène en position 2, ou la dibromation en positions 2 et 5, se fait facilement par réaction de 1,05 *éq.* (ou 2,2 *éq.*) de NBS dans du DMF, à température ambiante pendant une nuit [26]. Le mélange réactionnel est ensuite versé sur de l'eau glacée, puis on extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur MgSO₄, concentrée et purifiée sur colonne de chromatographie liquide. Dans ce cas, on effectue une dibromation sur 4,0 g (15,8 mmol) 3-[4-(bromométhyl)phényl]thiophène (**Th_p1**) avec 7,0 g (39,4 mmol) de NBS dans 40 ml de DMF. La purification se fait par colonne de chromatographie liquide (10% éther diéthylique / 90% pentane).

Rendement: 45% (2,9 g) en **29**. **Masse molaire:** 411,0 g/mol. Solide jaune.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,39 (4H, s), 6,93 (1H, s), 4,45 (2H, s); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 32,9, 108,0 (C_q), 111,4 (C_q), 128,7 (2C), 129,1 (2C), 131,5, 134,1 (C_q), 137,5 (C_q), 141,3 (C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₁H₇Br₃S: C, 32,15%; H, 1,72%; Br, 58,33%; S, 7,80%; trouvée: C, 32,08%; H, 1,76%; Br, 58,20%; S, 7,71%.

5,5-diméthyl-2-(4-bromométhylphén-1-yl)[1,3,2]dioxaborinane



On protège 2,0 g (13 mmol) d'acide *p*-(hydroxyméthyl)phénylboronique avec 4,2 g (40 mmol) de 2,2-diméthyl-1,3-propandiol dans 100 ml de THF, selon le protocole de la p.173.

Rendement: 85% (2,5 g) en **30**. **Masse molaire:** 220 g/mol. Huile incolore.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,72 (2H, d, $J = 8,2$ Hz), 7,27 (2H, d, $J = 8,2$ Hz), 4,62 (2H, s), 3,69 (4H, s), 1,98 (1H, s), 0,95 (6H, s); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 15,2, 21,9 (2C), 65,3, 72,3 (2C), 126,0 (2C), 128,8, 134,1 (2C), 143,3. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₂H₁₇BO₃: C, 65,49%; H, 7,79%; B, 4,91%; O, 21,81%; trouvée: C, 65,47%; H, 7,78%.

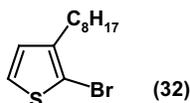
On substitue ensuite le groupe hydroxyle par un bromure selon le protocole décrit en p.174, en partant de 2,9 g (13 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(4-hydroxyméthylphén-1-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**30**), de 6,9 g (26 mmol) de PPh₃ et de 4,7 g (26 mmol) de NBS dans 70 ml de THF anhydre. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (10% éther diéthylique, 90% pentane).

Rendement: 49% (1,82 g) en **31**. **Masse molaire :** 283 g/mol. Solide blanc.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,70 (2H, d, $J = 8,1$ Hz), 7,29 (2H, d, $J = 8,1$ Hz), 4,41 (2H, s), 3,68 (4H, s), 0,93 (6H, s); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 15,2, 21,8 (2C), 33,5, 72,3 (2C), 128,1 (2C), 132,2, 134,3 (2C), 140,0. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₂H₁₆BBro₂: C, 50,94%; H, 5,70%; B, 3,82%; Br, 28,24%; O, 11,31%; trouvée: C, 50,56%; H, 5,66%; Br, 28,23%.

Synthèse des oligothiophènes

2-bromo-3-octylthiophène

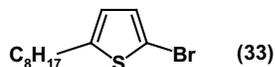


On effectue une monobromation de 5,0g (25 mmol) de 3-n-octylthiophène avec 4,76 g (27mmol) de NBS dans 50 ml de DMF, selon le protocole décrit en p.175. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (éluant : pentane).

Rendement: 90% (6,29 g). **Masse molaire :** 275,2 g/mol. Huile incolore.

RMN ¹H (acétone-*d*₆, 200 MHz) δ 7,44 (1H, d, $J = 5,6$ Hz), 6,93 (1H, d, $J = 5,6$ Hz), 2,58 (2H, t, $J = 7,2$ Hz), 1,59 (2H, q, $J = 7,2$ Hz), 1,25-1,10 (10H, m), 0,88 (3H, t, $J = 6,7$ Hz); **RMN ¹³C** (acétone-*d*₆, 200 MHz) δ 15,3, 24,3, 30,8, 30,9, 31,0, 31,1, 31,4, 33,6, 109,8, 127,8, 130,4, 143,9. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₂H₁₉BrS: C, 52,36%; H, 6,96%; Br, 29,03%; S, 11,65%; trouvée: C, 52,23%; H, 6,87%; Br, 28,85%; S, 11,43%.

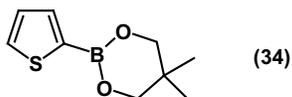
2-bromo-5-octylthiophène



La bromation de 0,6 g (3,1 mmol) de 2-n-octylthiophène en position 5 est effectuée avec 0,6 g (3,4 mmol) de NBS dans 20 ml de DMF (*cf.* p. 175). Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 94% (0,79 g). **Masse molaire :** 275,2 g/mol. Huile incolore.

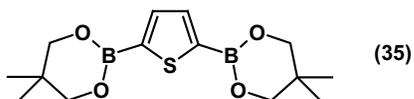
RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 6,77 (1H, d, $J = 3,8$ Hz), 6,45 (1H, d, $J = 3,8$ Hz), 2,66 (2H, t, $J = 7,3$ Hz), 1,55 (2H, q, $J = 7,3$ Hz), 1,4-1,1 (10H, m), 0,81 (3H, t, $J = 6,7$ Hz); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 14,1, 22,6, 29,0, 29,2, 29,3, 30,3, 31,4, 31,8, 108,6, 124,3, 129,4, 147,7. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₂H₁₉BrS: C, 52,36%; H, 6,96%; Br, 29,03%; S, 11,65%; trouvée: C, 52,40%; H, 6,96%; S, 11,00%.

5,5-diméthyl-2-(thièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane

On protège 0,75 g (5,9 mmol) d'acide thièn-2-yl-boronique, avec 1,84 g (18 mmol) de 2,2-diméthyl-1,3-propandiol dans 100 ml de THF, suivant le protocole décrit en p.173.

Rendement: 93% (1,07 g). **Masse molaire :** 196,1 g/mol. Solide blanc.

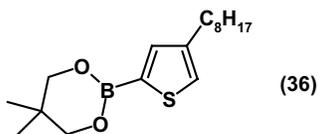
RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 8,05 (1H, dd, $J_1 = 3,4$ Hz, $J_2 = 0,9$ Hz), 7,36 (1H, dd, $J_1 = 4,6$ Hz, $J_2 = 0,9$ Hz), 7,01 (1H, dd, $J_1 = 4,6$ Hz, $J_2 = 3,4$ Hz), 3,46 (4H, s), 0,66 (6H, s). **Analyse élémentaire** calculée pour C₉H₁₃BO₂S: C, 55,13%; H, 6,68%; B, 5,51%; O, 16,32%; S, 16,35%; trouvée: C, 55,17%; H, 6,67%; S, 16,25%.

bis-2,5-(5',5'-diméthyl-[1',3',2']dioxaborolan-2'-yl)thiophène

On protège 3,82 g (22 mmol) d'acide bis-thièn-2,5-yl-boronique, avec 23,0 g (220 mmol) de 2,2-diméthyl-1,3-propandiol dans 100 ml de THF, suivant le protocole de la p.173.

Rendement: 67% (4,6 g). **Masse molaire :** 308,0 g/mol. Solide blanc.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,58 (2H, s), 3,75 (8H, s), 1,01 (12H, s). **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₄H₂₂B₂O₄S: C, 54,59%; H, 7,20%; B, 7,02%; O, 20,78%; S, 10,41%; trouvée: C, 54,37%; H, 7,15%; S, 10,27%.

5,5-diméthyl-2-(4-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane

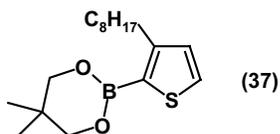
On peut introduire le groupement ester boronique en position 5 dans un 3-alkylthiophène par une réaction organolithienne^[27]. En effet, on ajoute 1,05 *éq.* (10,5 ml, 17 mmol) d'une solution de n-butyl-lithium (**n-BuLi**) à 1,6 M dans l'hexane sur 2,99 g (15 mmol) de 3-n-octylthiophène, qui se trouve en solution dans du THF anhydre à -78°C sous atmosphère inerte. On laisse agiter pendant 1 h à une température inférieure à -40°C, puis on refroidit de nouveau à -78°C pour additionner rapidement 3 *éq.* (13,5 ml, 50 mmol) de tributylborate (**B(OBu)₃**). On laisse sous agitation en remontant à température ambiante. Le mélange réactionnel est hydrolysé par de l'acide chlorhydrique dilué (2 M) et extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est réextraite à l'eau, puis séchée sur MgSO₄ en ajoutant 5 *éq.* (8,0 g, 77 mmol) de néo-pentylglycol, pour protéger l'acide boronique simultanément. Après au moins 1 h de réaction, on filtre,

concentre et finalement isole l'ester boronique par chromatographie sur colonne à 5% éther/95% pentane.

Rendement: 74% (3,47 g). **Masse molaire :** 308,3 g/mol. Solide blanc.

RMN ¹H (acétone-*d*₆, 200 MHz) δ 7,36 (1H, d, $J = 1,2$ Hz), 7,28 (1H, d, $J = 1,1$ Hz), 3,76 (4H, s), 2,63 (2H, t, $J = 7,8$ Hz), 1,7-1,5 (2H, m), 1,3-1,2 (10H, m), 1,01 (6H, s); **RMN ¹³C** (acétone-*d*₆, 200 MHz) δ 15,3, 22,9 (2C), 24,3, 30,4, 30,8, 31,0, 31,1, 31,6, 32,5, 33,6, 73,7 (2C), 128,4, 138,7, 146,0, C-B pas visible. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₇H₂₉BO₂S: C, 66,23%; H, 9,48%; B, 3,51%; O, 10,38%; S, 10,40%; trouvée: C, 65,90%; H, 9,46%; S, 10,26%.

5,5-diméthyl-2-(3-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane

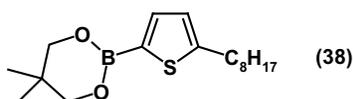


Pour introduire l'ester boronique en position 2 d'un 3-alkylthiophène, il faut partir du dérivé bromé, par exemple 7,73 g (28 mmol) de 2-bromo-3-n-octylthiophène (**32**)^[21,28]. On l'additionne sur 1,1 *éq.* (0,75 g, 31 mmol) de magnésium séché dans du THF anhydre, puis on porte à reflux pendant 1 h. Ensuite, on l'ajoute à 22,7 ml (84 mmol) de tributylborate dans 120 ml de THF anhydre, à -78°C. Le traitement est identique à celui utilisé pour obtenir **36**, décrit ci-dessus.

Rendement: 71% (6,12 g). **Masse molaire :** 308,3 g/mol. Huile jaunâtre.

RMN ¹H (acétone-*d*₆, 200 MHz) δ 7,52 (1H, d, $J = 4,8$ Hz), 7,01 (1H, d, $J = 4,6$ Hz), 3,78 (4H, s), 2,88 (2H, t, $J = 7,8$ Hz), 1,57 (2H, quint, $J = 7,5$ Hz), 1,4-1,2 (10H, m), 1,02 (6H, s), 0,9-0,8 (3H, m); **RMN ¹³C** (acétone-*d*₆, 200 MHz) δ 15,3, 22,9 (2C), 24,3, 31,0, 31,1, 31,2, 32,4, 33,3, 33,5, 33,6, 73,7 (2C), 132,0, 132,3, 154,7. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₇H₂₉BO₂S: C, 66,23%; H, 9,48%; B, 3,51%; O, 10,38%; S, 10,40%; trouvée: C, 66,97%; H, 9,85%.

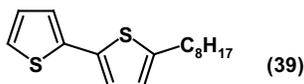
5,5-diméthyl-2-(5-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane



On effectue la synthèse selon le protocole de la p.177, à partir de 3,0 g (15 mmol) de 2-n-octylthiophène, de 10,5 ml (17 mmol) d'une solution de n-BuLi à 1,6 M dans hexane, de 13,5 ml (50 mmol) de B(OBu)₃ et de 8,2 g (79 mmol) de 2,2-diméthyl-1,3-propanediol. La purification se fait par colonne de chromatographie liquide (10% éther diéthylique / 90% pentane).

Rendement: 70% (3,28 g). **Masse molaire :** 308,3 g/mol. Solide blanc.

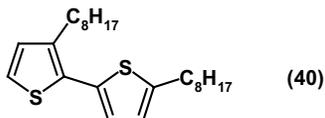
RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,32 (1H, d, $J = 3,5$ Hz), 6,76 (1H, d, $J = 3,5$ Hz), 3,67 (4H, s), 2,76 (2H, t, $J = 7,3$ Hz), 1,60 (2H, q, $J = 7,5$ Hz), 1,3-1,1 (10H, m), 0,95 (6H, s), 0,80 (3H, t, $J = 7,0$ Hz); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 1,0, 14,1, 21,9, 22,6, 29,1, 29,2, 29,3, 30,2, 31,7, 31,8, 72,4, 125,6, 135,8, 152,6. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₇H₂₉BO₂S: C, 66,23%; H, 9,48%; B, 3,51%; O, 10,38%; S, 10,40%; trouvée: C, 66,11%; H, 9,42%; S, 10,60%.

5-octyl-2,2'-bithiophène

On effectue un couplage de SUZUKI entre 0,62 g (3,2 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(thièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**34**) et 0,79 g (2,9 mmol) de 2-bromo-5-octylthiophène (**33**), suivant le protocole décrit en p.174, en utilisant 0,67 g (3,2 mmol) de K_3PO_4 et 0,17 g (0,16 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ dans 30 ml DMF anhydre. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendements: 62% (0,50 g). **Masse molaire :** 278,5 g/mol. Solide blanc.

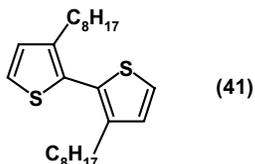
RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,08 (1H, dd, $J_1 = 5,1$ Hz, $J_2 = 1,3$ Hz), 7,02 (1H, dd, $J_1 = 3,7$ Hz, $J_2 = 1,3$ Hz), 6,91+6,90 (2H, dd+d, $J_1 = 5,1$ Hz, $J_2 = 3,7$ Hz; $J_3 = 3,5$ Hz), 6,59 (1H, d, $J_1 = 3,5$ Hz), 2,71 (2H, t, $J = 7,3$ Hz), 1,60 (2H, quint, 7,0 Hz), 1,4-1,1 (10H, m), 0,81 (3H, t, $J = 6,7$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,1, 22,6, 29,1, 29,2, 29,3, 30,1, 31,6, 31,8, 123,0, 123,3, 123,6, 124,7, 127,6, 134,7, 138,0, 145,4. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{16}H_{22}S_2$: C, 69,01%; H, 7,96%; S, 23,03%; trouvée: C, 69,21%; H, 7,92%; S, 22,16%.

3,5'-dioctyl-2,2'-bithiophène

On fait réagir 0,89 g (2,9 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(5-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**38**) avec 0,72 g (2,6 mmol) de 2-bromo-3-octylthiophène (**32**) suivant le protocole de la p.174, en utilisant 0,61 g (2,9 mmol) de K_3PO_4 , 0,15 g (0,13 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ et 30 ml DMF. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (hexane).

Rendement: 80% (0,81 g). **Masse molaire :** 390,7 g/mol. Huile jaune.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,04 (1H, d, $J = 5,1$ Hz), 6,82 (2H, 2d, $J_1 = 5,1$ Hz, $J_2 = 3,5$ Hz), 6,64 (1H, d, $J = 3,5$ Hz), 2,8-2,5 (4H, m), 1,7-1,5 (4H, m), 1,4-1,1 (20H, m), 0,9-0,7 (6H, m); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,1 (2C), 22,7 (2C), 29,1, 29,2, 29,3, 29,4, 29,9, 30,1, 30,3, 30,6, 30,7, 31,6, 31,8, 31,9, 123,1, 124,2, 125,0, 125,6, 126,6, 129,8, 139,1, 146,1. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{24}H_{38}S_2$: C, 73,78%; H, 9,80%; S, 16,41%; trouvée: C, 74,34%; H, 9,68%; S, 16,34%.

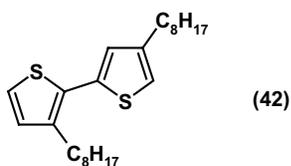
3,5'-dioctyl-2,2'-bithiophène

On effectue un couplage de SUZUKI à partir de 3,45 g (11,2 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(3-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**37**) et de 2,8 g (10,2 mmol) de 2-bromo-3-octyl-thiophène (**32**) suivant le protocole décrit en p.174, en utilisant 2,4 g (11,2 mmol) de K_3PO_4 , 0,59 g (0,51 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ et 80 ml de DMF. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (hexane).

Rendement: 67% (2,65 g). **Masse molaire :** 390,7 g/mol. Huile incolore.

RMN 1H (acetone- d_6 , 200 MHz) δ 7,47 (2H, d, $J = 5,4$ Hz), 7,06 (2H, d, $J = 5,4$ Hz), 2,52 (4H, t, $J = 7,8$ Hz), 1,55 (4H, quint, $J = 7,3$ Hz), 1,4-1,2 (20H, m), 0,86 (6H, t, $J = 7,0$ Hz); **RMN ^{13}C** (acetone- d_6 , 200 MHz) δ 15,3 (2C), 24,3 (2C_s), 30,4 (4C_s), 31,0 (4C_s), 32,3 (2C_s), 33,5 (2C_s), 127,5 (2C_t), 130,0 (2C_q), 130,6 (2C_t), 144,1 (2C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{24}H_{38}S_2$: C, 73,78%; H, 9,80%; S, 16,41%; trouvée: C, 74,07%; H, 9,86%; S, 16,43%.

3,4'-dioctyl-2,2'-bithiophène

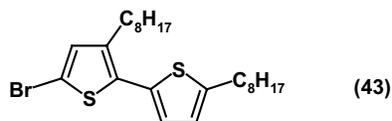


On effectue un couplage de SUZUKI à partir de 6,8 g (22 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(4-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**36**) et de 5,5 g (20 mmol) de 2-bromo-3-octyl-thiophène (**32**) selon le protocole de la p.174, en utilisant 4,7 g (22 mmol) de K_3PO_4 , 1,2 g (1 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ et 100 ml de DMF. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 64% (5,0 g). **Masse molaire :** 390,7 g/mol. Huile incolore.

RMN 1H (acetone- d_6 , 200 MHz) δ 7,15 (1H, d, $J = 4,8$ Hz), 7,0-6,8 (3H, m), 2,55 (4H, t, $J = 7,2$ Hz), 1,54 (4H, quint, $J = 7,0$ Hz), 1,4-1,1 (20H, m), 0,81 (6H, t, $J = 6,4$ Hz); **RMN ^{13}C** (acetone- d_6 , 200 MHz) δ 14,1 (2C), 23,1 (2C), 24,4, 29,9 (4C), 30,4 (2C), 31,0 (C), 32,5 (2C), 33,5 (4C), 121,0, 125,0, 126,3, 130,0, 133,6, 138,3, 143,1. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{24}H_{38}S_2$: C, 73,78%; H, 9,80%; S, 16,41%; trouvée: C, 73,57%; H, 9,66%; S, 15,35%.

5-bromo-3,5'-dioctyl-2,2'-bithiophène



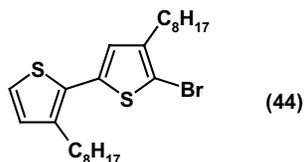
On introduit un bromure (*cf.* p. 175) sur 0,78 g (2 mmol) de 3,5'-dioctyl-2,2'-bithiophène (**40**), en utilisant 0,39 g (2,2 mmol) de NBS. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 80% (0,74 g). **Masse molaire :** 469,6 g/mol. Huile jaune.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 6,79 (1H, s), 6,63 (1H, d, $J = 3,5$ Hz), 6,45 (1H, d, $J = 3,5$ Hz), 2,8-2,5 (4H, m), 1,7-1,5 (4H, 2 quint, $J = 7,1$ Hz), 1,4-1,1 (20H, m), 0,81 (6H, t, $J = 6,7$ Hz);

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz) δ 14,1 (2C), 22,6 (2C), 29,0, 29,1, 29,2 (2C), 29,4 (2C), 29,7, 30,1, 30,3, 30,6, 31,6, 31,9, 109,7, 124,3, 125,1, 126,1, 128,2, 132,4, 139,7, 146,8. **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BrS}_2$: C, 61,39%; H, 7,94%; Br, 17,02%; S, 13,66%; trouvée: C, 61,25%; H, 7,74%; Br, 17,00%; S, 13,36%.

5'-bromo-3,4'-dioctyl-2,2'-bithiophène

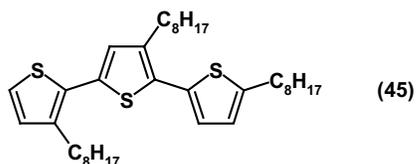


On introduit un bromure (*cf.* p. 175) sur 3,5 g (9 mmol) de 3,4'-dioctyl-2,2'-bithiophène (**42**), en utilisant 1,68 g (9,4 mmol) de NBS. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 91% (3,8 g). **Masse molaire :** 469,6 g/mol. Huile jaune.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 7,10 (1H, d, $J = 5,6$ Hz), 6,84 (1H, s), 6,71 (1H, d, $J = 5,6$ Hz), 2,6-2,4 (4H, m), 1,50 (4H, quint, $J = 6,7$ Hz), 1,4-1,1 (20H, m), 0,81 (6H, t, $J = 6,7$ Hz); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 14,0 (2C), 23,1 (2C), 23,5, 24,4, 29,9 (4C), 30,3 (2C), 32,5 (2C), 33,1, 109,0, 125,9, 127,0, 130,2, 133,6, 138,3, 142,0, 145,8. **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{BrS}_2$: C, 61,39%; H, 7,94%; Br, 17,02%; S, 13,66%; trouvée: C, 61,04%; H, 7,82%; Br, 17,18%; S, 13,59%.

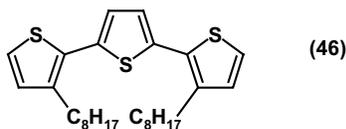
3,3',5''-trioctyl-2,5';2',2''-terthiophène



Une réaction de couplage de type SUZUKI est effectuée entre 0,49 g (1,6 mmol) de 5,5-diméthyl-3-(3-octylthiène-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**37**) et 0,68 g (1,5 mmol) de 5-bromo-3,5'-dioctyl-2,2'-bithiophène (**43**), suivant le protocole de la p.174, en utilisant 0,34 g (1,6 mmol) de K_3PO_4 , 90 mg (0,08 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ et 30 ml de DMF. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 59% (0,50 g). **Masse molaire :** 585,0 g/mol. Huile jaune.

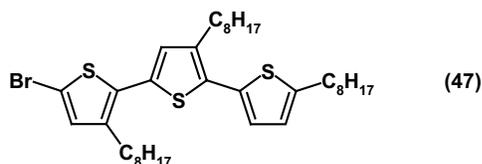
RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 7,07 (1H, d, $J = 5,1$ Hz), 6,84 (3H, m), 6,65 (1H, d, $J = 3,5$ Hz), 2,69 (6H, 3t, $J = 7,3$ Hz), 1,59 (6H, quint, $J = 7,0$ Hz), 1,4-1,1 (30H, m), 0,81 (9H, t, $J = 6,7$ Hz); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 14,1 (3C), 22,6 (3C), 29,2 (6C), 29,4 (3C), 29,5 (2C), 30,1, 30,6 (2C), 31,6, 31,9 (3C), 123,3, 124,3, 125,4, 128,6, 130,0, 130,7, 131,0, 133,3, 133,6, 139,1, 139,4, 146,1. **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{S}_3$: C, 73,91%; H, 9,65%; S, 16,44%; trouvée: C, 73,98%; H, 9,77%; S, 16,03%.

3,3''-dioctyl-2,2';5',2''-terthiophène

On fait réagir 4,6 g (19,3 mmol) de bis-2,5-(5',5'-diméthyl-[1',3',2']dioxaborin-2'-yl)thiophène (**35**) et 9,65 g (35,1 mmol) de 2-bromo-3-octylthiophène (**32**) suivant le protocole décrit en p.174, en utilisant 8,43 g (38,6 mmol) de K_3PO_4 , 2,23 g (2,0 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ et 100 ml de DMF. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 11% (0,96 g). **Masse molaire :** 472,8 g/mol. Huile jaunâtre.

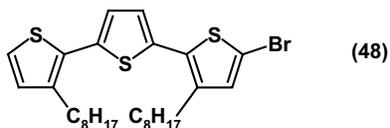
RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,22 (2H, d, $J = 5,2$ Hz), 7,12 (2H, d, $J = 3,8$ Hz), 6,99 (2H, d, $J = 5,2$ Hz), 2,80 (4H, t, $J = 7,6$ Hz), 1,69 (4H, quint, $J = 7,3$ Hz), 1,4-1,2 (20H, m), 0,94 (6H, t, $J = 7,0$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,1, 22,6, 29,1, 29,2, 29,4, 29,5, 30,7, 31,9, 123,7, 125,9, 129,9, 136,2, 139,6, 142,0. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{28}H_{40}S_3$: C, 71,13%; H, 8,53%; S, 20,35%; trouvée: C, 71,07%; H, 8,46%; S, 20,16%.

5-bromo-3,3',5''-trioctyl-2,5';2',2''-terthiophène

On effectue une bromation sur 0,48 g (0,8 mmol) de 3,3',5''-trioctyl-2,5':2',2''-terthiophène (**45**), suivant le protocole de la p.175, en utilisant 0,16 g (0,9 mmol) de NBS. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 73% (0,40 g). **Masse molaire :** 663,9 g/mol. Huile jaune.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 6,85 (1H, d, $J = 3,5$ Hz), 6,83 (1H, s), 6,80 (1H, s), 6,65 (1H, d, $J = 3,5$ Hz), 2,8-2,5 (6H, m), 1,7-1,4 (6H, m), 1,4-1,1 (30H, m), 0,9-0,7 (9H, m); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,1 (3C), 22,6 (3C), 29,2 (3C), 29,3 (3C), 29,4 (3C), 30,1 (3C), 30,5 (3C), 31,8 (3C), 110,3, 124,3, 125,6, 127,5, 127,6, 128,9, 132,1, 132,4, 132,6, 140,0, 140,2, 147,3. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{36}H_{55}BrS_3$: C, 65,13%; H, 8,35%; Br, 12,03%; S, 14,49%; trouvée: C, 64,92%; H, 8,21%; Br, 12,05%; S, 14,28 %.

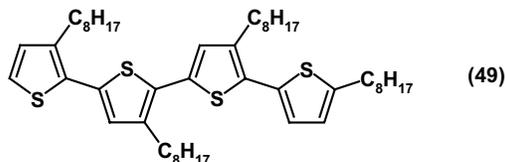
5-bromo-3,3''-dioctyl-2,2';5',2''-terthiophène

On effectue une monobromation sur 0,47 g (1,0 mmol) de 3,3''-dioctyl-2,2';5',2''-terthiophène (**46**), suivant le protocole de la p.175, en utilisant 0,18 g (1,0 mmol) de NBS. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 74% (0,41 g). **Masse molaire :** 551,7 g/mol. Huile jaune.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,15 (1H, d, $J = 5,1$ Hz), 7,05 (1H, s), 6,98 (1H, d, $J = 3,8$ Hz), 6,90 (1H, d, $J = 5,1$ Hz), 6,82 (1H, d, $J = 3,8$ Hz) 2,67 (4H, quint, $J = 8,2$ Hz), 1,58 (4H, quint, $J = 7,6$ Hz), 1,4-1,2 (20H, m), 0,85 (6H, t $J = 6,4$ Hz); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 14,0 (2C), 23,1 (2C), 23,7, 24,4, 30,0 (4C), 30,4 (2C), 32,5 (2C), 33,4 (2C), 113,8, 123,6 (2C), 125,8, 130,2, 133,6, 133,9, 135,1, 138,3, 140,9, 142,3 (2C). **Analyse élémentaire** calculée pour C₂₈H₃₉BrS₃: C, 60,96%; H, 7,13%; Br, 14,48%; S, 17,44%; trouvée: C, 60,69%; H, 7,01%; Br, 14,00%; S, 16,89%.

3,3',3'',5'''-tétraoctyl-2,5';2',5'';2'',2'''-quarterthiophène



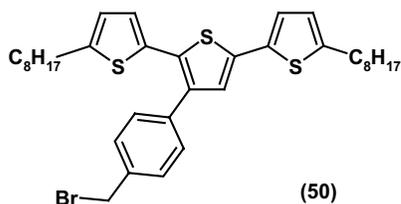
Pour obtenir ce quarterthiophène, on couple 0,17 g (0,55 mmol) de 5,5-diméthyl-3-(3-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**37**) avec 0,34 g (0,5 mmol) de 5-bromo-3,3',5'''-trioctyl-2,5':2',2''-terthiophène (**47**), suivant le protocole décrit en p.174, en utilisant 0,12 g (0,55 mmol) de K₃PO₄, 0,03 g (0,03 mmol) de Pd(PPh₃)₄ et 30 ml de DMF. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 65% (0,26 g). **Masse molaire :** 779,4 g/mol. Huile jaune.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,07 (1H, d, $J = 5,4$ Hz), 6,9-6,8 (4H, m), 6,65 (1H, d, $J = 3,5$ Hz), 2,69 (8H, quint, $J = 7,8$ Hz), 1,7-1,5 (8H, m), 1,4-1,1 (40H, m), 0,9-0,7 (12H, m); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 14,0 (4C), 22,6 (4C), 29,2 (8C), 29,4 (3C), 29,5 (2C), 29,7 (2C), 30,1, 30,6 (2C), 31,7 (2C), 31,8 (4C), 123,3, 123,5, 124,3, 125,4, 128,2, 128,4, 128,5, 128,7, 130,0, 130,5, 133,2, 133,9, 139,1, 139,4, 139,5, 146,2. **Analyse élémentaire** calculée pour C₄₈H₇₄S₄: C, 73,93%; H, 9,57%; S, 16,46%; trouvée: C, 74,20%; H, 9,47%; S, 15,81%.

Synthèse des oligothiophènes pré-fonctionnalisés par couplage d'oligothiophènes avec le 3-[4-(bromométhyl)phényl]-2,5-dibromothiophène (29)

3'-(4-Bromométhyl-phényl)-5,5'''-dioctyl-[2,2';5',2''']terthiophène

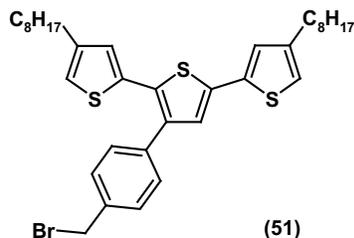


On effectue un couplage de type SUZUKI, suivant le protocole décrit en p.174, en utilisant 0,45 g (1,1 mmol) de 3-[4-(bromométhyl)phényl]-2,5-dibromothiophène (**29**), 0,75 g (2,4 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(5-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**38**), 0,52 g (2,4 mmol) de K_3PO_4 et 64 mg (0,11 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ dans 50 ml de DMF. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 43% (0,30 g). **Masse molaire :** 641,9 g/mol. Huile jaune.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,35 (2H, d, $J = 8,4$ Hz), 7,16 (2H, d, $J = 8,3$ Hz), 6,87 (2H, d, $J = 3,8$ Hz), 6,92 (1H, s), 6,56 (2H, d, $J = 3,7$ Hz), 4,03 (2H, s), 2,66 (4H, t, $J = 7,5$ Hz), 1,56 (4H, quint, $J = 7,0$ Hz), 1,4-1,2 (20H, m), 0,80 (6H, t, $J = 6,4$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,0 (2C), 23,1 (2C), 30,1 (6C), 30,8 (2C), 32,5 (2C), 33,2 (3C), 121,3, 122,0 (2C), 124,2 (2C), 127,3 (2C), 129,6 (2C), 136,7, 138,0, 138,5, 139,2, 139,8 (2C), 144,9 (2C). **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{35}H_{45}BrS_3$: C, 65,50%; H, 7,07%; Br, 12,45%; S, 14,99%; trouvée: C, 65,17%; H, 7,18%; Br, 12,24%; S, 14,39%.

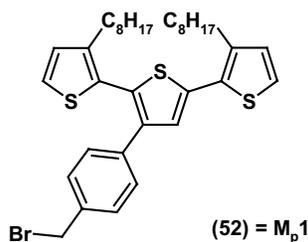
3'-(4-Bromométhyl-phényl)-4,4''-dioctyl-[2,2';5',2'']terthiophène



Suivant le protocole de la p.174, on part de 2,05 g (5 mmol) de 3-[4-(bromométhyl)phényl]-2,5-dibromothiophène (**29**), de 3,39 g (11 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(4-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**36**), de 2,33 g (11 mmol) de K_3PO_4 et de 0,58 g (0,5 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ dans 60 ml de DMF. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 59% (1,9 g). **Masse molaire :** 641,9 g/mol. Huile jaune.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,32 (2H, d, $J = 8,2$ Hz), 7,18 (2H, d, $J = 8,2$ Hz), 7,05 (1H, s), 6,8-6,4 (4H, m), 4,05 (2H, s), 2,45 (4H, t, $J = 7,8$ Hz), 1,51 (4H, quint, $J = 6,8$ Hz), 1,4-1,1 (20H, m), 0,81 (6H, t, $J = 7,0$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,0 (2C), 23,3 (2C), 30,0 (6C), 31,2 (2C), 32,5 (2C), 33,0 (3C), 121,0 (3C), 125,2 (2C), 127,3 (2C), 129,8 (2C), 136,5, 138,0, 138,5 (3C), 139,2, 143,0 (2C), 144,7. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{35}H_{45}BrS_3$: C, 65,50%; H, 7,07%; Br, 12,45%; S, 14,99%; trouvée: C, 65,88%; H, 7,09%; Br, 11,96%; S, 14,62%.

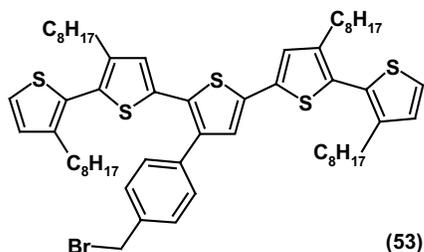
3'-(4-Bromométhyl-phényl)-3,3''-dioctyl-[2,2';5',2'']terthiophène (M_p1)

En analogie au protocole décrit en p.174, on part de 1,23 g (3 mmol) de 3-[4-(bromométhyl)-phényl]-2,5-dibromothiophène (**29**), de 2,03 g (6,6 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(3-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**37**), de 1,40 g (6,6 mmol) de K₃PO₄ et de 0,35 g (0,3 mmol) de Pd(PPh₃)₄ dans 40 ml de DMF. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Rendement: 53% (1,0 g). **Masse molaire :** 641,9 g/mol. Huile jaune.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,33 (2H, d, *J* = 8,2 Hz), 7,20 (2H, d, *J* = 8,2 Hz), 7,00 (1H, s), 7,05 (2H, d, *J* = 5,1 Hz), 6,87 (2H, d, *J* = 5,1 Hz), 4,05 (2H, s), 2,45 (4H, t, *J* = 7,4 Hz), 1,55 (4H, quint, *J* = 6,8 Hz), 1,4-1,1 (20H, m), 0,80 (6H, t, *J* = 6,8 Hz); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 14,0 (2C), 23,1 (2C), 24,4 (2C), 29,9 (4C), 30,3 (2C), 32,5 (3C), 33,4 (2C), 121,3, 125,8 (2C), 127,3 (2C), 129,7 (2C), 130,2 (2C), 133,6 (2C), 136,6, 138,0, 138,5 (3C), 139,2, 144,9. **Analyse élémentaire** calculée pour C₃₅H₄₅BrS₃: C, 65,50%; H, 7,07%; Br, 12,45%; S, 14,99%; trouvée: C, 65,25%; H, 7,00%; Br, 12,22%; S, 14,63%.

3''-(4-Bromométhyl-phényl)-3,3',4''',3''''-tétraoctyl-[2,2';5',2'';5'',2''';5''',2''''']quinque-thiophène



Pour obtenir ce pentathiophène, on effectue une réaction de couplage de type STILLE ^[29,30]. Pour cela, on prépare dans une première étape le dérivé stannylé de 0,45 g (1,15 mmol) de 3,5'-dioctyl-2,2'-bithiophène (**41**) qui est placé dans du THF anhydre à -78°C, puis on y ajoute 0,8 ml (1,27 mmol) d'une solution de n-BuLi à 1,6 M et laisse réagir pendant 1 h à une température inférieure de -40°C. On refroidit de nouveau à -78°C pour additionner rapidement 0,28 g (1,38 mmol, 1,2 éq.) de chlorure de triméthylétain (Cl-SnMe₃). On continue l'agitation pendant 3-4 h en laissant remonter à température ambiante. Ensuite, on hydrolyse et extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est extraite à l'eau, séchée sur MgSO₄ et concentrée pour donner 0,47 g du dérivé intermédiaire, dont la teneur en produit stannylé est déterminée à environ 40%, à partir des intégrations du spectre de RMN ¹H.

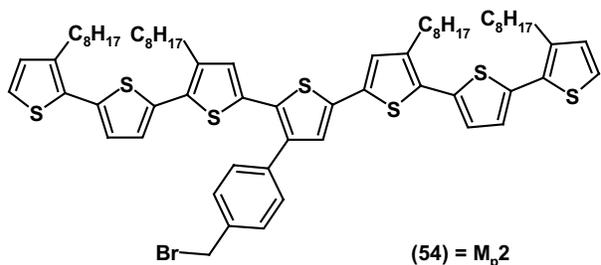
Le couplage proprement dit est effectué sur le produit stannylé, non purifié (470 mg, soit 0,41 mmol en stannylé, 2,2 *éq.*), en utilisant 77 mg (0,19 mmol, 1,0 *éq.*) de 3-[4-(bromométhyl)phényl]-2,5-dibromothiophène (**29**), 88 mg (0,41 mmol, 2,2 *éq.*) de K₃PO₄ et 22 mg (0,02 mmol, 0,1 *éq.*) de Pd(PPh₃)₄ dans 20 ml de DMF. Le traitement est similaire à celui d'un couplage de SUZUKI : filtration, lavage à l'éther diéthylique, extraction par une solution saturée en NaCl, puis eau, séchage de la phase organique sur MgSO₄ et purification par colonne de chromatographie liquide (pentane).

Note : Les composés stannylés étant très toxiques, ils doivent impérativement être hydrolysés par un mélange brome/méthanol (solution rouge se décolorant lors de l'hydrolyse), qui, quant-à-lui, doit être hydrolysé par une solution saturée en hydrogénocarbonate de sodium. Ceci comprend tout objet en contact avec la réaction.

Rendement: 17% sur le couplage (32 mg), soit 5% sur la réaction globale. **Masse molaire** : 1030,5 g/mol. Huile jaune.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,35 (2H, d, *J* = 8,0 Hz), 7,17 (2H, d, *J* = 8,1 Hz), 7,1-6,9 (3H, m), 6,8-6,6 (4H, m), 4,10 (2H, s), 2,6-2,4 (8H, m), 1,6-1,5 (8H, m), 1,4-1,1 (40H, m), 0,83 (12H, t, *J* = 6,4 Hz); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 14,3 (4C), 23,3 (4C), 25,0 (4C), 30,2 (12C, m), 33,0 (9C, m), 121,3, 125,8 (4C), 127,3 (2C), 129,7 (2C), 130,2 (4C), 134,0 (4C), 136,5, 138,3 (6C), 139,2, 143,0 (2C), 144,2. **Analyse élémentaire** calculée pour C₅₉H₈₁BrS₅: C, 68,77%; H, 7,92%; Br, 7,75%; S, 15,56%; trouvée: C, 68,35%; H, 7,87%; Br, 7,65%; S, 14,99%.

3'''-(4-Bromométhyl-phényl)-3,3'',4''''',3''''''-tétraoctyl-[2,2';5',2'';5'',2'''';5''''',2'''''';5''''''',2''''''''']septithiophène (M_p2)



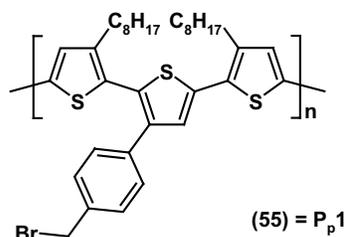
On effectue un couplage de KUMADA, suivant le protocole de la p., à partir de 550 mg (1 mmol) de 5-bromo-3,3'''-dioctyl-2,2';5',2''-terthiophène (**48**), de 0,5 ml (1 mmol) d'une solution à 2 M de CIMg-*t*Bu dans l'éther, de 205 mg (0,5 mmol) de 3-[4-(bromométhyl)phényl]-2,5-dibromothiophène (**29**) et de 27 mg (0,05 mmol) de Ni(dppp)Cl₂ dans 50 ml de THF anhydre. La purification se fait par colonne de chromatographie liquide (pentane, 5% éther diéthylique).

Rendement: 91% (0,55 g). **Masse molaire** : 1194,8 g/mol. Huile jaune.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,4-7,3 (2H, m), 7,2-6,9 (9H, m), 6,8-6,6 (4H, m), 4,06 (2H, s), 2,6-2,4 (8H, m), 1,6-1,5 (8H, m), 1,4-1,1 (40H, m), 0,9-0,8 (12H, m); **RMN ¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 14,1 (4C), 23,0 (4C), 24,5 (4C), 30,0 (12C, m), 32,5 (9C, m), 121,8, 123,5 (4C), 126,0 (4C), 127,1 (2C), 130,0 (4C), 133,9 (4C), 136,7, 138,2 (6C), 139,2, 143,0 (6C), 144,5. **Analyse élémentaire** calculée pour C₆₇H₈₅BrS₇: C, 67,35%; H, 7,15%; Br, 6,69%; S, 18,79%; trouvée: C, 66,78%; H, 6,99%; Br, 7,01%; S, 17,97%.

Synthèse de polymères régioréguliers par homopolymérisation d'oligomères pré-fonctionnalisés symétriques

Poly(3'-(4-Bromométhyl-phényl)-3,3''-dioctyl-[2,2';5',2'']terthiophène-5,5''-yl) (P_p1)

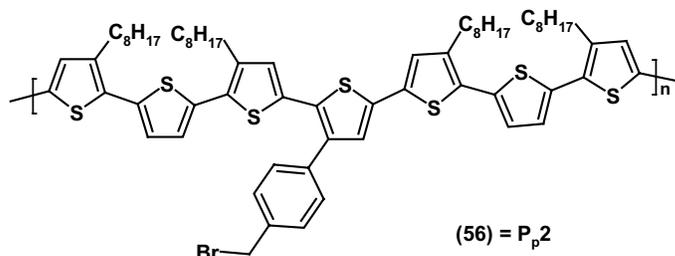


On effectue une polymérisation par oxydation chimique en utilisant du FeCl₃ [31,27]. On dissout 715 mg (1,12 mmol) du monomère (3'-(4-Bromométhyl-phényl)-3,3''-dioctyl-[2,2';5',2'']-terthiophène) (**M_p1**) dans 15 ml de CHCl₃ anhydre, à 0°C et purge 15-20 min à l'argon. On prépare une solution de 724 mg (4,46 mmol) de FeCl₃ anhydre dans 15 ml de CHCl₃ et 5 ml de CH₃NO₂, que l'on ajoute lentement sur la solution du monomère via un canulé. Après 1 h, on enlève le bain de glace et laisse agiter à température ambiante pendant 2 h. Le mélange réactionnel est précipité dans 400 ml de MeOH, filtré et lavé. Ensuite, on disperse le polymère dans 200 ml de NH₄OH à 0,1 M pour le dédoper, agite pendant 1 h et filtre. Le processus de dédopage est répété deux fois en laissant agiter pendant 24 h. Ensuite le polymère est dispersé dans une solution EDTA à 0,1 M pour enlever le fer résiduel, puis à l'eau. Finalement, il est séché sous vide dynamique jusqu'à masse constante.

Rendement: 92% (0,66 g). **Masse molaire :** 640*n g/mol. Solide orange-rouge.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,35 (2H, s), 7,18 (2H, s), 6,98 (1H, s), 6,57 (2H, s), 4,09 (2H, s), 2,48 (4H, s.br), 1,61 (4H, s.br), 1,22 (20H, s.br), 0,82 (6H, s.br).

Poly(3'''-(4-Bromométhyl-phényl)-3,3'',4''''',3''''''-tétraoctyl-[2,2';5',2''';5'',2'''';5''''',2'''''';5''''''',2'''''''';5''''''''',2''''''''']septithiophène-5,5''''''-yl) (P_p2)



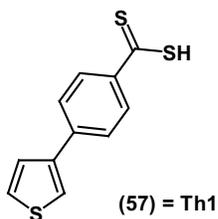
On effectue la polymérisation oxydante selon le protocole décrit en p.187, en utilisant 190 mg (0,16 mmol) de monomère (3'''-(4-Bromométhyl-phényl)-3,3'',4''''',3''''''-tétraoctyl-[2,2';5',2''';5'',2'''';5''''',2'''''';5''''''',2'''''''';5''''''''',2''''''''']-septithiophène) (**M_p2**) et de 111 mg (0,68 mmol) de FeCl₃. On laisse agiter pendant 3 h. Pendant ce temps, on effectue plusieurs prélèvements.

Rendement: 53% (env. 100 mg pour la totalité des prélèvements). **Masse molaire :** 1193*n g/mol. Solide rouge.

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,33 (2H, s.br), 7,2-6,8 (7H, m), 6,67 (4H, s.br), 4,12 (2H, s), 2,51 (8H, s.br), 1,58 (8H, s.br), 1,25 (40H, s.br), 0,82 (12H, s.br).

Synthèse de ligands oligo-/polythiophènes par post-fonctionnalisation

Acide 4-Thiophèn-3-yl-dithiobenzoïque (Th1)

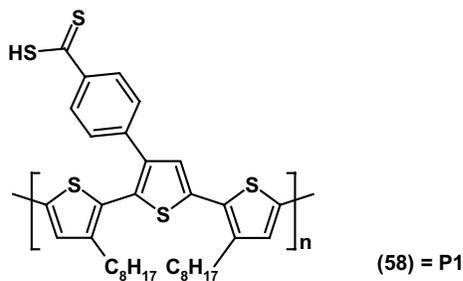


2 *éq.* de soufre élémentaire (0,19 g, 6 mmol) et 2 *éq.* de méthanolate de sodium NaOMe (0,32 g, 6 mmol) sont portés à reflux dans du méthanol anhydre, jusqu'à dissolution complète du soufre (env. 1,5 h). On y ajoute 1 *éq.* du composé bromométhylaryl, 3-[4-(bromométhyl)phényl]-thiophène **Th_p1** (0,76 g, 3 mmol) directement sous forme solide ^[14]. On laisse la réaction au reflux pendant 15 h. Après l'évaporation du solvant, le résidu est dissout dans de l'eau, puis on acidifie avec de l'HCl dilué et l'acide dithioïque précipite. On filtre sous atmosphère inerte et lave plusieurs fois à l'eau. Finalement, on dissout l'acide dans du dichlorométhane, filtre et sèche sur MgSO₄.

Rendement: 93% (0,66 g) en **Th1**. **Masse molaire :** 236,4 g/mol. Solide marron-rouge.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 8,04 (2H, dt, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 2,2$ Hz), 7,54 (3H, dt+d, $J_1 = 8,8$ Hz, $J_2 = 2,2$ Hz, $J_3 = 2,0$ Hz), 7,36 (2H, d, $J = 2,2$ Hz), 6,21 (1H, s), **RMN-¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 122,3, 126,1 (2C), 126,9 (2C), 127,7 (2C), 128,8, 140,5, 140,8, 141,7, 223,6. **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₁H₈S₃: C, 55,89%; H, 3,41%; S, 40,69%; trouvée C, 55,38%; H, 3,42%; S, 39,58%.

Poly(3'-(4-dithiocarboxyphényl)-3,3''-dioctyl-[2,2';5',2'']terthiophène-5,5''-yl) (P1)

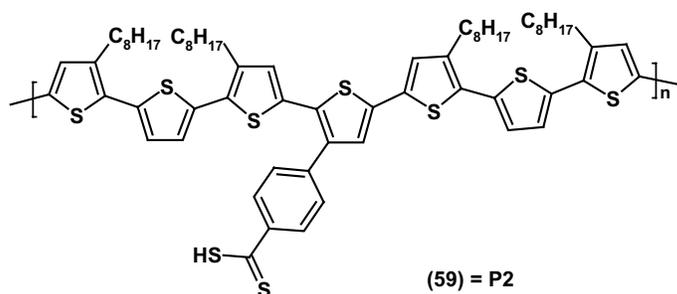


On introduit le groupement carbodithioate suivant le protocole de la p.188, en utilisant 0,47 mmol de soufre élémentaire (15 mg) et de NaOMe (25,4 mg), ainsi que la fraction éther du polymère **P_p1** (150 mg, 0,23 mmol).

Rendement: 84% (0,12 g). **Masse molaire :** 623*n g/mol. Solide marron-rouge.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 8,02 (2H, s.br), 7,49 (2H, s.br), 7,02 (1H, s.br), 6,65 (2H, s.br), 2,52 (4H, s.br), 1,64 (4H, s.br), 1,23 (20H, s.br), 0,85 (6H, s.br), **RMN-¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 225,7 (-CS₂H). **Analyse élémentaire** calculée pour C₃₅H₄₂S₅: C, 67,47%; H, 6,79%; S, 25,73%; trouvée C, 67,08%; H, 6,85%; S, 24,15%.

Poly(3''-(4-dithiocarboxyphényl)-3,3'',4''',3''''''-tétraoctyl-[2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''';5''''',2'''''';5''''''',2''''''''']septithiophène-5,5''''''') (P2)



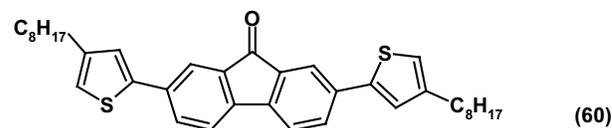
On introduit le groupement carbodithioate selon le protocole décrit en p.188, en utilisant 0,05 mmol de soufre élémentaire (1,6 mg) et de NaOMe (2,7 mg), ainsi que 27,6 mg (0,025 mmol) du polymère **P_p2**.

Rendement: 68% (20 mg). **Masse molaire :** 1176*n g/mol. Solide marron-rouge.

RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz) δ 7,98 (2H, s.br), 7,39 (2H, s.br), 7,2-6,8 (7H, m), 6,67 (4H, s.br), 2,51 (8H, s.br), 1,58 (8H, s.br), 1,25 (40H, s.br), 0,82 (12H, s.br). **RMN-¹³C** (CDCl₃, 200 MHz) δ 224,9 (-CS₂H). **Analyse élémentaire** calculée pour C₆₇H₈₂S₉: C, 68,43%; H, 7,03%; S, 24,54%; trouvée C, 69,03%; H, 7,32%; S, 22,01%.

Oligomères mixtes à base de thiophène et de fluorène

2,7-Bis-(4-octyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-one ^[27]



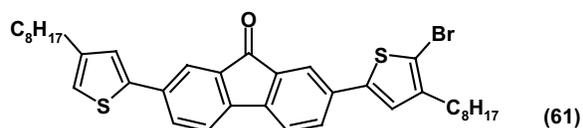
On effectue un couplage de SUZUKI, suivant le protocole de la p.174, à partir de 3,1 g (9,17 mmol) de 2,7-dibromo-fluoren-9-one, de 6,2 g (20 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(4-octylthiophen-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**36**), de 4,3 g (20 mmol) de K₃PO₄, de 1,0 g (0,9 mmol) de Pd(PPh₃)₄

dans 100 ml de DMF. Le produit précipite. Après filtration et lavage à l'éther, on sépare K_3PO_4 et le produit, en le dissolvant dans du $CHCl_3$. Cette solution est séchée sur $MgSO_4$ et concentrée.

Rendement: 49% (2,5 g). **Masse molaire :** 568,9 g/mol. Solide orange-rouge.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,88 (2H, d, $J = 1,9$ Hz), 7,68 (2H, dd, $J_1 = 7,8$ Hz, $J_2 = 1,9$ Hz), 7,47 (2H, d, $J = 7,8$ Hz), 7,22 (2H, d, $J = 1,3$ Hz), 6,90 (2H, s), 2,61 (4H, t, $J = 7,8$ Hz), 1,64 (4H, quint, $J = 7,0$ Hz), 1,4-1,2 (20H, m), 0,88 (6H, t, $J = 6,7$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,1, 22,7, 29,2, 29,3, 29,4, 30,4, 30,6, 31,9, 120,2, 120,7, 121,4, 125,1, 131,5, 135,1, 135,6, 142,6, 142,7, 144,6, 193,4. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{37}H_{44}OS_2$: C, 78,12%; H, 7,80%; O, 2,81%; S, 11,27%; trouvée: C, 77,86%; H, 7,83%; S, 11,46%.

2-(5-Bromo-4-octyl-thiophène-2-yl)-7-(4-octyl-thiophène-2-yl)-fluoren-9-one

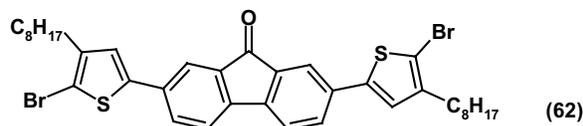


On effectue la monobromation (p.175) sur 0,5 g (0,89 mmol) de 2,7-Bis-(4-octyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-one (**60**), en utilisant 166 mg (0,93 mmol) de NBS dans du chloroforme. Le produit est purifié par recristallisation dans du méthanol.

Rendement: 94% (0,54 g). **Masse molaire :** 647,8 g/mol. Solide rouge.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,86 (1H, s), 7,72 (1H, s), 7,65 (1H, d, $J = 8,0$ Hz), 7,54 (1H, d, $J = 8,0$ Hz), 7,45 (2H, d, $J = 7,0$ Hz), 7,22 (1H, s), 7,06 (1H, s), 6,90 (1H, s), 2,56 (4H, t, $J = 6,6$ Hz), 1,64 (4H, quint, $J = 6,0$ Hz), 1,4-1,2 (20H, m), 0,89 (6H, t, $J = 6,0$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,0 (2C), 22,9 (2C), 29,9-30,3 (6C, m), 31,5 (2C), 32,4 (2C), 32,6 (2C), 110,3, 120,7 (2C), 120,9, 124,6 (2C), 125,1, 131,1 (2C), 134,8 (2C), 135,1 (2C), 138,0 (5C, m), 142,1, 142,8, 143,4, 193,2. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{37}H_{43}BrOS_2$: C, 68,60%; H, 6,69%; Br, 12,53%; O, 2,47%; S, 9,90%; trouvée: C, 68,45%; H, 6,57%; Br, 12,30%; S, 9,91%.

2,7-Bis-(5-bromo-4-méthyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-one



On effectue la dibromation (p.175) sur 0,8 g (1,4 mmol) de 2,7-Bis-(4-octyl-thiophen-2-yl)-fluoren-9-one (**60**), en utilisant 0,55 g (3,1 mmol) de NBS dans du chloroforme. Le produit est purifié par recristallisation dans du méthanol.

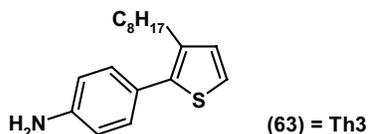
Rendement: 85% (0,85 g). **Masse molaire :** 726,9 g/mol. Solide rouge.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,74 (2H, d, $J = 1,6$ Hz), 7,52 (2H, dd, $J_1 = 7,8$ Hz, $J_2 = 1,7$ Hz), 7,43 (2H, d, $J = 7,8$ Hz), 7,04 (2H, s), 2,55 (4H, t, $J = 7,3$ Hz), 1,65 (4H, quint, $J = 7,0$ Hz), 1,4-1,2 (20H, m), 0,90 (6H, t, $J = 6,7$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,1, 22,7, 25,2, 29,4-30,0 (6H, m), 31,9 (4C, m), 109,1, 120,8, 120,9, 124,6, 131,1, 134,8, 135,1, 142,1, 142,8, 143,4,

192,8. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{17}H_{29}BrO_2S$: C, 61,16%; H, 5,83%; Br, 21,99%; O, 2,20%; S, 8,82%; trouvée: C, 61,53%; H, 5,83%; S, 8,51%.

Synthèse de ligands oligothiophènes pour greffage indirect sur la surface de nanocristaux

4-(3-Octyl-thiophèn-2-yl)-phénylamine (Th3)

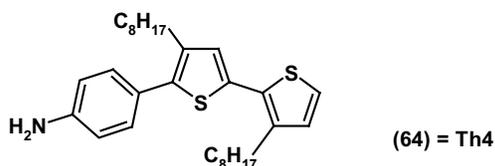


On effectue un couplage de type SUZUKI, suivant le protocole décrit en p.174, à partir de 1,38 g (5 mmol) de 2-bromo-3-octylthiophène (**32**), de 1,20 g (5,5 mmol) de 4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline, de 1,17 g (5,5 mmol) de K_3PO_4 et de 290 mg (0,25 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (CH_2Cl_2).

Rendement: 47% (667 mg). **Masse molaire :** 287,5 g/mol. Huile jaune.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,22 (2H, dt, $J_1 = 8,6$ Hz, $J_2 = 2,1$ Hz), 7,15 (1H, d, $J = 5,4$ Hz), 6,94 (1H, d, $J = 5,4$ Hz), 6,71 (2H, dt, $J_1 = 8,6$ Hz, $J_2 = 1,9$ Hz), 3,73 (2H, s, NH_2), 2,61 (2H, t, $J = 8,1$ Hz), 1,58 (2H, quint, $J = 6,2$ Hz), 1,4-1,2 (10H, m), 0,88 (3H, t, $J = 6,7$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,1, 22,6, 28,6, 29,2, 29,3, 29,5, 31,0, 31,8, 114,9 (2C), 122,5, 129,3, 130,4 (2C), 133,6, 136,9, 137,7, 145,3. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{18}H_{25}NS$: C, 75,21%; H, 8,77%; N, 4,87%; S, 11,15%; trouvée: C, 74,80%; H, 8,48%; N, 4,53%; S, 10,86%.

4-(4,3'-Dioctyl-[2,2']bithiophèn-5-yl)-phénylamine (Th4)

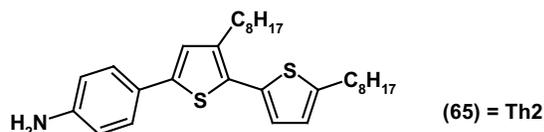


On effectue un couplage de type SUZUKI, suivant le protocole de la p.174, à partir de 1,0 g (2,2 mmol) de 5'-bromo-3,4'-dioctyl-2,2'-bithiophène (**44**), de 0,52 g (2,4 mmol) de 4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline, 0,5 g (2,4 mmol) de K_3PO_4 et de 130 mg (0,1 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (CH_2Cl_2).

Rendement: 11% (117 mg). **Masse molaire :** 481,8 g/mol. Huile jaune.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,28 (2H, d, $J = 8,2$ Hz), 7,13 (1H, d, $J = 5,1$ Hz), 6,89 (1H, d, $J = 5,1$ Hz), 6,72 (1H, s), 6,58 (2H, d, $J = 8,2$ Hz), 3,71 (2H, s, NH_2), 2,60 (4H, t, $J = 6,8$ Hz), 1,59 (4H, quint, $J = 6,5$ Hz), 1,4-1,1 (20H, m), 0,87 (6H, t, $J = 6,5$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,0 (2C), 23,3 (2C), 25,8 (2C), 28,8 (2C), 29,3 (2C), 29,4 (2C), 31,0 (2C), 31,8 (2C), 115,4 (2C), 122,5, 123,2, 127,9, 129,3, 130,4 (2C), 133,6, 136,9, 137,7, 138,3, 142,5, 145,3. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{30}H_{43}NS_2$: C, 74,79%; H, 9,00%; N, 2,91%; S, 13,31%; trouvée: C, 74,80%; H, 8,85%; N, 2,71%; S, 12,67%.

4-(3,5'-Diocetyl-[2,2']bithiophène-5-yl)-phénylamine (Th2)

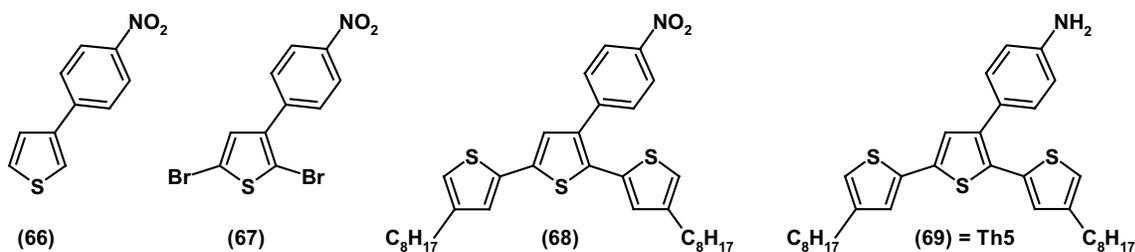


On effectue un couplage de type SUZUKI, suivant le protocole de p.174, à partir de 0,70 g (1,5 mmol) de 5-bromo-3,5'-dioctyl-2,2'-bithiophène (**43**), de 0,36 g (1,6 mmol) de 4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline, de 0,35 g (1,6 mmol) de K_3PO_4 et de 86 mg (0,1 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (CH_2Cl_2).

Rendement: 35% (250 mg). **Masse molaire :** 481,8 g/mol. Huile jaune.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,22 (2H, d, $J = 8,6$ Hz), 6,8-6,5 (5H, m), 3,73 (2H, s, NH_2), 2,58 (4H, t, $J = 7,6$ Hz), 1,59 (4H, quint, $J = 6,6$ Hz), 1,4-1,2 (20H, m), 0,89 (6H, t, $J = 6,6$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,1 (2C), 23,0 (2C), 25,8, 28,6 (2C), 29,2 (2C), 29,3 (2C), 29,5, 31,0 (2C), 31,8 (2C), 115,1 (2C), 122,5, 123,2, 127,9, 129,3, 130,4 (2C), 133,6, 136,9, 137,7, 142,5, 144,9, 145,3. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{30}H_{43}NS_2$: C, 74,79%; H, 9,00%; N, 2,91%; S, 13,31%; trouvée: C, 74,59%; H, 8,89%; N, 2,77%; S, 12,95%.

4-(4,4''-Diocetyl-[2,2';5',2'']terthiophène-3'-yl)-phénylamine (Th5)



On effectue une réaction de couplage de type SUZUKI (*cf.* p. 174) à partir de 2,17 g (11 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(thièn-3-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**25**), de 2,5 g (10 mmol) de 4-iodo-nitrobenzène, de 4,25 g (20 mmol) de K_3PO_4 et de 580 mg (0,5 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$ dans 30 ml de DMF. Le produit est purifié par récrystallisation dans du méthanol.

Rendement: 90% (1,8 g) en **66**. **Masse molaire :** 205 g/mol. Solide beige.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 8,19 (2H, d, $J = 8,2$ Hz), 7,68 (2H, d, $J = 8,1$ Hz), 7,5-7,3 (3H, m); **RMN- ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 121,9, 124,3 (2C), 128,0 (3C), 142,4 (2C), 148,0. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{10}H_7NO_2S$: C, 58,52%; H, 3,44%; N, 6,82%; O, 15,59%; S, 15,62%; trouvée: C, 58,32%; H, 3,25%; N, 6,26%; S, 15,02%.

Après, on dibrome 554 mg (2,7 mmol) de 3-(4-nitrophenyl)thiophène (**66**) selon le protocole décrit en p. 175, en utilisant 1,2 g (6,8 mmol) de NBS. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (éluant : pentane, 5% éther diéthylique).

Rendement: 71% (0,7 g) en **67**. **Masse molaire :** 363 g/mol. Solide jaunâtre.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 8,17 (2H, d, $J = 8,0$ Hz), 7,65 (2H, d, $J = 8,0$ Hz), 6,92 (1H, s); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 112,6, 118,6, 124,2 (2C), 127,8 (2C), 129,5, 142,5, 147,8, 148,3. **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2\text{NO}_2\text{S}$: C, 30,09%; H, 1,39%; Br, 44,02%; N, 3,86%; O, 8,81; S, 8,83%; trouvée: C, 29,67%; H, 1,30%; Br, 44,67%; N, 3,65%; S, 8,03%.

Ensuite, on couplage via une réaction de type SUZUKI (*cf.* p. 174) 0,7 g (1,9 mmol) de 2,5-dibromo-3-(4-nitrophényl)thiophène (**67**) et 1,31 g (4,2 mmol) de 5,5-diméthyl-2-(4-octylthièn-2-yl)[1,3,2]dioxaborinane (**36**), en utilisant 890 mg (4,2 mmol) de K_3PO_4 et 110 mg (0,1 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dans 30 ml de DMF. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (éluant : 10% éther diéthylique / pentane).

Rendement: 35% (0,66 g) en **68**. **Masse molaire :** 593,9 g/mol. Solide jaune.

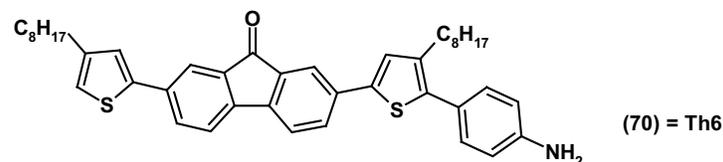
RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 8,19 (2H, d, $J = 8,1$ Hz), 7,65 (2H, d, $J = 8,0$ Hz), 7,05 (1H, s), 6,8-6,5 (4H, m), 2,42 (4H, t, $J = 7,8$ Hz), 1,53 (4H, quint, $J = 6,8$ Hz), 1,4-1,1 (20H, m), 0,81 (6H, t, $J = 7,0$ Hz); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 14,1 (2C), 23,2 (2C), 30,0 (6C, m), 31,3 (2C), 32,5 (2C), 33,0 (2C), 121,2 (3C), 124,3 (2C), 125,2 (2C), 127,8 (2C), 138,5 (3C), 139,4, 142,7, 143,1 (2C), 144,7, 148,4. **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{NO}_2\text{S}_3$: C, 68,76%; H, 7,30%; N, 2,36%; O, 5,39%; S, 16,20%; trouvée: C, 67,88%; H, 6,98%; N, 2,15%; S, 15,86%.

Finalement, on réduit la fonction nitro en amino, par l'action di chlorure de nickel (NiCl_2) et du hydroborate de sodium (NaBH_4). On part de 1,2 g (2,1 mmol) de 3'-(4-nitrophényl)-4,4''-dioctyl-[2,2';5',2'']terthiophene (**68**), que l'on place avec 1,05 g (4,4 mmol) de NiCl_2 dans 20 ml de méthanol anhydre à 0°C. On y additionne en petites portions 0,4 g (11 mmol) de NaBH_4 . On laisse réagir pendant 30 min à 0°C, puis pendant 2 h à température ambiante. Après évaporation du solvant, on ajoute 20 ml d'HCl à 1 M, puis 30 ml de NH_4OH à 1M et on filtre. Le résidu noir est dispersé dans du chloroforme et filtré. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et concentrée.

Rendement: 28% (0,33 g) en **Th5**. **Masse molaire :** 563,9 g/mol. Huile jaune.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 7,25 (2H, d, $J = 8,0$ Hz), 7,05 (1H, s), 6,8-6,4 (6H, m), 3,78 (2H, s), 2,47 (4H, t, $J = 7,6$ Hz), 1,55 (4H, quint, $J = 7,0$ Hz), 1,4-1,1 (20H, m), 0,81 (6H, t, $J = 7,2$ Hz); **RMN ^{13}C** (CDCl_3 , 200 MHz) δ 14,2 (2C), 23,1 (2C), 30,1 (6C, m), 31,3 (2C), 32,5 (2C), 33,1 (2C), 115,8 (2C), 121,4 (3C), 125,4 (2C), 126,6, 127,9 (2C), 138,3 (3C), 139,2, 143,1 (2C), 144,8, 147,1. **Analyse élémentaire** calculée pour $\text{C}_{34}\text{H}_{45}\text{NS}_3$: C, 72,42%; H, 8,04%; N, 2,48%; S, 17,06%; trouvée: C, 72,05%; H, 7,84%; N, 2,18%; S, 16,82%.

2-[5-(4-Amino-phényl)-4-octyl-thiophèn-2-yl]-7-(4-octyl-thiophèn-2-yl)-fluorèn-9-one (Th6)



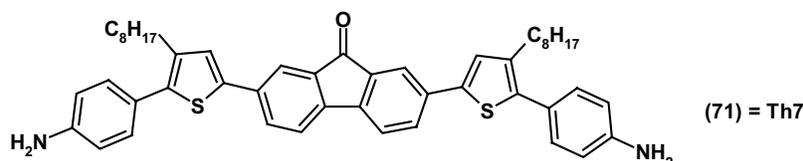
On effectue un couplage de type SUZUKI, suivant le protocole de la p.174, à partir de 0,54 g (0,86 mmol) de 2-(5-Bromo-4-octyl-thiophèn-2-yl)-7-(4-octyl-thiophèn-2-yl)-fluorèn-9-one (**61**), de 0,21 g (0,94 mmol) de 4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline, de 0,2 g

(0,94 mmol) de K_3PO_4 et de 50 mg (0,04 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (CH_2Cl_2).

Rendement: 51% (0,29 g). **Masse molaire :** 660,0 g/mol. Solide rouge foncé.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,92 (2H, d, $J = 1,5$ Hz), 7,64 (2H, dd, $J_1 = 7,8$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz), 7,42 (2H, d, $J = 7,8$ Hz), 7,25 (2H, d, $J = 8,3$ Hz), 7,23 (1H, s), 6,98 (2H, d, $J = 2,0$ Hz), 6,85 (2H, d, $J = 2,0$ Hz), 6,71 (2H, d, $J = 8,3$ Hz), 3,78 (2H, s, NH_2), 2,60 (4H, t, $J = 7,1$ Hz), 1,64 (4H, quint, $J = 6,8$ Hz), 1,4-1,2 (20H, m), 0,89 (6H, t, $J = 6,8$ Hz). **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{43}H_{49}NOS_2$: C, 78,25%; H, 7,48%; N, 2,12%; O, 2,42%; S, 9,72%; trouvée: C, 78,21%; H, 7,59%; N, 1,94%; S, 9,27%.

2,7-Bis-[5-(4-amino-phényl)-4-octyl-thiophèn-2-yl]-fluorèn-9-one (Th7)



On effectue un bi-couplage de type SUZUKI, selon le protocole de la p.174, à partir de 0,63 g (0,88 mmol) de 2,7-Bis-(5-bromo-4-méthyl-thiophen-2-yl)-fluorene-9-one (**62**), de 0,42 g (1,94 mmol) de 4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)aniline, de 0,4 g (1,94 mmol) de K_3PO_4 et de 101 mg (0,09 mmol) de $Pd(PPh_3)_4$. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide ($CH_2Cl_2/5\%$ MeOH).

Rendement: 53% (0,35 g). **Masse molaire :** 751,1 g/mol. Solide violet foncé.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,88 (2H, d, $J = 1,3$ Hz), 7,66 (2H, dd, $J_1 = 7,8$ Hz, $J_2 = 1,6$ Hz), 7,44 (2H, d, $J = 7,8$ Hz), 7,25 (4H, d, $J = 8,3$ Hz), 7,24 (2H, s), 6,73 (4H, d, $J = 8,3$ Hz), 3,78 (4H, s, NH_2), 2,62 (4H, t, $J = 7,3$ Hz), 1,63 (4H, quint, $J = 6,5$ Hz), 1,4-1,2 (20H, m), 0,88 (6H, t, $J = 6,7$ Hz); **RMN ^{13}C** ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 14,1, 22,6, 28,9, 29,2, 29,4, 29,5, 30,9, 31,9, 115,0, 120,6, 124,5, 126,2, 130,2 (2C), 131,1, 135,5, 139,0, 139,5, 142,5, 146,0, 193,6. **Analyse élémentaire** calculée pour $C_{49}H_{54}N_2OS_2$: C, 78,36%; H, 7,25%; N, 3,73%; O, 2,13%; S, 8,54%; trouvée: C, 78,26%; H, 7,02%; N, 3,40%; S, 8,09%.

IV.2.3 Synthèse de ligands oligoanilines (ligands A)

Tétraaniline monofonctionnel par oxydation chimique (A₁₄-EB) ^[32]

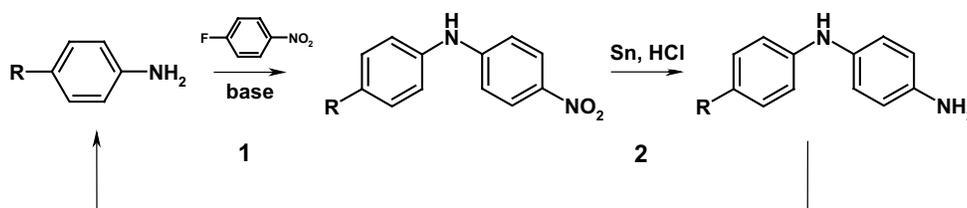
Le tétramère d'aniline, à l'état d'oxydation d'émeraude base (**A₁₄-EB**), a été préparé par Patrice RANNOU, suivant la méthode décrite dans la référence 33. La préparation peut être décrite de la manière suivante : 7,28 g (33 mmol) du sel hydrochlorique de la N-phényl-1,4-phénylène-diamine sont dissous dans 600 ml de HCl 1M. La solution est ensuite transférée dans un réacteur à double paroi connecté à une unité de refroidissement et refroidi à 0 °C. Ensuite, 17,84 g (66 mmol) de chlorure ferrique hexahydraté sont dissous à température ambiante dans 104 ml de solution aqueuse d'HCl 0,1 M. La solution obtenue est ensuite refroidie à 0 °C, et ajoutée rapidement à la solution de dianiline hydrochlorée. Immédiatement après l'addition, le mélange

réactionnel prend une teinte bleu-vert et devient pâteux. Le produit est ensuite filtré, lavé 20 fois avec 250 ml d'HCl 0,1 M, et séché 12 h. Le sel **A₄-EB·HCl** obtenu est ensuite placé en suspension dans de l'eau distillée pendant 2 heures, pour permettre une bonne dispersion, déprotoné dans 2500 ml d'ammoniaque 0,1 M, puis séché par pompage sous vide dynamique secondaire (10^{-5} mbar) jusqu'à masse constante.

Rendement: 90% (5,4 g). **Masse molaire:** 364,5 g/mol. Solide noir.

Analyse élémentaire calculée pour $C_{24}H_{20}N_4$: C, 79,10%; H, 5,53%; N, 15,37%; calculée pour $C_{24}H_{20}N_4 \cdot 1H_2O$: C, 75,20%; H, 5,78%; N, 14,61%; O, 4,41%; trouvée: C, 75,86%; H, 5,25%; N, 14,54%. **UV-vis** (DMSO): $\lambda_{max} = 304$ nm, $\lambda = 590$ nm. **FT-IR** (ν [cm^{-1}]): 3389 (m), 3379 (m), 3300 (w), 3205 (w), 3080 (m), 3040 (m), 3030 (m), 1598 (s), 1518 (s), 1330 (s), 1167 (s), 1124 (m), 848 (s), 750 (s), 695 (s). **MS-ESI** (H^+ Mode): m/z calculé = 364,17 m_{H^+}/z trouvé = 365,30. La GPC ne montre qu'un seul pic symétrique.

Oligoanilines par condensations successives – protocoles généraux ^[34]



1) Couplage S_NAr entre 4-fluoronitrobenzène et amine aromatique

On place 1 équivalent de l'amine aromatique (mono- ou diamine) avec 1 équivalent par fonction amine de 4-fluoronitrobenzène dans du diméthylsulfoxyde sous flux d'argon. On y ajoute de la triéthylamine (1,2 *éq./amine*). Le mélange est porté à reflux pendant 3 jours. On précipite dans de l'eau distillée, filtre, lave plusieurs fois et sèche. Le produit est purifié par colonne de chromatographie liquide (20% acétone, 80% dichlorométhane). Si nécessaire, on recristallise encore dans du méthanol.

2) Réduction des groupes nitro en amines

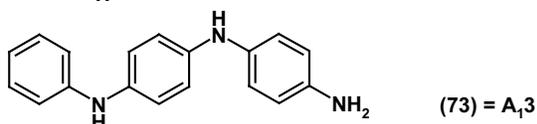
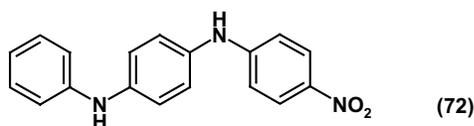
Les dérivés nitro sont agités dans l'acide chlorhydrique concentré à 37% sous atmosphère inerte pendant 15 min à température ambiante. On y ajoute 15 équivalents de poudre d'étain et de l'acide chlorhydrique en petites portions. Le mélange est chauffé au reflux pendant 3 h jusqu'à la formation d'un précipité jaunâtre. On ajoute de la soude à 20wt-%, puis lentement des granulés de NaOH jusqu'à pH=12. Le précipité blanc est filtré sous atmosphère inerte et lavé plusieurs fois à la soude 20wt-%, puis à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Le solide est séché dans un dessiccateur sur KOH, puis sous vide. Les produits aminés sous leur forme complètement réduite, de la leucoéméraldine base, sont gardés sous atmosphère inerte dans la boîte à gants.

3) Oxydation partielle de la leucoéméraldine base en éméraldine base

On prépare une suspension de l'oligoaniline sous forme leucoéméraldine base (1 *éq.*) dans de l'acide chlorhydrique 0,1 M. On agite pendant 30 min à 0°C. On prépare une solution de persulfate d'ammonium (1 *éq.*) dans l'acide chlorhydrique 0,1 M refroidit à 0°C. La solution oxydante est ajoutée goutte à goutte à la suspension sous agitation vigoureuse. La suspension prend une couleur vert-foncée. On laisse réagir pendant 3 h à 0°C. On verse la suspension dans l'eau distillée et filtre. Le précipité vert est lavé plusieurs fois à l'eau. Puis, on déprotone pendant 16 h à température ambiante dans l'ammoniac 0,1 M. La couleur change vers bleu. On filtre, lave à l'eau et sèche sur KOH.

Oligoanilines monofonctionnels (ligands A_{1n}) ^[35]

Trimère Ph/NH₂ à l'état d'oxydation de leucoéméraldine base (LEB) (A₁₃)



Nous avons couplé 18,5 g (0,1 mol) de N-phényl-1,4-phénylènediamine avec 14,1 g (0,1 mol) de 4-fluoronitrobenzène, en utilisant 17 ml (0,12 mol) de triéthylamine (*cf.* p.195).

Rendement : 97% (29,6 g) en (72). **Masse molaire** : 305,3 g/mol. Solide rouge.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 9,14 (1H, s), 8,19 (1H, s), 8,06 (2H, d, $J = 9,4$ Hz), 7,25-7,05 (8H, m), 6,95-6,77 (3H, m); **RMN ¹³C** (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 112,2 (2C_t), 116,2 (2C_t), 117,9 (2C_t), 119,3 (C_t), 123,4 (2C_t), 126,1 (2C_t), 129,0 (2C_t), 131,7 (C_q), 136,9 (C_q), 139,9 (C_q), 143,5 (C_q), 151,9 (C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₈H₁₅N₃O₂: C, 70,81%; H, 4,95%; N, 13,76%; O, 10,48%; calculée pour C₁₈H₁₅N₃O₂·H₂O: C, 66,86%; H, 5,30%; N, 13,00%; O, 14,84%; trouvée: C, 67,06%; H, 5,25%; N, 12,55%. **FT-IR** (ν [cm⁻¹]): 3384, 3314, 3180, 3018, 1588, 1492, 1274, 1180, 1104, 996, 874, 826, 746, 692.

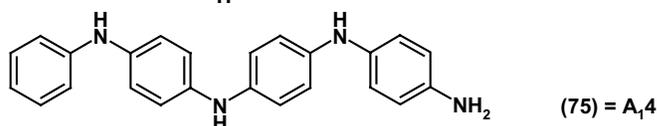
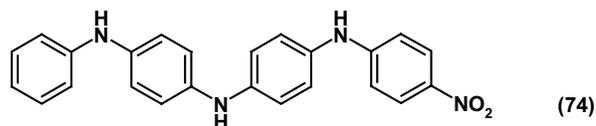
20 g (0,065 mol) de 72 sont réduits à l'aide de 39 g (0,33 mol) d'étain en poudre et de 80 ml d'acide chlorhydrique concentré, selon le protocole de la p.195.

Rendement : 47% (8,5 g). **Masse molaire** : 275,4 g/mol. Solide blanc-jaunâtre.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 7,69 (1H, s, NH), 7,30 (1H, s, NH), 7,11 (2H, t, $J = 7,5$ Hz), 6,94 (2H, d, $J = 8,6$ Hz), 6,84 (2H, d, $J = 8,6$ Hz), 6,78 (4H, dd, $J_1 = 8,3$ Hz, $J_2 = 2,7$ Hz), 6,63 (1H, t, $J = 7,5$ Hz), 6,51 (2H, d, $J = 8,6$ Hz), 4,68 (2H, s, NH₂); **RMN ¹³C** (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 114,0 (2C_t), 114,7 (2C_t), 115,3 (2C_t), 117,3 (C_t), 120,8 (2C_t), 121,2 (2C_t), 128,8 (2C_t), 132,9 (C_q), 133,3 (C_q), 140,9 (C_q), 142,8 (C_q), 145,8 (C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₈H₁₇N₃: C, 78,52%; H, 6,22%; N, 15,26%; calculée pour C₁₈H₁₇N₃·H₂O: C, 73,70%; H, 6,53%; N, 14,32%; O, 5,45%; trouvée: C, 73,21%; H, 6,67%; N, 13,76%. **UV-vis** (DMSO): λ_{max}

= 302 nm. **FT-IR** (ν [cm^{-1}]): 3364, 3174, 3006, 1596, 1504, 1494, 1296, 1250, 1220, 1170, 868, 814, 742, 692.

Tétramère Ph/NH₂ (LEB) (A₁4)



Nous avons effectué la réaction de couplage, selon le protocole décrit en p.195, à partir de 1,0 g (3,6 mmol) de (A₁3), de 0,51 g (3,6 mmol) de 4-fluoronitrobenzène et de 0,5 ml (4,3 mmol) de triéthylamine.

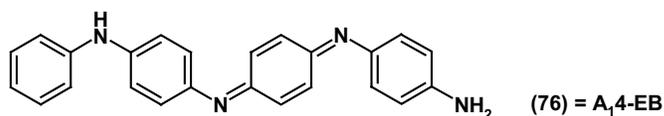
Rendement : 73% (1,0 g) en (74). **Masse molaire** : 396,5 g/mol. Solide rouge-brun.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 200 MHz): 9,07 (1H, s), 8,03 (2H, d, *J* = 8,6 Hz), 7,95 (1H, s), 7,89 (1H, s), 7,2-6,6 (15H, m); **RMN ¹³C** (DMSO-*d*₆, 200 MHz): 112,0 (2C_t), 114,9 (2C_t), 116,0 (2C_t), 118,2 (C_t), 119,3 (2C_t), 119,7 (2C_t), 123,8 (2C_t), 126,1 (2C_t), 128,9 (2C_t), 130,4 (C_q) 136,3 (C_q), 136,5 (C_q), 136,6 (C_q), 141,8 (C_q), 144,8 (C_q), 152,2 (C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour C₂₄H₂₀N₄O₂: C, 72,71%; H, 5,08%; N, 14,13%; O, 8,07%; calculée pour C₂₄H₂₀N₄O₂·1H₂O: C, 69,55%; H, 5,35%; N, 13,52%; O, 11,58%; trouvée: C, 68,29%; H, 5,57%; N, 12,97%. **FT-IR** (ν [cm^{-1}]): 3358, 3298, 3014, 1590, 1492, 1276, 1174, 1106, 806, 744, 692.

Nous avons réduit 0,5 g (1,3 mmol) de 74 par 1,15 g (10 mmol) d'étain en poudre et 25 ml acide chlorhydrique concentré, selon le protocole p.195.

Lors du traitement, nous nous apercevons que le tétramère devient bleu, c'est-à-dire qu'il s'oxyde. Nous ne isolant alors pas le produit réduit, 74, mais enchaînons tout de suite sur l'oxydation partielle vers la forme émeraude base.

Tétramère Ph/NH₂ (EB) (A₁4-EB)



Nous sommes partis de la totalité du produit intermédiaire « A₁4 » partiellement oxydé, et l'avons oxydés à son état semi-oxydé avec 0,3 g de persulfate d'ammonium, selon le protocole décrit en p.196.

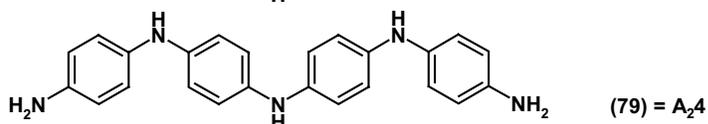
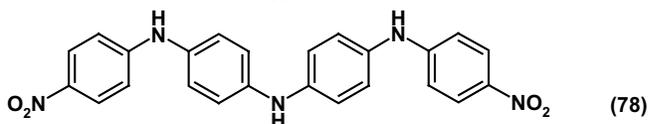
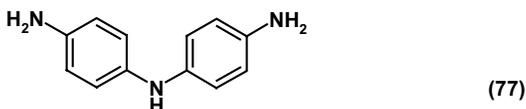
Rendement sur 2 étapes : 60% (0,3 g) en (A₁4-EB). **Masse molaire** : 366,5 g/mol. Solide noir.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 8,37 (1H, s, NH), 7,23 (2H, d, *J* = 7,0 Hz), 7,11 (4H, d, *J* = 5,0 Hz), 7,0-6,7 (9H, m), 6,62 (2H, d, *J* = 8 Hz), 5,51 (2H, s, NH₂). **UV-vis** (DMSO): λ_{max} = 306 nm, $\lambda = 591$ nm. **FT-IR** (ν [cm^{-1}]): 1597 (s), 1497 (s), 1320 (m), 1166 (w), 839 (m), 745 (m), 692

(w). Les caractérisations sont identiques à celle de **A₁4-EB** obtenu par oxydation chimique (p.194).

Les oligoanilines bifonctionnels (A_{2n})^[35]

tétramère NH₂/NH₂ (LEB) (A_24)



Nous avons placé de la 4,4'-diaminodiphénylamine sulfate (pureté 90%, 12,1 g, 36,6 mmol) dans 200 ml d'une solution KOH (1wt-%). Nous avons y ajouté de la pyrosulfite de sodium (7,0 g, 36,6 mmol). Le mélange est porté à reflux pendant 30 min, puis il est filtré à chaud. En refroidissant la solution, le produit blanc cristallise. Il est récupéré par filtration et séchage sous vide dynamique.

Rendement : 62% (4,5 g) en (77). **Masse molaire** : 199,3 g/mol. Solide blanc.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 6,68 (4H, d, $J = 8,3$ Hz), 6,55 (4H, d, $J = 8,3$ Hz), 5,42 (5H, s.br); **RMN ¹³C** (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 116,0 (4C_t), 118,4 (4C_t), 136,3 (2C_q), 138,9 (2C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour C₁₂H₁₃N₃: C, 72,34%; H, 6,58%; N, 21,09%; calculée pour C₁₂H₁₃N₃·1H₂O: C, 66,34%; H, 6,96%; N, 19,34%; O, 7,36%; trouvée: C, 65,86%; H, 6,09%; N, 18,63%. **UV-vis** (DMSO): $\lambda_{max} = 318$ nm. **FT-IR** (ν [cm⁻¹]): 3414, 3312, 3200, 3006, 1620, 1504, 1268, 1234, 1122, 1072, 816.

Nous avons couplé 2 *éq.* de 4-fluoronitrobenzène (3,99 g, 28 mmol) sur les deux groupes aminos de (77) (2,81 g, 14 mmol), à l'aide de 4,8 ml (34 mmol) de triéthylamine, selon le protocole de p.195.

Rendement : 49% (3,1 g) en (78). **Masse molaire** : 441,5 g/mol. Solide rouge bordeaux.

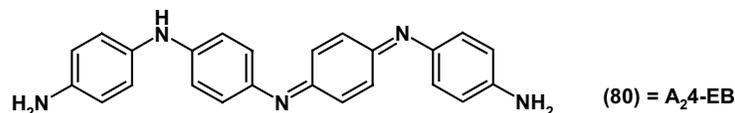
RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 9,14 (2H, s), 8,24 (1H, s), 8,06 (4H, d, $J = 9,4$ Hz), 7,14 (8H, s), 6,92 (4H, d, $J = 9,4$ Hz); **RMN ¹³C** (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 112,2 (4C_t), 117,5 (4C_t), 123,5 (4C_t), 126,1 (4C_t), 131,6 (2C_q), 136,9 (2C_q), 140,2 (2C_q), 151,9 (2C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour C₂₄H₁₉N₅O₄: C, 65,30%; H, 4,34%; N, 15,86%; O, 14,50%; calculée pour C₂₄H₁₉N₅O₄·1H₂O: C, 62,74%; H, 4,61%; N, 15,24%; O, 17,41%; trouvée: C, 64,09%; H, 4,65%; N, 14,50%. **FT-IR** (ν [cm⁻¹]): 3218, 1588, 1594, 1268, 1174, 1102, 822, 748, 730, 692.

Finalement, 2,87 g (6,5 mmol) de **78** sont réduits par 11,6 g d'étain en poudre et 80 ml d'acide chlorhydrique concentré, selon le protocole de la p.195.

Rendement : 95% (2,35g). **Masse molaire** : 381,5 g/mol. Solide blanc-gris.

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 200 MHz) δ 7,21 (1H, s), 7,09 (2H, s), 6,9-6,6 (12H, m), 6,49 (4H, d, $J = 8,0$ Hz), 4,60 (4H, s); **RMN ^{13}C** (DMSO- d_6 , 200 MHz) δ 114,8 (4C_t), 116,5 (4C_t), 117,9 (4C_t), 119,8 (4C_t), 133,9 (2C_q), 136,6 (2C_q), 138,5 (2C_q), 142,1 (2C_q). **Analyse élémentaire** calculée pour C₂₄H₂₃N₅: C, 75,56%; H, 6,08%; N, 18,36%; calculée pour C₂₄H₂₃N₅·H₂O: C, 72,16%; H, 6,31%; N, 17,53%; O, 4,00%; trouvée: C, 72,80%; H, 6,45%; N, 17,11%. **UV-vis** (DMSO): $\lambda_{max} = 324$ nm. **FT-IR** (ν [cm⁻¹]): 3348, 3170, 3002, 1602, 1494, 1296, 1254, 1214, 1116, 810.

tétramère NH₂/NH₂ (EB) (A₂4-EB)



A₂4 (2,35 g, 6,2 mmol) est transformé dans sa forme semi-oxydée par 1,41 g (6,2 mmol) de persulfate d'ammonium, selon le protocole décrit en p.196.

Rendement : 77% (1,8 g) en A₂4-EB. **Masse molaire** : 379,5 g/mol. Solide noir.

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 200 MHz) δ 9,80 (1H, s), 7,88 (1H, s), 7,0-6,6 (16H, m), 5,7-5,6 (2H, m), 4,85 (1H, s). **Analyse élémentaire** calculée pour C₂₄H₂₁N₅: C, 75,97%; H, 5,58%; N, 18,48%; calculée pour C₂₄H₂₁N₅·H₂O: C, 72,52%; H, 5,83%; N, 17,62% ; O, 4,03%; trouvée: C, 73,05%; H, 5,00%; N, 17,47%. **UV-vis** (DMSO): $\lambda_{max} = 318$ nm, $\lambda = 608$ nm. **FT-IR** (ν [cm⁻¹]): 3294, 1590, 1492, 1272, 1160, 822.

IV.3 Fonctionnalisation de la surface de nanocristaux

Dans ce chapitre nous présenterons les protocoles pour fonctionnaliser la surface de nanocristaux par échange de ligands en général, et par greffage de ligands oligomères ou polymères π -conjugués en particulier. Dans ce dernier cas, nous distinguerons entre un greffage direct de toute la molécule sur la surface et une post-fonctionnalisation du nanocristal enrobé par des ligands bifonctionnels.

IV.3.1 Protocole général d'échange de ligands

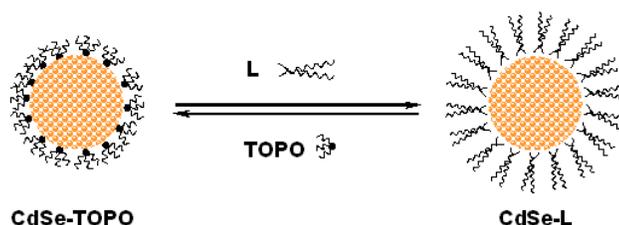


Figure IV-3 Représentation schématique de la réaction d'échange de ligands à l'exemple de nanocristaux CdSe passivés par des molécules de TOPO et de nouveaux ligands L.

Après leur synthèse, les nanocristaux sont enrobés par une couche d'oxyde de tri-(n-octyl)phosphine, d'acide stéarique ou une autre molécule utilisée lors de la synthèse. Ces surfactants sont liés aux atomes de surface de nanocristaux par interactions coordinantes et peuvent être échangés par des ligands (**L**) possédant une affinité plus élevée pour la surface des nanocristaux. L'échange est une réaction d'équilibre (**Figure IV-3**, III.2.1, p.59, III.2.3, p.68) et peut alors être déplacé en faveur de produits (**CdSe-L**) en utilisant un excès des nouveaux ligands L. Pour les ligands à forte affinité (ex. carbodithioate), un excès de 10 molécules par atome surfacique de cadmium est suffisant, tandis qu'un excès plus grand (~50) peut être nécessaire pour des ligands à plus faible affinité (ex. thiols). La réaction proprement dite est effectuée dans un bon solvant pour toutes les espèces présentes (ex. **CdSe-TOPO**, **CdSe-L**, **TOPO**, **L**), souvent il s'agit du chloroforme. La durée de réaction dépend des ligands L et de leur affinité pour la surface : elle peut varier de quelques heures (ex. carbodithioate) à quelques jours (ex. thiols). Un autre paramètre qui peut déterminer que l'échange soit complet est la température : dans certains cas il est possible d'effectuer la réaction à température ambiante (ex. carbodithioate) ou en chauffant légèrement jusqu'à 40°C (ex. thiols), mais quelquefois il est nécessaire de chauffer à reflux, en utilisant les nouveaux ligands comme solvant (ex. pyridine [36]).

Les nanocristaux fonctionnalisés (**CdSe-L**) sont purifiés par précipitation dans un solvant approprié, c'est-à-dire un solvant solubilisant les nanocristaux de départ (**CdSe-TOPO**, s'il en reste) et les ligands en excès (**TOPO**, **L**), mais pas **CdSe-L**. Il s'agit souvent du méthanol pour des nanocristaux hydrophobes (ex. ligands aliphatiques, aromatiques) et de l'heptane pour des nanocristaux hydrophiles (ex. ligands éthoxy, hydroxyles, *etc.*). On sépare le précipité de la solution par centrifugation. Ensuite les nanocristaux sont lavés plusieurs fois, puis séchés sous vide ou sous flux d'argon. Finalement, les nanocristaux peuvent être dispersés dans le solvant souhaité.

Note : Pour assurer la conservation des propriétés du nanocristal (notamment des propriétés optiques) et éviter une oxydation des nanocristaux, tous les solvants utilisés sont des solvants anhydres et on travaille sous atmosphère inerte. Les nanocristaux sont généralement stockés sous forme solide, au noir et sous atmosphère inerte.

IV.3.2 Fonctionnalisation des nanocristaux par échange direct de ligands

Fonctionnalisation de la surface des nanocristaux par de ligands « L » et les ligands thiols correspondants

CdSe-L1

Une solution contenant 20 mg d'acide tridécanedithioïque (**L1**) dans 1 ml de CHCl_3 est additionnée à 10 mg de nanocristaux de CdSe (\varnothing 4,2 nm) dans 1 ml de CHCl_3 . Le mélange est agité à 25°C pendant 3 h, puis précipité et lavé avec du MeOH.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 3,0-2,8 (2H, s.br), 1,6-1,4 (2H, s.br), 1,4-1,0 (17,4H, m), 1,0-0,6 (3H, s.br). *L'intégration révèle que moins de 10% du TOPO initial reste sur les nanocristaux.*
UV-vis (CHCl_3): $\lambda = 578$ nm (pic excitonique), $\lambda = 470$ nm.

CdSe-L2, CdSe-L2', CdSe-L5, CdSe-L5'

20 mg de **L2** (ou **L5**, 15 mg dans le cas de **L2'** et **L5'**) et 10 mg de CdSe (4,2 nm) dans 2 ml de CHCl_3 sont agités à 25°C pendant 2 h, puis précipitée et lavés dans de l'heptane.

UV-vis (**EtOH**): $\lambda = 576$ -578 nm (pic excitonique), $\lambda = 468$ -470 nm.

CdSe-L4

20 mg d'acide 4-méthylthiobenzoïque (**L4**) et 10 mg de CdSe (4,2 nm) dans 2 ml de CHCl_3 sont agités à 25°C pendant 2 h, puis précipitée et lavés dans du méthanol.

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) δ 7,96 (2H, d, $J = 8,3$ Hz), 7,17 (2H, d, $J = 8,3$ Hz), 2,34 (3H, s), 1,6-1,4 (0,2H, s.br), 1,4-1,0 (1,2H, s.br), 1,0-0,6 (0,3H, s.br). *L'intégration révèle que moins de 5% du TOPO initial reste sur les nanocristaux.* **UV-vis** (CHCl_3): $\lambda = 323$ nm (π - π^*).

CdSe-HS-Alk

20 mg de dodécane-thiol ($C_{12}H_{25}-SH$, **Alk-SH**) et 10 mg de CdSe (4,2 nm) dans 2 ml de $CHCl_3$ sont agités à 40°C pendant 3 j, puis précipitée et lavés dans du méthanol.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 1,6-1,4 (2H, s.br), 1,4-1,0 (18,7H, m), 1,0-0,6 (3H, s.br). *L'intégration révèle qu'environ 15% du TOPO initial reste sur les nanocristaux.* **UV-vis ($CHCl_3$):** $\lambda = 561$ nm (pic excitonique), $\lambda = 460$ nm.

CdSe-HS-Alk-OH

20 mg de 6-mercaptohexanol ($HO-C_6H_{12}-SH$, **HO-Alk-SH**) et 10 mg de CdSe (4,2 nm) dans 2 ml de $CHCl_3$ sont agités à 40°C pendant 3 j, puis précipitée et lavés dans de l'heptane.

UV-vis (EtOH): $\lambda = 560$ nm (pic excitonique), $\lambda = 460$ nm.

CdSe-HS-Ar

20 mg de 4-méthoxyphénylthiol (**Ar-SH**) et 10 mg de CdSe (4,2 nm) dans 2 ml de $CHCl_3$ sont agités à 25°C pendant 3 j, puis précipitée et lavés dans du méthanol.

RMN 1H ($CDCl_3$, 200 MHz) δ 7,33 (2H, d, $J = 8,8$ Hz), 6,77 (2H, d, $J = 8,8$ Hz), 3,71 (3H, s), 1,6-1,4 (25H, s.br), 1,4-1,0 (120H, s.br), 1,0-0,6 (38H, s.br). *L'intégration révèle qu'environ 70% du TOPO initial reste sur les nanocristaux.* **UV-vis ($CHCl_3$):** $\lambda = 557$ nm (pic excitonique), $\lambda = 457$ nm.

Greffage direct d'oligomères ou polymères conjugués sur la surface des nanocristaux**CdSe-Th1**

Une solution contenant 60 mg d'acide 4-thiophène-3-yl-dithiobenzoïque (**Th1**) dans 10 ml de $CHCl_3$ est additionnée à 30 mg de nanocristaux de CdSe (\varnothing 3,2 nm) dans 5 ml de $CHCl_3$. Le mélange est agité à 25°C pendant 3 h, puis précipitée dans du MeOH. Après lavage au MeOH, à l'éther et au chloroforme, nous obtenons l'hybride rouge foncée soluble dans du DMSO.

RMN 1H ($DMSO-d_6$, 200 MHz) δ 8,29 (2H, d.br, $J \sim 8$ Hz), 8,02 (1H, dd, $J_1 = 2,8$ Hz, $J_2 = 1,4$ Hz), 7,75 (2H, d, $J = 8,6$ Hz), 7,7-7,6 (2H, m). *L'intégration révèle que moins de 5% du TOPO initial reste sur les nanocristaux.* **UV-vis (DMSO):** $\lambda = 358$ nm ($\pi-\pi^*$).

CdSe-P1

Une solution contenant 50 mg du polymère **P1** dans 2 ml de $CHCl_3$ est additionnée à 20 mg de nanocristaux de CdSe (\varnothing 3,2 nm) dans 2 ml de $CHCl_3$. Le mélange est agité à 25°C pendant 1 h, puis précipitée dans du MeOH. Après lavage au MeOH, nous obtenons une première fraction soluble à l'éther (**CdSe-P1-F_{éther}**) contenant essentiellement le polymère **P1** non greffé. La totalité de l'hybride est soluble au chloroforme (**CdSe-P1-F_{CHCl3}**).

Fonctionnalisation de la surface des nanocristaux par de ligands bifonctionnels

CdSe-L8

12 mg de 4-formyl-dithiobenzate de sodium (**L8**) sont dissout dans 2 ml d'éthanol et ajouté à une solution de 10 mg de CdSe (4,2 nm) dans 2 ml de CHCl₃. Le mélange est agité à 25°C pendant 1 h, puis précipitée et lavés dans de l'heptane.

RMN ¹H (DMSO, 200 MHz) δ 9,97 (1H, s.br), 8,29 (2H, d.br, $J \sim 8$ Hz), 7,75 (2H, d.br, $J = 8,6$ Hz). ***L'intégration révèle que moins de 5% du TOPO initial reste sur les nanocristaux.***

UV-vis (CHCl₃): $\lambda = 302$ nm (π - π^*).

IV.3.3 Post-fonctionnalisation de nanocristaux

Protocole générale

On place les nanocristaux pré-fonctionnalisés **CdSe-L8** avec env. 2n *éq.* (avec n nombre de ligands sur la surface, estimé à partir de la taille, cf. **Cadre III-1** p.56) de molécules aminées que l'on veut greffer en solution dans de l'éthanol et porte à reflux pendant 10 h. Selon les cas, l'ajout d'un co-solvant, p.ex. CHCl₃, peut être nécessaire pour augmenter la solubilité des produits de départ. Les nanocristaux précipitent généralement lors de la synthèse, sinon ils sont précipités dans un solvant approprié (ex. MeOH). La purification est effectuée par lavage successif avec différents solvants (généralement éther, CH₂Cl₂, CHCl₃ et DMSO) pour séparer les ligands libres, les nanocristaux non-fonctionnalisés et le produit, la séquence dépendant des ligands greffés.

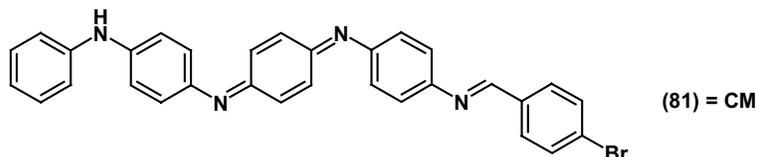
*Note: Il n'est pas indispensable de purifier les nanocristaux **CdSe-L8** lors d'une étape intermédiaire, mais ils peuvent également être utilisés tels que, contenant encore des ligands de TOPO et **L8** en excès, car ils n'interviennent pas dans la synthèse et peuvent être facilement éliminés lors de la séquence de lavage. Néanmoins, il faut augmenter l'excès de molécules aminées dans ce cas, car elles peuvent également réagir avec les ligands **L8** libres.^[37]*

Greffage de ligands monofonctionnels sur les nanocristaux pré-fonctionnalisés

CdSe-L8-A₁₄-EB

50 mg (0,14 mmol) de tétramère d'aniline (**A₁₄-EB**), dissout dans 10 ml d'éthanol, sont additionnés à une solution contenant 10 mg de nanocristaux pré-fonctionnalisés par des aldéhydes (**CdSe-L8**), puis le mélange est porté à reflux pendant 15 h et le produit commence à précipiter. Le résidu est lavé au méthanol et au chloroforme pour enlever le tétramère en excès, ainsi que les nanocristaux qui n'ont pas réagit. On récupère un solide noir (7 mg, env. 64%).

RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 7,99 (6H, s.br), 7,2-6,6 (17H, m). **UV-vis (DMSO):** $\lambda = 325$ nm, $\lambda = 618$ nm. **FT-IR** (ν [cm⁻¹]): 1697 (w), 1597 (s), 1504 (vs), 1297 (s), 1166 (m), 1012 (w) (Ar-CS₂-), 819 (m), 750 (m), 696 (w).

Composé modèle CM

A titre comparatif, nous avons synthétisé un composé modèle (**CM**) qui est identique à la partie organique de l'hybride **CdSe-L8-A₁4-EB**, mise à part le groupement bromure au lieu de la fonction d'ancrage en bout de chaîne. Il est synthétisé par la réaction de 366 mg (1 mmol) de **A₁4-EB** et 185 mg (1 mmol) de *p*-bromobenzaldéhyde au reflux dans l'éthanol.

Rendement : 74% (0,41 g) en **CM**. **Masse molaire** : 531,5 g/mol. Solide noir.

RMN ¹H (DMSO-*d*₆, 200 MHz) δ 8,43 (1H, s), 8,11 (5H, s), 7,8-7,4 (3H, m), 7,2-6,6 (14H, m). **Analyse élémentaire** calculée pour C₃₁H₂₃BrN₄: C, 70,06%; H, 4,36%; Br, 15,03%; N, 10,54%; trouvée: C, 68,15%; H, 4,50%; Br, 14,61%; N, 10,25%. **UV-vis** (DMSO): λ_{max} = 325 nm, λ = 618 nm.

CdSe-L8-Th2

20 mg de **Th2**, dissout dans 2 ml de chloroforme, sont additionnés à une solution d'éthanol contenant 5 mg de nanocristaux pré-fonctionnalisés (**CdSe-L8**), puis le mélange est porté à reflux pendant 15 h. Le résidu est lavé d'abord au méthanol, ensuite à l'éther, puis au dichlorométhane et finalement au chloroforme. Les deux premières fractions contiennent essentiellement **Th2** non greffé, tandis que **F_{CH₂Cl₂}** et **F_{CHCl₃}** contiennent l'hybride.

UV-vis (CHCl₃): λ (*F_{MeOH}*) = 348 nm, λ (*F_{éther}*) = 348 nm, λ (*F_{CH₂Cl₂}*) = 350 nm, 442 nm, λ (*F_{CHCl₃}*) = 348 nm, 450 nm, 556 nm.

Greffage de ligands bifonctionnels sur les nanocristaux pré-fonctionnalisés**CdSe-L8-A₂4-EB**

30 mg de tétramère bifonctionnel d'aniline (**A₂4-EB**), dissout dans 10 ml d'éthanol, sont additionnés à une solution contenant 10 mg de nanocristaux pré-fonctionnalisés (**CdSe-L8**), puis le mélange est porté à reflux pendant 15 h. Le résidu est lavé au méthanol et au chloroforme. On récupère un solide noir qui est soluble dans le DMSO seulement en traces.

CdSe-L8-Th7

30 mg (0,14 mmol) de tétramère d'aniline (**A₁4-EB**), dissout dans 5 ml de chloroforme, sont additionnés à une solution d'éthanol contenant 10 mg de nanocristaux pré-fonctionnalisés (**CdSe-L8**), puis le mélange est porté à reflux pendant 15 h. Le résidu est lavé d'abord au méthanol, ensuite à l'éther, puis au dichlorométhane et au chloroforme, ainsi qu'au THF. Il reste une petite quantité non soluble dans ces solvants, mais elle peut être dispersé dans le DMSO.

UV-vis (THF): λ = 348 nm.

IV.4 Références bibliographiques

- [1] Peter REISS, Sophie CARAYON, Joël BLEUSE, Adam PRON **Low polydispersity core/shell nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS type: preparation and optical studies** *Synth. Met.* **2003**, *139* (3), 649-652.
- [2] Jason TAYLOR, Tadd KIPPENY, Sandra ROSENTHAL **Surface Stoichiometry of CdSe Nanocrystals Determined by Rutherford Backscattering Spectroscopy** *J. Cluster Science* **2001**, *12* (4), 571-582.
- [3] W. William YU, Lianhua QU, Wenzhuo GUO, Xiaogang PENG **Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals** *Chem. Mater.* **2003**, *15* (14), 2854-2860.
- [4] Peter REISS, Joël BLEUSE, Adam PRON **Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion** *Nano Lett.* **2002**, *2* (7), 781-784.
- [5] Victor GRIGNARD **The use of organomagnesium compounds in preparative organic chemistry – Nobel Lecture 1912** *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*, **1966**, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 234-246. (<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1912/grignard-lecture.html>)
- [6] J. HOUBEN, H. POHL **Über Carbithiosäuren. III. Die geschwefelte Propion-, Butter-, Isobaldrian- und Isocapronsäure** *Ber. d. D. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 1725-1731.
- [7] Ramon COLORADO JR., Ramon J. VILLAZANA, T. Randell LEE **Self-Assembled Monolayers on Gold Generated from Aliphatic Dithiocarboxylic Acids** *Langmuir* **1998**, *14* (22), 6337-6340.
- [8] Jianfei YU, Steven HOLDCROFT **Solid-State Thermolytic and Catalytic Reactions in Functionalized Regioregular Polythiophenes** *Macromolecules* **2000**, *33* (14), 5073-5079.
- [9] Allard A. COSSÉ, Robert J. BARTELT, Bruce W. ZILKOWSKI **Identification and Electrophysiological Activity of a Novel Hydroxy Ketone Emitted by Male Cereal Leaf Beetles** *J. Nat. Prod.* **2002**, *65* (8), 1156-1160.
- [10] Nikolay G. LUKYANENKO, Tatiana I. KIRICHENKO, Sergey V. SCHERBAKOV **Novel crytands containing thiourea units as a part of the macrocyclic framework** *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2002**, (21), 2347-2351.
- [11] Bruno JOUSSELME, Philippe BLANCHARD, Eric LEVILLAIN, Jacques DELAUNAY, Magali ALLAIN, Pascal RICHOMME, David RONDEAU, Nuria GALLEGO-PLANAS, Jean RONCALI **Crown-Annealed Oligothiophenes as Model Compounds for Molecular Actuation** *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (5), 1363-1370.
- [12] M. Angeles HERRANZ, Lei YU, Nazario MARTIN, Luis ECHEGOYEN **Synthesis, Electrochemistry and Self-Assembled Monolayers of Novel Tetrathiafulvalene (TTF) and π -extended TTF (exTTF) Disulfides** *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (22), 8379-8385.
- [13] Ahmed A. MOHAMED, Ibrahim KANI, Anna O. RAMIREZ, John P. FACKLER, JR. **Synthesis, Characterization, and Luminescent Properties of Dinuclear Gold(I) Xanthate Complexes: X-ray Structure of $[\text{Au}_2(\text{nBu-xanthate})_2]$** *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (13), 3833-3839.
- [14] Martin R. BRYCE **New Electron Donors for Organic Metals: the Synthesis of Highly Conjugated Bis-(1,3-dithiole) Derivates** *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1985**, (8), 1675-1679.
- [15] Henri MATTES, Claude BENEZRA **Synthesis of a Model Hapten with Cyclohexanediol and α -Methylene- γ -butyrolactone Groups, a Synthetic Analogue o Poison Ivy and Tulipalin Allergens Connected with a Crabon Chain** *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (12), 2732-2737.

- [16] Anthony. J. MANCUSO, Daniel. SWERN **Activated DimethylSulfoxide: Useful Reagents for Synthesis** *Synthesis* **1981**, (2), 165-185.
- [17] Thomas T. TIDWELL **Oxidation of alcohols by Activated Dimethyl Sulfoxide and Related Reactions: An Update** *Synthesis* **1990**, (10), 857-870.
- [18] Carol Y. ZHANG, James M. TOUR **Synthesis of Highly Functionalized Pyrazines by Ortho-Lithiation Reactions. Pyrazine Ladder Polymers** *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (38), 8783-8790.
- [19] Sung-eun YOO, In-Cheol JEON, Kyo Yang YI, Kwan Soo KIM **Synthesis of New Macrocyclic Ligands Containing Benzopyran System** *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, 22 (8), 917-920.
- [20] Dennis G. HALL **Structure, Properties, and Preparation Of Boronic Acid Derivatives. Overview of Their Reactions and Applications**, Chapter 1, **2004**, Wiley, 100 p. (http://media.wiley.com/product_data/excerpt/18/35273099/3527309918.pdf)
- [21] G. BIDAN, A. DE NICOLA, V. ENÉE, S. GUILLEREZ **Synthesis and UV-visible Properties of Soluble Regioregular Oligo(3-octylthiophenes), Monomer to Hexamer** *Chem. Mater.* **1998**, 10 (4), 1052-1058.
- [22] A. SUZUKI **Synthetic Studies Via The Cross-Coupling Reaction Of Organoboron Derivatives With Organic Halides** *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63 (3), 419-422.
- [23] S. GUILLEREZ, G. BIDAN **New convenient synthesis of highly regioregular poly(3-octylthiophene) based on the Suzuki coupling reaction** *Synth. Met.* **1998**, 93 (2), 123-126.
- [24] Holger SELLNER, P. Beat RHEINER, Dieter SEEBACH **Preparation of Polystyrene Beads with Dendritically Embedded TADDOL and Use in Enantioselective Lewis Acid Catalysis** *Helv. Chim. Acta* **2000**, 85 (1), 352-387.
- [25] Elisabetta BRENNA, Claudio FUGANTI, Piero GRASSELLI, Stefano SERRA, Sabrina ZAMBOTTI **A Novel General Route for the Synthesis of C-Glycosyl Tyrosine Analogues** *Chem. Eur. J.* **2002**, 8 (8), 1872-1878.
- [26] Peter BÄUERLE, Frederike PFAU, Helge SCHLUPP, Frank WÜRTHNER, Kai-Uwe GAUDL, Miguel BALPARDA CARO, Peter FISCHER **Synthesis and structural characterization of alkyl oligothiophenes—the first isomerically pure dialkylsexithiophene** *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1993**, (3), 489-494.
- [27] Renaud DEMADRILLE, Patrice RANNOU, Joël BLEUSE, Jean-Louis ODDOU, Adam PRON **Regiochemically Well-Defined Fluorenone – Alkylthiophene Copolymers: Synthesis, Spectroscopic Characterization, and Their Postfunctionalization with Oligoaniline** *Macromolecules* **2003**, 36 (19), 7045-7054.
- [28] Renaud DEMADRILLE, Bernadette DIVISIA-BLOHORN, Malgorzata ZAGORSKA, Sophie QUILLARD, Serge LEFRANT, Adam PRON **The effect of chain microstructure on electrochemical and spectroelectrochemical properties of fluorenone–dialkyl bithiophene alternate copolymers** *Electrochim. Acta* **2005**, 50 (7-8), 1597-1603.
- [29] Antonio M. ECHAVARREN, J. K. STILLE **Palladium-Catalyzed Coupling of Triflates with Organostannanes** *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109 (18), 5478-5486.
- [30] J. K. STILLE **The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions Of Organotin Reagents With Organic Electrophiles** *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25 (6), 508-523.
- [31] M. R. ANDERSSON, D. SELSE, M. BERGGREN, H. JAERVINEN, T. HJERTBERG, O. INGANAES, O. WENNERSTROEM, J.-E. OESTERHOLM **Regioselective polymerization of 3-(4-octylphenyl)thiophene with FeCl₃** *Macromolecules* **1994**, 27 (22), 6503 – 6506.
- [32] Bruno DUFOUR **Nouvelles formes de polyaniline conductrice et de ses oligomeres** *Thèse de doctorat*, 2002, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 132 p.

- [33] B. DUFOUR, P. RANNOU, J. P. TRAVERS, A. PRON, M. ZAGÓRSKA, G. KORC, I. KULSZEWICZ-BAJER, S. QUILLARD, S. LEFRANT **Spectroscopic and Spectroelectrochemical Properties of a Poly(alkylthiophene)-Oligoaniline Hybrid Polymer** *Macromolecules* **2002**, *35* (16), 6112-6120.
- [34] Irena KULSZEWICZ-BAJER, Izabela RÓZALSKA, Małgorzata KURYLEK **Synthesis and spectroscopic properties of aniline tetramers. Comparatif studies.** *New J. Chem.* **2004**, *28* (6), 669-675.
- [35] Julia DE GIROLAMO **Synthèse d'oligomères d'aniline en vue de leur greffage sur des nanocristaux de CdSe** *Mémoire de Stage « Master Polymères Pour Technologies Avancées »* **2004**, Université Joseph Fourier Grenoble 1, 27 p.
- [36] Neil C. GREENHAM, Xiaogang PENG, A. Paul ALIVISATOS **Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity** *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (24), 17628-17637.
- [37] Claudia QUERNER, Peter REISS, Joel BLEUSE, Adam PRON **Chelating Ligands for Nanocrystals' Surface Functionalization** *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (37), 11574-11582.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Chapitre V

Conclusion générale et perspectives

Au terme de ce travail de thèse, plusieurs types de matériaux hybrides organiques-inorganiques ont été préparés par greffage contrôlé. Ils diffèrent par la nature (à base d'oligoaniline ou à base de thiophène) et par la structure (oligomère mono- ou bifonctionnel, polymère) de leur partie organique. La partie inorganique est constituée de nanocristaux sphériques de CdSe de différentes tailles (entre 3 et 6,5 nm).

La réalisation de tels matériaux a nécessité d'une part la synthèse de nanocristaux sous forme colloïdale selon des protocoles établis au laboratoire ou dans la littérature, et d'autre part la synthèse de nouveaux oligo- et polymères de structures variées. Le point crucial a été de greffer ces deux composants l'un sur l'autre par une interaction forte et stable. Pour cela, nous avons élaboré une nouvelle fonction d'ancrage de type carbodithioate. La comparaison avec des ligands traditionnellement utilisés, tels que des thiols ou du TOPO, a clairement montré que les ligands synthétisés permettent un échange plus rapide, plus complet et se produisant dans des conditions expérimentales plus douces, ce qui facilite alors une fonctionnalisation de la surface de nanocristaux. Des études de photo-dégradation ont démontré une stabilité améliorée vis-à-vis de l'irradiation.

En fonction de la nature chimique et de la structure de l'oligo-/polymère, la fonction d'ancrage a pu être introduite directement dans certains cas, permettant ainsi un greffage direct sur la surface des nanocristaux. Dans les autres cas, nous avons effectué un greffage d'oligomère portant une fonction amine sur des nanocristaux préfonctionnalisés avec un ligand bifonctionnel – le 4-formyldithiobenzoate. Cette méthode est très générale et applicable à toute molécule aminée. Les méthodes spectroscopiques ont permis d'identifier les hybrides et de prouver que les réactions d'échange et/ou de couplage ont été complètes.

La méthode de post-fonctionnalisation, citée ci-dessus et appelée dans ce manuscrit « greffage indirect », s'est également révélée intéressante comme voie de mise en œuvre pour des matériaux dont la solubilité est limitée. En effet, nous avons étudié par FT-IR-ATR la possibilité d'effectuer la réaction de couplage in-situ après dépôt d'un mélange contenant des

nanocristaux recouverts de fonctions aldéhydes et des molécules aminées. Nous avons constaté que les interactions formées entre les deux constituants sont assez fortes pour faire disparaître les bandes vibrationnelles correspondantes respectivement aux amines et aux aldéhydes. Le chauffage du dépôt conduit ensuite à la réaction de condensation proprement dite, ce qui est visible à la libération d'eau.

Le système que nous avons étudié le plus extensivement est celui constitué d'un nanocristal de CdSe pré-fonctionnalisé, couplé avec des ligands à base de tétramère d'aniline. Nous avons utilisé cet hybride comme système modèle car la synthèse du tétramère d'aniline est maîtrisée au sein du laboratoire LEMOH où on s'intéresse également à ses propriétés électroniques, structurales et électrochimiques. De tels systèmes à base d'oligomères monofonctionnels constituent, grâce à leur caractère d'objet isolé et bien défini, de bons sujets de recherche fondamentale, mais ils peuvent également avoir une application technologique car ils facilitent la dispersion homogène de nanoparticules dans une matrice polymère correspondante.

Les études spectroélectrochimiques réalisées sur ce système ont confirmé que les propriétés individuelles des deux composants sont conservées dans celui-ci. En conséquence, on peut transformer l'hybride constitué de deux semi-conducteurs en une combinaison semi-conducteur – conducteur par dopage électrochimique ou acido-basique de la partie organique. Les conductivités mesurées sont similaires pour l'hybride et pour le tétramère d'aniline dopé non greffé.

Des caractérisations électrochimiques nous ont permis de déterminer les niveaux énergétiques des systèmes hybrides préparés. De cette manière, nous avons mis en évidence l'évolution de la largeur de la bande interdite des nanocristaux en fonction de leur taille. La position relative des niveaux énergétiques des nanocristaux et des ligands conjugués suggère qu'une séparation de charges est possible, ce qui est la condition nécessaire pour une application photovoltaïque de ces systèmes.

De manière générale, nous avons pu observer dans les systèmes hybrides obtenus une extinction quasi-complète de la photoluminescence du nanocristal et de la partie organique, ce qui est un indice fort d'un tel transfert de charges. Les mesures de photoluminescence résolue dans le temps montrent une corrélation entre la longueur de conjugaison des ligands greffés sur les nanocristaux et la vitesse de déclin de la photoluminescence. Nous n'avons par exemple pas pu détecter la moindre photoluminescence dans le cas de notre hybride modèle à base de tétramère d'aniline, comportant un système conjugué à 5 cycles aryles.

Pour une application potentielle en photovoltaïque, non seulement une séparation de charges est nécessaire, mais les porteurs de charges doivent en outre être acheminés vers les électrodes. Afin d'étudier les propriétés de transport de charge dans nos hybrides, nous avons réalisé des mesures de photoconductivité. Les résultats préliminaires montrent que, sous irradiation, une forte augmentation de la photoconductivité se produit dans l'hybride. Toutefois, des mesures complémentaires sont nécessaires, en particulier pour quantifier ce phénomène. Un

autre moyen d'étudier les propriétés de transport des systèmes réalisés est l'AFM-EFM. Cette technique est actuellement en cours de mise au point au sein du laboratoire LEMOH et elle sera opérationnelle dans les mois à venir pour l'étude des hybrides synthétisés dans le cadre de cette thèse.

Les premières caractérisations structurales et morphologiques (AFM, TEM) ont permis de déterminer qu'il s'agit bien d'objets individuels et non agrégés dans le cas de l'hybride modèle. Ces techniques, ainsi que des analyses par MEB vont par la suite être étendues à la caractérisation des autres hybrides obtenus.

En conclusion, dans ce travail de thèse des stratégies originales pour la synthèse d'une nouvelle famille de matériaux hybrides organiques-inorganiques par greffage de molécules polyconjugués sur la surface de nanocristaux de semi-conducteurs ont été développées. Ces nouveaux matériaux ouvrent le champs pour des nombreuses études physiques afin d'élargir notre compréhension fondamentale de ces systèmes et de leurs propriétés. L'approche synthétique développée peut être facilement adaptée pour élargir la gamme des systèmes disponibles en modifiant la nature et/ou la forme du nanocristal (par exemple PbSe, ou bâtonnets au lieu de sphères) ou de la partie organique (dérivés de PPV ou de fluorénone par exemple). Enfin, il apparaît intéressant de comparer les propriétés des hybrides obtenus par greffage avec celles des hybrides obtenus par d'autres méthodes d'assemblage des deux sous-systèmes de l'hybride. La synthèse d'hybrides par auto-assemblage de nanocristaux de semi-conducteurs et de polymères conjugués fait d'ailleurs actuellement l'objet d'une thèse au sein du laboratoire LEMOH.

LISTE DE COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

BREVET :

Peter REISS, **Claudia QUERNER**, Nicolas CHARVET **Matériaux constitués de nanocristaux inorganiques à couche de revêtement organique et leur procédé de fabrication**, demande de dépôt de brevet, N° E.N. 03 50954, référence interne CEA: DD 2601 YL, 02/12/2003

PUBLICATIONS :

Claudia QUERNER, Peter REISS, Joël BLEUSE, Adam PRON **Chelating Ligands for Nanocrystal Surface Functionalization** *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (37), 11574-11582.

Claudia QUERNER, Peter REISS, Malgorzata ZAGORSKA, Olivier RENAULT, Renaud PAYERNE, Françoise GENOUD, Patrice RANNOU, Adam PRON **Grafting of oligoaniline on CdSe nanocrystals: spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of the resulting organic/inorganic hybrid** *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (5), 554-563.

Alexander FISYUK, Renaud DEMADRILLE, **Claudia QUERNER**, Malgorzata ZAGORSKA, Joël BLEUSE, Adam PRON **Mixed alkylthiophene-based heterocyclic polymers containing oxadiazole units via electrochemical polymerisation: spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of the resulting product** *New. J. Chem.* **2005**, *29* (5), 707-713.

Claudia QUERNER, Peter REISS, Said SADKI, Malgorzata ZAGORSKA, Adam PRON **Size and ligand effects on the electrochemical and spectroelectrochemical responses of CdSe nanocrystals** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (17), 3204-3209. (+ cover picture *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (17), 3114).

CONFÉRENCES ET SÉMINAIRES :

Claudia QUERNER, Renaud DEMADRILLE, Peter REISS, Joselyne LEROY, Patrice RANNOU, Jean-Pierre TRAVERS, Adam PRON **New hybrid materials obtained by grafting of oligoanilines on semiconductor nanocrystals or on functionalized polythiophenes: synthesis, characterization, and applications in photovoltaic devices.** *International Conference of Synthetic Metals ICSM*, Wollongong, Australia, 28/06-02/07/2004.

Claudia QUERNER, Renaud DEMADRILLE, Peter REISS, Patrice RANNOU, Adam PRON **Post-Functionalization of π -conjugated Polymers with Oligoanilines or A(II)B(VI) Nanocrystals: Spectroscopic, Electrochemical And Structural Consequences** *11th International Conference on Polymers and Organic Chemistry, POC'04*, Prague, Czech Republic, 18-23/07/2004.

Claudia QUERNER, Peter REISS, Patrice RANNOU, Sophie CARAYON, Joël BLEUSE, Adam PRON **Matériaux hybrides organiques/inorganiques à base de polymères conjugués et de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI pour des applications optoélectroniques** *Premières Rencontres Grenobloises d'Electronique Moléculaire, ElecMol'04*, Grenoble, France, 16-17/09/2004.

Claudia QUERNER **Surface functionalisation of semiconductor nanocrystals with conjugated oligomers: spectroscopic and electrochemical investigation of the resulting hybrids** *Cavendish Laboratories, Cambridge University* Cambridge, England, Great Britain, 15/01/2005

Claudia QUERNER, Peter REISS, Adam PRON **Organic/inorganic hybrids via grafting of conjugated oligomers and polymers on the surface of functionalized A(II)B(VI) semiconductor nanocrystals – towards new generation of molecular electronic devices.** *8th International conference on frontiers of polymers and advanced materials (ICFPAM 2005)*, Cancun, Mexico, 22-28/04/2005.

Claudia QUERNER, **Said SADKI**, Peter REISS, Adam PRON **Electrochemical investigation of inorganic semiconductor nanocrystals and inorganic/organic hybrid materials of semiconductor nanocrystals and π -conjugated systems.** *207th Meeting of Electrochemical Society – Symposium A41 Nanostructured and Functionalized Conducting Polymer Films and Related Materials.* Québec, Canada, 15-20/05/2005.

Claudia QUERNER, Peter REISS, Adam PRON **Synthesis and Characterization of new hybrid nano-materials consisting of semiconductor nanocrystals and conjugated oligomers or polymers.** *8th Europolymer Conference – “Polymers in Nanoscience and Nanotechnology” (EUPOC 2005)*, Gargnano (Lake Garda), Italy, 29/05-03/06/2005.

Claudia QUERNER, Adam PRON, Joël BLEUSE, **Peter REISS** **Nouveaux ligands chélatés pour la fonctionnalisation de nanocristaux Nano-hybrides 2**, Autrans, France, 06-10/06/2005.

Claudia QUERNER, Peter REISS, Patrice RANNOU, Joël BLEUSE, Said SADKI, Adam PRON **Matériaux hybrides de nanocristaux et d'oligomères conjugués: Synthèse et caractérisation électrochimique et spectroélectrochimique.** *XI^{èmes} Journées Polymères Conducteurs, JPC'05*, Batz-sur-Mer, France, 12-16/09/2005.

Claudia QUERNER, **Dimitri ALDAKOV**, Peter REISS, Said SADKI, Adam PRON **Hybrids of Semiconductor Nanocrystals and Conjugated Oligomers : Preparation, electrochemical and spectroelectrochemical Behaviour.** *8th International Frumkin Symposium – Microsymposium 3 « Electrochemistry of Polymers and Membranes »*, Moscow, Russia, 18-22/10/2005.

COMMUNICATIONS PAR AFFICHE (EXTRAIT) :

Claudia QUERNER, Peter REISS, Frédéric CHANDEZON, Adam PRON, Sophie CARAYON, Joël BLEUSE, Nicolas CHARVET, André ROGET, Jean-Pierre TRAVERS **Les Nanocristaux de Semi-Conducteurs: des Colorants aux Applications Multiples.** *Colloque Polymères, Colloïdes et Membranes*, Villars de Lans, France, 27-28/01/2003.

Peter REISS, Adam PRON, **Claudia QUERNER**, Frédéric CHANDEZON, Jean-Pierre TRAVERS, Nicolas CHARVET, André ROGET, Thierry LIVACHE, Joël BLEUSE, Sophie CARAYON **Synthesis and applications of CdSe based core/shell nanocrystals** *5th International Topical Conference on optical probes of conjugated polymers and organic and inorganic nanostructures (OP2003)*, Venice, Italy, 09-14/02/2003.

Claudia QUERNER, Peter REISS, Sophie CARAYON, Joël BLEUSE, Frédéric CHANDEZON, Jean-Pierre TRAVERS, Adam PRON **Matériaux hybrides organiques – inorganiques pour le photovoltaïque.** *Colloque Nano-Hybrides 0*, Carry le Rouet, France, 02-06/06/2003.

Claudia QUERNER, Peter REISS, Sophie CARAYON, Joël BLEUSE, Frédéric CHANDEZON, Adam PRON, Jean-Pierre TRAVERS **Matériaux hybrides organiques / inorganiques des polymères conjugués et des nanocristaux semi-conducteurs CdSe pour le photovoltaïque** *X^{èmes} Journées Polymères Conducteurs, JPC'03*, Dourdan, France, 15-19/09/2003.

Peter REISS, **Claudia QUERNER**, Sophie CARAYON, Joël BLEUSE, Adam PRON, Frédéric CHANDEZON, Jean-Pierre TRAVERS **Synthesis and Functionalization of II-VI Semiconductor Nanocrystals** *MRS Fall Meeting*, Boston, USA, 01-05/12/2003.

Claudia QUERNER, Julia DE GIROLAMO, Peter REISS, Gaëlle QUEMARD, Nicolas CHARVET, Philippe WEBER, Sophie CARAYON, Joël BLEUSE, Frédéric CHANDEZON, Adam PRON **Synthesis and Functionalisation of II-VI Semiconductor Nanocrystals.** *International PhD summer school on “Molecular Nanotechnology”*, Værløse, Copenhagen, Denmark, 16-21/08/2004.

RESUME

Ce travail de thèse porte sur la synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques obtenus par greffage contrôlé d'oligomères ou de polymères π -conjugués, à base de thiophène ou d'aniline, sur la surface de nanocristaux de semi-conducteurs II-VI, et plus précisément sur du CdSe.

La réaction de greffage est assurée par une fonction d'ancrage, de type carbodithioate, présente sur les ligands et ayant une grande affinité pour la surface des nanocristaux. On distingue deux méthodes de greffage : une voie directe par simple échange de ligands et une voie indirecte comprenant une étape de post-fonctionnalisation de nanocristaux enrobés par des ligands bi-fonctionnels, en l'occurrence par le 4-formyldithiobenzoate. Cette dernière méthode est très générale et permet en outre de co-déposer un mélange nanocristaux / oligomère et d'effectuer la réaction de couplage en phase solide en chauffant.

De manière générale, les propriétés électrochimiques des nanocristaux et des ligands greffés sont principalement conservées et les études spectroélectrochimiques démontrent que le mécanisme de dopage des ligands conjugués greffés reste inchangé en présence du nanocristal.

La position des niveaux énergétiques des ligands, par exemple du tétramère d'aniline, par rapport au nanocristal est telle qu'une séparation des charges est possible après une excitation, ce qui est confirmé par la diminution forte de la photoluminescence. Des études de photoluminescence résolue dans le temps montrent une corrélation directe entre la longueur de conjugaison des ligands et l'efficacité du transfert. Dans le cas du tétramère d'aniline, plus aucun signal n'est mesurable. Mais le transfert de charges dans le cas du thiophènedithiobenzoate est également très efficace. Les premières mesures de photocourant sont également prometteuses. Les matériaux développés, qui peuvent être préparés de manière contrôlée et variée, possèdent un potentiel d'application dans les cellules photovoltaïques.

Mot-clefs : nanocristaux de semi-conducteurs II-VI, oligomères et polymères π -conjugués, matériaux hybrides organiques-inorganiques, fonctionnalisation de surface de nanoparticules

ABSTRACT

This work is devoted to the synthesis of organic-inorganic hybrid materials obtained by controlled grafting of thiophene- or aniline-based conjugated oligo- and polymers on the surface of CdSe nanocrystals.

The interaction between both components is assured by a carbodithioate anchor function present in the organic molecules having a high affinity for the nanocrystals' surface. There are two ways to perform the grafting: either by exchange of the nanocrystals' surface ligands with π -conjugated molecules carrying the anchor function, or by the post-functionalisation of nanocrystals capped with bi-functional ligands containing the anchor group as well as a reactive group, such as an aldehyde (*e.g.* 4-formyldithiobenzoate). The latter case constitutes a rather general method and can be applied for a wide range of oligomers or polymers containing amine groups. It provides also the possibility to co-deposit a mixture of aldehyde-capped nanocrystals and the amine-oligomer or polymer of interest and to perform the coupling reaction in the solid phase by a subsequent annealing step.

Both organic ligands and inorganic nanocrystals retain their electrochemical activity upon the grafting reaction. Spectroelectrochemical studies allow monitoring the processes induced by potential changes, such as the doping of the conjugated capping molecules, which occurs via the same mechanisms as in the non-grafted molecules.

The relative position of the energy levels of the conjugated ligands and the nanocrystals should allow a charge transfer upon photo-excitation, which leads to an efficient quenching of the photoluminescence of both constituents of the hybrid. Time-resolved photoluminescence measurements, on the picosecond level, show a clear correlation between the conjugation length of the ligands and the transfer efficiency. In the case of aniline tetramer as the capping ligand no photoluminescence at all is detectable indicating charge transfer on a timescale shorter than measurable. Also in the case of thiophene-dithiobenzoate the transfer occurs very rapidly. Preliminary measurements of photoconductivity show promising results in terms of photocurrent.

Therefore, the developed strategy for the grafting of polyconjugated molecules on the surface of semiconductor nanocrystals opens up the way to a new class of hybrid materials with a high potential for applications in optoelectronic devices, such as solar cells.

Keywords: semiconductor nanocrystals, conjugated oligomers and polymers, organic-inorganic hybrid materials, nanoparticles' surface functionalisation