



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ BOURGOGNE EUROPE

École doctorale n°553 — Carnot-Pasteur

Doctorat en *Chimie organique*

Par

PETR BEČVÁŘ

Porphyrinoids for Organic Electronics and Chemosensing

Thèse soutenue à Dijon, le 25 septembre 2026

Directeur de thèse :

Marcel BOUVET, Professeur, Université Bourgogne Europe

Composition du jury :

SASTRE-SANTOS Ángela

BRUNET Jérôme

RIEU Mathilde

CADIOU Cyril

GROS Claude

Prof., Universidad Miguel Hernández de Elche — Rapporteur

Prof., Université Clermont Auvergne — Rapporteur

Prof., École des Mines de Saint-Étienne — Examinatrice

Maître de conférences, Université de Reims Champagne-Ardenne — Examineur

Prof., Université Bourgogne Europe — Examineur

Résumé

Les semi-conducteurs organiques constituent une classe de matériaux moléculaires généralement fondés sur des systèmes aromatiques. La forte délocalisation des électrons au sein de ces molécules permet la conduction électrique, tandis que la nature des substituants détermine leur comportement de type p ou n.

Dans ce travail, nous avons développé la synthèse de nouvelles phthalocyanines non métallées — fluorées $\text{H}_2\text{F}_8\text{Pc}$, $\text{H}_2\text{F}_{16}\text{Pc}$ et chirales H_2Pc^* — ainsi que la synthèse de complexes de lutétium — fluorés $\text{Lu}(\text{F}_8\text{Pc})_2$, $\text{LuPc}(\text{F}_8\text{Pc})$ et chiraux LuPc_2^* — et étudié leurs propriétés optiques (UV-Vis, IR, Raman) et électrochimiques. Ces études ont permis de déterminer les niveaux d'énergie des orbitales frontières. Par ailleurs, des calculs théoriques (DFT) nous ont aidés à attribuer les bandes vibrationnelles des spectres Raman et à comparer les niveaux d'énergie des orbitales.

Nous avons également élaboré des dispositifs par dépôt de couches minces des phthalocyanines synthétisées, conduisant à la réalisation de résistors. Par dépôt d'une couche supérieure, notamment de LuPc_2 , nous avons fabriqué des hétérojonctions bicouches. Ces dispositifs ont été étudiés en tant que capteurs conductimétriques de gaz vis-à-vis de NH_3 , NO_2 , H_2O et de composés organiques volatils.

Les matériaux présentent un comportement de type n vis-à-vis de NH_3 , pris comme exemple de gaz réducteur, pour les résistors $\text{Lu}(\text{F}_8\text{Pc})_2$, $\text{LuPc}(\text{F}_8\text{Pc})$ et les hétérojonctions $\text{H}_2\text{F}_{16}\text{Pc}/\text{LuPc}_2$. Un comportement de type p a été observé pour les hétérojonctions $\text{H}_2\text{F}_8\text{Pc}/\text{LuPc}_2$, $\text{H}_2\text{F}_{16}\text{Pc}/\text{LuPc}_2$, $\text{Lu}(\text{F}_8\text{Pc})_2/\text{LuPc}_2$ et $\text{LuPc}(\text{F}_8\text{Pc})/\text{LuPc}_2$. Les composés chiraux, H_2Pc^* et LuPc_2^* ont montré des réponses différenciées vis-à-vis des deux énantiomères du limonène. Enfin, nous avons discuté de l'intérêt de la spectroscopie d'impédance comme technique de mesure de la réponse des capteurs de type p, illustrée par l'hétérojonction $\text{ZnTTBP}/\text{LuPc}_2$, et de type n, avec l'hétérojonction $\text{CuF}_{16}\text{Pc}/\text{LuPc}_2$.

Nous avons également mis en évidence, pour la première fois, la formation de phthalocyanines-*N*-oxides et étudié les molécules LuPc_2O et H_2PcO^* . La spectrométrie de masse (MS), l'analyse des fragmentations des ions moléculaires, l'absorption électronique (UV-Vis), les calculs DFT, la spectroscopie des rayons X (XPS) et la spectroscopie infrarouge ont également été réalisés pour ces systèmes.

Ce travail ouvre des perspectives, tant en synthèse de nouvelles phthalocyanines que dans le développement de nouveaux capteurs de gaz à base de matériaux moléculaires.

Abstract

Organic semiconductors constitute a class of molecular materials typically based on aromatic systems. The extensive delocalisation of electrons within these molecules enables electrical conduction, while the nature of the substituents determines their p-type or n-type behaviour.

In this work, we developed the synthesis of new metal-free phthalocyanines — fluorinated $\text{H}_2\text{F}_8\text{Pc}$, $\text{H}_2\text{F}_{16}\text{Pc}$ and chiral H_2Pc^* — as well as the synthesis of lutetium-based complexes — fluorinated $\text{Lu}(\text{F}_8\text{Pc})_2$, $\text{LuPc}(\text{F}_8\text{Pc})$ and chiral LuPc_2^* — and investigated their optical (UV-Vis, IR, Raman) and electrochemical properties. These studies allowed us to determine the frontier orbital energy levels. In addition, theoretical calculations (DFT) helped us assign vibrational modes in the Raman spectra and compare orbital energy levels.

We also fabricated devices by depositing thin films of the synthesized phthalocyanines, leading to the production of resistors. By depositing an additional top layer, in particular LuPc_2 , we obtained heterojunction devices. These devices were studied as conductometric gas sensors toward gaseous NH_3 , NO_2 , H_2O , and volatile organic compounds (VOCs).

The materials exhibit n-type behaviour toward NH_3 , used here as a model reducing gas, for resistive devices $\text{Lu}(\text{F}_8\text{Pc})_2$ and $\text{LuPc}(\text{F}_8\text{Pc})$ as well as heterojunctions $\text{H}_2\text{F}_{16}\text{Pc}/\text{LuPc}_2$. P-type behaviour was observed for some heterojunctions. The chiral compounds showed distinct responses toward the two enantiomers of limonene. Finally, we discussed the relevance of impedance spectroscopy as a technique for measuring sensor responses for both p-type, illustrated by the $\text{ZnTTBP}/\text{LuPc}_2$ heterojunction, and n-type, illustrated by the $\text{CuF}_{16}\text{Pc}/\text{LuPc}_2$ heterojunction systems.

We also investigated the formation of phthalocyanine-*N*-oxides studied on the example of LuPc_2O et H_2PcO^* . Mass spectrometry (MS), fragmentation analysis of molecular ions, electronic absorption spectroscopy (UV-Vis), DFT calculations, X-ray electron spectroscopy (XPS), and infra-red spectroscopy were also carried out for these systems.

This work opens up new possibilities, both in the synthesis of new phthalocyanines and in the development of new gas sensors based on molecular materials.