



HAL
open science

Importance des interactions faibles dans l'adsorption de molécules organiques fonctionnelles sur des surfaces atomiquement planes : approche expérimentale et théorique

Alexandre Popoff

► **To cite this version:**

Alexandre Popoff. Importance des interactions faibles dans l'adsorption de molécules organiques fonctionnelles sur des surfaces atomiquement planes : approche expérimentale et théorique. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00351327

HAL Id: tel-00351327

<https://theses.hal.science/tel-00351327>

Submitted on 9 Jan 2009

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 DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :
Chimie Moléculaire

Présentée par
M. Alexandre POPOFF

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de la thèse :

**Importance des interactions faibles dans l'adsorption de
molécules organiques fonctionnelles sur des surfaces
atomiquement planes : approche expérimentale et théorique**

soutenue le 05 octobre 2007

devant le jury composé de :

M	Bruno	GRANDIDIER	Rapporteur
M	Gérald	DUJARDIN	Rapporteur
M	Fabrice	CHARRA	Examineur
M	Max	MALACRIA	Examineur
M	Jean	RONCALI	Examineur
M	Denis	FICHO	Directeur de thèse

Thèse préparée au :
CEA-Saclay, LRC Nanostructures et Semi-Conducteurs Organiques
CNRS-CEA-UPMC

A mes parents

Remerciements

Je souhaite remercier en premier lieu M. Denis Fichou, directeur de recherche au CNRS, pour avoir bien voulu m'accueillir au sein du LRC Nanostructures et Semi-conducteurs Organiques au CEA-Saclay. Je lui suis reconnaissant de la liberté de recherche qu'il m'a accordé au cours de ces trois années et qui m'a permis de mener à bien ces travaux.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers M. Bruno Grandidier et M. Gérard Dujardin pour avoir bien voulu accepter d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également très sincèrement M. Fabrice Charra, M. Max Malacria et M. Jean Roncali pour avoir accepté le rôle d'examineurs.

Le travail présenté dans cette thèse ne serait pas ce qu'il est sans la contribution d'un certain nombre de personnes. Que soit remercié en premier Alexandr Marchenko pour m'avoir appris la technique de la microscopie tunnel ; je lui suis reconnaissant de ses conseils et de sa patience, ainsi que des nombreuses discussions sur la physique en général. Je remercie le SMMCB du CEA-Saclay et plus particulièrement Elisabeth Zekri et Aude Maguer pour m'avoir permis d'accéder à leur appareil de RMN, sans quoi la synthèse des molécules n'aurait sans doute pas été possible. Je remercie chaleureusement Marie Lattelais et Noémi Barros qui m'ont rendu bien des services dans le monde obscur de la chimie quantique. Je remercie vivement Marie-Jo Guittet qui a mis son temps à ma disposition avec une très grande amabilité pour réaliser les expériences d'XPS. Je remercie également Pascal Viel pour les expériences de voltammétrie cyclique ainsi que Fabrice Charra pour l'utilisation de son spectromètre UV-visible, ainsi que les nombreuses discussions sur la STM. Je remercie Subodh Mhaisalkar pour m'avoir accueilli à Singapour dans son laboratoire et m'avoir permis de superviser les travaux pratiques de STM. Je remercie Yolande, Catherine et Christine pour toute leur aide du côté administratif. Je remercie enfin Ludovic Tortech pour sa patience et ses conseils utiles dans la relecture de ce manuscrit.

Au delà de la science, je dois également cette thèse à tous ceux qui m'ont entouré au cours de ces trois années. Je remercie en premier mes parents ainsi que mon frère pour leur soutien. Je ne remercierai jamais assez Camille et Nripan pour leur présence et leur bonne humeur quotidienne dans le laboratoire au cours de ces dernières années. Elsa, Thierry, Jérôme, Aude, Vincent, Sébastien, Sylvain, Seb, Faustine, Nono et plus encore Marie et Arnaud, sont des amis qui ont tenu une place importante au cours de ce doctorat. Je remercie vivement Sokunthea Thlang et Jonathan Dodemont, du Palais de la Découverte, pour m'avoir accueilli au sein de leur département depuis maintenant quatre ans. J'ai pu avoir grâce à eux une autre vision des sciences et l'enthousiasme de Jonathan pour les petits détails de la vie ordinaire ne sera pas oublié par Droopy. Je souhaite également remercier les venus de la première heure, à savoir Aymeric Nion, Luc Piot et Christophe Simon qui ont contribué à la bonne ambiance du laboratoire ; je n'oublierai pas de sitôt les chasses au trésor de photos d'identité, les mouches publicitaires, le docteur Labarrère, le muscalure, les conférences au pays basque et j'en passe. Une petite mention également pour Corentin et Gabriel lors de leur passage au cours de la troisième année. Je remercie l'hôpital d'Orsay et la compétence de son service d'urgences. J'adresse enfin une pensée particulière à Yolande qui m'aura sauvé de bien des soucis administratifs et qui a toujours fait preuve envers nous d'une extrême gentillesse.

Table des matières

Introduction	1
1 Auto-assemblages 2D de systèmes organiques	3
1.1 Les phénomènes d'auto-assemblage	4
1.1.1 Définition d'un auto-assemblage	4
1.1.2 Occurrence dans le monde physique	4
1.1.3 Interactions à l'origine des auto-assemblages	6
1.2 Monocouches 2D auto-assemblées de molécules organiques	7
1.2.1 Mode d'adsorption des monocouches	7
1.2.2 Interactions moléculaires et contrôle des auto-assemblages	8
1.2.3 Structures à plusieurs composants	9
1.3 Synthèse organique et modélisation	10
1.3.1 Synthèse des molécules	10
1.3.2 Modélisation	10
2 Méthode et Dispositif Expérimental	11
2.1 Introduction de la microscopie à effet tunnel (STM)	12
2.1.1 Principe de l'effet tunnel	12
2.1.2 La microscopie à effet tunnel : modèle de Tersoff et Hamann	13
2.1.3 Fonctionnement général d'un STM	14
2.1.4 La spectroscopie tunnel (STS : Scanning Tunneling Spectroscopy)	16
2.2 La STM à l'interface liquide-solide	17
2.2.1 Description du dispositif	17
2.2.2 Conditions expérimentales	18
2.2.3 Traitement des données	20
2.3 Substrats utilisés dans l'étude STM	20
2.3.1 Le graphite HOPG	20
2.3.2 L'or Au(111)	22
2.3.3 L'hexaborure de lanthane LaB ₆	24
3 Etude de dérivés de triples liaisons sur Au(111) : cétones propargyliques et acides propioliques	27
3.1 Etat de l'art	28
3.1.1 Auto-assemblage des TMSA, TMGA et TMSnA	28
3.1.2 Autres études de surface entre alcynes et or	29
3.1.3 Les triples liaisons et l'or en chimie organique	31

3.1.4	Généralisation	32
3.2	Systèmes étudiés : molécules "CP" et "AP"	32
3.2.1	Choix des molécules	32
3.2.2	Synthèse	33
3.3	Etude STM de différentes cétones propargyliques	34
3.3.1	Etude de la non-4-yn-3-one CP1	34
3.3.2	Etude des composés CP2 et CP3	36
3.3.3	Conclusion	38
3.4	Etude STM de différents acides propioliques	40
3.4.1	Etude du composé modèle AP1	40
3.4.2	Comparaison de l'acide heptynoïque AP1 avec son homologue saturé, l'acide heptanoïque	46
3.4.3	Etude du composé AP2	49
3.5	Conclusion	51
Annexe du Chapitre 3		53
4	Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)	61
4.1	Rappels	62
4.1.1	Liaisons H "faibles"	62
4.1.2	Liaisons H dans les cristaux 2D de molécules organiques	64
4.1.3	Position du problème	64
4.2	Systèmes étudiés : molécules "LH"	65
4.2.1	Choix des molécules	65
4.2.2	Synthèse	68
4.3	Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages	68
4.3.1	Adsorption du composé de référence LH1 sur Au(111)	68
4.3.2	Adsorption du composé nitré LH2 : liaisons C-H \cdots O	70
4.3.3	Série pyridinique : liaisons C-H \cdots N	78
4.4	Facteurs supplémentaires influençant l'auto-assemblage	90
4.4.1	Interactions molécule-substrat : rôle des chaînes alkoxy-	90
4.4.2	Rôle du solvant utilisé	92
4.5	Conclusion	96
Annexe du Chapitre 4		101
5	Utilisation des interactions faibles pour l'immobilisation de molécules fonctionnelles	105
5.1	Monocouches auto-assemblées de molécules d'intérêt biologique	106
5.1.1	Position du problème	106
5.1.2	Adsorption de dérivés lipidiques du paracétamol	108
5.1.3	Adsorption d'un dérivé lipidique de la benzocaïne	117
5.1.4	Conclusion	121
5.2	Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire	121
5.2.1	Position du problème	121

TABLE DES MATIÈRES

5.2.2	Choix des molécules	125
5.2.3	Modes d'adsorption de NA1 sur graphite, or et hexaborure de lanthane .	127
5.2.4	Adsorption de NA2 : étude STM et XPS	135
5.2.5	Modes d'adsorption de NA3 sur graphite et or	138
5.2.6	Spectroscopie I-V sur les monocouches de NA3	141
5.2.7	Conclusion	143
Annexe du Chapitre 5		145
Conclusion		151

Introduction

Dans l'histoire des sciences, l'homme a systématiquement cherché à comprendre les phénomènes physiques ou chimiques qui l'entourent, en particulier à des échelles de taille toujours plus petites. En même temps que sa compréhension de ces phénomènes grandit, il cherche également à les contrôler afin de les utiliser dans des systèmes ou des outils. Au cours du XXème siècle, l'échelle du nanomètre, puis celle du picomètre, a été progressivement atteinte. Les nanotechnologies constituent donc un domaine scientifique en continuelle expansion, que ce soit pour des applications dans la chimie, l'électronique, la biologie, la médecine ou bien encore l'écologie.

Expérimenter à des échelles aussi petites nécessite une méthode d'observation adaptée. Avant les années 1980, les méthodes usuelles d'investigation (Infrarouge, rayons X, etc.) étaient peu pratiques car l'analyse ne se faisait pas dans l'espace direct. La réalisation du microscope à effet tunnel par Gerd Binnig et Heinrich Rohre permettait pour la première fois d'observer des surfaces dans l'espace direct avec une résolution atomique. Cette invention, et celle consécutive du microscope à force atomique, ouvrait la voie à la maîtrise des nanotechnologies.

A l'échelle nanométrique, la manipulation d'un très grand nombre d'objets sur des petites distances est problématique, sinon impossible. Les systèmes auto-assemblés moléculaires, développés progressivement dans la seconde moitié du XXème siècle, constituent ainsi une alternative intéressante et astucieuse. En effet, ils permettent de construire des édifices complexes sur des échelles larges, et ce sans intervention extérieure puisque les briques élémentaires sont capables de s'organiser eux-mêmes.

Une telle réalisation demeure néanmoins un défi, puisque ceci nécessite la maîtrise de deux points importants :

- Le premier est la fabrication sur-mesure des briques élémentaires, c'est-à-dire les molécules ayant la taille, la forme et les propriétés physiques ou chimiques désirées. Les progrès importants réalisés en parallèle dans le domaine de la chimie organique ont apporté au scientifique de nombreuses solutions à ce problème.
- Le second est la compréhension des différentes interactions entre ces briques élémentaires, à l'origine de leur auto-organisation. Ce domaine est celui de la chimie "supramoléculaire", dont l'importance a été reconnue par l'attribution du prix Nobel de chimie en 1987 au français Jean-Marie Lehn et aux américains Donald J. Cram et Charles J. Pedersen.

L'objectif de cette thèse est de comprendre le rôle des interactions faibles, telles que les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène, au cours des processus d'auto-assemblage de molécules organiques fonctionnelles sur des surfaces conductrices telles que le graphite et l'or. Après avoir rappelé les concepts généraux des auto-assemblages moléculaires, nous introduirons les techniques expérimentales mises en oeuvre dans ce chapitre.

Le chapitre 3 sera consacré à l'étude de l'adsorption sur l'or de deux familles de molécules comportant une triple liaison stabilisée, les cétones propargyliques et les acides propioliques. Cette étude s'inscrit dans la continuité de travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur des dérivés de type triméthylsilyl-acétylènes. Nous montrerons quels sont les modes d'adsorption de chacune de ces familles et nous relierons les phénomènes expérimentaux aux interactions possibles entre les molécules et la surface.

Après s'être intéressé aux interactions molécule-substrat, nous étudierons les interactions faibles inter-moléculaires. Le chapitre 4 explicitera au niveau fondamental le rôle des liaisons hydrogènes dites "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur l'or. Nous verrons que ces interactions, qui jouent un rôle majeur dans la structure tridimensionnelle de la plupart des cristaux organiques, ont une influence très grande sur l'auto-organisation bidimensionnelle de ces composés. Nous étudierons en particulier la formation de liaisons du type C-H...O et C-H...N au travers de noyaux aromatiques de type benzène ou pyridine et comportant des chaînes aliphatiques. La compréhension des auto-assemblages observés s'appuiera également sur des calculs théoriques décrivant l'interaction entre les dimères. Les interactions de Van der Waals jouant un rôle aussi important que les liaisons hydrogène dans l'adsorption de ces dérivés, nous déterminerons leur influence à l'aide de molécules organiques supplémentaires, ou bien en faisant varier le solvant utilisé lors du dépôt.

L'étude des liaisons hydrogène et des interactions de Van der Waals réalisée dans ce chapitre nous permettra d'appliquer les connaissances acquises dans le chapitre suivant. Nous verrons ainsi au chapitre 5 comment immobiliser des molécules fonctionnelles sur des surfaces de graphite et d'or grâce aux interactions faibles. Deux voies ont été explorées suivant le type d'application envisagé. La première concerne des composés organiques d'intérêt biologique et/ou médical. Nous avons ainsi synthétisé des dérivés lipidiques du paracétamol et de la benzocaïne, deux molécules actives dans l'organisme, les avons déposés avec succès sur les deux types de substrat, grâce à la présence simultanée de liaisons H et d'interactions hydrophobes. La seconde voie concerne l'étude de dérivés "push-pull" de type nitro-amine, potentiellement utiles pour l'électronique moléculaire.

La conclusion de ce manuscrit sera l'occasion de rappeler les principaux résultats obtenus à l'issue de ce travail et d'évoquer les perspectives possibles dans le cadre de travaux futurs.

Chapitre 1

Auto-assemblages 2D de systèmes organiques

1.1 Les phénomènes d'auto-assemblage

1.1.1 Définition d'un auto-assemblage

Au cours de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, le domaine de la chimie supramoléculaire a progressivement émergé, notamment grâce aux travaux de Jean-Marie Lehn [1], Prix Nobel de Chimie en 1987. A la différence de la chimie organique traditionnelle qui met en jeu la rupture et la formation de liaisons chimiques covalentes, la chimie supramoléculaire a pour objet l'étude de systèmes moléculaires basés sur des interactions non-covalentes de faibles énergies [2] [3] telles que les liaisons hydrogènes [4], les liaisons de coordination avec des éléments de transition [5], les forces de Van der Waals, les interactions π - π , etc. Un certain nombre de concepts peuvent être ainsi étudiés comme la reconnaissance moléculaire, les systèmes hôtes-invités, la construction d'architectures complexes ou bien encore les auto-assemblages moléculaires.

Le terme d'auto-assemblage moléculaire désigne la formation de structures généralement ordonnées, voire hiérarchisées, à partir de molécules simples, sans participation ou assistance extérieure. Il existe deux types d'auto-assemblages : intra-moléculaire et inter-moléculaire. Ce dernier terme est généralement sous-entendu lorsque le terme d'"auto-assemblage moléculaire" est employé ; un synonyme d'auto-assemblage intra-moléculaire est le repliement ("folding") [6].

1.1.2 Occurrence dans le monde physique

La recherche dans le domaine de la chimie supramoléculaire a pour origine la compréhension de nombreux systèmes biologiques dans lesquels les interactions non-covalentes jouent un rôle primordial. Ainsi, les auto-assemblages moléculaires sont omniprésents dans les systèmes vivants. A l'échelle du noyau de la cellule, la formation de la double hélice de l'ADN provient de l'auto-assemblage des brins simples sous l'effet des liaisons hydrogènes complémentaires créées entre les paires de bases. A une échelle plus grande, le terme de "structure quaternaire" désigne l'auto-assemblage de plusieurs protéines (possédant elle-mêmes une structure tertiaire, c'est-à-dire auto-assemblées de façon intra-moléculaire) pour former un complexe de plusieurs sous-unités. Des systèmes tels que l'hémoglobine ou l'ADN polymérase sont des exemples de protéines ayant une structure quaternaire. Les protéines réceptrices peuvent également reconnaître des molécules spécifiques et déclencher une réponse appropriée. Dans ce cas, la reconnaissance entre l'agoniste et le récepteur se fait par assemblage supramoléculaire dans une région spécifique de la protéine, et peut faire intervenir aussi bien des liaisons de type hydrogènes que des interactions hydrophobes ou des liaisons molécule-métal. En se plaçant à l'échelle de la cellule entière, nous constatons que ses parois sont également des exemples de systèmes moléculaires auto-assemblés. Les molécules constituant les parois cellulaires sont des phospholipides ou des glycolipides, c'est-à-dire des molécules comportant une tête polaire et une queue hydrophobe de type alcane saturé comportant entre 14 et 24 atomes de carbone. Sous l'effet des interactions hydrophobes, les chaînes aliphatiques s'associent entre elles, formant une bicouche lipidique d'environ 7 nm d'épaisseur.

1.1 Les phénomènes d'auto-assemblage

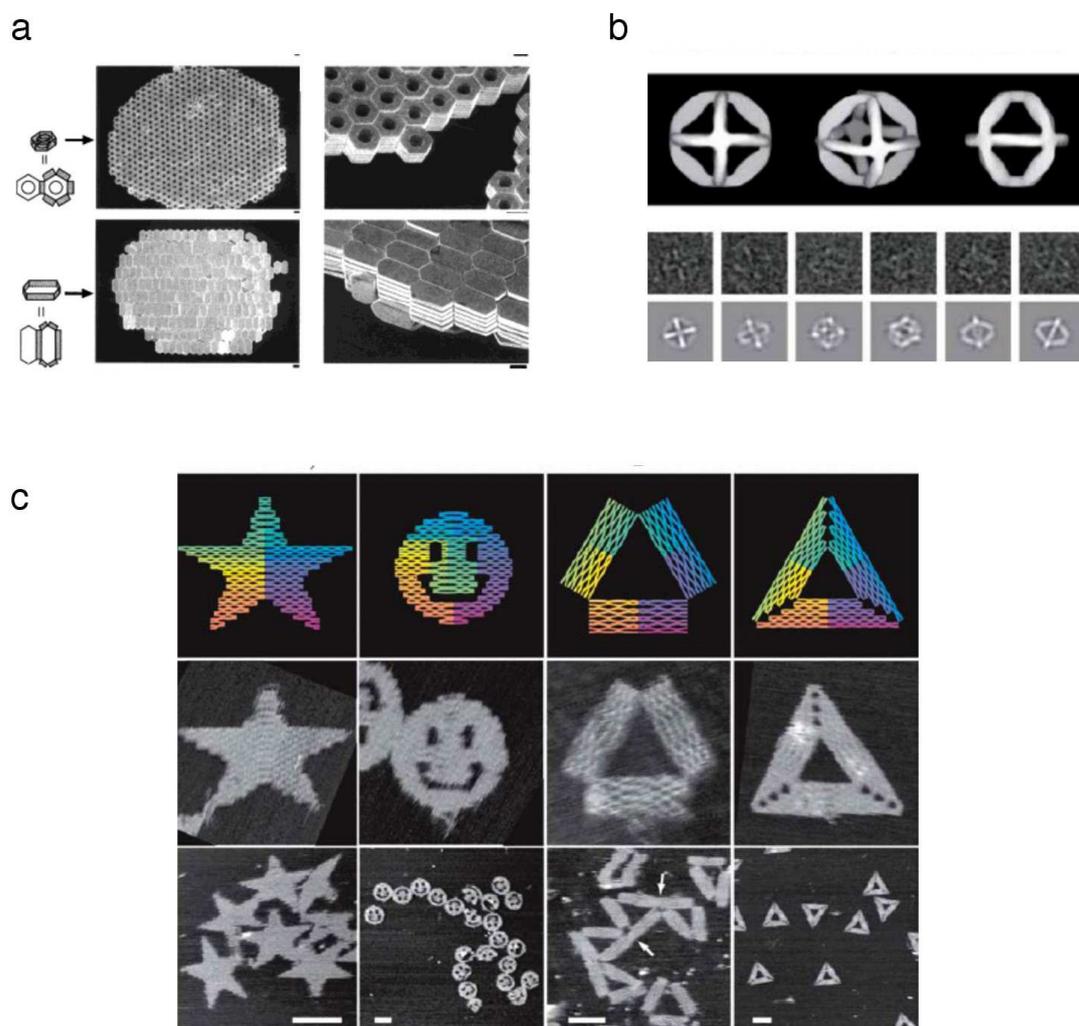


FIG. 1.1 – Exemple de systèmes 2D et 3D auto-assemblés a) Hexagones d'or d'environ 10 micromètres auto-assemblés en réseaux 3D par capillarité b) Octaèdre obtenu par auto-assemblage de molécules d'ADN par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes c) Auto-assemblages 2D de brin d'ADN selon des formes prédéfinies à l'avance (en haut). Les objets formés sont imagés par AFM.

Les cas cités ci-dessus constituent tous des exemples naturels d'auto-assemblages. En dehors de ceux-ci, les auto-assemblages moléculaires constituent une méthode importante dans le domaine des nanotechnologies pour produire des objets organisés artificiels à l'échelle du nanomètre ou du micromètre. Il s'agit de l'approche dite "bottom-up" par opposition à celle dite "top-down". Dans une approche dite "top-down", un système quelconque est décrit de façon de plus en plus fine jusqu'à ce que la description complète soit réduite aux éléments de base. A l'opposé, dans une approche "bottom-up", les éléments de base (les molécules dans notre cas) sont décrits d'emblée de façon très détaillée. Ces éléments sont ensuite assemblés pour former des systèmes plus complexes, eux-même pouvant être assemblés et ainsi de suite jusqu'à

l'établissement d'un système complet. Ainsi, la lithographie de composants électroniques est un exemple d'approche "top-down" puisque les circuits sont gravés progressivement à partir du bloc de silicium de départ. A l'inverse, l'électronique moléculaire est un exemple d'approche "bottom-up" puisque ce domaine cherche à développer des petits ensembles de molécules réalisant des fonctions élémentaires (résistances, transistors) pour les assembler ensuite dans des circuits plus grands.

Le contrôle des phénomènes d'auto-assemblages permet ainsi de réaliser un grand nombre de structures artificielles à partir d'éléments simples. Quelques exemples sont visibles sur la Figure 1.1. A l'échelle du micromètre, Whitesides *et al.* réalisent ainsi des auto-assemblages de pièces d'or lithographiées pour former des réseaux 3D hautement organisés [7] (Figure 1.1a). L'association des différents éléments par leurs faces latérales s'effectue au travers des forces de capillarité et des interactions hydrophobes. En contrôlant l'assemblage de brins d'ADN, Joyce *et al.* ont pu réaliser des structures octaédriques 3D [8] (Figure 1.1b). Sur le même principe, et avec beaucoup d'humour, Rothemund a réalisé des auto-assemblages 2D ayant des formes prédéfinies comme des "smileys", des étoiles ou même une carte du monde [9] (Figure 1.1c).

1.1.3 Interactions à l'origine des auto-assemblages

Au delà de la simple morphologie des systèmes précédents, on constate qu'un grand nombre de possibilités sont offertes dans la conception des éléments de base. En particulier, la description précise de ceux-ci nécessite une connaissance détaillée des interactions pouvant avoir lieu entre eux. La définition des auto-assemblages moléculaires ne spécifie pas le type d'interaction entre les briques élémentaires. On pourra donc trouver :

- Des interactions fortes, comme les liaisons covalentes. Les énergies correspondantes sont généralement élevées, entre 50 et 100 kcal/mol, soit 2-4 eV.
- Des interactions faibles, comme les liaisons hydrogènes ou les interactions de type Van der Waals. Les énergies correspondantes sont alors comprises entre 1 et 10 kcal/mol soit 0.05-0.5 eV. Ces faibles valeurs donnent aux systèmes supramoléculaires une plus grande flexibilité. Par exemple, la présence de liaisons H dans les molécules d'ADN est essentielle à la réplication des cellules, puisqu'elle permet la séparation des brins et leur duplication.

Les propriétés des interactions faibles dépendent de la nature des groupements chimiques qui en sont à l'origine. Par exemple, les liaisons hydrogènes peuvent être classifiées en liaisons hydrogènes "fortes", comme la liaison $\text{H-O}\cdots\text{H}$ ou $\text{N-H}\cdots\text{O}$, et en liaisons hydrogènes "faibles", comme la liaison $\text{C-H}\cdots\text{O}$. Les termes de "fort" et "faibles" se réfèrent principalement à l'énergie de liaison correspondante. Nous reviendrons plus en détail sur la distinction entre ces deux types de liaisons H dans le chapitre 4, consacré à leur étude dans les auto-assemblages moléculaires sur Au(111).

1.2 Monocouches 2D auto-assemblées de molécules organiques

La définition des phénomènes d'auto-assemblage moléculaires donnée précédemment inclut aussi bien les phénomènes tridimensionnels que bidimensionnels (voire unidimensionnels). Les monocouches 2D auto-assemblées (Self-Assembled Monolayer, SAM) de molécules organiques en constituent ainsi une branche spécifique. Lorsque des molécules sont déposées sur des surfaces de manière appropriée, elles s'y adsorbent et peuvent former une monocouche, c'est-à-dire un film dont l'épaisseur est de la taille d'une molécule. La microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) est une technique puissante permettant d'imager dans l'espace direct la structure de la surface; nous en introduirons les concepts principaux dans le chapitre suivant. D'autres techniques existent également comme la spectroscopie infra-rouge ou bien les rayons X.

1.2.1 Mode d'adsorption des monocouches

On distingue deux types de monocouches suivant la nature des interactions ayant lieu entre les molécules et la surface.

Monocouches chimisorbées

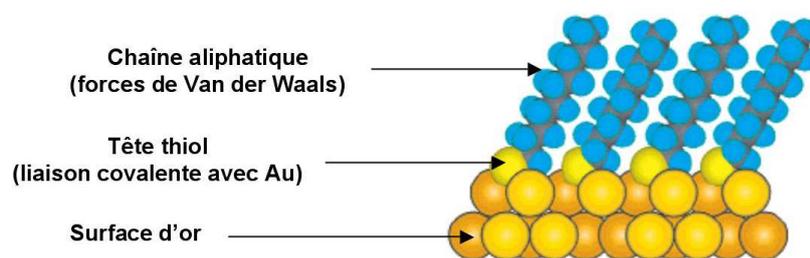


FIG. 1.2 – Schéma d'une monocouche de molécules de décanethiol adsorbées sur Au(111)

Il s'agit des monocouches dans lesquelles le mode d'adsorption correspond à la chimisorption des molécules organiques à la surface. Dans les processus de chimisorption, la molécule est liée à la surface par des interactions fortes, comme une liaison covalente. De nombreux exemples sont décrits dans la littérature [10] : la chimisorption des thiols sur les surfaces d'or en est un cas typique [11] [12]. La Figure 1.2 est un schéma de la monocouche formée par des molécules de décanethiol sur la surface d'Au(111). La fonction thiol se lie à l'or par une liaison homolytique or-soufre dont l'énergie est de l'ordre de 50 kcal/mol. Les molécules forment un réseau hexagonal dont la maille élémentaire a pour longueur 5 Å. Les chaînes aliphatiques sont dressées dans un plan perpendiculaire à celui de la surface et forment un angle d'environ 30°. Les interactions hydrophobes additionnelles entre ces chaînes contribuent à leur stabilisation dans le plan vertical.

Monocouches physisorbées

Dans ces monocouches, le mode d'adsorption correspond cette fois à la physisorption des molécules à la surface. Dans ce cas, seules les interactions faibles telles que les forces de Van der Waals sont responsables de la fixation des molécules à la surface. Comme aucune liaison chimique forte n'est créée dans ce processus, la molécule conserve son intégrité structurale lorsqu'elle est adsorbée. Au cours d'un tel phénomène, les énergies d'interaction entre la surface et les molécules sont comparables à celles entre les molécules elles-mêmes. Les auto-assemblages obtenus sont alors plus riches en structures et en comportements différents. En particulier, la structure chimique de la molécule a un impact beaucoup plus fort sur la morphologie finale de l'auto-assemblage, puisque les interactions inter-moléculaires qui en résultent deviennent non-négligeables. Les systèmes physisorbés sont donc très avantageux du point de vue de la conception rationnelle des auto-assemblages, puisqu'ils permettent un contrôle accru sur les différentes interactions, au travers de la synthèse des molécules par exemple.

1.2.2 Interactions moléculaires et contrôle des auto-assemblages

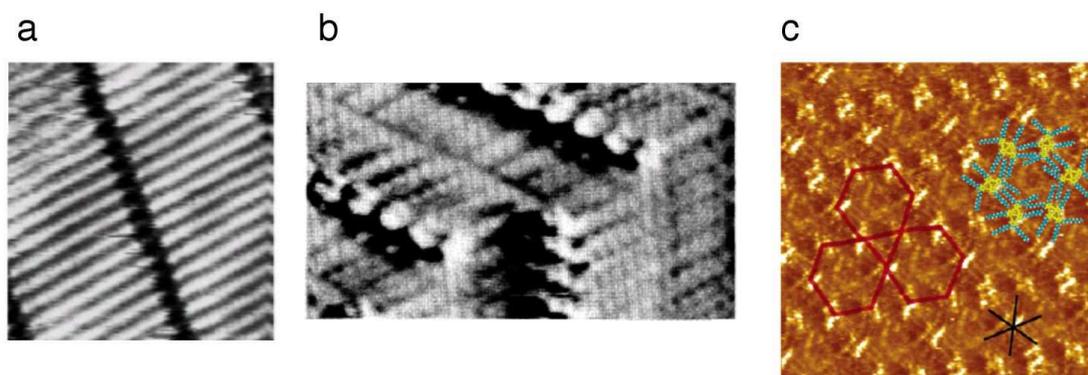


FIG. 1.3 – **Trois exemples de monocouches auto-assemblées sous l'effet des forces de Van der Waals imagées par STM** a) Monocouche d'alcane $C_{33}H_{68}$ sur or ($7.5 \times 7.5 \text{ nm}^2$). Tiré de [13]. b) Monocouche de didodecylbenzene sur graphite ($7.2 \times 4.7 \text{ nm}^2$). Tiré de [14]. c) Systèmes conjugués formant un réseau de Kagomé par interdigitation de chaînes alkyles sur graphite ($20.0 \times 20.0 \text{ nm}^2$). Tiré de [15]

Dans la définition générale de l'approche "bottom-up" introduite ci-dessus, nous avons mentionné le fait que les éléments de base doivent être décrits le plus précisément possible avant leur incorporation dans des systèmes plus larges. Dans le cas des monocouches auto-assemblées, les éléments de base sont les molécules elles-mêmes. La structure chimique de celles-ci constitue le premier niveau de description. Les différentes fonctionnalités présentes dans la molécule sont à l'origine des interactions responsables des réseaux 2D obtenus. La compréhension de ces interactions constitue le degré suivant de la description des molécules et est primordiale dans la réalisation de réseaux 2D ordonnés. De nombreuses stratégies ont été développées au cours des

1.2 Monocouches 2D auto-assemblées de molécules organiques

dernières années pour contrôler les auto-assemblages, exploitant au mieux les interactions intermoléculaires. Les plus populaires utilisent les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogènes ou une combinaison des deux.

Un exemple typique d'auto-assemblage dirigé par les forces de Van der Waals est celui des alcanes linéaires, qui sont parmi les objets moléculaires les plus simples à être étudiés sur des surfaces [16] [17] [18]. Comme le montre l'image de la Figure 1.3a, les alcanes s'auto-assemblent sous forme de lamelles sous l'effet des forces de Van der Waals. Cette interdigitation des chaînes peut être mise à profit pour auto-assembler des molécules plus complexes. Ainsi Rabe *et al.* montrent qu'un cycle aromatique portant deux chaînes aliphatiques peut être adsorbé à plat sur une surface de graphite [14] (Figure 1.3b). Par un contrôle précis de la géométrie des molécules, De Feyter *et al.* ont pu obtenir des réseaux encore plus complexes, comme des réseaux de Kagomé [15] (Figure 1.3c).

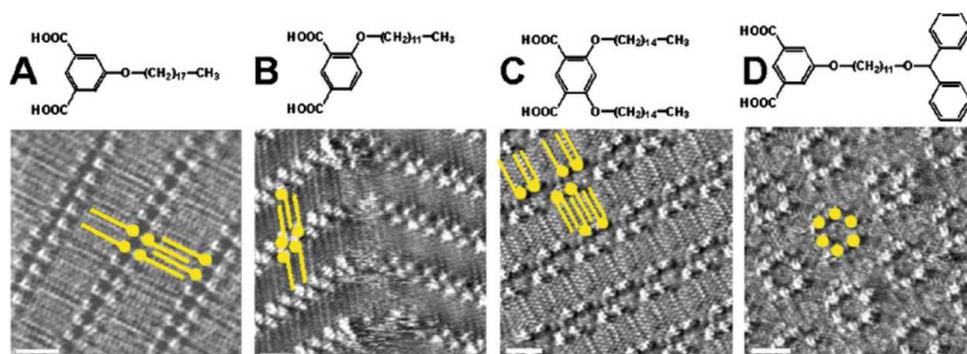


FIG. 1.4 – **Exemples de monocouches auto-assemblées sous l'effet de liaisons hydrogène**
Les exemples sont tirés de [19]

Les liaisons hydrogènes ont également très vite été mises à profit dans la réalisation de nano-structures. Leur implémentation rendue aisée grâce à des fonctionnalités chimiques facilement accessibles par les méthodes traditionnelles de synthèse organique, telles que les acides carboxyliques, les amines, les alcools etc. La Figure 1.4 issue de [19] montre différents réseaux 2D obtenus par coordination des molécules grâce aux liaisons hydrogène. Notons encore une fois que les parties aliphatiques et conjuguées influencent fortement la morphologie finale. Nous donnerons plus d'exemples de réseaux formés par liaisons hydrogènes dans le chapitre 4.

1.2.3 Structures à plusieurs composants

Lorsque deux systèmes moléculaires sont compatibles entre eux sur la surface, on obtient alors des réseaux mixtes 2D à plusieurs composants. Dans l'approche "bottom-up", il s'agit donc de l'étape suivante après la constitution de réseaux supramoléculaires simples. Elle possède de nombreuses similarités avec les systèmes de reconnaissance moléculaires (ligands-protéine etc.) : il arrive très souvent qu'une des deux molécules soit incluse dans le réseau par la fixation non-covalentes aux autres molécules. Le premier exemple par Rabe *et al.* décrivait l'inclusion de

petites molécules aromatiques (pyridine, pyrazine) dans un réseau de dérivés alkylés de l'acide isophtalique [20]. Cette approche peut se révéler très puissante, car il devient possible de réaliser des auto-assemblages avec des molécules qui ne peuvent pas nécessairement s'adsorber seules. En outre la morphologie des nano-structures obtenues peut se révéler très différente de celles des composés seuls.

1.3 Synthèse organique et modélisation

Au travers des exemples ci-dessus, nous avons explicité la relation importante entre la structure chimique des molécules et les processus d'auto-assemblage sur les surfaces. L'objet de cette thèse étant l'étude des interactions faibles dans les monocouches auto-assemblées, nous avons donc été amenés à synthétiser un certain nombre de composés afin de tester nos hypothèses. Nous nous sommes également appuyés sur la modélisation de ces molécules grâce aux outils de chimie quantique. Nous décrivons ci-dessous les détails expérimentaux de la synthèse organique et des méthodes de modélisation.

1.3.1 Synthèse des molécules

Les procédures expérimentales pour chaque molécule seront présentées dans les annexes des chapitres correspondants. Les solvants organiques ont été utilisés sans distillation supplémentaire. L'analyse des composés a été réalisée principalement par RMN du proton et du carbone 13 (Bruker ARX-400), qui ont fourni les informations nécessaires pour confirmer la structure attendue. Etant donné la relative simplicité des molécules, les autres méthodes d'analyse (spectrométrie de masse, microanalyse...) n'ont pas été envisagées.

1.3.2 Modélisation

Une partie de ce travail de thèse décrit les molécules et leurs interactions de façon théorique. Nous avons ainsi modélisé ces molécules grâce au logiciel de chimie quantique Gaussian 03W. Ce logiciel a fonctionné exclusivement sur un ordinateur personnel de bureau (Intel 1.8GHz, 256 Mo de RAM, Dell). La méthode de Fonctionnelle de la Densité (DFT) a été utilisée dans tous les cas. La fonctionnelle spécifique, la base utilisée et la méthode de calcul dans le cas des interactions molécules-molécules seront précisées dans chaque cas.

Chapitre 2

Méthode et Dispositif Expérimental

2.1 Introduction de la microscopie à effet tunnel (STM)

Si l'effet tunnel est vérifié expérimentalement depuis 1958, son exploitation en microscopie à sonde locale est cependant relativement récent : c'est en 1982 que les chercheurs G. Binnig et H. Rohrer construisent le premier microscope à effet tunnel (STM : Scanning Tunneling Microscope) [21] [22] [23], découverte qui leur vaudra le prix Nobel de physique en 1986. C'est la dépendance très importante du courant tunnel avec la distance à l'échantillon qui permet d'obtenir des images dans l'espace direct avec une résolution atomique. Nous allons en rappeler ici les bases.

2.1.1 Principe de l'effet tunnel

Dans un modèle simple de l'effet tunnel à une dimension, deux zones de l'espace 1 et 2 sont séparées par une barrière de potentiel carrée (voir Figure 2.1). La hauteur énergétique de la barrière est appelée U et son extension spatiale d . Soit un électron se propageant dans la zone 1 avec une énergie $E < U$. En mécanique classique, son énergie est insuffisante pour franchir la barrière de potentiel : l'électron est donc rétrodiffusé ou absorbé. En mécanique quantique, l'électron est considéré comme une onde : sa fonction d'onde décroît exponentiellement dans la zone de barrière. Si d est suffisamment petit (de l'ordre du nanomètre), l'électron a donc une probabilité non-négligeable de traverser la barrière.

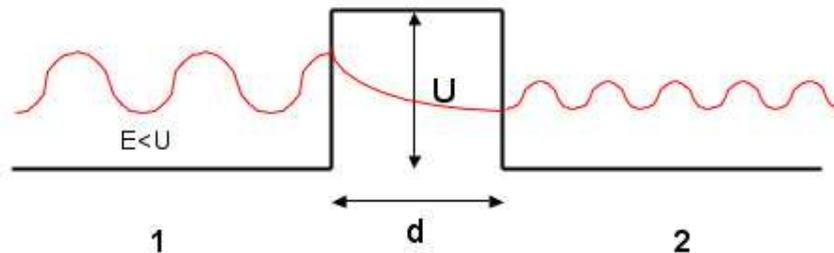


FIG. 2.1 – **Représentation simplifiée de l'effet tunnel à une dimension** L'espace est séparé en deux parties par une barrière de potentiel carrée. En mécanique quantique, un électron se propageant dans la zone 1 a une probabilité non-négligeable de passer dans la zone 2 si d est suffisamment petit (de l'ordre du nm)

On montre dans ce cas que la probabilité de franchissement de la barrière s'écrit comme :

$$I_t \propto e^{-2\sqrt{2m(U-E)}\frac{d}{\hbar}} \quad (2.1)$$

Ce modèle très simple fait apparaître la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la longueur d de la barrière. C'est cette dépendance très forte qui permet l'exploitation de l'effet tunnel pour la microscopie à sonde locale. Considérons en effet le dispositif présenté Figure 2.2, où une pointe métallique se trouve à une distance d d'une surface conductrice. Un isolant comme

2.1 Introduction de la microscopie à effet tunnel (STM)

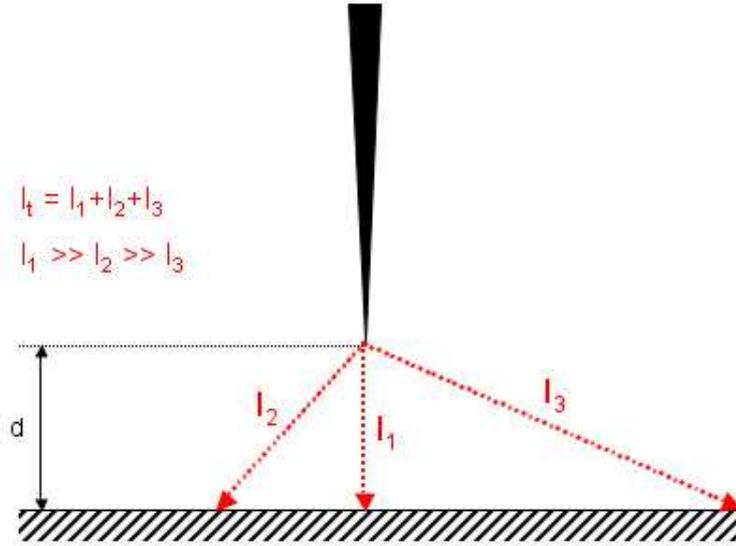


FIG. 2.2 – **Schéma de principe de la microscopie à effet tunnel** Chaque contribution au courant tunnel total est pondérée par la dépendance exponentielle avec la distance pointe-échantillon. Seule la zone sous la pointe apporte une contribution importante : c'est la zone imagée, de l'ordre de 1 \AA^2

l'air ou le vide sépare ces deux parties. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre la pointe et la surface, un courant tunnel peut circuler entre les deux. Chaque chemin de l'électron tunnel apporte une contribution au courant total ; cependant, la contribution au courant tunnel associé aux chemins les plus longs est faible en raison de la distance. Au final, seule la zone située sous la pointe apporte une contribution significative : si la pointe est très fine, celle-ci agit donc comme une sonde locale de la surface, et la zone imagée est de l'ordre de 1 \AA^2 .

2.1.2 La microscopie à effet tunnel : modèle de Tersoff et Hamann

Le modèle précédent ne fait intervenir que la géométrie de l'interface et la hauteur relative de la barrière de potentiel. Dans un modèle plus complexe, Tersoff et Hamann [24] [25] ont donné une expression plus fine du courant tunnel, faisant intervenir les propriétés électroniques des deux électrodes. Suivant leur approche, la pointe est modélisée par une sphère de rayon R centrée en \vec{r}_0 et située à une distance d d'une surface plane. Le travail de sortie W de la surface est pris égal à celui de la pointe (voir Figure 2.3).

Dans la limite des petites tensions (inférieures à 1V), des températures basses et des barrières épaisses, les auteurs ont ainsi montré que le courant tunnel pouvait s'écrire sous la forme :

$$I_t = \frac{32\pi^2 \hbar^3 e^2}{(2m)^2} \cdot V_t \cdot R^2 \cdot D_t(E_F) \cdot \rho(\vec{r}_0, E_F) \cdot e^{2\kappa R} \quad (2.2)$$

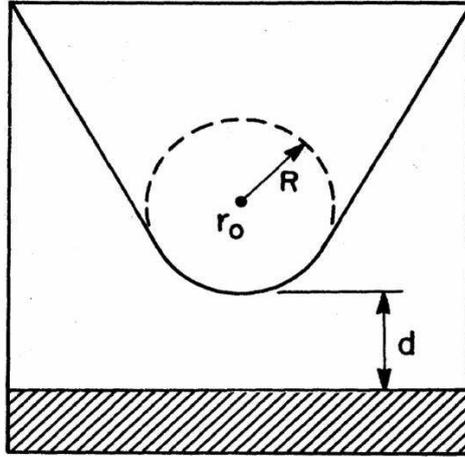


FIG. 2.3 – **Modèle de Tersoff et Hamann** La pointe est modélisée par une sphère de rayon R située à une distance d de la surface. D'après [24]

où

- D_t est la densité locale d'états électroniques de la pointe à l'énergie de Fermi
- $\rho(\vec{r}_0, E_F)$ est la densité locale (au niveau de la pointe) d'états électroniques de la surface à l'énergie de Fermi
- $\kappa = \frac{\sqrt{2m_e\Phi}}{\hbar}$
- V_t la tension appliquée à la pointe du STM
- \hbar , e , et m sont la constante de Planck, la charge de l'électron et la masse de l'électron.

La dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe-surface est présente dans le terme $\rho(\vec{r}_0, E_F)$. Il s'agit de la densité d'états de la surface prise au niveau de la pointe : ce terme est donc proportionnel à $e^{-2\kappa(R+d)}$. Nous observons également que le courant tunnel varie linéairement avec la tension appliquée entre la pointe et la surface.

Nous retiendrons plus particulièrement que le courant tunnel est dépendant des densités locales d'états électroniques de la pointe et du substrat. Ainsi, les images STM que nous présenterons par la suite ne doivent pas être considérées simplement comme une image topographique de la surface, mais plutôt comme une image de la répartition spatiale des densités d'états locales de l'échantillon scanné, couplées à celles de la pointe.

2.1.3 Fonctionnement général d'un STM

Le schéma général du microscope à effet tunnel a été décrit à la Figure 2.2. En utilisant le même dispositif expérimental, deux modes de fonctionnement sont possibles, l'un appelé "hauteur constante", l'autre mode "courant constant" (voir Figure 2.4).

2.1 Introduction de la microscopie à effet tunnel (STM)

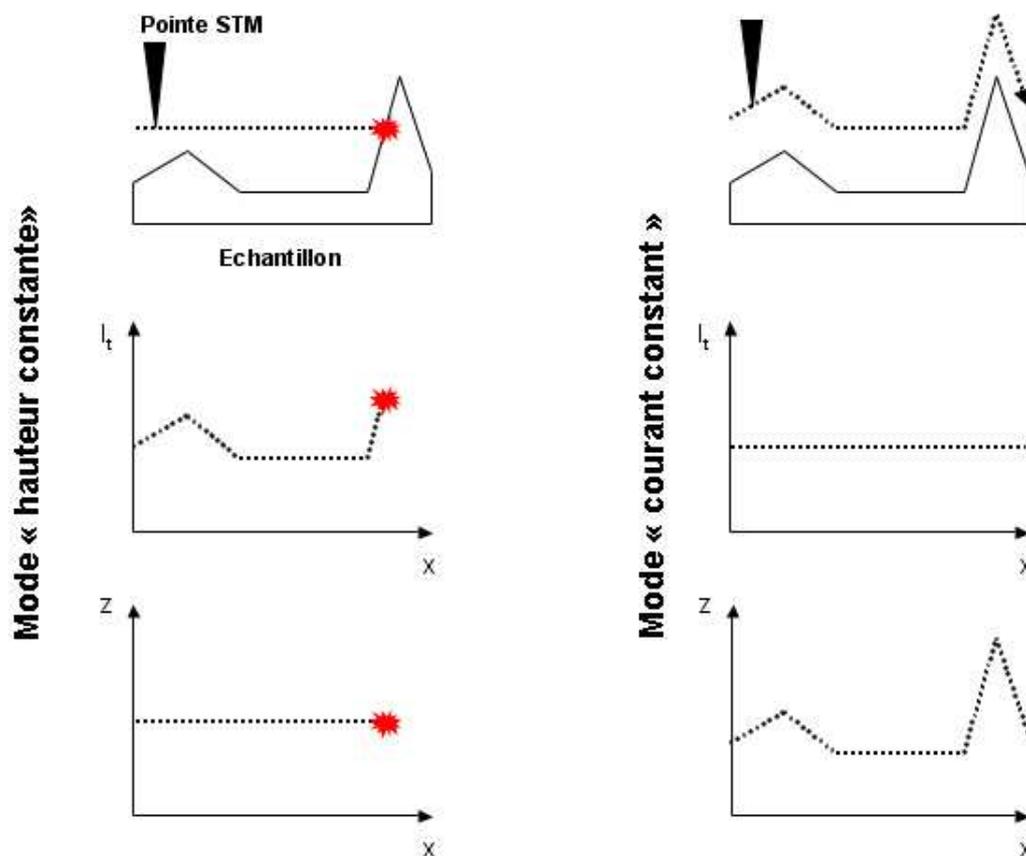


FIG. 2.4 – Modes de fonctionnement d'un STM a) Mode hauteur constante - Le signal $I_t(x, y)$ donne l'image de la surface. b) Mode courant constant - Le déplacement vertical de la pointe donne l'image de la surface

Mode hauteur constante

Selon ce mode d'utilisation, la pointe du STM reste à une hauteur constante au dessus de la surface. Le déplacement X-Y de la pointe permet d'enregistrer les variations du courant tunnel liées à la topographie ou à la nature électronique de la surface scannée. Le signal utilisable est donc le signal $I_t(x, y)$. Ce mode d'utilisation présente l'avantage d'être relativement simple à mettre en oeuvre. Cependant, il requiert l'utilisation de surfaces absolument planes. Dans le cas contraire, la pointe peut entrer en collision avec des reliefs de hauteur trop importantes, comme les marches monoatomiques (2-5 nm) lors du blayage. Les collisions avec des obstacles, tels que reliefs de surface ou impuretés entraînent généralement une dégradation de la pointe et donc de son aptitude à sonder la surface de façon locale, faisant perdre en résolution sur les images scannées. C'est pourquoi le mode courant constant est généralement préféré.

Mode courant constant

Dans ce mode de fonctionnement, une valeur de courant est imposée ce qui nécessite d'asservir la pointe en hauteur afin de maintenir le courant tunnel aussi proche que possible de la valeur souhaitée. On réalise cet asservissement au travers d'une boucle de régulation usuelle à commande proportionnelle et intégrale (voir Figure 2.5). Cette boucle agit sur la tension appliquée aux éléments piézoélectriques contrôlant le déplacement vertical de la pointe. Ce signal de tension, dépendant de la position X-Y de la pointe, donnera ainsi l'image "topographique" de la surface. Ce mode présente l'avantage de pouvoir éviter les collisions entre la pointe et les reliefs de surface. En revanche, comme dans tout système régulé par ce type de commande, il peut exister des régimes transitoires oscillants suivant les valeurs des paramètres de la boucle de régulation (notamment si le paramètre intégral est trop élevé). Ces régimes s'accompagnent d'une dégradation de la qualité d'image, et éventuellement de la pointe STM si l'amplitude de ces oscillations est trop grande. Le mode courant constant nécessite donc d'ajuster correctement les paramètres de la boucle de régulation. Ce mode sera celui utilisé tout au long de cette thèse.

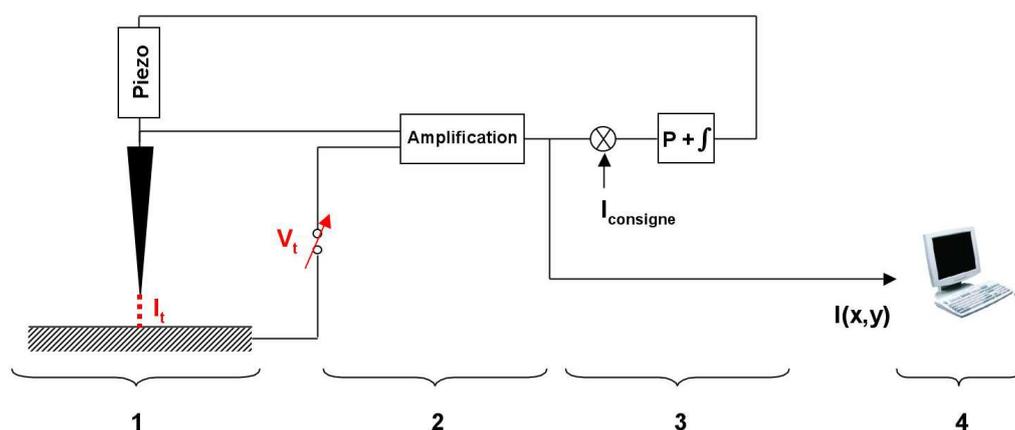


FIG. 2.5 – **Appareillage STM** Le STM se divise en : 1. Système pointe-échantillon : établissement du courant tunnel 2. Amplificateur 3. Boucle de régulation 4. Acquisition et traitement des données (topographie, spectroscopie...)

2.1.4 La spectroscopie tunnel (STS : Scanning Tunneling Spectroscopy)

Le courant tunnel dépend de la tension appliquée entre la pointe et la surface. Il est donc possible de mesurer le courant tunnel pour différents voltages et d'en déduire ainsi les caractéristiques électriques de l'échantillon sous la forme des courbes I-V. Cette technique, appelée spectroscopie tunnel (STS : Scanning Tunneling Spectroscopy), est particulièrement adaptée pour l'étude de molécules développées dans le cadre de l'électronique moléculaire. Ces mesures peuvent être réalisées directement par le logiciel de contrôle du STM. Dans une expérience typique de STS, la pointe scanne la surface en mode topographique normal et réalise la spectro-

2.2 La STM à l'interface liquide-solide

scopie en un certain nombre de points (usuellement répartis sur une grille 2D dans la zone de scan). En ces points, la boucle de régulation est ouverte et la tension pointe-surface appliquée suit une rampe linéaire entre les valeurs fixées par l'utilisateur. La mesure du courant tunnel pour ces différentes tensions donne directement les courbes I-V. Les mesures de STS sont souvent accompagnées d'erreurs et d'artefacts de mesure car elles dépendent fortement de la qualité de la surface et de celle de la pointe. Notamment, les tensions élevées ont tendance à dégrader l'une ou l'autre. Plusieurs critères doivent donc être respectés afin de garantir la validité de ces courbes :

- L'image topographique doit être nette et faire apparaître clairement les zones sur lesquelles opérer les mesures spectroscopiques.
- L'acquisition simultanée de la topographie et des mesures spectroscopiques permet de déterminer si la pointe ou la surface ont subi des modifications. En particulier, si l'image est modifiée après passage de la pointe sur un point de spectroscopie, la courbe correspondante devra être rejetée.
- La courbe I-V doit également passer par le point de consigne (I_0, V_0) normalement utilisé pour l'acquisition de l'image topographique.

2.2 La STM à l'interface liquide-solide

La STM fut originellement développée dans des systèmes UHV (Ultra-High Vacuum). Le vide de la chambre d'analyse permet de se garantir contre les impuretés naturellement présentes dans l'air. Les technologies UHV sont cependant lourdes et coûteuses. De plus, la mise en oeuvre d'une expérience atteint quelques heures, voire quelques jours. En théorie, tout autre isolant que le vide peut convenir à une expérience de STM. C'est pourquoi la STM à l'interface liquide-solide dans les conditions de température et de pression ambiantes constitue une alternative intéressante à la STM en UHV [16].

2.2.1 Description du dispositif

Le schéma d'une expérience de STM à l'interface liquide-solide est présenté Figure 2.6. Les échantillons (molécules, nano-objets...) à observer sont solubilisés ou dispersés dans une goutte de solvant qui est déposé sur la surface étudiée. La pointe du STM est alors immergée dans cette goutte et balaye la surface dans les conditions ambiantes. Cette technique apporte plusieurs avantages :

- La mise en oeuvre expérimentale est particulièrement simplifiée : changer d'échantillon ou de pointe ne prend plus que quelques dizaines de minutes.
- Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de molécules organiques puisque l'étude se fait dans des conditions proches des conditions naturelles, par comparaison avec

un système UHV. Ceci est d'autant plus intéressant pour des molécules de type biologique qui sont normalement constamment en interaction avec leur environnement.

- La nature chimique du solvant peut être modifiée en vue d'études comparatives sur les interactions avec les molécules.
- Des mesures dynamiques concernant les interactions entre le liquide et la surface peuvent être réalisées.

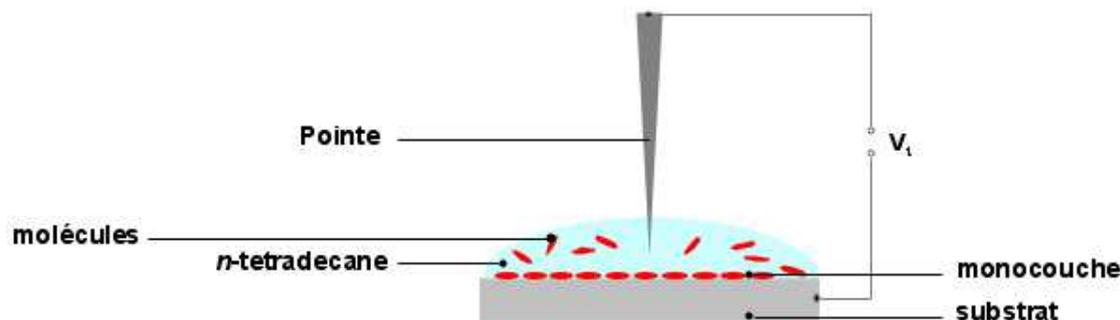


FIG. 2.6 – **Principe d'une expérience de STM à l'interface liquide-solide** Les molécules, représentées en rouge, sont dissoutes dans un liquide adapté (en bleu) et déposée sur le substrat. Elles s'auto-assemblent pour former une monocouche à la surface. La pointe est immergée dans le liquide et balaye la surface pour en imager la topographie.

2.2.2 Conditions expérimentales

Choix du solvant

Le solvant utilisé est au coeur des expériences de STM à l'interface liquide-solide, pour plusieurs raisons :

- Il agit comme isolant tunnel entre la pointe et l'échantillon.
- Il constitue également le vecteur de dépôt des molécules organiques qui y ont été dissoutes.
- Enfin, il protège également la surface et la monocouche éventuellement formée des impuretés atmosphériques (poussières) et des réactions chimiques (O_2 , CO_2 ...).

Par conséquent, ses caractéristiques physiques et chimiques doivent satisfaire les conditions suivantes :

- Être un bon diélectrique et apolaire afin d'éviter toute conduction ionique parasite entre la pointe et l'échantillon. L'utilisation de liquides polaires est possible mais nécessite des conditions expérimentales supplémentaires ; de telles expériences n'ont pas été réalisées au cours de cette thèse. En pratique, les solvants apolaires sont hydrophobes et solubilisent mal les molécules organiques.

2.2 La STM à l'interface liquide-solide

Solvant	Température d'Ébullition (°C)	Densité de vapeur (Air=1)
<i>n</i> -dodécane $C_{12}H_{26}$	216.0	5.96
<i>n</i> -tétradécane $C_{14}H_{30}$	235.5	6.83
<i>n</i> -hexadécane $C_{16}H_{34}$	287.0	7.8
Phényloctane	261.0	6.56

TAB. 2.1 – Tableau récapitulatif des différents solvants utilisés et leurs propriétés physiques

- Être faiblement volatil afin que la goutte ne s'évapore pas trop rapidement, ce qui amènerait l'échantillon à sec.
- Avoir une viscosité relativement élevée afin que l'ensemble du porte-échantillon ne soit pas recouvert lors du dépôt.
- Être peu toxique par rapport à l'expérimentateur.

Le solvant le plus couramment utilisé au sein de notre laboratoire est le *n*-tétradécane $C_{14}H_{30}$. Cependant, pour des études spécifiques, d'autres solvants ont également été utilisés, qui sont récapitulés dans le tableau 2.1.

Équipement et mode opératoire

Les microscopes utilisés pendant cette thèse sont les modèles PicoLE et PicoSPM de marque Molecular Imaging / Agilent Technology. Leurs caractéristiques techniques sont quasiment identiques. L'électronique de contrôle ainsi que le logiciel utilisateur (PicoScan 5.3.1) sont commerciaux. Le microscope est isolé des vibrations soit par une table à coussin d'air, soit par une chambre close à suspensions mécaniques assurant également une bonne isolation phonique.

Les pointes de STM sont constituées à partir de fil en alliage de platine/iridium (Pt/Ir : 90/10) d'un diamètre de 0.25mm. Cet alliage est stable chimiquement à l'air et ne se dégrade donc pas dans les conditions de balayage. La pointe est formée par coupure du fil à l'aide d'une paire de ciseaux. Il est ainsi possible d'obtenir une pointe suffisamment fine dont les résultats sont comparables aux méthodes d'affinage par attaque électrochimique. Le logiciel de contrôle du STM permet l'envoi d'impulsions brèves de tensions élevées afin de "nettoyer" et d'affiner la pointe en cours de scan.

Dans une expérience typique, une petite quantité (0.1mg) de molécule organique est solubilisée dans 2mL de *n*-tétradécane. Au besoin la solution peut être chauffée et/ou soniquée aux ultra-sons. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur la surface fraîchement préparée du substrat choisi. Enfin, la pointe STM est approchée jusqu'à ce que le courant tunnel soit établi. Une variante de ce mode opératoire sera parfois utilisée. Dans celle-ci, le substrat est immergé dans une solution de molécule organique, le solvant n'étant pas nécessairement le solvant utilisé pour l'étude STM. Après un certain temps, le substrat est retiré, rincé avec du solvant pur et séché. L'étude STM de la surface peut alors se faire directement à l'air, ou dans une goutte de *n*-tétradécane pur.

2.2.3 Traitement des données

L'inclinaison des images STM est corrigée de façon automatique par le logiciel de scan, afin de corriger l'inclinaison de l'échantillon. Il s'agit du seul traitement d'image appliqué au signal brut, en dehors des traitements triviaux de contraste et de luminosité. En dehors de PicoScan, le logiciel WSxM a également été utilisé pour calculer les FFT (Fast Fourier Transform) 2D de certaines images.

2.3 Substrats utilisés dans l'étude STM

La préparation à l'air des surfaces avant leur étude en STM impose des conditions sur la nature des substrats utilisés. Ceux-ci doivent être :

- De bon conducteurs électriques,
- Atomiquement plan sur des surfaces importantes,
- Inertes chimiquement (notamment non-oxydables) à l'air afin d'éviter toute modification de surface non liée à la présence des molécules organiques étudiées.

En pratique, seuls quelques substrats satisfont à ces critères, notamment le graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), l'or Au(111) et l'hexaborure de lanthane LaB₆.

2.3.1 Le graphite HOPG

Structure

Le graphite est une forme thermodynamiquement stable du carbone. Il possède une structure en feuillet, représentée Figure 2.7a. Au sein d'un feuillet, les atomes de carbone adoptent un arrangement hexagonal, dont le paramètre de maille vaut 1.42 Å. La distance entre seconds voisins est de 2.46 Å. Les différents feuillets, ou graphènes, sont distants verticalement de 3.35 Å. Un feuillet sur deux est translaté latéralement de 1.42 Å. A la surface de l'échantillon, les atomes de carbone ne sont donc pas tous équivalents, comme le montre la Figure 2.7b. Les atomes de carbone de type α se trouvent situés exactement à la verticale d'un atome de carbone de la couche inférieure, contrairement aux atomes de carbone de type β . A cause du recouvrement possible des orbitales de type π_z entre différentes couches, la densité électronique locale au niveau des atomes de carbone de type α est plus importante que celle des atomes de carbone de type β .

La Figure 2.7c présente une image STM typique de la surface de graphite HOPG. On y distingue clairement un réseau hexagonal centré dont la constante de maille est égale à 2.46 Å. Cette valeur est plus grande que la constante de maille d'un feuillet de graphite, mais est égale à la distance entre seconds voisins. L'interprétation de cette image dans le cadre du modèle de Tersoff et Hamann permet d'expliquer ce résultat. Le courant tunnel dépendant de la densité local d'états électroniques, il sera donc plus important au niveau des atomes de carbone de type

2.3 Substrats utilisés dans l'étude STM

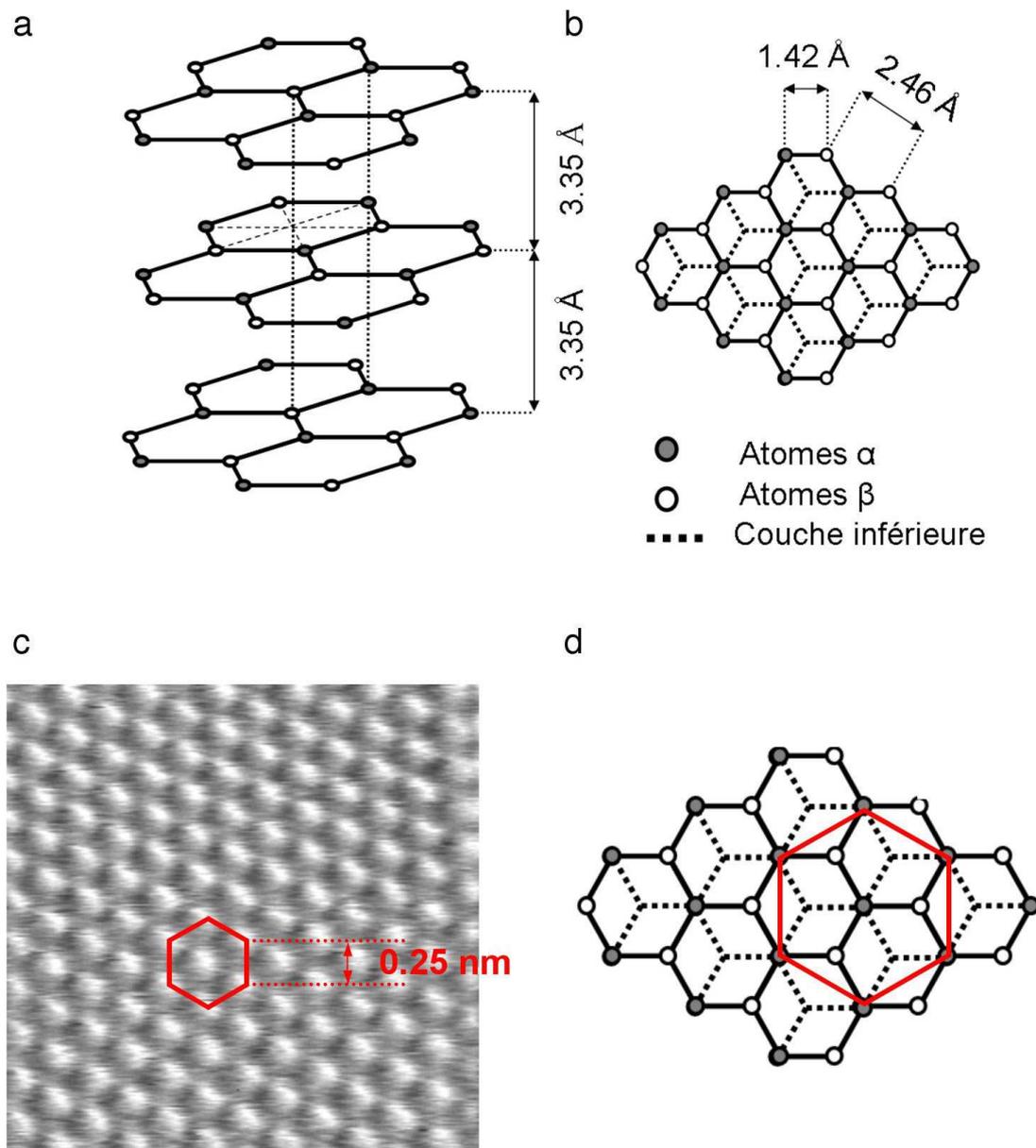


FIG. 2.7 – Le graphite HOPG comme substrat STM a) Structure cristallographique tri-dimensionnelle du graphite b) Vue de dessus faisant apparaître uniquement la première et la seconde couche. c) Image STM caractéristique du graphite. La maille du réseau est représentée en rouge. d) Modèle correspondant.

α [26]. Ainsi, seul un atome de carbone sur deux est imagé en tant que point brillant, ce qui donne un réseau hexagonal dont la constante de maille est plus élevée, comme le montre la figure 2.7d.

Préparation

Les substrats de graphite HOPG sont commerciaux (Goodfellows) et se présentent sous forme d'échantillons carrés de 0.5 cm de côté et de 2 mm d'épaisseur. L'échantillon est clivé avant chaque expérience à l'aide de ruban adhésif, ce qui permet de préparer une surface atomiquement plane et neutre de tout dépôt. Les terrasses formées ont une longueur caractéristique de l'ordre du micromètre.

2.3.2 L'or Au(111)

Structure

Les substrats d'or utilisés dans cette étude sont des échantillons obtenus par évaporation d'une couche d'or sur une surface de mica. Dans ces conditions, la surface obtenue correspond à la face cristalline (111) du réseau de l'or. Il s'agit d'une face dense, où les atomes s'ordonnent suivant un arrangement 2D hexagonal compact dont le paramètre de maille vaut 2.88 Å, comme le montre la Figure 2.8a. Lorsque la surface est correctement préparée (voir ci-dessous), la surface d'Au(111) est atomiquement plane. La Figure 2.8b présente une image typique d'une telle surface à l'interface avec le *n*-tétradécane. On observe des terrasses triangulaires planes dont la longueur caractéristique est de l'ordre de 100nm. Ces terrasses sont séparées par des marches d'une hauteur de 2.5 Å, proche de la hauteur entre les plans cristallographiques (111) de l'or. Les bords de terrasses sont orientés à 120° l'un de l'autre, ce qui correspond aux directions équivalentes $\langle 110 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$.

La Figure 2.8c présente une image STM à haute résolution de l'intérieur des terrasses. On observe la reconstruction dite "en chevrons $22 \times \sqrt{3}$ " caractéristique de Au(111). Une reconstruction est un arrangement des atomes de surface qui diffère de celui des atomes de volume. Ceci permet de diminuer l'énergie de surface et d'atteindre l'équilibre thermodynamique [27] [28]. Dans le cas de l'or, cette relaxation se traduit par la contraction de la maille unitaire de l'or selon la direction cristallographique $\langle 112 \rangle$. La couche supérieure est alors décalée par rapport à la couche inférieure : des domaines cubiques face centrée (cfc) apparaissent, séparés par des domaines hexagonaux compacts (hc), comme le montre la Figure 2.8d. Entre ces deux types de domaine, la symétrie de la surface est moindre, ce qui se traduit par les lignes de reconstruction de contraste clair sur l'image STM. Ces lignes de reconstruction forment des coudes, d'où le nom de reconstruction en chevrons. La visualisation de la reconstruction après préparation des échantillons d'or permet de s'assurer de la propreté de la surface et constitue une condition nécessaire avant le dépôt.

2.3 Substrats utilisés dans l'étude STM

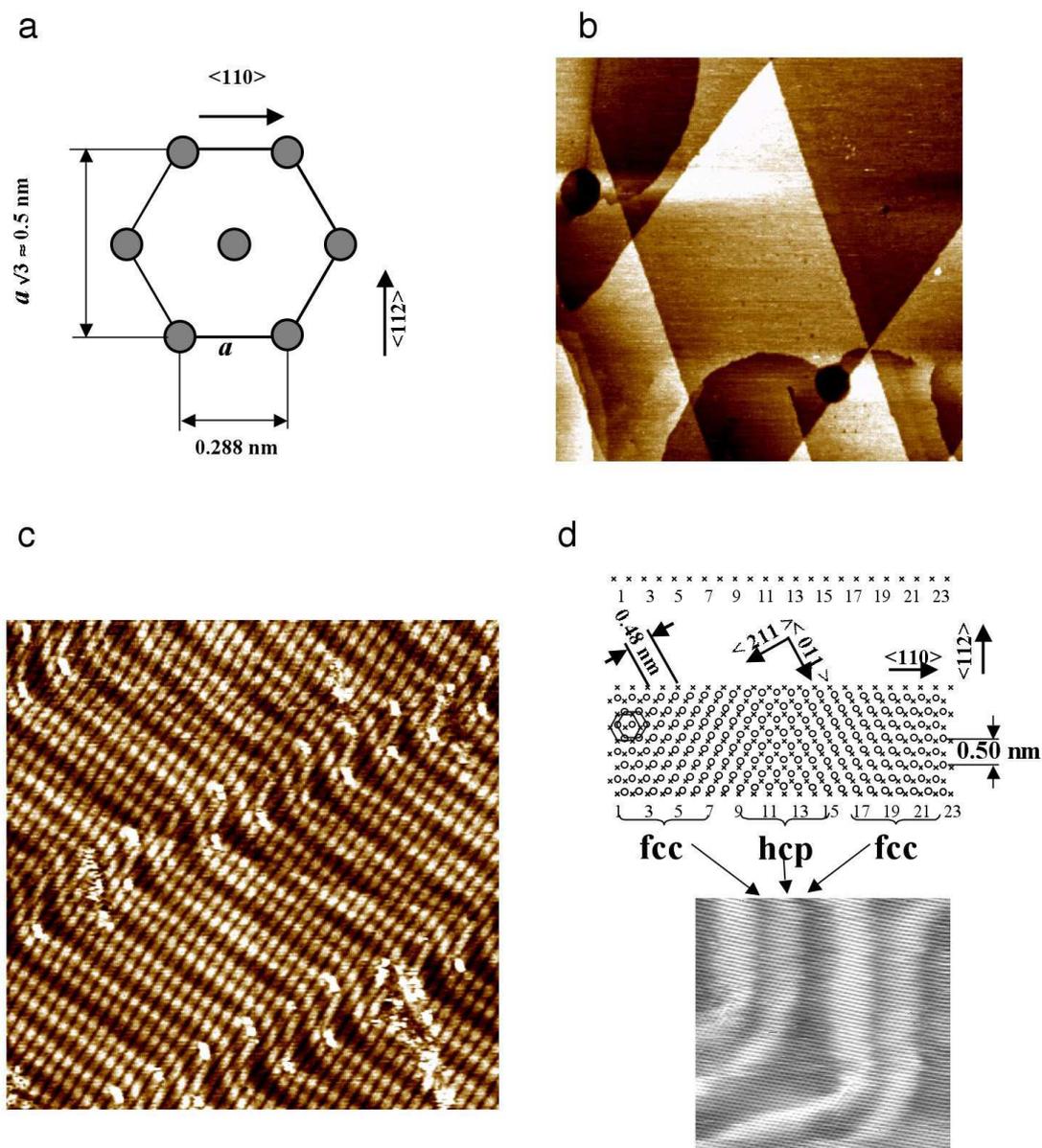


FIG. 2.8 – L'or Au(111) comme substrat STM a) Structure cristallographique de la surface d'or (111). b) Image des terrasses atomiquement planes de l'échantillon d'or. c) Surface d'or reconstruite, faisant apparaître également les lamelles de tétradécane. d) Modèle de la reconstruction $22 \times \sqrt{3}$.

On observe également sur la Figure 2.8c une structure lamellaire en surimpression des lignes de reconstruction. Il s'agit de molécules de *n*-tétradécane physisorbées sur la surface d'or [13] [29]. Cette physisorption n'a quasiment pas lieu sur le graphite à température ambiante. L'interaction du *n*-tétradécane avec la surface d'or est cependant relativement faible. Dans la majorité des cas, le *n*-tétradécane est déplacé par l'apport des solutés et n'entre pas en compétition dans la formation de la monocouche. Il conviendra cependant de se souvenir qu'il peut y jouer un rôle ; nous verrons notamment le cas où les molécules de solvant influent sur la stabilité du réseau 2D formé.

Préparation

Les substrats d'or déposés sur mica sont commerciaux (Goodfellows) et se présentent sous forme d'échantillons rectangulaires de 1 cm de côté sur 2 cm. L'échantillon est découpé en morceaux plus petits, chaque morceau servant pour une expérience STM unique. Les substrats sont systématiquement "flammés" dans la flamme d'un brûleur au butane. Cette opération consiste à chauffer répétitivement l'échantillon jusqu'à l'apparition d'une luminescence rouge (environ 500°C). Sous réserve que cette opération soit correctement menée, des terrasses triangulaires où la reconstruction est visible sont obtenues.

2.3.3 L'hexaborure de lanthane LaB₆

Structure

L'hexaborure de lanthane LaB₆ est un solide inorganique de la classe des céramiques. Son travail de sortie très faible (environ 2.5 eV) en fait un matériau de choix pour les cathodes utilisés dans les microscopes électroniques, les tubes à microondes ou encore la lithographie par faisceau électronique [30]. Sa structure cristallographique est présentée à la Figure 2.9a. Un octaèdre d'atomes de bore est situé à l'intérieur d'un réseau cubique d'atomes de lanthane dont la longueur de maille est de 4.1 Å [31]. L'hexaborure de lanthane est un semi-métal ayant une bonne conductivité électrique. De plus, il se clive facilement selon les plans <100>, les surfaces obtenues étant atomiquement planes. Il s'agit donc d'un substrat potentiel pour les études STM [32]. L'image STM présentée Figure 2.9c montre les terrasses atomiquement planes obtenues après clivage d'un monocristal de LaB₆.

Préparation

Les échantillons d'hexaborure de lanthane proviennent d'un monocristal de 5 mm de diamètre et de 2 cm de longueur. Ce monocristal est clivé mécaniquement et le morceau coupé est recouvert immédiatement de la solution de solvant contenant les molécules organiques afin d'éviter toute oxydation de la surface. Le substrat est ensuite installé normalement sur le porte-échantillon et scanné dans les conditions usuelles.

2.3 Substrats utilisés dans l'étude STM

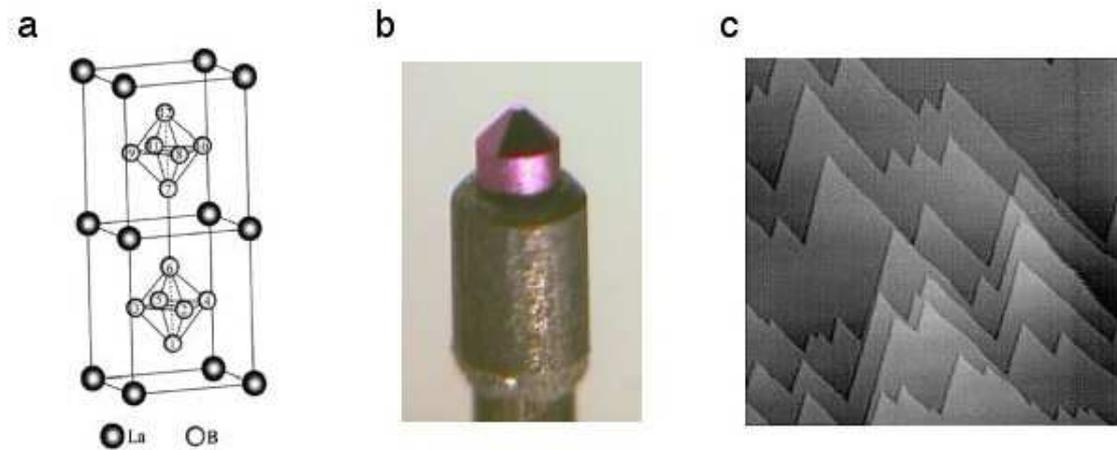


FIG. 2.9 – **L'hexaborure de lanthane LaB₆** a) Structure cristallographique de l'hexaborure de lanthane. b) Image d'un cristal de LaB₆ utilisé comme cathode c) Image STM caractéristique (400 x 400 nm²) d'une surface clivée de LaB₆ faisant apparaître des terrasses triangulaires atomiquement planes.

Chapitre 3

Etude de dérivés de triples liaisons sur Au(111) : cétones propargyliques et acides propioliques

Ce chapitre est consacré à l'étude de dérivés de triples liaisons déposés sur surfaces d'or Au(111). Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés précédemment au laboratoire concernant l'adsorption d'une famille de molécules porteuses d'un groupement triméthylsilyl-acétylène (TMSA), triméthylgerminyl-acétylène (TMGA) ou triméthylstannyl-acétylène (TM-SnA).

En s'aidant des méthodes de chimie organique classique pour leur synthèse, nous nous focaliserons sur deux familles de molécules, les cétones propargyliques et les acides propioliques. Nous montrerons en particulier que chaque famille possède un comportement d'adsorption particulier sur Au(111) que nous relierons à la nature chimique des molécules.

3.1 Etat de l'art

Les dérivés de triples liaisons portant des éléments de la colonne IV du tableau périodique (silicium, germanium, étain...) ont été étudiés au cours des années précédentes dans notre laboratoire : le travail mené par Aymeric Nion au cours de sa thèse [33] a montré en particulier une affinité spécifique avec les surfaces d'or Au(111). Nous allons ici rappeler les principaux résultats concernant leur adsorption. Nous verrons également quels sont les exemples existants d'interaction entre triples liaisons et or dans d'autres domaines scientifiques que celui des auto-assemblages, en particulier en chimie organique. Cette étude nous permettra d'introduire les composés étudiés dans les sections ultérieures.

3.1.1 Auto-assemblage des TMSA, TMGA et TMSnA

Auto-assemblages verticaux

La Figure 3.1a présente la structure du premier dérivé TMSA **1** étudié au laboratoire [34]. On y distingue deux parties :

- La tête triméthylsilylacétylène (TMSA) proprement dite, constituée d'une triple liaison sur laquelle est fixée un groupement triméthylsilyl-
- Une chaîne linéaire partiellement saturée de 11 atomes de carbone

La Figure 3.1b montre une image STM caractéristique d'une monocouche du TMSA **1** auto-assemblé sur Au(111). Chaque point brillant de l'image correspond à une molécule de TMSA. On observe clairement un réseau hexagonal centré dont la constante de maille vaut 5 Å. Ce réseau ainsi que la valeur de la constante de maille rend compte d'un mécanisme d'adsorption identique à celui des thiols sur Au(111) [11] [12]. Les molécules sont donc adsorbées de manière quasi-normale à la surface. Ceci suggère donc que le groupement TMSA possède une affinité particulière avec l'or et peut s'y fixer, le reste de la chaîne se positionnant à la verticale. Une explication avancée pour expliquer ce phénomène fait intervenir un complexe de surface où le silicium devient hypervalent en formant une liaison avec un atome d'or de la surface, comme représenté sur la Figure 3.1c.

Diverses modifications chimiques opérées sur les substituants portés par le silicium, notamment le remplacement des groupes méthyles par des groupements plus volumineux comme le groupement *tert*-butyl, ont permis de montrer le rôle spécifique du groupement TMSA dans le mécanisme d'adsorption [35]

Auto-assemblages horizontaux ou lamellaires

Un certain nombre de dérivés de triples liaisons à base de silicium, de germanium ou d'étain (éléments de la colonne IV) s'adsorbent également sur l'or, mais ne présentent jamais d'auto-assemblages verticaux. Les images STM montrent au contraire une auto-organisation bidimen-

3.1 Etat de l'art

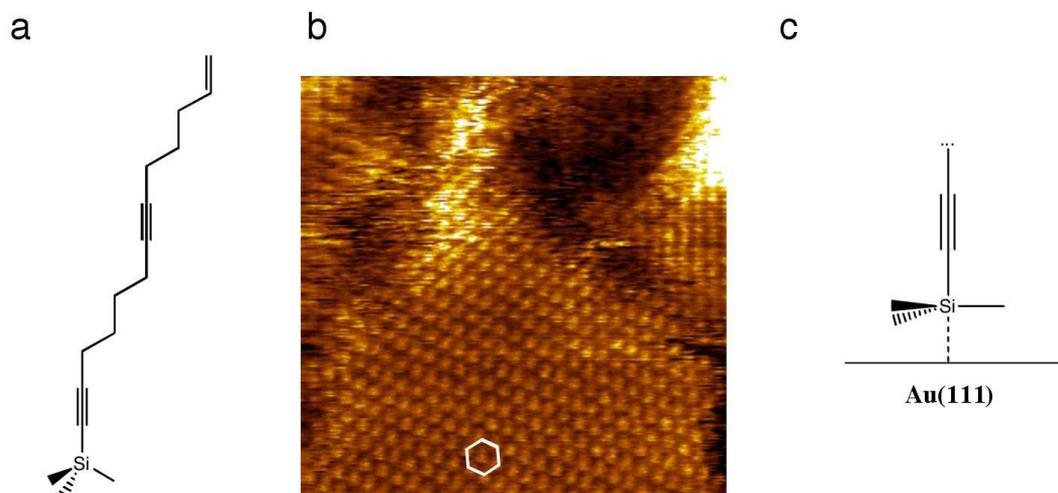


FIG. 3.1 – **Auto-assemblage d'un dérivé TMSA linéaire** a) Structure du dérivé TMSA étudié b) Image STM caractéristique de l'auto-assemblage 2D formé sur Au(111) c) Structure du complexe de surface formé avec l'or

sionnelle de type horizontale où les molécules sont arrangées en lamelles. On distingue ainsi plusieurs classes de composés suivant les modifications chimiques opérées sur les molécules :

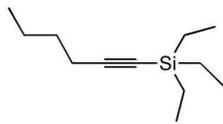
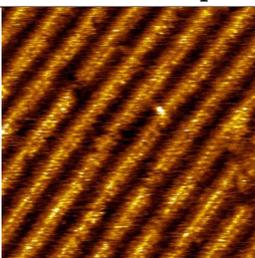
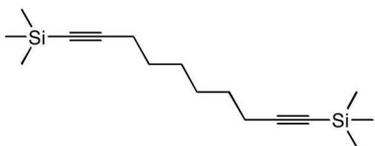
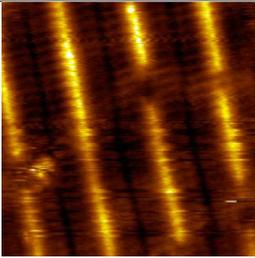
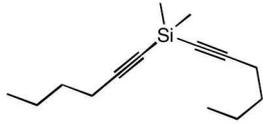
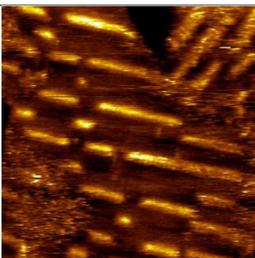
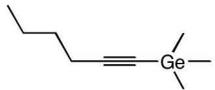
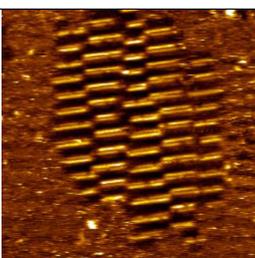
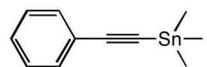
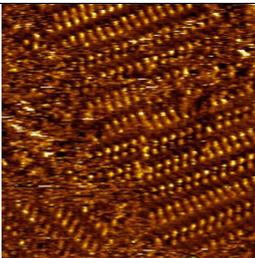
- Les molécules simples où seule la chaîne portée par la triple liaison ou les substituants du silicium sont modifiés.
- Les molécules possédant deux fonctionnalités chimiques, sous la forme de deux triples liaisons voire de deux têtes TMSA.
- Les molécules où le silicium est remplacé par un autre élément de la colonne IV du tableau périodique, soit le germanium ou l'étain. . On notera en particulier dans le cas du composé stannylé que le substituant porté par la triple liaison est un cycle aromatique, ce qui ne limite pas la portée des résultats au seul domaine des chaînes aliphatiques

Les structures de ces composés et les résultats STM de leur dépôt sur Au(111) sont résumés dans le Tableau 3.1. On constate que dans la majorité des cas, les lamelles sont formées par un arrangement "tête-tête" des molécules. La proximité des têtes rend compte du contraste STM élevé observé.

3.1.2 Autres études de surface entre alcynes et or

Quelques résultats existent dans la littérature sur l'interaction entre les dérivés de triples liaisons et les surfaces d'or [36] [37] [38] [39] [40]. Ceux-ci portent quasi-exclusivement sur l'adsorption d'alcynes terminaux. Les études théoriques menées par Ford *et al.* [36] montrent que, pour ces composés, la formation d'un acétylide d'or par élimination de l'hydrogène terminal constitue la configuration d'adsorption finale des molécules.

Etude de dérivés de triples liaisons sur Au(111) : cétones propargyliques et acides propioliques

Structure	Image STM correspondante	Paramètres
		$24.6 \times 24.6 \text{ nm}^2$ $U_t = 0.140 \text{ V}; I_t = 16 \text{ pA}$
		$15.4 \times 15.4 \text{ nm}^2$ $U_t = 0.125 \text{ V}; I_t = 12 \text{ pA}$
		$29.1 \times 29.1 \text{ nm}^2$ $U_t = 0.135 \text{ V}; I_t = 8.8 \text{ pA}$
		$50 \times 50 \text{ nm}^2$ $U_t = 0.110 \text{ V}; I_t = 10 \text{ pA}$
		$31.9 \times 31.9 \text{ nm}^2$ $U_t = 0.131 \text{ V}; I_t = 17 \text{ pA}$

TAB. 3.1 – Organisation lamellaire de TMSA, TMGA, TMSnA simples sur Au(111)

3.1 Etat de l'art

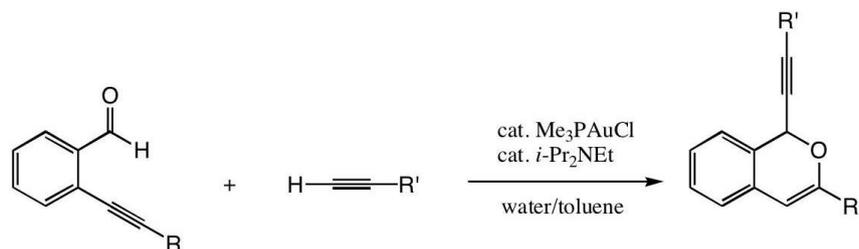


FIG. 3.2 – **Exemple de catalyse par l'or en chimie organique** La cyclisation est obtenue après complexation de l'or par les triples liaisons

Il semble cependant que le problème soit plus complexe. En effet, Zhang *et al.* [37] n'obtiennent pas expérimentalement de monocouches d'alcynes terminaux sur l'or lorsqu'ils font réagir directement l'anion de l'alkyne sur la surface, préalablement préparé à l'aide de butyllithium. La formation de ces monocouches est obtenue par d'autres moyens. De plus, la configuration de l'alkyne adsorbé, verticale ou horizontale, n'est pas déterminée de façon précise. Dans une autre étude, McDonagh *et al.* [38] étudient expérimentalement l'adsorption de dérivés du phénylacétylène : leur interprétation fait intervenir la présence d'oxygène réactif réagissant avec le produit de départ.

Les conclusions de ces études sont donc imprécises. Notons de plus que les résultats présentés ne font pas systématiquement appel à des méthodes directes de mesure, comme la STM.

3.1.3 Les triples liaisons et l'or en chimie organique

Dans le domaine de la synthèse organique, de nombreuses études ont montré que l'or et ses sels jouent un rôle catalytique dans la transformation de réactifs portant des triples liaisons [41] [42] [43] [44]. Par exemple, Dube *et al.* [44] synthétisent des indényles-éthers par réaction entre deux alcynes dont l'un porte une fonction aldéhyde, en présence de quantités catalytiques de sels d'or(I) (voir Figure 3.2). Le mécanisme proposé fait intervenir la formation d'un complexe entre la triple liaison et l'or, qui mène à un intermédiaire de type vinylidène [45] [46] [47] [48] [49]. La formation du complexe π [Au-Alkyne] est un point commun à toutes les réactions utilisant l'or comme catalyseur. On sait que dans le cas d'autres métaux, notamment le palladium, le cycle catalytique fait intervenir le métal au degré d'oxydation 0, c'est-à-dire l'élément métallique lui-même, et non un de ses sels [50]. Il est possible que des nanoparticules de palladium se forment en solution et interagissent avec les réactifs présents [51]. Par analogie, il est donc probable que dans le cas des réactions mentionnées ci-dessus de l'or métallique soit à l'origine des transformations observées. Ceci soutient l'idée selon laquelle les dérivés de triples liaisons en général peuvent interagir voire s'auto-assembler sur les surfaces d'or.

3.1.4 Généralisation

Les résultats STM précédents montrent que les dérivés de triples liaisons à base d'éléments de la colonne IV peuvent interagir avec les surfaces d'Au(111) pour former des auto-assemblages lamellaires. Des modifications structurales orientées vers le remplacement des substituants portés par le silicium, de celui porté par la triple liaison ou encore du silicium lui-même ont été réalisés pour quantifier leur influence dans le mécanisme d'adsorption. Cependant, les résultats existant dans la littérature suggèrent que l'interaction avec l'or n'est pas limitée aux seuls systèmes TMXA (X=Si, Ge, Sn...). C'est dans ce but que nous avons réalisé l'étude STM de dérivés de triples liaisons plus généraux en s'affranchissant de la présence d'éléments de la colonne IV.

3.2 Systèmes étudiés : molécules "CP" et "AP"

Nous introduisons ici les raisons à l'origine de la conception des molécules étudiées ainsi que les voies de synthèse par lesquelles elles ont été réalisées.

3.2.1 Choix des molécules

Il est connu, plus spécialement en chimie organique, que les triples liaisons silylées sont "activées" du fait de la présence du silicium. Les alcynes deviennent alors plus réactifs, notamment dans les réactions de cycloadditions ou de cycloisomérisation [52] [53] [54] [55] qui font intervenir des catalyseurs à base de métaux de transition (platine, cobalt, palladium, etc.). Dans ces réactions, le métal peut se lier à l'alcyne en α du silicium, créant ainsi une charge positive en β . L'effet activateur provient du fait que le silicium stabilise cette charge en β , favorisant ainsi la formation du complexe.

Cet "effet β " du silicium est décrit en détail dans la littérature [56] [57] [58]. La stabilisation est obtenue par hyperconjugaison σ - π du type $\text{Si}^+/\text{C}=\text{C}$: la liaison σ carbone-silicium est en effet capable de donner des électrons dans une orbitale π vide. On obtient ainsi deux formes extrêmes de résonance $[\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{C}^+\text{R}_2] / [\text{R}_3\text{Si}^+ \text{CH}_2=\text{CR}_2]$. La liaison C-Si est très polarisable ce qui explique son aptitude à l'hyperconjugaison ; à l'inverse, une simple liaison C-C ne peut pas stabiliser aussi efficacement les charges en β . Cet effet n'est pas seulement limité au silicium : les autres éléments de la colonne IV comme le germanium ou l'étain montrent un comportement identique avec une augmentation de la stabilisation dans l'ordre $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$ [59].

D'autres groupements peuvent également activer les triples liaisons. C'est le cas des doubles liaisons C=O, qui apportent une stabilisation par conjugaison π - π . L'utilisation de ces composés a également été démontré en chimie organique [60]. Ainsi, dans le cadre de nos recherches sur l'adsorption de dérivés de triples liaisons sur or, nous proposons l'utilisation de deux classes de composés, où la triple liaison est directement liée à un fragment C=O :

- Les **Cétones Propargyliques**, notées **CP**, où la triple liaison est directement liée à un groupement cétone.

3.2 Systèmes étudiés : molécules "CP" et "AP"

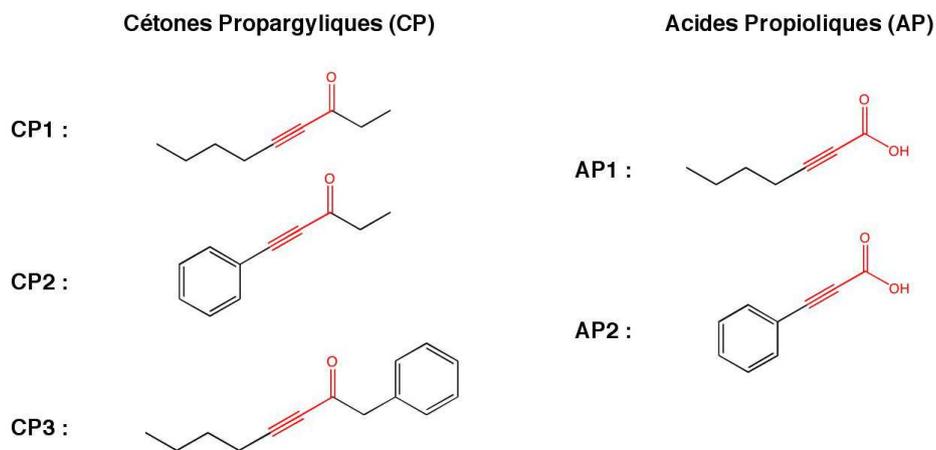


FIG. 3.3 – Structures des composés étudiés a) Cétones propargyliques b) Acides propioliques

– Les **Acides Propioliques**, notés **AP**, où la triple liaison est reliée à un groupement acide carboxylique

Leur structures sont présentées Figure 4.1. Pour rester le plus général possible, nous avons cherché à intégrer dans les deux classes de composés, soit des molécules purement aliphatiques, soit des molécules comportant des noyaux aromatiques.

3.2.2 Synthèse

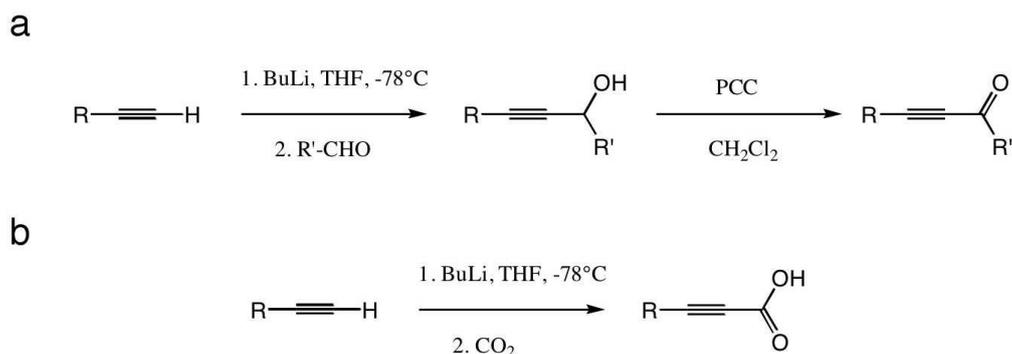


FIG. 3.4 – Synthèse des cétones propargyliques

Synthèse des cétones propargyliques

La synthèse des différentes cétones propargyliques s'effectue en deux étapes. La première étape consiste en une addition électrophile de l'anion de l'alcyne vrai sur l'aldéhyde correspon-

dant. L'alcool propargylique est ainsi obtenu avec de bons rendements. Celui-ci est alors oxydé pour donner la cétone correspondante (voir Figure 3.4a).

Synthèse des acides propioliques

La synthèse des acides propioliques se fait en une étape par addition électrophile de l'anion de l'alcyne vrai, obtenu comme précédemment, sur le dioxyde de carbone solide dans le THF. Après passage en milieu aqueux et acidification, l'acide propiolique correspondant est obtenu sous forme pure (voir Figure 3.4b).

Les rendements de ces synthèses ainsi que les modes opératoires précis sont présentés dans l'annexe de ce chapitre.

3.3 Etude STM de différentes cétones propargyliques

Nous allons maintenant présenter les résultats STM obtenus sur les cétones propargyliques et tenter d'en proposer un modèle.

3.3.1 Etude de la non-4-yn-3-one CP1

Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'étude du composé **CP1**, en raison de sa simplicité structurale et de sa ressemblance avec les TMSA aliphatiques. La molécule est dissoute dans le *n*-tétradécane et cette solution est déposée sur un échantillon fraîchement préparé d'Au(111). La Figure 3.5a présente une image caractéristique de la surface d'or, 45 minutes environ après le dépôt. Les terrasses triangulaires de l'or y sont clairement visibles, bien que la reconstruction ne le soit pas. On distingue sur ces terrasses plusieurs domaines striés. L'angle formé par les directions des stries entre différents domaines est de $126 \pm 2^\circ$, soit proche de 120° . Les stries sont orientées suivant la direction $\langle 112 \rangle$ de l'or.

L'image STM de la Figure 3.5b est une image à petite échelle d'un domaine montrant la structure interne de celui-ci. On observe la présence de doubles rangées brillantes alternant avec des rangées de contraste faible. L'écart entre les lamelles est de 2.8 ± 0.05 nm. La distance séparant deux rangées dans une double rangée est de 0.5 ± 0.05 nm. Chaque rangée est constituée de points brillants (rangée de droite dans la partie supérieure de l'image, rangée de gauche dans la partie inférieure). La distance entre points brillants dans une même rangée vaut 0.5 ± 0.03 nm. Etant donné qu'au sein d'une molécule de **CP1**, la densité locale d'états électroniques est plus élevée au niveau de la triple liaison et de la cétone, les points brillants sont attribués à la partie π de la molécule. Les rangées de contraste plus faible sont donc occupées par la partie aliphatique en C_4H_9 de la molécule. L'existence de doubles rangées et la longueur d'une molécule de **CP1** (environ 1 nm) suggèrent un arrangement tête-tête des molécules au sein des lamelles.

La Figure 3.6 propose un modèle possible pour l'adsorption des molécules de **CP1** compte tenu des observations faites ci-dessus. Les chaînes aliphatiques en C_4H_9 sont alignées suivant la direction $\langle 110 \rangle$ de l'or [61] [62]. Les têtes cétoniques des molécules se font face, séparées d'une

3.3 Etude STM de différentes cétones propargyliques

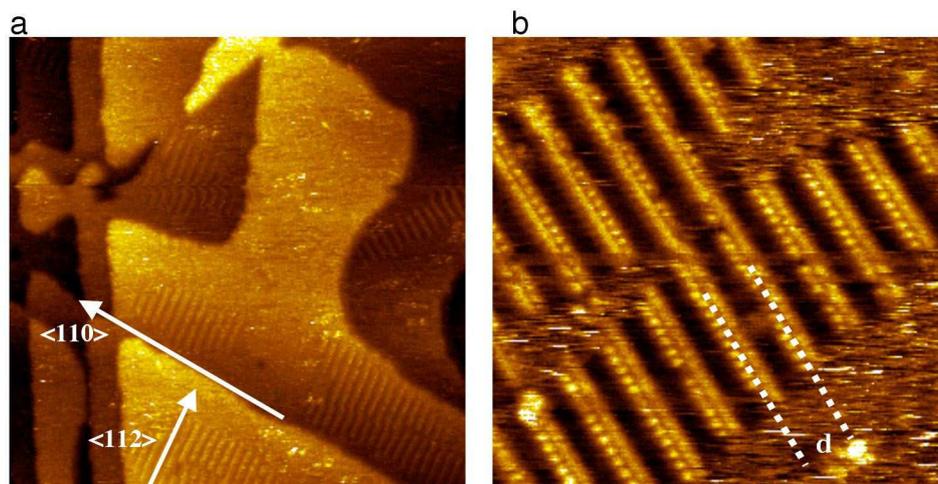


FIG. 3.5 – Images STM du composé CP1 déposé sur Au(111) a) $130 \times 130 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.400 \text{ V}$; $I_t = 12 \text{ pA}$ b) $24.8 \times 24.8 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.176 \text{ V}$; $I_t = 11 \text{ pA}$

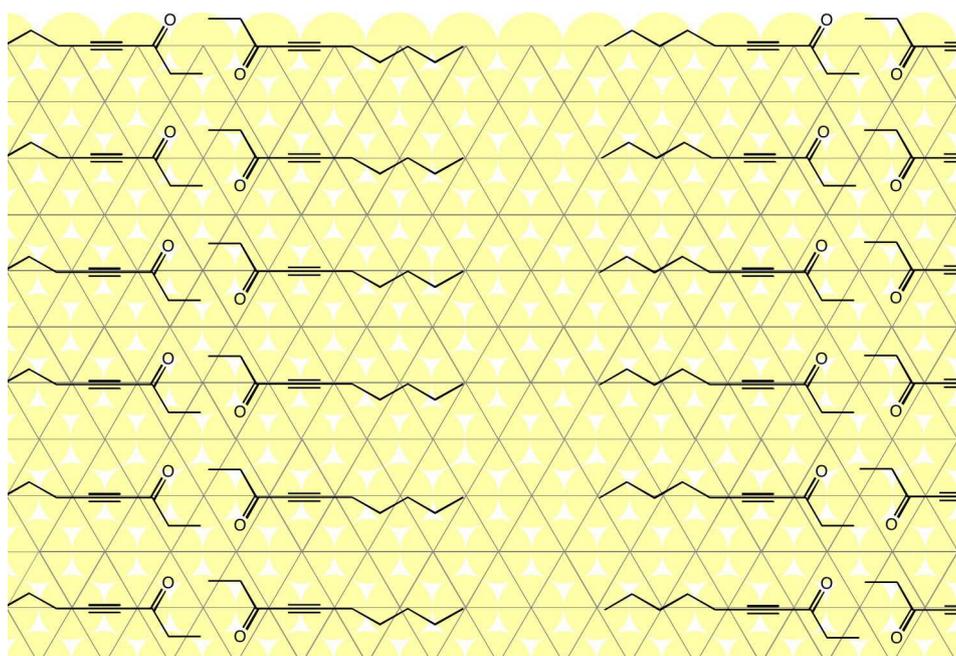


FIG. 3.6 – Modèle de l'adsorption du composé CP1 Les triples liaisons sont positionnées en pont au dessus de deux atomes d'or. Les chaînes sont alignées suivant la direction $\langle 110 \rangle$ de l'or.

distance de 0.5 nm. Sur la base des résultats existant dans la littérature, la triple liaison est positionnée "en pont" au dessus de deux atomes d'or.

L'étude théorique de Ford *et al.* [36] montre en effet que lors de l'adsorption du phénylacétylène sur Au(111), celui-ci peut passer par un état intermédiaire horizontal dans lequel la triple liaison est liée à deux atomes d'or, comme représenté Figure 3.7a. Dans le cas du phénylacétylène, la

conformation finale trouvée est celle où la molécule est à la verticale, formant un acétylide d'or après élimination du H terminal. Dans notre cas, les molécules ne sont pas des alcynes terminaux et ne peuvent donc pas adopter cette position verticale. Nous pouvons donc postuler que l'état d'adsorption des composés est similaire à celui, horizontal, observé avec le phénylacétylène, comme représenté Figure 3.7b.

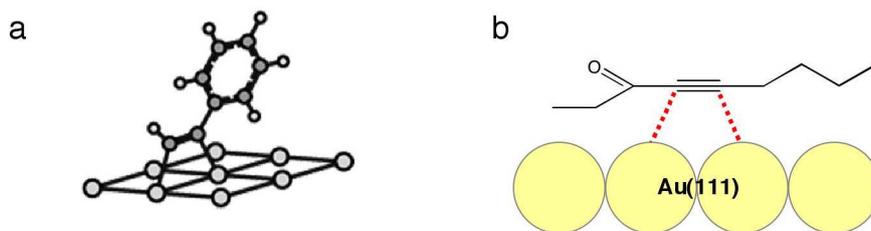


FIG. 3.7 – Adsorption des dérivés triples liaisons sur Au(111) a) Configuration d'adsorption horizontale du phénylacétylène sur l'or. Selon [36] b) Configuration possible de **CP1** adsorbé sur l'or

Nous avons vu de nombreux exemples en chimie organique montrant que les alcynes peuvent effectivement réagir avec les dérivés de l'or. La conformation ci-dessus est cohérente avec le type de complexe π [Alcyne-Au] classiquement invoqué dans ces réactions. Dans notre cas, il est donc possible que le composé **CP1** étudié interagisse avec l'or d'une manière qui dépasse la simple physisorption.

3.3.2 Etude des composés CP2 et CP3

Afin d'étudier la portée de ce résultat, nous allons étudier l'adsorption des composés **CP2** et **CP3** sur l'or. Ces composés diffèrent de **CP1** par la présence d'un noyau aromatique benzénique, soit du côté de la triple liaison, soit du côté de la cétone.

Adsorption du composé CP2

La Figure 3.8a est une image STM caractéristique d'une surface d'or recouverte par une monocouche de molécules de **CP2**. Celles-ci forment des domaines striés similaires à ceux vus précédemment. Deux directions de stries sont visibles, formant un angle de 120° entre elles, reflétant la symétrie ternaire du substrat. L'écart entre les stries est égal à 4.2 ± 0.1 nm. La Figure 3.8b est une image haute résolution d'un domaine, prise environ une heure après la première. Dans cette image, la pointe a perdu de son pouvoir de résolution dans la partie inférieure, et la partie supérieure est affecté par un léger effet de drift. Néanmoins la partie centrale est exploitable et donne des informations supplémentaires quand à la structure interne des domaines striés. On observe la présence de doubles rangées de contraste STM élevé séparées par des rangées de faible contraste, de manière similaire à ce qui a été observé sur **CP1**. Les doubles rangées sont constituées de points brillants : ceux-ci sont plus nettement visibles sur

3.3 Etude STM de différentes cétones propargyliques

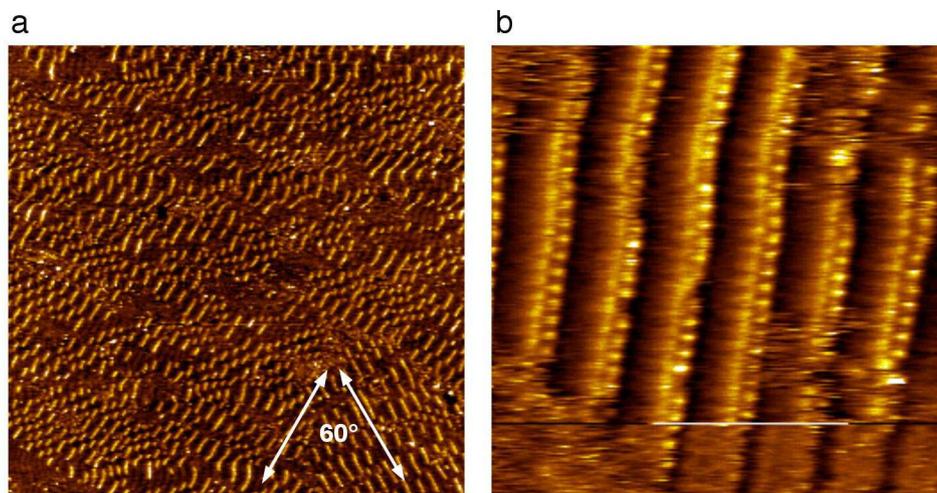


FIG. 3.8 – Images STM du composé CP2 déposé sur Au(111) a) $150 \times 150 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.135 \text{ V}$; $I_t = 10 \text{ pA}$; b) $17.5 \times 17.5 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.05 \text{ V}$; $I_t = 12 \text{ pA}$

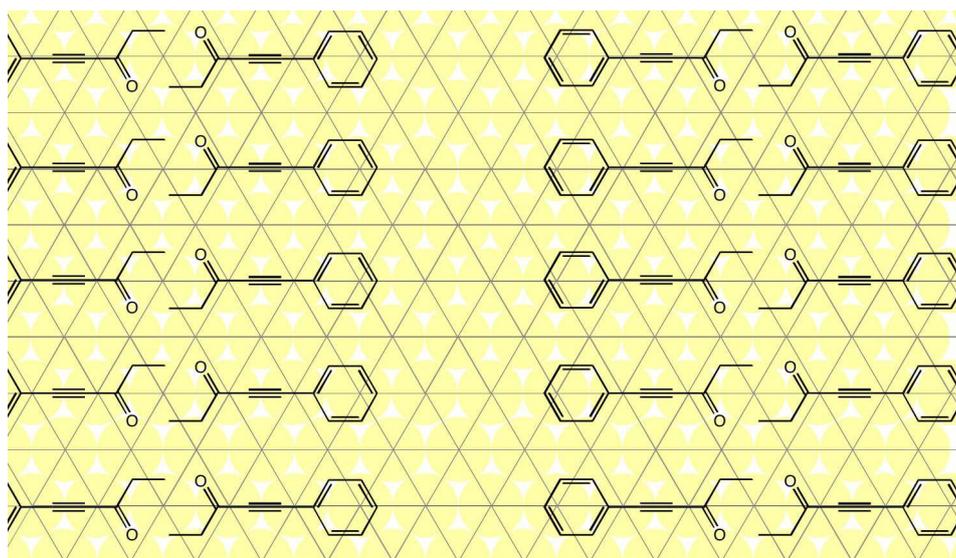


FIG. 3.9 – Modèle de l'adsorption du composé CP2

une rangée que sur l'autre. L'écart entre rangées est ici de $2.6 \pm 0.05 \text{ nm}$. Cette distance est légèrement supérieure au double de la taille d'une molécule de CP2 (1.06 nm). On observe donc encore un effet identique à celui observé sur CP1 où les molécules s'organisent selon un arrangement tête-tête.

On notera que la distance entre rangées mesurée sur cette image est plus petite que la distance mesurée dans la première image Figure 3.8a. Les grandes lamelles de la première figure finissent donc par disparaître au profit des petites. Aucune explication structurale n'a été trouvée concernant la formation et l'existence de ces grandes lamelles.

Le modèle proposé Figure 3.9 pour cette molécule est similaire à celui-ci proposé pour **CP1**. La triple liaison est positionnée de manière identique au dessus de deux atomes d'or.

Adsorption du composé **CP3**

Le composé **CP3** diffère de **CP2** par la position du noyau aromatique, qui se trouve non plus du côté de la triple liaison, mais du côté de la cétone. L'image représentée Figure 3.10a montre une monocouche de molécules de **CP3** sur l'or. On reconnaît à nouveau la présence de lamelles. Deux distances inter-lamelles sont mesurées : la première vaut 4.1 ± 0.05 nm, la deuxième 2.7 ± 0.05 nm. Nous sommes donc dans un cas similaire à celui observé pour **CP2** où deux longueurs de lamelles coexistent. Par comparaison des images STM prises sur une même zone à différents temps, comme le montre la Figure 3.10b, nous observons la disparition des domaines dont la distance inter-lamelles est la plus grande au profit de ceux du second type.

La Figure 3.10d est une image STM haute résolution de cette monocouche. On y distingue clairement des doubles rangées de points brillants plus ou moins nets, séparées par des canaux de contraste STM faible. Chaque point est attribué à une molécule unique. Deux détails significatifs sont à noter :

- Les lamelles ne sont pas uniformes : le long de leur axe, un décalage latéral d'environ 0.3 nm est observé tous les 4 nm (ce qui correspond à 7 points brillants).
- La netteté des spots varie suivant leur position dans la double rangée. Ainsi, les points sur la rangée de gauche (droite) sont nets (flous) dans la partie supérieure de la lamelle, alors que le comportement est inverse dans la partie inférieure de la lamelle.

Ces éléments sont significatifs d'une incommensurabilité du réseau des molécules par rapport au réseau de l'or. On remarque enfin que les canaux sombres sont légèrement striés : ces stries forment un angle de $7 \pm 1^\circ$ avec la perpendiculaire à l'axe des lamelles. Les molécules ne sont donc pas parfaitement perpendiculaires à cet axe.

Le modèle proposé pour l'adsorption de **CP3** est illustré Figure 3.11. Les molécules sont tournées de 7° afin de rendre compte de l'information donnée par les canaux de contraste faible. Nous introduisons également un décalage latéral progressif des molécules qui rend compte de l'incommensurabilité observée.

3.3.3 Conclusion

Les résultats ci-dessus montrent clairement la capacité des cétones propargyliques **CP1**, **CP2** et **CP3** à s'auto-assembler sur les surfaces d'Au(111). Dans tous les cas, des arrangements lamellaires sont obtenus. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec les dérivés de TMSA présentés plus haut. Dès lors, nous pouvons conclure que l'auto-organisation de type horizontale n'est pas une conséquence de la présence du silicium ou d'autres éléments de la colonne IV. De fait, elle résulterait simplement de la présence de la triple liaison dans la molécule, éventuellement

3.3 Etude STM de différentes cétones propargyliques

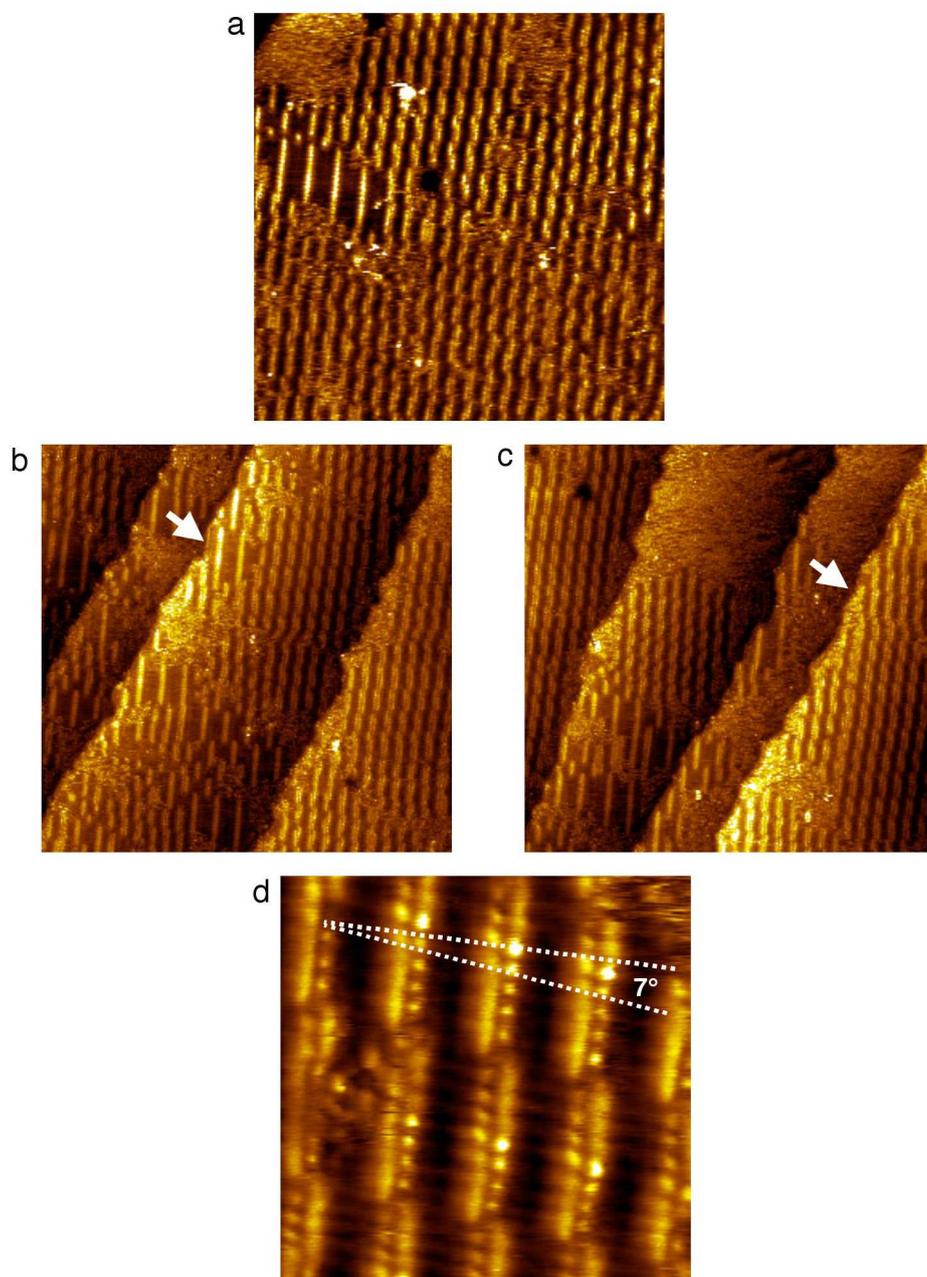


FIG. 3.10 – Images STM du composé CP3 a) $60.7 \times 60.7 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.130 \text{ V}$; $I_t = 12 \text{ pA}$; b) et c) Images STM montrant la disparition des grandes lamelles. Δt entre les images = 40 min $76.7 \times 76.7 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.130 \text{ V}$; $I_t = 13 \text{ pA}$; d) Image haute résolution des lamelles. $12.1 \times 12.1 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.130 \text{ V}$; $I_t = 12 \text{ pA}$;

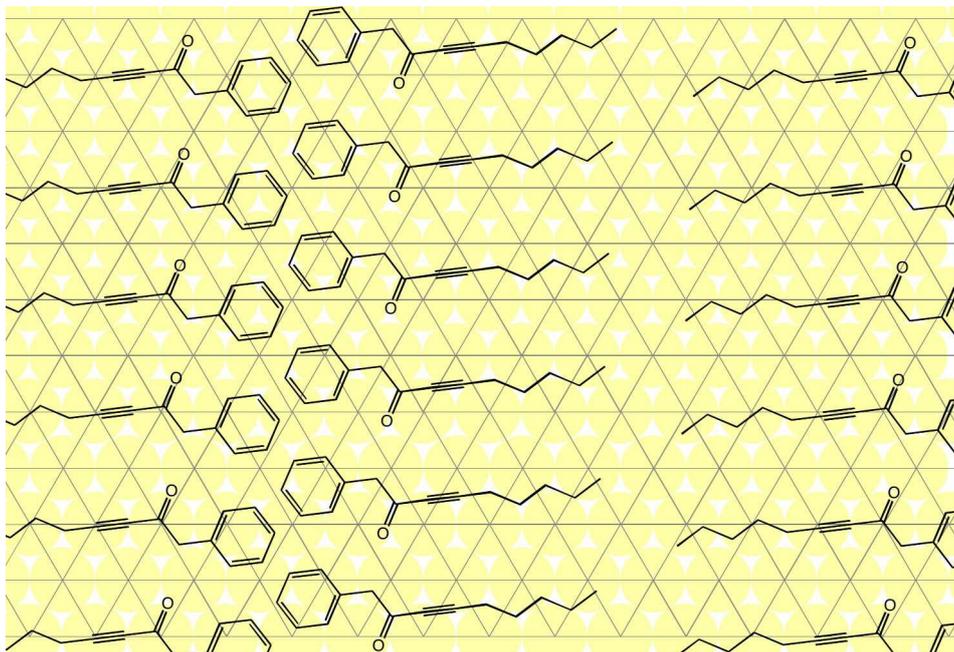


FIG. 3.11 – Modèle d'adsorption du composé CP3

activée par les groupes adjacents. Cette étude nous permet de conclure que les cétones propargyliques simples constituent un moyen efficace pour la réalisation d'auto-assemblages horizontaux sur Au(111).

3.4 Etude STM de différents acides propioliques

Dans cette section, nous allons étudier l'adsorption des acides propioliques. Par similarité avec CP1, nous débuterons notre étude avec le composé AP1 (voir Figure 4.1).

3.4.1 Etude du composé modèle AP1

Le composé AP1 est un acide propiolique issu du 1-hexyne. Il est appelé également acide hept-2-ynoïque. Il s'agit de l'homologue de CP1 et du C₄-TMSA dans la série "acides", étant donné la longueur de chaîne identique sur la fonction alcyne. L'étude STM a été divisée en deux parties suivant la polarité de la tension appliquée à la pointe.

Cas des voltages positifs

Ce composé est dissous dans le *n*-tétradécane et déposé sur une surface d'Au(111) fraîchement préparée. Un potentiel positif est appliqué à la pointe, ce qui signifie que la surface d'or possède une densité de charge négative. L'image STM de la Figure 3.12 montre l'état de la surface dans les 20 minutes suivant le dépôt. Des rangées brillantes sont visibles constituées elle-même de points brillants. Ces rangées sont séparées par des parties plus sombres. Deux distances inter-lamellaires

3.4 Etude STM de différents acides propioliques

sont mesurées : 4.0 ± 0.1 nm et 2.4 ± 0.1 nm. La longueur d'une molécule de **AP1** étant de 1.1 nm environ, nous attribuons donc la constitution des lamelles les plus petites à l'alignement en parallèle et en arrangement tête-tête de molécules uniques. La présence de grandes lamelles constitue un cas similaire à celui observé avec les cétones propargyliques.

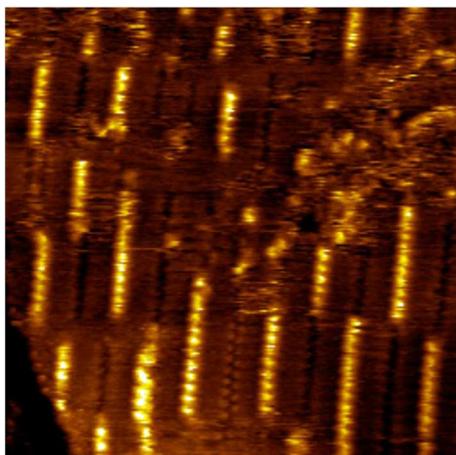


FIG. 3.12 – Image STM de la physisorption de AP1 sur Au(111) 23.8×23.8 nm²; $U_t = 0.135$ V; $I_t = 12$ pA;

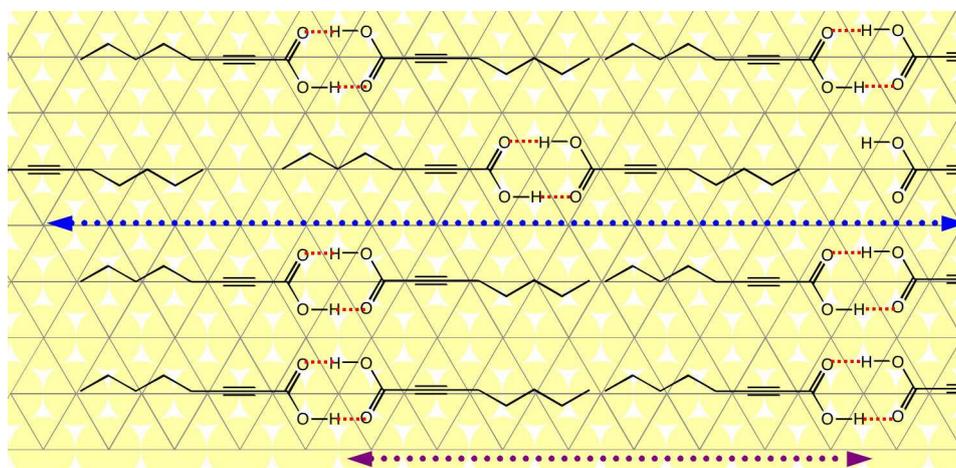


FIG. 3.13 – Modèle de la monocouche physisorbée de AP1 sur Au(111) Les deux types de lamelles (grandes et petites) sont représentés (flèches bleue et violette respectivement)

De nombreux acides carboxyliques forment des monocouches sur le graphite et l'or [63] [64]. Dans ces monocouches, les molécules physisorbées sur la surface s'associent à travers la formation de liaisons hydrogènes entre les têtes acides carboxyliques. Nous pouvons donc invoquer le même mécanisme dans le cas des auto-assemblages de **AP1**. La Figure 3.13 présente le modèle correspondant, en tenant compte des interactions mentionnées ci-dessus. Nous présentons également une interprétation possible de la présence des grandes lamelles. Les résultats présentés ci-dessus

sont similaires à ceux présentés sur les dérivés de TMSA ou bien les cétones propargyliques puisque des auto-assemblages horizontaux de type lamellaire sont obtenus par physisorption sur la surface. Cependant, il est plus probable que l'auto-organisation soit ici dirigée principalement par la formation de liaisons H fortes.

Cas des voltages négatifs

Si le voltage de la pointe STM devient négatif (densité de charge positive sur la surface d'or), on constate alors une modification de la structure de la monocouche. La Figure 3.14 montre une image STM de la surface obtenue après changement des paramètres du balayage. Deux zones dont la structure interne diffère sont observées. La première, située à droite de l'image, correspond à la structure lamellaire précédemment décrite. En revanche, nous voyons apparaître dans la partie gauche de l'image une zone dont la morphologie est bien définie. Des points brillants y sont observés : nous les attribuons également à la présence de molécules de **AP1**. Leur proximité et la ressemblance avec les monocouches de thiols suggère la formation d'un auto-assemblage normal à la surface par chimisorption. Cette chimisorption serait ainsi due au groupement acide propiolique. Bien que cette image montre que les deux arrangements horizontaux et verticaux coexistent au même moment sur la surface d'or, il ne s'agit pas d'un état stable.

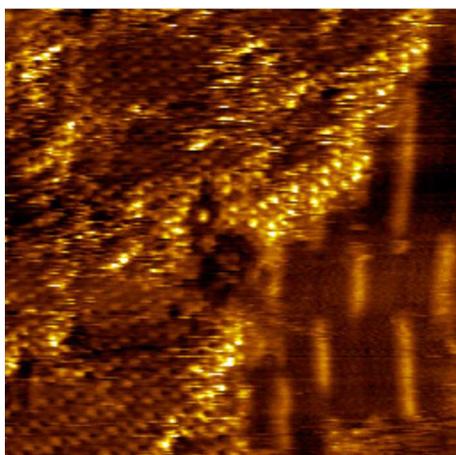


FIG. 3.14 – **Transition de AP1 sur Au(111)** Apparition d'îlots de molécules physisorbées sur la surface. $23.1 \times 23.1 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.800 \text{ V}$; $I_t = 9.8 \text{ pA}$;

En effet nous pouvons observer la disparition progressive de la monocouche physisorbée. La Figure 3.15 illustre cette transition entre les deux structures. Sur les terrasses triangulaires, les domaines sombres correspondent aux molécules physisorbées (à plat, hauteur faible) sur la surface tandis que les zones claires correspondent aux molécules chimisorbées (verticales, hauteur importante). Un écart d'environ 90 minutes sépare les deux images. On constate clairement la

3.4 Etude STM de différents acides propioliques

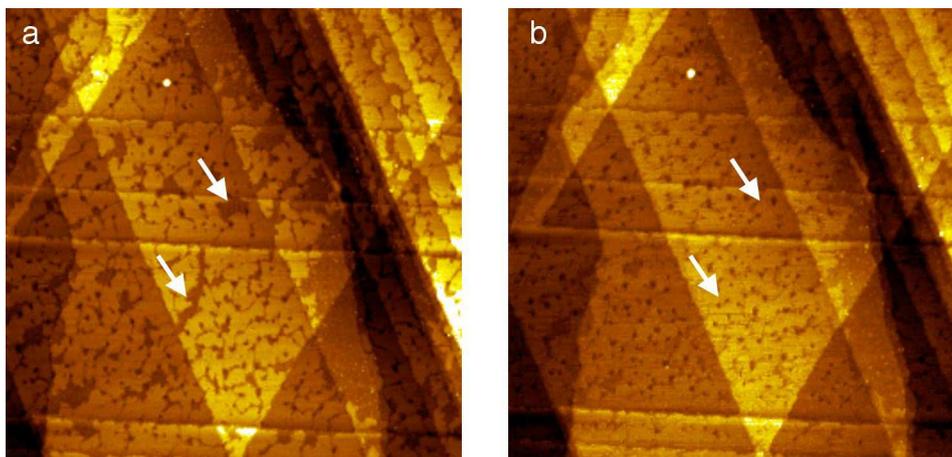


FIG. 3.15 – Transition physisorption-chimisorption de **AP1** sur **Au(111)** Δt entre les images = 90 min $481.6 \times 481.6 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.709 \text{ V}$; $I_t = 9.8 \text{ pA}$;

disparition des zones physisorbées au profit des zones de molécules chimisorbées. A terme, la surface est entièrement recouverte de molécules auto-assemblées verticalement.

La Figure 3.16a est une image STM à très haute résolution montrant le réseau hexagonal compact centré formé par les molécules chimisorbées sur la surface. Chaque point brillant est attribué à une molécule unique. La longueur de la maille élémentaire mesurée est de $5 \pm 0.5 \text{ \AA}$. Il s'agit donc d'un réseau $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ identique à celui formé par les monocouches d'alcane-thiols sur **Au(111)**. L'image STM présentée montre également que, selon certaines lignes, les points ont un contraste STM plus élevé. Nous sommes donc en présence d'une superstructure de type $c(4 \times 2)$ dont la maille est représentée. Cette superstructure est bien connue dans le cas de l'adsorption des thiols sur **Au(111)** : elle s'explique par une orientation particulière du plan contenant les chaînes terminales [65] [66] [67] [68].

Dans le cas des alcanes-thiols, les molécules réagissent directement avec la surface pour former une liaison soufre-or [11] [12], menant ainsi à un auto-assemblage de type vertical. Cette liaison de type covalente est suffisamment forte pour arracher un atome d'or : on observe alors la formation "d'etch-pits", autrement dit la présence de dépressions dans la surface dont la profondeur est égale à celle d'une marche monoatomique, soit dans le cas de l'or environ 2.5 \AA . L'image STM de la figure 3.16b montre la présence de telles dépressions dans la monocouche de **AP1**. La profondeur mesurée de ces dépressions est de $2.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$, égale à la hauteur précédemment mentionnée. L'observations des etch-pits permet de soutenir l'hypothèse selon laquelle l'auto-assemblage de type vertical de **AP1** est effectivement régi par une interaction de type chimisorption avec la surface.

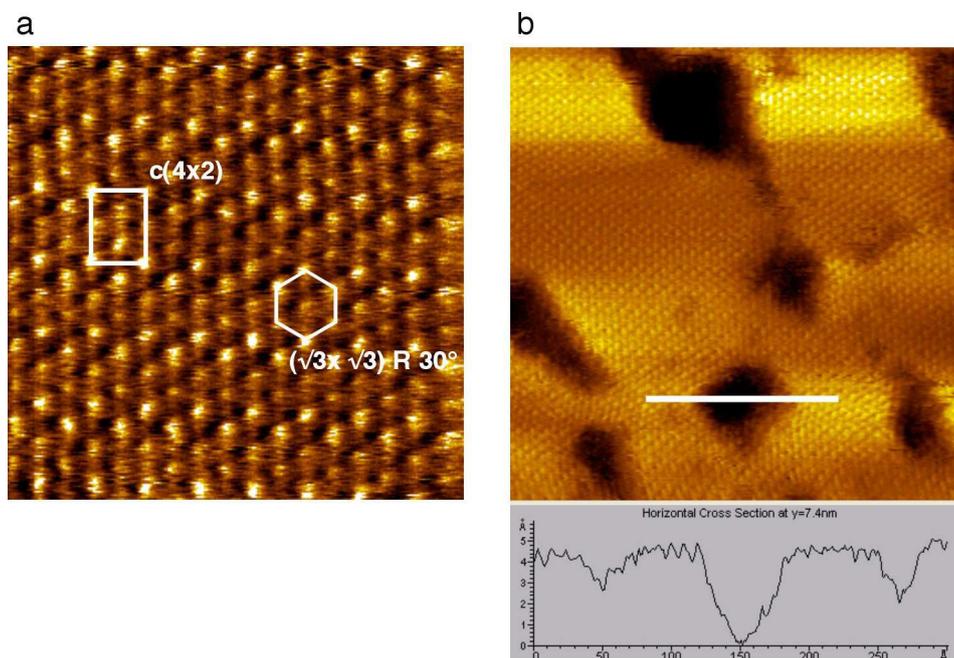


FIG. 3.16 – **Chimisorption de AP1 sur Au(111)** a) Image STM très haute résolution de l’auto-assemblage vertical. $8.4 \times 8.4 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.718 \text{ V}$; $I_t = 9.8 \text{ pA}$; b) Image STM montrant la présence d’etch-pits dans la monocouche et le profil correspondant selon la ligne blanche. $30.1 \times 30.1 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.709 \text{ V}$; $I_t = 9.8 \text{ pA}$;

Modèle

L’étude du dépôt du composé **CP1** permet ainsi de mettre en évidence deux comportements différents suivant la polarité appliquée :

- Lorsque la surface d’or possède une densité de charge négative (tension de pointe positive), un auto-assemblage par physisorption est obtenu. Cet auto-assemblage est caractérisé par la formation de lamelles à travers les liaisons hydrogènes entre les groupements acide carboxylique.
- Lorsque la surface possède une densité de charge positive (tension de pointe négative), la monocouche physisorbée disparaît au profit de la création d’une monocouche chimisorbée.

Une telle évolution est similaire à celle décrite dans la littérature concernant l’adsorption d’acides carboxyliques aromatiques sur des électrodes d’or [69] [70] [71] [72] [73] [74]. Ces études ont été réalisées principalement dans des conditions électrochimiques à travers l’utilisation de techniques indirectes comme la spectroscopie infrarouge, mais la STM a également été utilisée. Ainsi, Su *et al.* [74] ont mis en évidence à l’échelle nanométrique une transition de phase physisorption-chimisorption dépendant du potentiel concernant l’adsorption de l’acide trimésique sur Au(111) dans une solution d’acide perchlorique 0.1M. Pour des voltages appliqués à la surface de -0.15 V, cet acide est à plat sur la surface et forme des liaisons hydrogènes inter-

3.4 Etude STM de différents acides propioliques

moléculaires avec ses voisins. Lorsque le potentiel de la surface atteint 0,55 V, l'acide est alors chimisorbé sur la surface, ce que confirment les analyses IR.

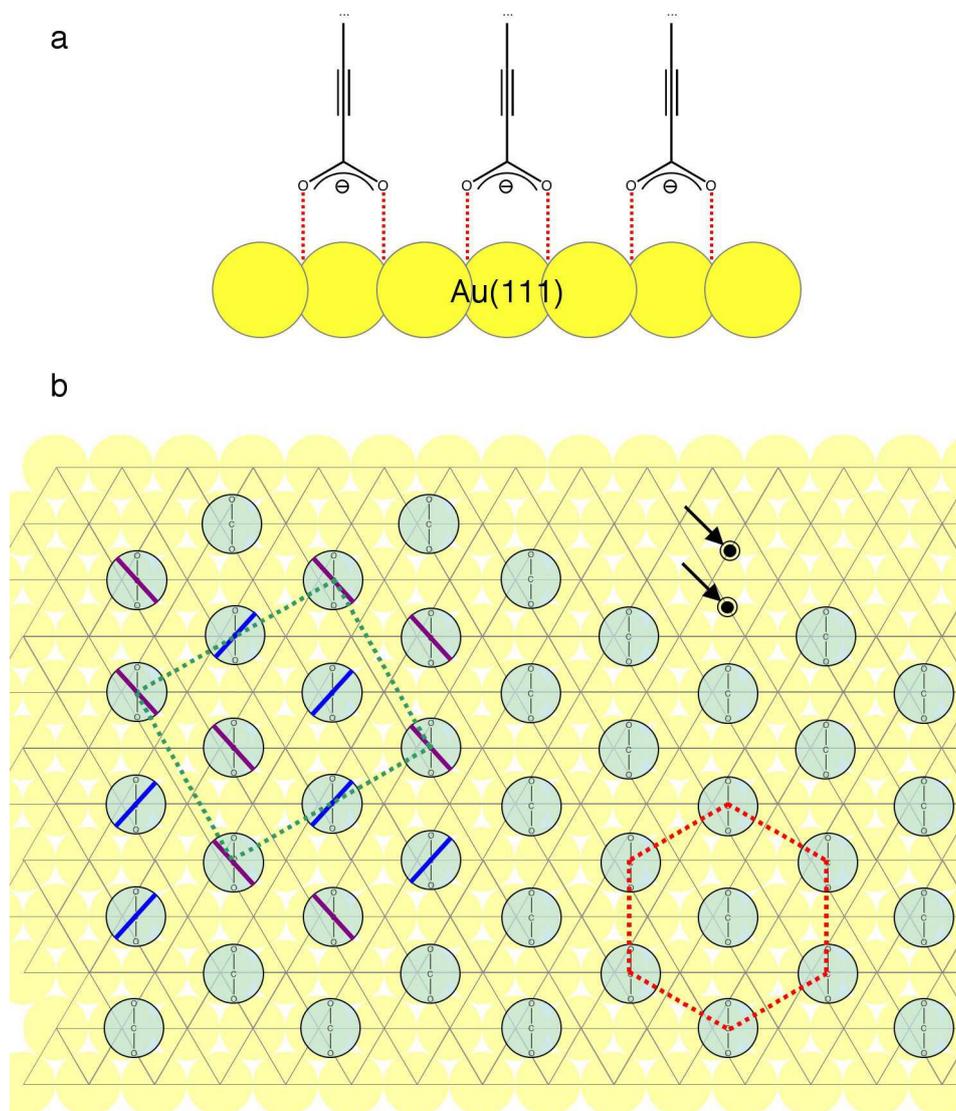


FIG. 3.17 – **Modèle de la chimisorption de AP1 sur Au(111)** a) Schéma illustrant la formation d'un carboxylate d'Au(I) à la surface b) Modèle proposé pour l'adsorption du composé **AP1** sur la surface. Les têtes acides propiolique sont représentées par les disques bleus. La maille hexagonale est représentée en rouge. Les segments bleu foncé et violet indiquent l'orientation du plan de la chaîne alkyle. La maille de la superstructure c(4x2) est représentée en vert. Les flèches noires pointent vers les positions "bridges" de la surface d'or.

Dans le cas des acides carboxyliques aromatiques, il est admis que la formation d'un anion de type benzoate est à l'origine de la chimisorption. Nous pouvons donc invoquer un mécanisme similaire lors de la chimisorption du composé **AP1**. La tête acide propiolique perd un proton

et se lie à la surface pour former un carboxylate d'or (voir Figure 3.17a). Cette interaction est favorisée pour les potentiels de pointe négatifs, puisque la densité de charge positive sur la surface stabilise la charge portée par la molécule. L'écart entre les deux atomes d'oxygène sur un groupement carboxylate vaut 0.24 nm. Cette valeur est proche de la distance entre les sites dits "bridges" de la surface d'or. Les molécules sont donc situées de telle manière que chaque atome d'oxygène se trouve à la verticale d'un site "bridge". On obtient le modèle présenté à la Figure 3.17b. La variation de l'orientation du plan de la chaîne alkyle- permet d'expliquer la superstructure $c(4 \times 2)$ observée.

Cette étude STM montre que l'acide propiolique modèle **AP1** peut s'auto-assembler sur l'or aussi bien horizontalement par physisorption que verticalement par chimisorption. Dans les deux cas, la fonction acide carboxylique est le moteur principal de l'auto-organisation : la question se pose donc de savoir si la présence simultanée de la triple liaison est nécessaire ou non. C'est pourquoi nous allons maintenant étudier l'adsorption de l'acide heptanoïque sur Au(111).

3.4.2 Comparaison de l'acide heptynoïque AP1 avec son homologue saturé, l'acide heptanoïque

L'acide heptanoïque, représenté Figure 3.18a, est l'homologue saturé de **AP1**. Il est obtenu commercialement. Dans ce composé, seule la fonction acide est présente, ce qui nous permettra de vérifier par comparaison le rôle de la triple liaison sur l'auto-assemblage.

La Figure 3.18b présente une image STM caractéristique de la surface après dépôt d'une solution d'acide heptanoïque dans le *n*-tétradécane. La tension appliquée à la pointe est positive. On observe la formation de lamelles, orientées suivant la direction $\langle 112 \rangle$ de l'or. La Figure 3.18c est une image haute-résolution de ces lamelles. Comme précédemment, les rangées brillantes sont dédoublées, indiquant un arrangement tête-tête des molécules. La distance inter-lamellaire mesurée vaut 2.7 ± 0.2 nm. Il est intéressant de remarquer que, dans le cas de cette molécule saturée, une seule distance inter-lamellaire existe. De manière identique à ce qui a été vu précédemment, le modèle de cet auto-assemblage fait intervenir des liaisons hydrogènes entre les têtes des molécules. Les chaînes aliphatiques sont orientées suivant la direction $\langle 110 \rangle$ de l'or, conformément à ce qui a été observé plus haut. Ce modèle est présenté à la Figure 3.18d.

Lorsqu'une tension négative est appliquée à la pointe, on observe une transition physisorption-chimisorption des molécules à la surface. L'image STM de la Figure 3.19a présente montre l'évolution de la surface sur une échelle large. On observe la formation d'îlots clairs sur la surface, coexistant avec la phase lamellaire précédemment mentionnée. On observe également la présence de dépressions dans la surface, réparties de manière aléatoire. La structure des îlots est visible sur l'image de la Figure 3.19b. On y distingue clairement un réseau hexagonal compact centré, où chaque point brillant est attribué à une molécule unique. La longueur de maille de ce réseau est de 5 Å. Dans le cas de l'acide heptanoïque, les molécules finissent donc également par être chimisorbées sur la surface pour donner un auto-assemblage de type vertical. L'existence d'une interaction chimique avec la surface est confirmée sur l'image STM de la Figure 3.19c

3.4 Etude STM de différents acides propioliques

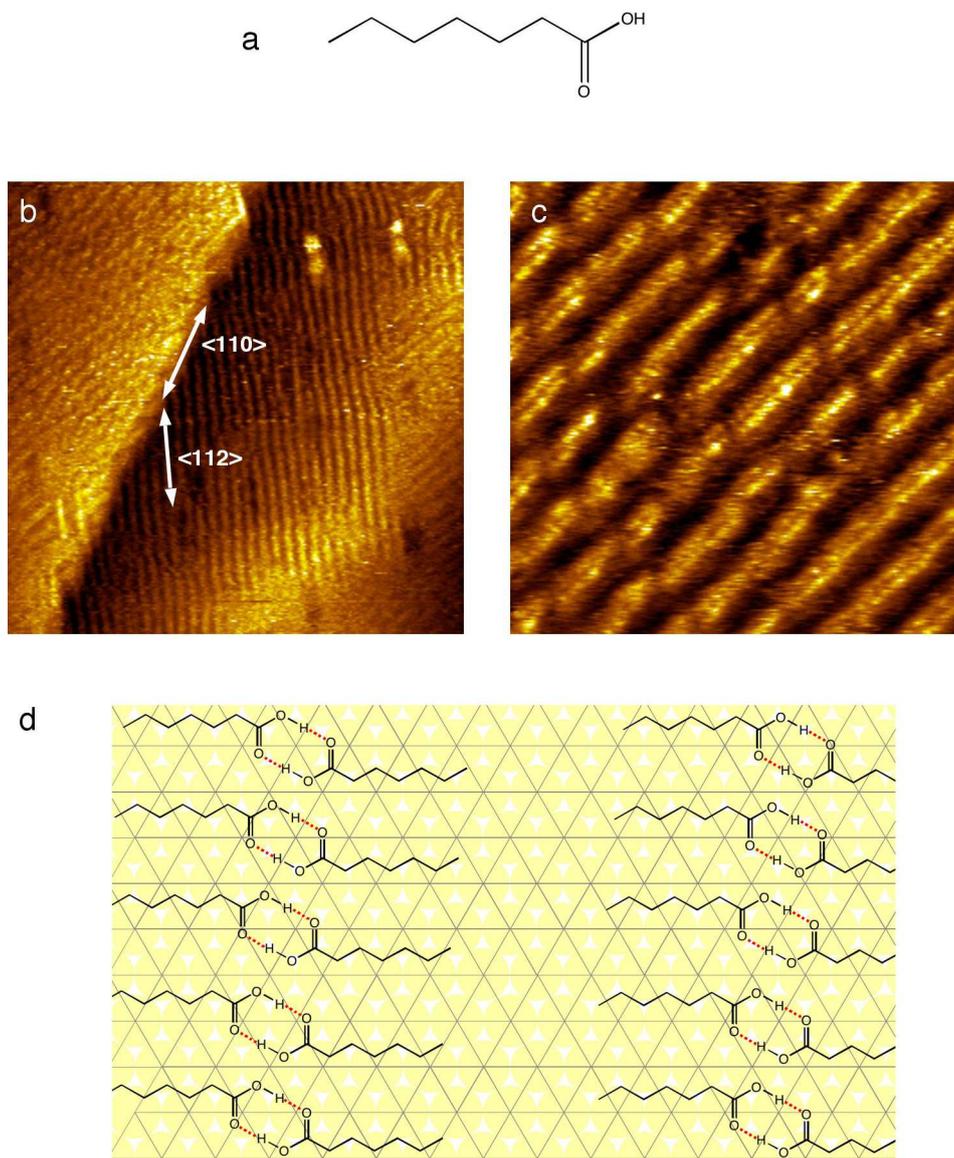


FIG. 3.18 – Adsorption de l'acide heptanoïque sur Au(111) : physisorption a) Structure de l'acide heptanoïque b) Formation de lamelles. $100 \times 100 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.130 \text{ V}$; $I_t = 11 \text{ pA}$; c) Détail des lamelles $24.7 \times 24.7 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.130 \text{ V}$; $I_t = 11 \text{ pA}$; d) Modèle de l'auto-assemblage

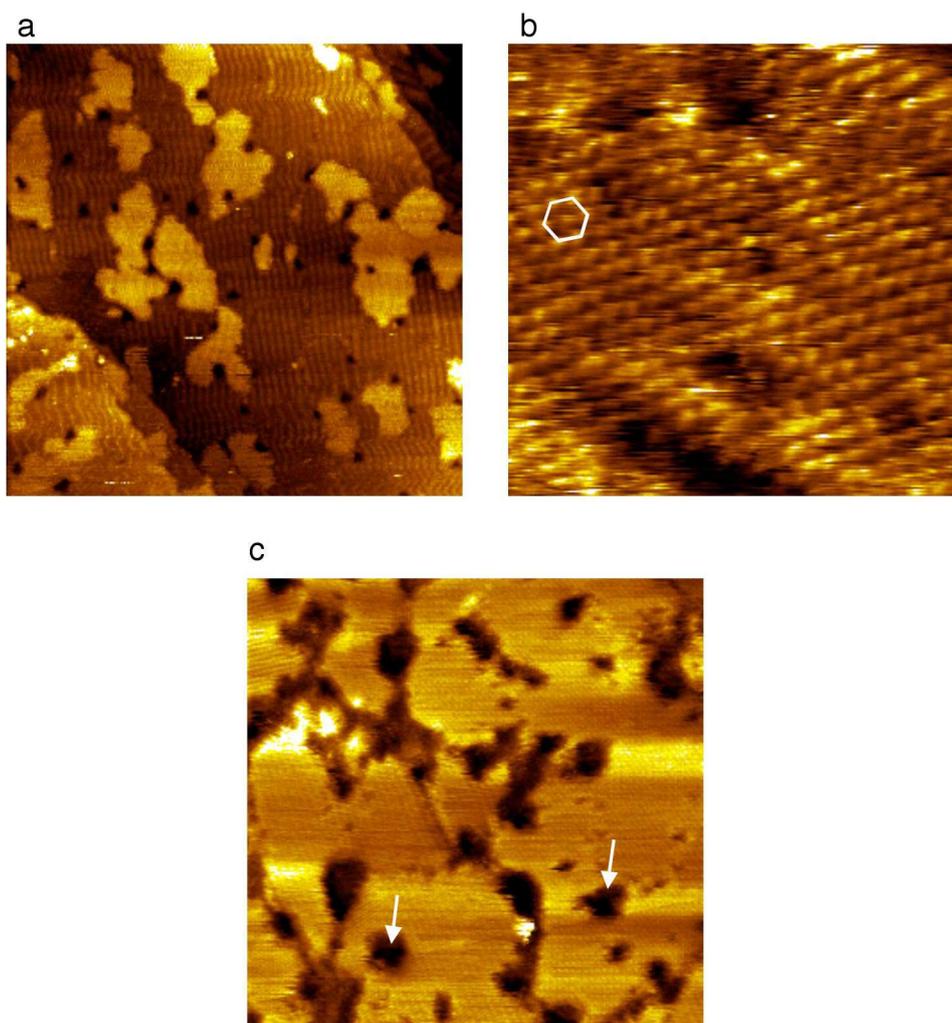


FIG. 3.19 – **Adsorption de l'acide heptanoïque sur Au(111) : chimisorption** a) Ilots de molécules verticales sur la surface. $150 \times 150 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.800 \text{ V}$; $I_t = 6.5 \text{ pA}$; b) Structure hexagonale compacte des molécules chimisorbées. $12.1 \times 12.1 \text{ nm}^2$; $U_t = -1.200 \text{ V}$; $I_t = 7 \text{ pA}$; c) Présence d'etch-pits (flèches blanches) dans la monocouche. $69.1 \times 69.1 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.588 \text{ V}$; $I_t = 22 \text{ pA}$;

3.4 Etude STM de différents acides propioliques

qui montre distinctement la présence d'etch-pits dans la monocouche chimisorbée. Le modèle d'adsorption de cette molécule est donc identique à celui vu précédemment. Des images STM complémentaires (non-représentées) nous permettent de montrer l'existence d'une superstructure $c(4 \times 2)$.

La similarité de comportement entre l'acide hept-2-ynoïque **AP1** et l'acide heptanoïque nous permet de conclure que la triple liaison ne joue aucun rôle dans la formation des auto-assemblages physisorbés ou chimisorbés. La fonction acide carboxylique est donc seule responsable du comportement observé.

3.4.3 Etude du composé **AP2**

Afin de généraliser le résultat concernant les acides carboxyliques, et plus particulièrement les acides propioliques, nous étudions maintenant l'adsorption du composé **AP2** qui est un acide propiolique de type aromatique (v. Figure 4.1).

La Figure 3.20a présente une image STM de la surface après dépôt d'une solution de *n*-tétradécane sur l'or, pour une tension de pointe positive. On observe la présence de multiples domaines, chaque domaine étant structuré de manière identique par des colonnes brillantes. La distance mesurée entre chaque colonne vaut 3.2 ± 0.1 nm. L'image de la Figure 3.20b précise leur structure. Sur cette image, on voit que les colonnes sont constituées de petites lamelles parallèles entre elles. Ces lamelles sont plus brillantes à leurs extrémités ; leur largeur vaut 1.9 ± 0.1 nm. Chaque lamelle est attribué à une paire de molécules de **AP2**. Cet arrangement lamellaire est encore une fois significatif de la physisorption des molécules à plat sur la surface. Dans le modèle présenté Figure 3.20c, nous associons les molécules de **AP2** par paires via les liaisons hydrogènes entre les fonctions acide carboxylique. Il est intéressant de remarquer que cet arrangement est similaire à celui observé sur le dérivé triméthylétain présenté dans l'introduction de ce chapitre, bien que ce dernier ne puisse pas former de liaisons H directes.

L'application d'une tension de pointe négative fait apparaître la transition physisorption-chimisorption. Des îlots de molécules chimisorbées apparaissent alors à la surface. L'image STM de la Figure 3.21 précise la structure interne de tels îlots. On y distingue la présence de points brillants, correspondant à une molécule unique, arrangés selon un réseau hexagonal compact centré, dont la longueur de maille est de 5 Å. Tout se passe donc de manière identique au processus observé pour **AP1** et l'acide heptanoïque : la fonction acide carboxylique crée une liaison chimique avec la surface, menant ainsi à une organisation verticale des molécules. Le modèle de la chimisorption, non représenté, est similaire aux précédents. Notons qu'une superstructure $c(4 \times 2)$, liée à l'orientation des cycles aromatiques, est également présente.

L'étude du composé **AP2** nous montre que l'action du groupement acide propiolique est générale et peut être appliquée aussi bien à des composés aliphatiques qu'à des composés de type aromatique.

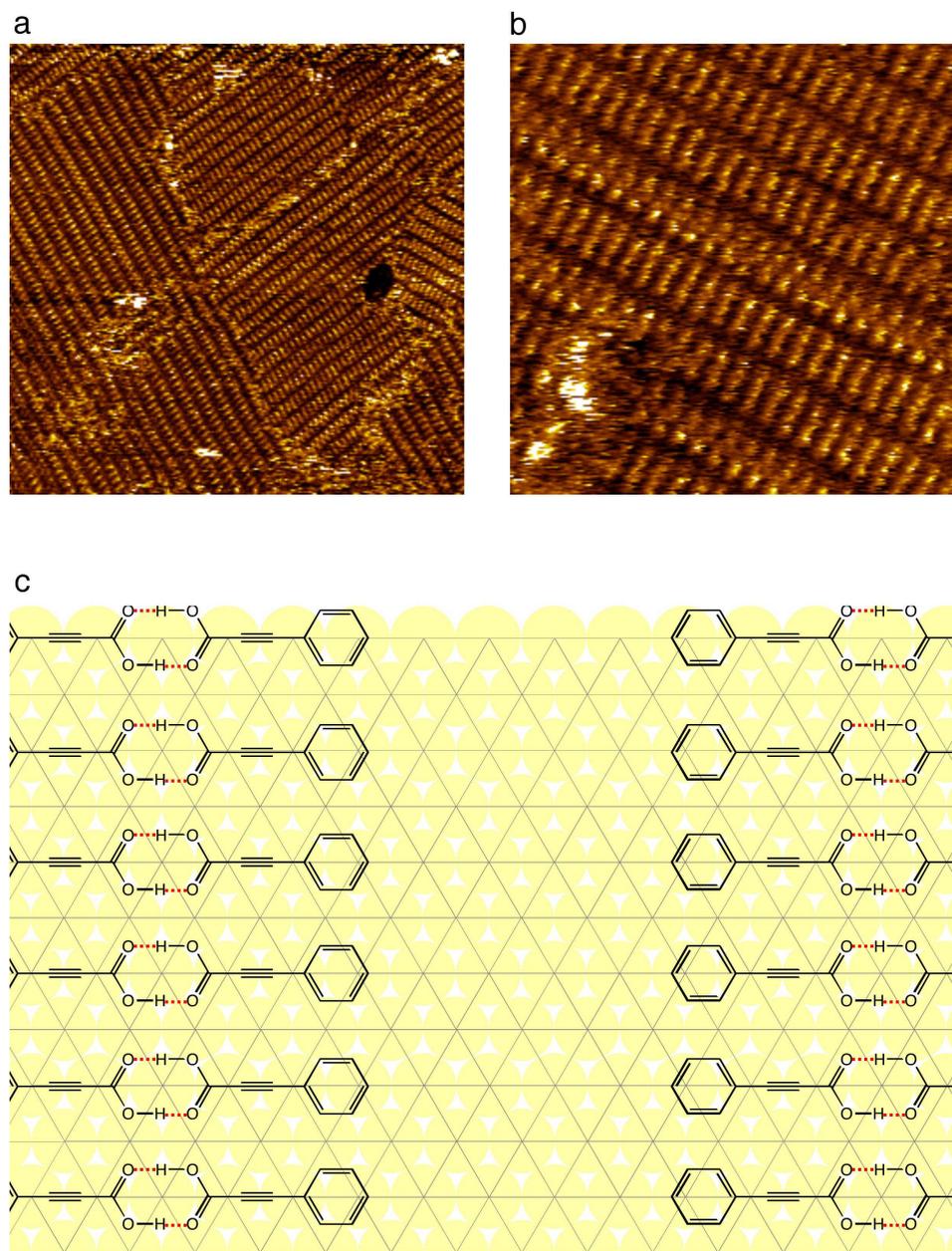


FIG. 3.20 – Physiorption du composé AP2 sur Au(111) a) Image STM des domaines formés sur la surface. $90 \times 90 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.135 \text{ V}$; $I_t = 10 \text{ pA}$; b) Structure des colonnes. $24.2 \times 24.2 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.135 \text{ V}$; $I_t = 10 \text{ pA}$; c) Modèle proposé

3.5 Conclusion

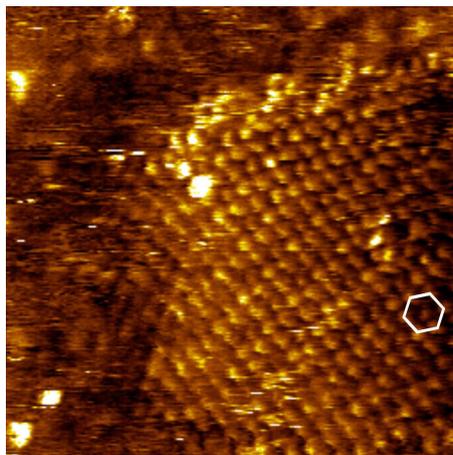


FIG. 3.21 – **Chimisorption du composé AP2 sur Au(111)** Des îlots de molécules présentant un arrangement hexagonal compact sont observés. $13.8 \times 13.8 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.300 \text{ V}$; $I_t = 7 \text{ pA}$;

3.5 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'adsorption de deux classes de composés sur les surfaces Au(111) par STM à l'interface liquide-solide :

- La première catégorie de composés rassemble les dérivés ayant un noyau cétone propargylique, c'est-à-dire, une cétone directement liée à une triple liaison. Divers groupements chimiques ont été ajoutés, soit du côté de la cétone, soit du côté de la triple liaison. Ils forment, après adsorption, des monocouches de type lamellaire. Ces auto-assemblages sont qualifiés d'horizontaux, puisque les molécules restent à plat sur la surface. L'origine de cette organisation particulière est attribuée à l'interaction de la triple liaison avec l'or métallique.
- La deuxième catégorie de composés rassemble les dérivés ayant un noyau acide propiolique, c'est-à-dire, une fonction acide carboxylique directement liée à une triple liaison. La fonctionnalisation du composé ne peut se faire dans ce cas que du côté de la triple liaison. Leur mode d'adsorption sur Au(111) est dépendant du potentiel appliqué à la pointe, donc de la densité de charge de la surface : horizontal lorsque celui-ci est négatif, vertical lorsqu'il est positif. Cette étude constitue une généralisation des résultats obtenus dans la littérature, limités jusque là aux acides benzoïques en milieu aqueux.

Notre approche, basée sur la fonctionnalisation de triples liaisons, présente donc de nombreux avantages :

- Le choix du groupement chimique fixé sur la triple liaison permet de contrôler l'un ou l'autre des deux types d'auto-assemblage.
- Ces composés sont facilement accessibles par les méthodes de synthèse organique usuelles. En particulier, les dérivés d'acides propioliques sont obtenus en une seule étape par réaction

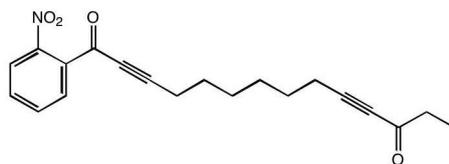


FIG. 3.22 – Exemple de dérivé de cétone propargylique complexe

sur le dioxyde de carbone solide, une réaction très propre ne nécessitant pas de purification complexe.

Elle possède cependant des inconvénients :

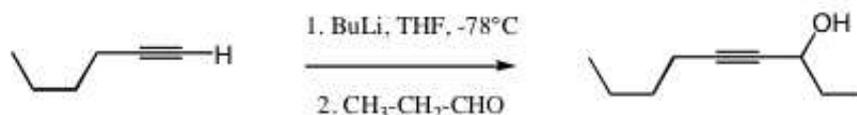
- Les monocouches de cétones propargyliques sont peu stables aux voltages élevés. Ceci peut provenir du fait que les interactions molécule-substrat sont favorisées par rapport aux interactions molécule-molécule. Une approche rationnelle des familles de molécules permettant de maximiser les deux types d'interactions apporterait probablement une meilleure stabilité à la surface.
- Des composés plus complexes ont été synthétisés, comme celui de la Figure 3.22, mais n'ont pas montré d'auto-assemblages sur l'or par STM. La méthode n'est donc pas nécessairement généralisable à tous les composés. (*Note* : les détails concernant la synthèse de cette molécule sont donnés dans l'annexe de ce chapitre)
- Les cétones propargyliques ne fonctionnent que sur l'or : nous n'avons pas observé d'auto-assemblages sur les surfaces de graphite.

Les prochains chapitres seront consacrés à la recherche de systèmes simples exploitant au maximum l'ensemble des interactions possibles. En particulier, le chapitre suivant présente l'étude au niveau fondamental des différentes interactions dans des systèmes aromatiques polysubstitués et met l'accent en particulier sur les liaisons hydrogènes dites "faibles".

Annexe du Chapitre 3

Synthèse des molécules

Non-4-yn-3-ol :

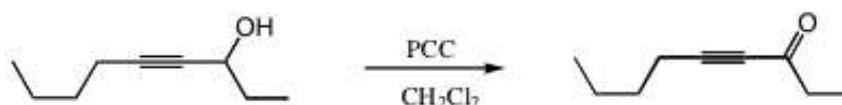


Dans 10 mL de THF à -78°C, on introduit successivement 0.7 mL de 1-hexyne (0.5g, 6.1 mmol) puis 2.44 mL de *n*-butyllithium (solution à 2.5 mol/L dans l'hexane, 6.1 mmol). Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure. On introduit alors 0.44 mL de propionaldéhyde (0.354g, 6.1 mmol) et on laisse sous agitation pendant 3 heures en laissant remonter à température ambiante. 100 mL d'eau saturée en NaCl sont ajoutés et le mélange est extrait à l'acétate d'éthyle (3x35 mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. L'alcool est obtenu sous forme d'un liquide jaune, m = 0.622g, Rdt = 73 %. Le produit est suffisamment pur pour être engagé dans la réaction suivante.

RMN ¹H : 4.29 (m, 1H), 2.20 (td, J₁ = 6.9 Hz, J₂ = 2 Hz, 2H), 1.85 (s, 1H), 1.67 (m, 2H), 1.46 (m, 2H), 1.40 (m, 2H), 0.99 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.90 (t, J = 7.2 Hz, 3H)

RMN ¹³C : 85.4, 81.0, 63.9, 31.1, 30.7, 21.8, 18.2, 13.5, 9.3

Non-4-yn-3-one CP1 :



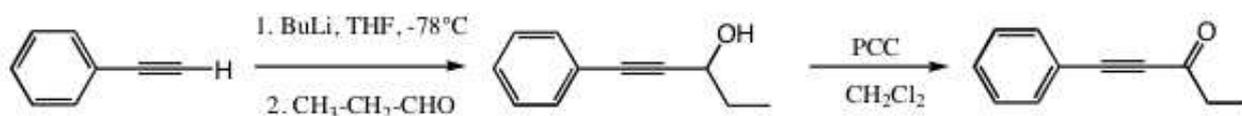
Dans 30 mL de CH₂Cl₂ à température ambiante, on introduit 0.622g (4.44 mmol) de non-4-yn-3-ol précédemment préparé, puis 0.957g (4.44 mmol) de PCC. La solution marron foncé est laissée sous agitation pendant 4 heures. On rajoute alors un deuxième équivalent de PCC (0.957g, 4.44 mmol) et on laisse tourner pendant 18 heures. Le mélange est repris dans des portions successives de CH₂Cl₂ (6x50 mL) qui sont filtrées sur Célite, puis sur silice. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. **CP1** est obtenu sous forme d'un liquide jaune, m = 0.473g, Rdt = 77 %.

3.5 Conclusion

RMN ^1H : 2.54 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.36 (t, $J = 7$ Hz), 1.55 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.12 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 0.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H)

RMN ^{13}C : 188.7, 94.2, 80.6, 38.7, 29.7, 21.8, 18.5, 13.4, 8.0

5-phenyl-pent-4-yn-3-one CP2 :



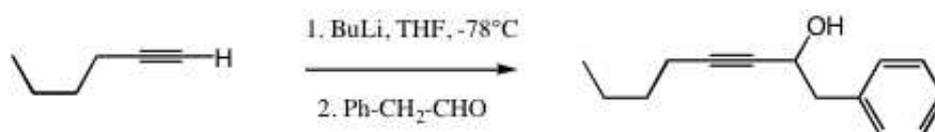
Note : l'alcool intermédiaire n'a pas été isolé, et a été engagé directement dans l'étape d'oxydation.

La procédure est identique à ci-dessus, avec les quantités de réactifs suivantes : phénylacétylène : 0.54 mL (0.5g, 4.9 mmol), propionaldéhyde : 0.35 mL (0.28g, 4.9 mmol), *n*-butyllithium : 1.96 mL, PCC : 1.38g (6.42 mmol). Le produit final est purifié par chromatographie sur colonne de silice, éluant : 85/15 (Ether de pétrole / Acétate d'éthyle) et est obtenu sous forme d'un liquide jaune pâle, $m = 0.368\text{g}$, Rdt = 47 % sur les deux étapes.

RMN ^1H : 7.44 (m, 5H), 2.70 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.22 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H)

RMN ^{13}C : 188.5, 132.9, 132.0, 130.5, 128.5, 119.9, 90.6, 87.6, 38.7, 8.1

1-phenyl-oct-3-yn-2-ol :



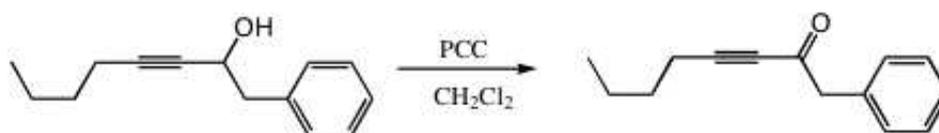
La procédure est identique à ci-dessus, avec les quantités de réactifs suivantes : 1-hexyne : 0.7 mL (0.5g, 6.1 mmol), phénylacétaldéhyde : 0.71 mL (0.73g, 6.1 mmol), *n*-butyllithium : 2.44 mL. Après extraction à l'acétate d'éthyle, séchage et évaporation, on obtient une huile jaune pâle, $m = 1.12\text{g}$, Rdt = 91 %. Le produit est suffisamment pur pour être engagé dans l'étape suivante.

RMN ^1H : 7.28 (m, 5H), 4.12 (q, $J = 7.1$ Hz, 1H), 2.98 (q, $J = 2.7$ Hz, 2H), 2.20 (td, $J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz, 2H), 1.79 (s, 1H), 1.47 (m, 2H), 1.38 (m, 2H), 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

Etude de dérivés de triples liaisons sur Au(111) : cétones propargyliques et acides propioliques

RMN ^{13}C : 136.8, 129.7, 128.2, 126.7, 86.5, 63.3, 44.4, 30.5, 21.8, 18.3, 14.1, 13.5

1-phenyl-oct-3-yn-2-one CP3 :

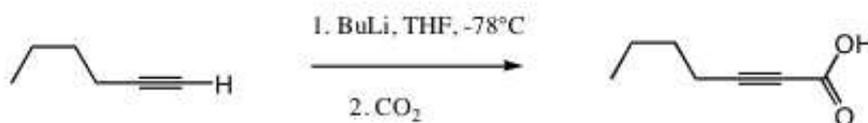


La procédure est identique à ci-dessus, avec les quantités de réactifs suivantes : 1-phenyl-oct-3-yn-2-ol : 1.12g (5.55 mmol), PCC (1.79g, 8.3 mmol). Après filtrage sur silice, la phase organique est séchée sur MgSO₄, évaporée sous vide et purifiée par chromatographie sur colonne de silice, éluant : 85/15 (Ether de pétrole / Acétate d'éthyle). Le produit est obtenu sous forme d'un liquide jaune pâle, m = 0.4g, Rdt = 37 %.

RMN ^1H : 7.29 (m, 5H), 3.80 (s, 2H), 2.31 (t, J = 7 Hz, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.33 (m, 2H), 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 3H)

RMN ^{13}C : 185.3, 132.2, 129.7, 128.5, 127.1, 96.5, 80.7, 52.1, 29.5, 21.7, 18.6, 13.4

Acide hept-2-ynoïque AP1



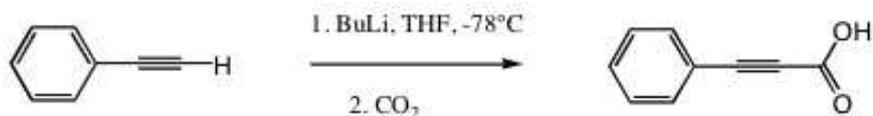
Dans 50 mL de THF à -78°C, on introduit successivement 1.68 mL de 1-hexyne (1.2g, 14.6 mmol) puis 5.84 mL de *n*-butyllithium (solution à 2.5 mol/L dans l'hexane, 14.6 mmol). Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure. On rajoute alors de la carboglace pilée en excès et on laisse sous agitation pendant 3 heures en laissant remonter à température ambiante. On quenche avec 100 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 %, et on extrait à l'éther diéthylique (3x30mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. Le produit est obtenu sous forme d'une huile incolore, Rendement quantitatif.

RMN ^1H : 8.8 (s, 1H), 2.35 (t, J = 7 Hz, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 0.92 (t, J = 7.3 Hz, 3H)

RMN ^{13}C : 157.5, 92.0, 72.7, 29.3, 21.8, 18.3, 13.4

3.5 Conclusion

Acide 3-phényl-prop-2-ynoïque AP2

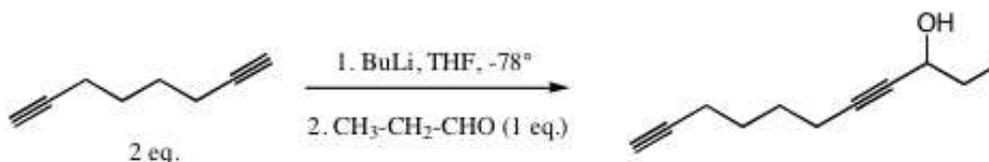


La procédure est similaire à ci-dessus, avec les quantités de réactifs suivantes : phénylacétylène : 2.15 mL (2g, 19.6 mmol), *n*-butyllithium : 7.84 mL (solution à 2.5 mol/L dans l'hexane, 19.6 mmol). Le produit brut est reprécipité dans l'éther de pétrole. On obtient une poudre blanche, $m = 1.6\text{g}$, Rdt = 57 %.

RMN ^1H : 9.05 (s, 1H), 7.62 (m, 2H), 7.49 (m, 1H), 7.40 (m, 2H)

RMN ^{13}C : 158.3, 133.2, 131.1, 128.6, 119.0, 89.05, 79.9

Undec-4,10-diyn-3-ol



Dans 20 mL de THF à -78°C , on introduit successivement 0.79 mL de 1,7-octadiyne (0.636g, 6 mmol) puis 1.2 mL de *n*-butyllithium (solution à 2.5 mol/L dans l'hexane, 3 mmol). Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure. On ajoute ensuite 0.22 mL de propionaldéhyde (0.174g, 3 mmol) et on laisse tourner sous agitation pendant 1h30 à température ambiante. Le milieu est quenché avec une solution d'acide chlorhydrique 1 % (100 mL), puis extrait à l'éther diéthylique (3x30 mL). La phase organique est séchée sur MgSO_4 et évaporée sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice, éluant 80/20 (Ether de pétrole / Acétate d'éthyle). On obtient une huile jaune pâle, $m = 0.327\text{g}$, Rdt = 66 %.

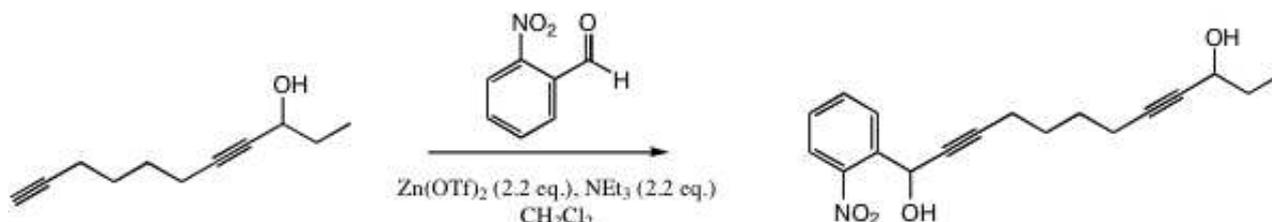
RMN ^1H : 4.30 (m, 1H), 2.23 (m, 4H), 1.95 (t, $J = 2.7\text{ Hz}$, 1H), 1.69 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 0.99 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 3H)

RMN ^{13}C : 84.8, 84.0, 81.4, 68.4, 63.9, 31.1, 27.5, 27.4, 9.4

11-(2-nitrophényl)-undec-4,10-diyn-3,11-diol

Etude de dérivés de triples liaisons sur Au(111) : cétones propargyliques et acides propioliques

La présence de l'alcool libre dans le composé précédent ne permet pas de générer directement l'anion de l'alcyne à l'aide d'une base forte. Nous utilisons ici une solution alternative développée par Carreira *et al.* [75] [76] [77] [78]. Selon la méthode développée par ces auteurs, un acétylide de zinc(II) est généré par réaction de l'alcyne terminal sur le triflate de zinc(II) en présence de triéthylamine. Cet acétylide réagit alors avec un aldéhyde pour former l'alcool propargylique correspondant.

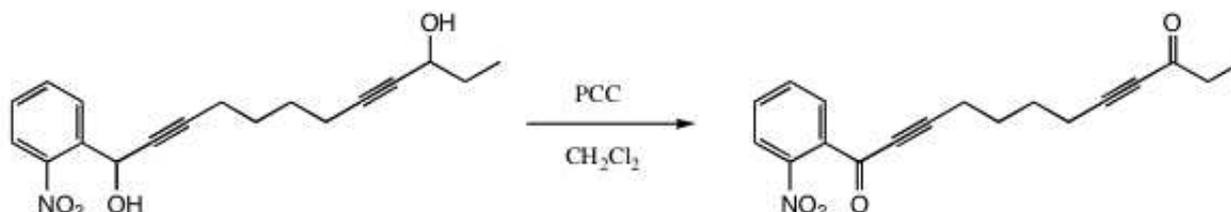


Dans 30 mL de CH₂Cl₂ à température ambiante, on introduit successivement 0.327g de undec-4,10-diyne-3-ol précédemment préparé (2 mmol), 0.303g de 2-nitrobenzaldéhyde (2 mmol), 1.59g de triflate de zinc(II) (4.4 mmol) et 0.617 mL de triéthylamine (4.4 mmol). Le mélange est agité à t.a. pendant 1h30, puis porté au reflux pendant 18 heures. On quenche la réaction avec 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 %, et on extrait à l'éther diéthylique (3x40 mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice, éluant 70/30 (Ether de pétrole / Acétate d'éthyle). On obtient une huile marron, m = 0.380g, Rdt = 61 %.

RMN ¹H : 7.94 (m, 2H), 7.66 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.49 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 5.96 (s, 1H), 4.30 (m, 1H), 3.18 (s, 1H), 2.25 (m, 4H), 1.65 (m, 7H), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 3H)

RMN ¹³C : 135.9, 133.5, 129.2, 129.0, 124.8, 87.4, 84.8, 81.5, 78.2, 63.9, 61.4, 31.1, 27.6, 27.3, 18.2, 18.1, 9.4

11-(2-nitrophényl)-undec-4,10-diyne-3,11-dione



La procédure est similaire aux procédures d'oxydation précédemment évoquées. Les quantités de réactifs utilisées sont les suivantes : 11-(2-nitrophényl)-undec-4,10-diyne-3,11-diol : 0.380g (1.21

3.5 Conclusion

mmol), PCC : 2 x 0.518g (2x 2.42 mmol). Le produit est isolé sous la forme d'une huile marron, m = 0.144g, Rdt = 38 %.

RMN ¹H : 7.90 (dd, J₁ = 7.8 Hz, J₂ = 1.4 Hz, 1H), 7.78 (dd, J₁ = 7.6 Hz, J₂ = 1.6 Hz, 1H), 7.68 (m, 1H), 2.56 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 2.45 (m, 4H), 1.72 (m, 4H), 1.13 (t, J = 7.3 Hz, 3H)

RMN ¹³C : 188.5, 175.7, 134.1, 132.9, 132.2, 129.8, 124.0, 97.4, 92.7, 81.0, 80.0, 38.7, 26.6, 26.4, 18.7, 18.3, 8.0

Chapitre 4

Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

Dans le chapitre précédent, nous avons développé deux classes de systèmes moléculaires et étudié leur adsorption sur l'or. Lors de la rationalisation des auto-assemblages, nous avons en particulier mis l'accent sur les interactions spécifiques avec la surface qui dirigent l'organisation des molécules. Nous avons vu également que pour des monocouches physisorbées (cas des cétones propargyliques), l'absence d'interactions inter-moléculaires avait un impact négatif sur la stabilité de l'auto-assemblage.

Ce chapitre est ainsi consacré aux diverses interactions se développant dans les cristaux 2D sur les surfaces. Nous étudierons plus particulièrement le rôle important joué par les liaisons hydrogènes (liaisons H) dites "faibles" dans les structures auto-organisées observées par STM sur surfaces d'Au(111). Nous utiliserons pour cela une méthodologie basée sur la synthèse orientée de molécules organiques, et leur modélisation selon les méthodes usuelles de chimie quantique. Les calculs quantiques nous permettront d'apporter un support théorique quant à l'existence de ces interactions, grâce auxquelles les résultats expérimentaux seront justifiés. Nous étudierons également les autres facteurs influençant l'auto-organisation, notamment les interactions molécule-substrat de type Van der Waals, et le rôle joué par le solvant utilisé pour le dépôt.

4.1 Rappels

Dans un premier temps, nous rappellerons les résultats existants concernant les liaisons hydrogènes : nous introduirons le concept de liaison hydrogène "faible", et son occurrence dans divers systèmes moléculaires. Nous verrons ensuite comment les liaisons hydrogène (également notées "liaisons H" dans la suite de ce chapitre) usuelles sont utilisées dans la formation d'auto-assemblages particuliers sur les surfaces atomiquement planes.

4.1.1 Liaisons H "faibles"

Les liaisons hydrogènes usuelles sont du type $X-H \cdots X'$, où X et X' sont habituellement des atomes d'oxygène ou d'azote. Dans ces systèmes, le groupe $X-H$ possède une certaine acidité : l'hydrogène est alors activé et peut alors engager des liaisons non-covalentes avec des atomes voisins. L'acidité est une propriété générale et continue : un groupe $C-H$ peut posséder une certaine acidité, même si l'hydrogène n'y est pas autant activé que dans les systèmes $O-H$ ou $N-H$. Il est donc possible d'envisager la formation de liaisons hydrogènes du type $C-H \cdots X$, où X est un atome d'oxygène ou d'azote. Ces liaisons hydrogènes sont dites "faibles" car leur énergie de liaison est moins élevée que celle des liaisons hydrogènes classiques, comme nous le verrons ci-dessous.

La première référence à une liaison de ce type est attribuée à Glasstone [79] en 1937, afin d'expliquer les propriétés physiques d'un mélange équimolaire de chloroforme ($CHCl_3$) et d'acétone ($CO(CH_3)_2$). L'auteur postulait ainsi la formation d'un dimère par interaction entre l'hydrogène unique du chloroforme, activé par les atomes de chlore voisins, et l'oxygène de l'acétone. Cependant, l'existence des liaisons hydrogènes faibles ne fut pas immédiatement admise à l'unanimité [80] bien que des résultats spectroscopiques et cristallographiques positifs aient été enregistrés [81] [82]. C'est à partir de 1980 que le rôle des liaisons hydrogènes faibles fut pleinement pris en compte. La nature des liaisons hydrogènes "faibles" fut également étendue à des systèmes plus généraux du type $X-H \cdots C$, voire $X-H \cdots \pi$, représentant l'interaction d'un hydrogène activé avec un système électronique aromatique. La présence de liaisons H "faibles" permet d'expliquer de nombreux résultats, que ce soit en cristallographie [83] [84] [85] [86], dans les processus de reconnaissance moléculaire [87] [88], pour la complexation de molécules [89], ou dans les systèmes biologiques [90].

La nature des liaisons H "faibles" est maintenant bien documentée [91] [92] [93] [94]. Nous allons en rappeler les principales caractéristiques.

Généralités

Une liaison H peut être considérée de manière générale comme la somme de plusieurs interactions [95] :

4.1 Rappels

- Une contribution de type Van der Waals, non-directionnelle, faiblement attractive à longue distance et fortement répulsive à courte distance.
- Une contribution de type électrostatique, directionnelle, et attractive quelle que soit la distance. Cette contribution provient des interactions dipôle-dipôle ou dipôle-charge ponctuelle. Les interactions de type électrostatique sont faiblement décroissantes avec la distance : la géométrie de la liaison H peut donc évoluer dans une marge importante autour de la position optimale.
- Une contribution de type transfert de charge

Les contributions dues aux transferts de charge n'ont lieu que dans les liaisons H les plus fortes : elles sont négligeables pour les liaisons H "faibles". Les contributions de type Van der Waals ont une énergie de l'ordre de 0.3 - 0.4 kcal/mol, alors que les interactions électrostatiques ont une énergie de l'ordre de 5-10 kcal/mol. Pour des systèmes du type O-H ou N-H, les interactions électrostatiques sont majoritaires. En revanche, dans le cas des systèmes à liaisons H "faibles", elles sont comparables aux interactions de type Van der Waals. Les charges partielles typiques impliquées dans de tels systèmes s'étendent de 0 à +0.3e pour l'hydrogène : elles dépendent de la nature des groupes adjacents, notamment les groupes électro-attracteurs (chlore, nitro-, etc.).

Energie et distances

Les liaisons H usuelles (N-H, O-H, etc.) ont une énergie de liaison de l'ordre de 3 à 10 kcal/mol [95]. Celle des liaisons H "faibles" est moins élevée : on admet que leur énergie d'interaction forme un continuum de 0 à 2 kcal/mol [96] [97] [98] [99], suivant la nature des fonctions chimiques présentes sur la molécule. Etant donné que ces énergies sont faibles, donc difficilement mesurables, la majorité des résultats est obtenue par des calculs *ab-initio*. Il convient de garder à l'esprit qu'il s'agit de calculs réalisés en phase gaz : ces énergies peuvent être modifiées en phase solide ou liquide, par interaction avec le solvant par exemple.

L'analyse statistique des bases de données de structures cristallographiques permet de donner une gamme de valeurs concernant la longueur d'une liaison H "faible". La longueur d'une liaison H usuelle est typiquement comprise entre 1.6 Å et 2.0 Å. En revanche, celle d'une liaison H "faible" est comprise entre 2.2 Å et 2.8 Å. Cet allongement est, encore une fois, lié à l'acidité de l'hydrogène : dans des molécules comme $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ où l'hydrogène est fortement activé, la liaison $\text{H}\cdots\text{O}$ a une longueur de 2.0 Å [100]

Angle et nature de l'interaction

L'analyse statistique utilisé dans [94] donne des informations sur l'angle de la liaison C-H \cdots O. Pour une liaison H usuelle, la valeur moyenne de cet angle est de 154.0° avec une forte tendance à la linéarité (180°). Pour une liaison H "faible", la distribution angulaire est plus large et la moyenne de l'angle vaut environ 140°. La distribution angulaire n'est cependant pas

uniforme : ce point particulier permet de montrer que la liaison H "faible" constitue plus qu'une simple interaction de van der Waals (pour laquelle la distribution angulaire est uniforme). Il faut donc également tenir compte des composantes électrostatiques dans cette interaction

4.1.2 Liaisons H dans les cristaux 2D de molécules organiques

Les liaisons H usuelles présentent un double avantage en chimie supramoléculaire : elles sont suffisamment énergétiques pour lier deux molécules ou plus sans avoir recours aux liaisons covalentes, et sont facilement accessibles *via* un grand nombre de fonctionnalités chimiques, en particulier les acides carboxyliques. Ces propriétés ont été abondamment utilisées pour former des réseaux 2D de molécules organiques liées entre elles sur des surfaces atomiquement planes. Un exemple typique est celui de l'acide trimésique, $C_6H_3(COOH)_3$, qui forme des réseaux en nid d'abeille sur les surfaces de graphite [101] ou d'or [102]. De même, les acides isophtaliques et terephtaliques forment des réseaux ordonnés linéaires ou en zig-zag [63]. Des acides carboxyliques synthétisés sur mesure ont également été étudiés [64].

La versatilité des liaisons H permet leur application dans un grand nombre de domaines. L'utilisation de la complémentarité des liaisons H permet aussi de concevoir des systèmes mixtes où différentes espèces interagissent entre elles pour former des nano-structures complexes [103]. Par exemple, la formation de cavités peut être contrôlée, afin d'y incorporer des molécules choisies : Theobald *et al.* créent ainsi des réseaux 2D poreux de mélamine et de PTCDI (Perylene Tetracarboxylic Diimide) dans lequel des molécules de C_{60} peuvent prendre place [104]. De Feyter *et al.* fixent des diacétylènes sur HOPG au moyen de noyaux aromatiques porteurs de fonctions acide carboxylique [105], ce qui leur permet ensuite de les polymériser par irradiation UV pour former des structures unidimensionnelles. D'autres résultats montrent la possibilité de fixer des molécules plus complexes [106] [107]. Les résultats concernant les molécules d'intérêt biologique seront présentés au chapitre suivant.

4.1.3 Position du problème

Par comparaison, les réseaux 2D faisant intervenir des liaisons H "faibles" sont moins nombreux. Meier *et al.* montrent la formation de réseaux complexes d'oligopyridines sur HOPG par l'intermédiaire de liaisons $C-H \cdots N$ [108]. La formation d'une liaison $C-H \cdots F$ a également été invoquée par Rohde *et al.* pour expliquer l'auto-organisation de fluoro-dioxaborines sur HOPG [109].

La prise en compte des liaisons hydrogènes "faibles" permet d'élargir le nombre de fonctionnalités chimiques susceptibles d'engager ce genre de liaisons : au lieu de se limiter aux seuls systèmes $N-H \cdots O$, $O-H \cdots O$ etc., nous pouvons également prendre en compte les atomes d'hydrogènes portés par les carbones. Au niveau de la formation des auto-assemblages, ceci permet une explication plus fine des mécanismes mis en jeu. Au niveau de la conception de nouveaux systèmes moléculaires, une meilleure compréhension de ces interactions permettrait à terme une

4.2 Systèmes étudiés : molécules "LH"

flexibilité bien plus importante dans le choix des molécules, et éventuellement d'une plus grande facilité de synthèse.

C'est donc dans cette optique que nous avons entrepris d'étudier la formation de telles liaisons entre des "briques moléculaires élémentaires". Ces molécules n'engageront qu'un petit nombre de liaisons H, afin de pouvoir au mieux quantifier ces interactions au niveau fondamental. En fonction des différents paramètres (énergie, distance...), nous chercherons également à étudier le rapport des liaisons H "faibles" aux autres interactions (interactions hydrophobes inter-moléculaires, interactions molécule-substrat...).

4.2 Systèmes étudiés : molécules "LH"

4.2.1 Choix des molécules

Le choix des molécules étudiées dans ce chapitre répond à un cahier des charges précis portant sur les points suivants :

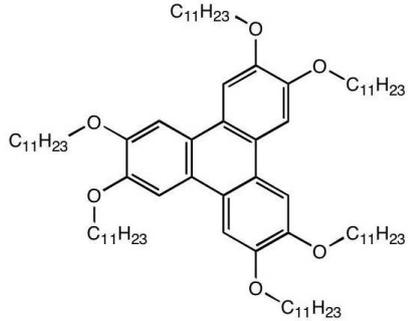
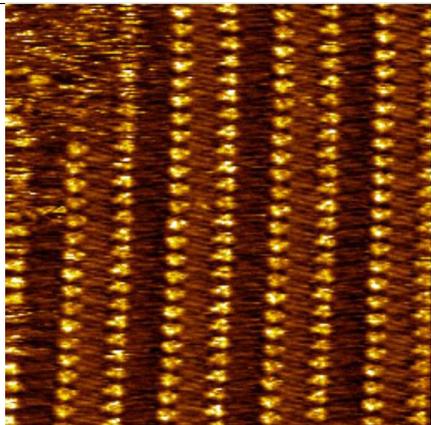
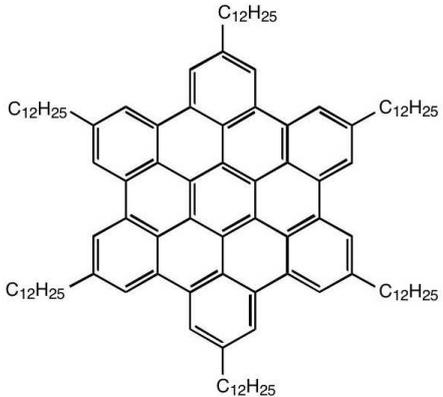
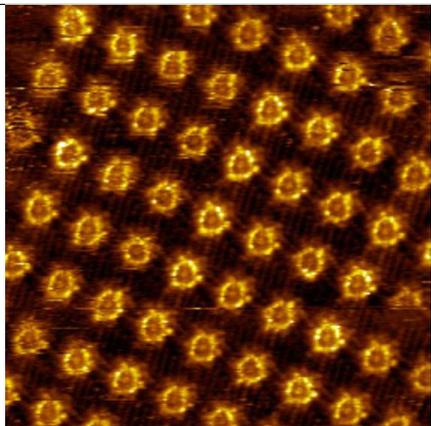
- Les composés doivent permettre de sonder les diverses liaisons H "faibles" envisagées. Ceci signifie que la structure de base de ces composés doit être facilement fonctionnalisable, afin de pouvoir ajouter le ou les groupements chimiques impliqués dans ces liaisons H.
- Nous chercherons plus particulièrement à sonder les liaisons C-H...X où X est un atome du type oxygène ou azote, et C est un carbone aromatique. Les composés devront donc disposer de positions libres sur des noyaux aromatiques.
- Les composés doivent former des monocouches ayant une bonne stabilité. Nous chercherons en effet à exploiter les idées apportées par ces composés dans des applications ultérieures où la stabilité sera un pré-requis. Pour cela, nous devons maximiser l'adhésion à la surface au travers des interactions molécules-molécules et des interactions molécule-substrat.
- Enfin, ces composés doivent être réalisés le plus simplement et/ou le plus rapidement possible.

Nous allons d'abord voir comment satisfaire le premier point. Pour cela, nous nous inspirons des travaux précédents réalisés au laboratoire [110] [111] [112].

Deux classes de composés ont été étudiés au cours des années précédentes. Il s'agit d'une part des triphénylènes, d'autre part des hexa-perihexabenzocoronènes (HBC), dont les structures sont présentées dans le Tableau 4.1. La présence de longues chaînes hydrophobes de type alkoxyliées à un noyau aromatique est le point commun de ces deux types de structures. La longueur de ces chaînes peut être choisie par le chimiste : dans les composés étudiés, elle varie entre 7 et 16 atomes de carbones. Ces chaînes ont un triple rôle très important :

- Leur caractère hydrophobe leur permet d'interagir avec le substrat *via* des interactions de type Van der Waals. Sur des surfaces comme l'or ou le graphite, il est connu que les chaînes s'adsorbent à plat suivant certaines directions cristallographiques préférentielles [13] [18]. L'énergie d'interaction des chaînes avec la surface est naturellement proportionnelle à leur

Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

Structure	Image STM
	
	

TAB. 4.1 – Triphénylènes et Hexa-perihexabenzocoronènes : structure et adsorption sur Au(111) et HOPG

longueur : à titre d'exemple, l'ordre de grandeur de cette énergie sur une surface de graphite est de 50 meV par atome de carbone [113] [114]. Pour une seule chaîne de 10 atomes de carbone, cela représente 0.5 eV soit environ 12 kcal/mol.

- Grâce aux mêmes interactions de type Van der Waals, les chaînes interagissent également entre elles lorsqu'elles se trouvent à proximité l'une de l'autre. L'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction est de l'ordre de 50 meV par atome de carbone pour une chaîne encadrée par deux autres [114]. Ainsi, l'énergie totale d'une chaîne adsorbée sur une surface et encadrée est de l'ordre de 100 meV par atome de carbone. Dans les molécules ci-dessus, 6 chaînes de 12 atomes de carbone sont présentes, ce qui mène à des énergies d'interaction sur la surface relativement élevées.
- Leur présence permet d'augmenter la solubilité des molécules dans les solvants hydrophobes utilisés pour le dépôt, comme le *n*-tétradécane, et donc de faciliter la mise en oeuvre expérimentale.

4.2 Systèmes étudiés : molécules "LH"

Les images STM correspondantes sont présentées face à chaque structure. On y distingue clairement les parties aromatiques ainsi que les chaînes aliphatiques.

En raison de l'effet stabilisateur apporté par les chaînes alkoxy-, nous avons décidé d'utiliser ce concept dans la conception de nos molécules. Nous bénéficions également d'un avantage supplémentaire du point de vue synthétique : les chaînes alkoxy- sont très facilement obtenues par substitution nucléophile sur les phénols libres (voir la section synthèse ci-dessous). Cependant, nous ne pouvons pas utiliser la structure de base des triphénylènes ou des HBC telle qu'elle se présente. En effet, nous voulons pouvoir fonctionnaliser facilement les composés par l'addition de groupements chimiques choisis. Ceci est rendu quasiment impossible sur ces composés, car les positions libres y sont difficilement accessibles. D'autre part, la synthèse de ces composés est longue et/ou difficile [115] [116] [117].

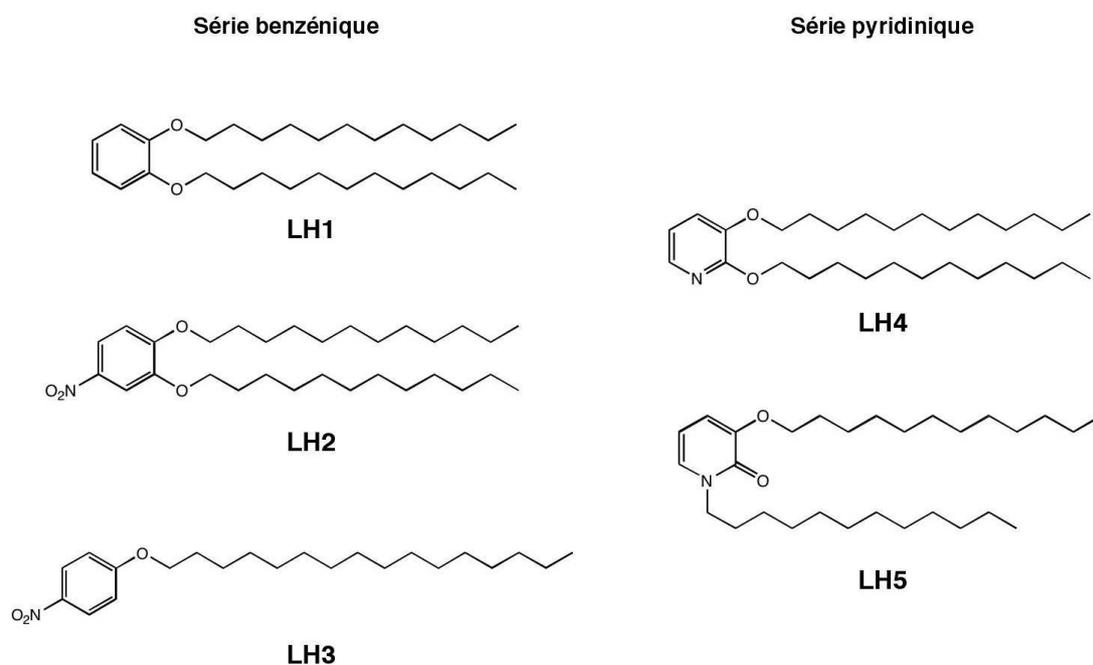


FIG. 4.1 – Molécules "LH" étudiées dans ce chapitre Série benzénique / Série pyridinique

Nous avons vu que l'énergie d'interaction due aux chaînes aliphatiques est relativement grande : un nombre réduit de chaînes peut donc être utilisé tout en conservant au composé ses capacités d'adsorption. Dans cette optique, nous réduisons la structure des triphénylènes ou des HBC à leur "brique" de base : il s'agit de l'*o*-1,2-didodecyloxy-benzene **LH1**. Sa structure est présentée à la Figure 4.1. Ce composé, préparé très simplement, nous servira de référence. Il peut être fonctionnalisé sur une ou plusieurs des quatre positions restantes. En particulier, il est facile d'introduire un groupement nitro- en *para*- d'un oxygène par addition électrophile. On obtient ainsi le composé **LH2** (Figure 4.1), qui nous permettra de sonder les liaisons C-H...O. Afin

d'étudier l'influence des chaînes alkoxy-, nous étudierons également le composé **LH3**, l'analogue de **LH2** avec une seule chaîne alkoxy-.

Cette famille de molécules peut également être transposée en série pyridinique. En utilisant la 2,3-dihydroxy-pyridine comme squelette de base, on obtient deux composés permettant chacun de sonder un type spécifique de liaison H "faible" :

- Le composé **LH4** (Figure 4.1d) est l'analogue de **LH1**. L'azote pyridinique libre est susceptible de créer des liaisons H "faibles" de type C-H...N.
- Le composé **LH5** est un isomère de position de **LH4**. Dans ce cas, l'azote étant masqué, seules les liaisons du type C-H...O faisant intervenir l'oxygène cétonique sont possibles.

4.2.2 Synthèse

Les composés **LH1** et **LH3** sont obtenus très simplement à l'échelle du gramme par substitution nucléophile en faisant réagir le phénol libre correspondant sur le bromure d'alkyle approprié. Cette réaction est menée dans la DMF (diméthylformamide) à chaud (80°C) en présence de carbonate de potassium. Les composés **LH4** et **LH5** sont obtenus simultanément par réaction de la 2,3-dihydroxypyridine suivant la méthode ci-dessus. Ceci s'explique par la tautomérisation énol-cétone du produit de départ. Le composé **LH2** est obtenu par nitration de **LH1** à l'aide de nitrate de cuivre(II) dans l'acétonitrile à chaud. On obtient ainsi le produit mono-nitré avec un bon rendement. Les détails synthétiques ainsi que les rendements correspondants sont fournis dans l'annexe de ce chapitre.

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

Nous commencerons les études STM par le composé de référence **LH1**, que nous comparerons ensuite au composé nitré **LH2**. Nous étudierons enfin la généralisation en série pyridinique sur **LH4** et **LH5**.

4.3.1 Adsorption du composé de référence **LH1** sur Au(111)

Le composé **LH1** est dissous dans le *n*-tétradécane et déposé sur Au(111). L'image STM de la Figure 4.2a présente la structure d'un domaine formé à grande échelle. On observe la présence d'alignements parallèles de formes brillantes allongées, séparés par des zones de contraste STM faible. Chaque forme claire est attribuée à une molécule unique de **LH1**. La distance mesurée entre les lignes de molécules vaut 2.0 ± 0.1 nm.

La Figure 4.2b est une image STM à haute résolution de la monocouche formée. On observe la présence des rangées de formes brillantes dont le profil est asymétrique. Ces formes correspondent chacune au noyau aromatique de **LH1** en raison de la densité électronique accrue sur cette partie de la molécule. Ces rangées sont séparées par des zones plus sombres, à l'intérieur desquelles des segments sont visibles : ils correspondent aux chaînes alkoxy- des molécules. Deux orientations

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

sont visibles pour les chaînes, l'angle formé entre les deux valant $101^\circ \pm 1^\circ$. La maille unitaire est représentée, ses paramètres étant : $a = 4.2 \pm 0.1 \text{ nm}$, $b = 1.5 \pm 0.1 \text{ nm}$, $\gamma = 88 \pm 1^\circ$.

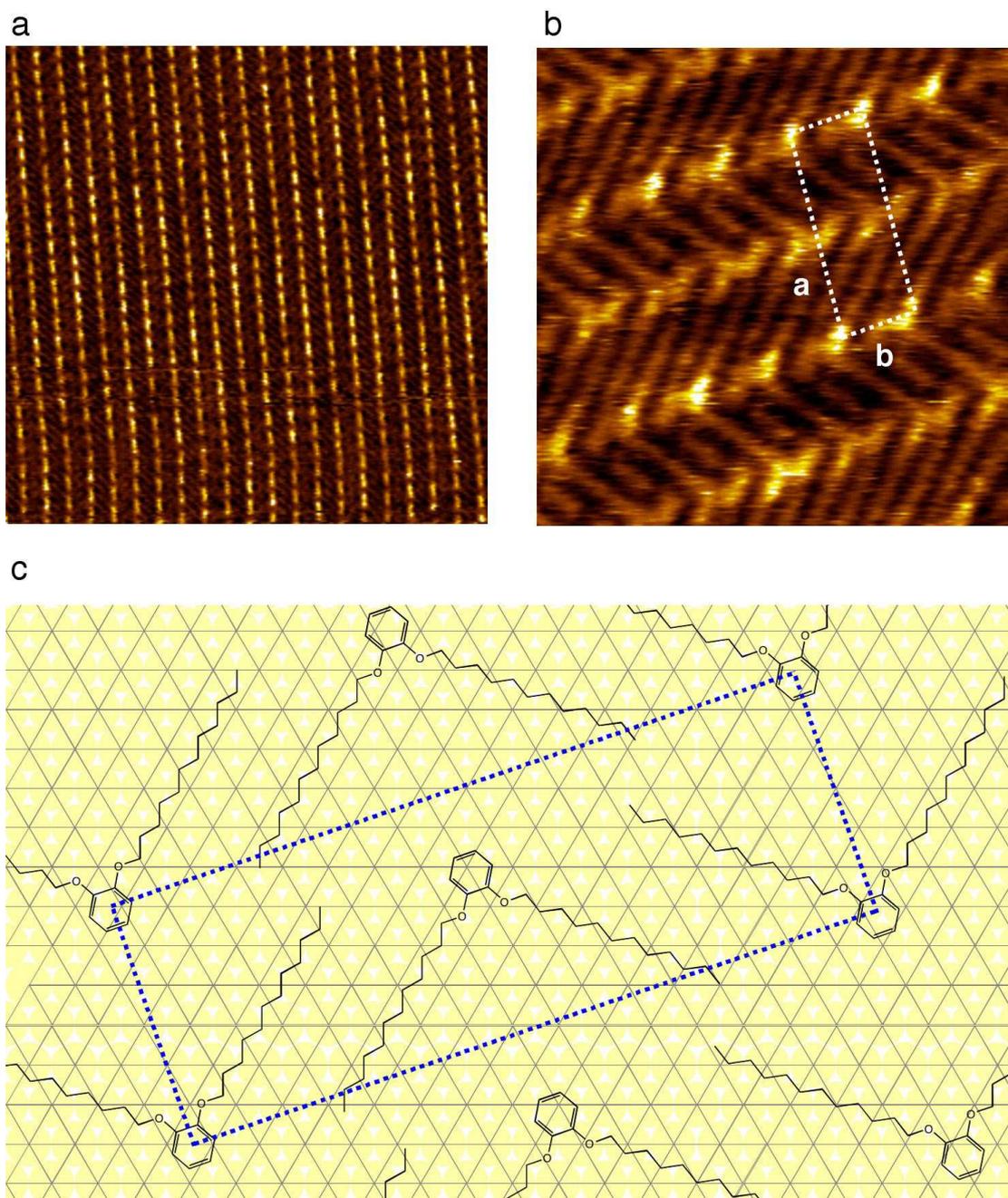


FIG. 4.2 – **Adsorption du composé LH1 sur Au(111)** a) Image STM grande échelle. $41.3 \times 41.3 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.146 \text{ V}$; $I_t = 30 \text{ pA}$ b) Image STM haute résolution. $9.9 \times 9.9 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.146 \text{ V}$; $I_t = 44 \text{ pA}$ c) Modèle associé.

Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

Le modèle correspondant à cet auto-assemblage est présenté à la Figure 4.2c. L'arrangement des molécules est principalement régi par les interactions de type Van der Waals dûes aux chaînes, entre elles et avec le substrat. Conformément aux résultats obtenus sur les chaînes d'alcane sur Au(111), une partie des chaînes alkoxy- est alignée suivant la direction $\langle 110 \rangle$ de l'or. La distance entre les chaînes aliphatiques est prise environ égale à 5 Å, comme l'indique les résultats de la littérature, ainsi que les mesures sur l'image STM. Cette distance maximise les forces de Van der Waals entre chaînes. En raison de l'angle particulier de 101° mentionné ci-dessus, nous voyons qu'une partie des chaînes est quasiment alignée selon l'orientation $\langle 112 \rangle$ de l'or. Cette orientation particulière est rendue possible par l'oxygène de la liaison éther qui agit comme "point de pivot" autour duquel la chaîne hydrophobe peut se réorienter. Nous constatons également que deux orientations sont possibles pour le noyau aromatique selon la rangée où il se trouve.

Nous pouvons donc conclure que la "brique élémentaire" des triphénylènes et des HBC s'adsorbe avec succès sur Au(111), malgré le nombre de chaînes hydrophobes réduit.

4.3.2 Adsorption du composé nitré LH2 : liaisons C-H...O

Nous allons à présent étudier les conséquences sur l'auto-organisation résultant de l'ajout d'un groupement nitro- sur le cycle aromatique.

Observations STM

Nous étudions à présent les monocouches de **LH2** sur Au(111). Immédiatement après le dépôt de ce composé dans le tétradécane sur une surface d'or, des images STM telles que celle présentée à la Figure 4.3a sont enregistrées. On observe un arrangement carré de points brillants à la surface. Une des directions de cet arrangement correspond à la direction $\langle 110 \rangle$ de l'or, comme le montre l'image STM de la Figure 4.3b par comparaison avec le bord de marche en bas à droite. Contrairement au cas précédent, il est faux d'attribuer chacun de ces points brillants à une molécule unique. En effet, les images STM à plus haute résolution, comme celle présentée à la Figure 4.3c ainsi que l'image très haute résolution de la Figure 4.3d, montrent que l'arrangement de **LH2** est bien plus complexe que celui de **LH1**.

La monocouche présente une structure quadrillée orthogonalement à la manière d'un tissu écossais. Ce quadrillage fait apparaître trois types de zones différents, deux de contraste STM élevé, un de contraste STM faible. Chaque zone occupe un espace rectangulaire. Nous allons détailler la structure de chaque zone telle qu'elle apparaît sur l'image STM :

- Les zones 1 correspondent aux parties rectangulaires brillantes mais dans lesquelles aucune organisation n'est observée. L'image apparaît brouillée à ces endroits.
- Les zones 2 sont constituées d'un arrangement de quatre points brillants en parallélogramme. Etant donné leur brillance et la résolution obtenue, nous les attribuons aux noyaux aromatiques des molécules de **LH2**.

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

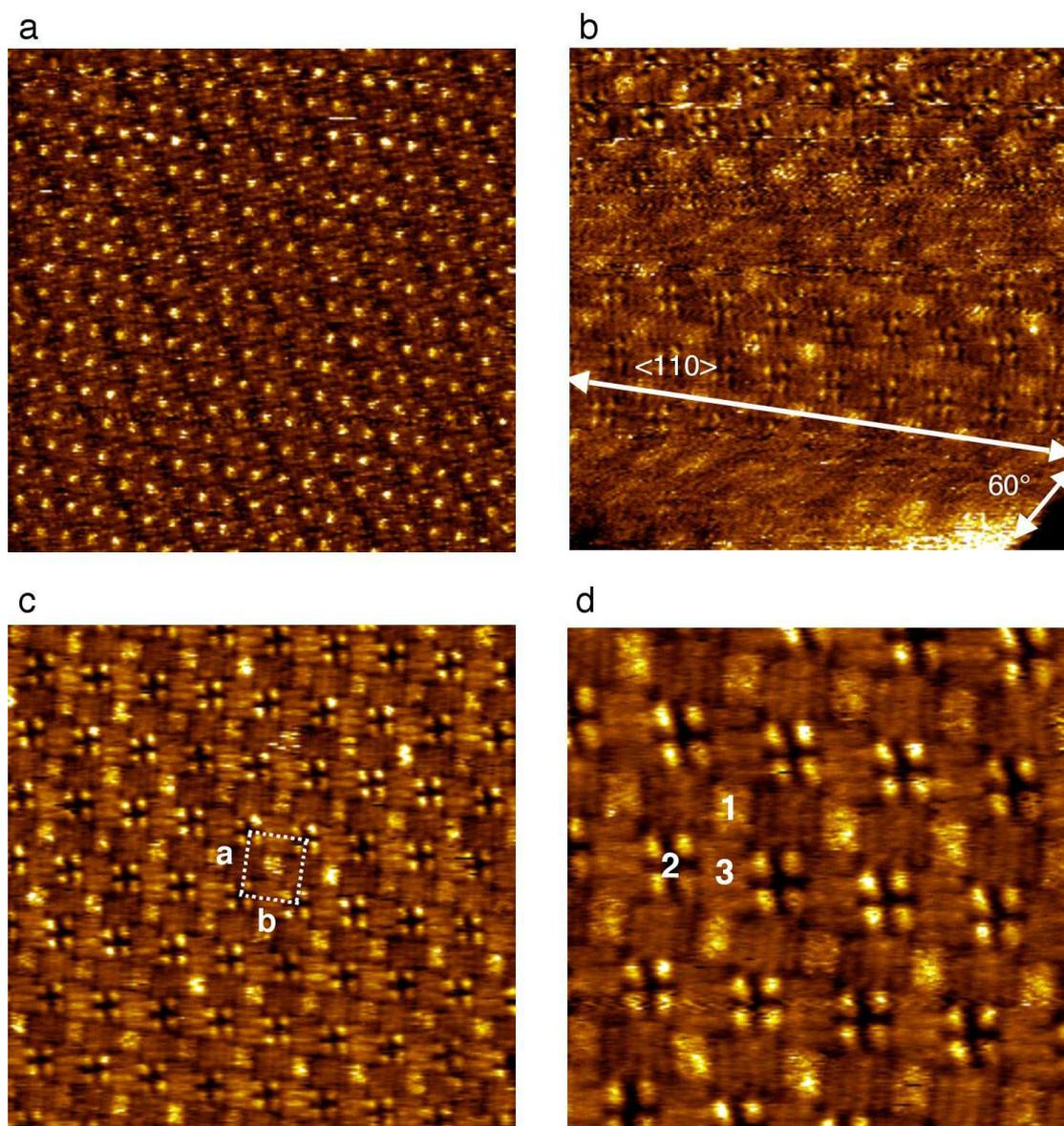


FIG. 4.3 – **Adsorption du composé LH2 sur Au(111)** a) Image STM grande échelle - Un arrangement carré de points brillants est obtenu $66.9 \times 66.9 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.210 \text{ V}$; $I_t = 40 \text{ pA}$ b) Les lignes de points brillants sont alignés sur une direction $\langle 110 \rangle$ $31.1 \times 31.1 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.180 \text{ V}$; $I_t = 50 \text{ pA}$ c) Structure en "tissue écossais" de la monocouche. La maille unitaire est représentée en blanc. $30.4 \times 30.4 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.210 \text{ V}$; $I_t = 40 \text{ pA}$ d) Image haute résolution. Les différentes zones sont numérotées. $15.9 \times 15.9 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.210 \text{ V}$; $I_t = 40 \text{ pA}$

- Les zones 3 contiennent des formes allongées de contraste STM moyen. Ces formes sont directement reliées aux points brillants ci-dessus et correspondent donc aux chaînes alkoxydes molécules. Nous voyons sur l'image STM qu'elles définissent deux orientations quasiment à 90° l'une de l'autre.

La cellule unitaire correspondante possède les paramètres suivants : $a = 3.7 \pm 0.1$ nm, $b = 3.6 \pm 0.1$ nm, $\gamma = 90 \pm 1^\circ$. Cet arrangement est très intéressant par comparaison avec celui de **LH1** ; en effet, l'introduction du groupement nitro- induit des modifications radicales de la structure de la monocouche. Le regroupement des noyaux aromatiques par quatre suggère une interaction particulière entre ceux-ci. Nous allons donc étudier la molécule de **LH2** du point de vue théorique afin d'identifier et de quantifier cette interaction.

Modélisation

La molécule de **LH2** est ici modélisée par les outils de chimie quantique. Nous réaliserons cette étude en utilisant la méthode de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory, DFT) au niveau B3LYP/6-31G*. En raison de la complexité et de la durée de ces calculs, nous serons amené à faire plusieurs approximations qui seront détaillées progressivement.

Afin de limiter les temps de calculs, nous devons en premier lieu approximer la molécule de **LH2** qui contient 88 atomes, par une molécule plus petite, sans en changer les propriétés électroniques essentielles. En raison du caractère σ des liaisons dont sont composées les chaînes dodecyloxy-, leur effet sur les orbitales de type π du noyau aromatique est faible, notamment lorsque leur longueur change. C'est pourquoi nous pouvons approximer **LH2** par une molécule où les chaînes ne comptent plus que trois atomes de carbone. Cette simplification nous permet de gagner en temps de calcul sans remettre en cause les résultats obtenus sur le noyau aromatique. La méthode que nous utilisons ici sera appliquée de la même manière pour les composés pyridiniques.

La géométrie de cette molécule a été optimisée et le résultat est présenté à la Figure 4.4a. Nous cherchons à mettre en évidence l'existence possible de liaisons hydrogène : nous devons donc avoir accès aux informations de nature locales sur la molécule. Pour cela, nous traçons en premier lieu une surface d'isodensité électronique autour de la molécule. En chaque point de cette surface, le potentiel électrostatique créé par les charges électriques partielles de chaque atome est calculé. Le résultat de ce calcul est présenté à la Figure 4.4b. Sur cette image, les couleurs de la surface correspondent à une valeur du potentiel électrostatique, selon l'échelle de couleur représentée. Les zones rouges (bleues) correspondent ainsi aux maxima négatifs (positifs) du potentiel électrostatique.

Comme vu précédemment dans les rappels, les liaisons H "faibles" comportent à la fois une composante du type Van der Waals et une composante de nature électrostatique. Par conséquent, l'examen du potentiel électrostatique autour de la molécule nous permet d'identifier les sites possibles de création de liaisons H. Plus précisément, nous cherchons les zones de maxima de

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

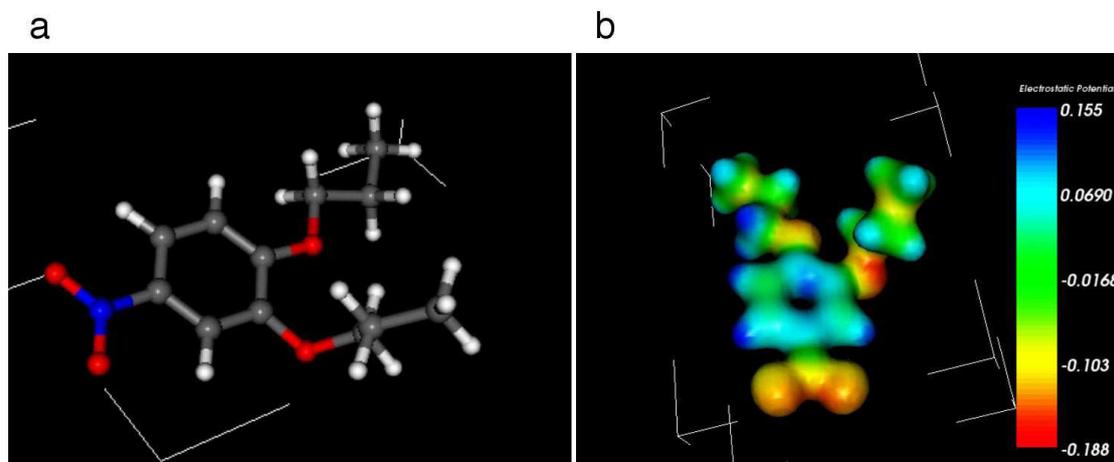


FIG. 4.4 – **Modélisation du composé LH2** a) Structure optimisée du composé simplifié b) Potentiel électrostatique autour de la molécule

potentiel électrostatique susceptibles d’interagir entre elles. Dans la suite de l’analyse, nous ne prendrons pas en compte les maxima présents sur les chaînes alkoxy- puisque nous cherchons une interaction spécifique entre noyaux aromatiques. Nous voyons sur l’image de la Figure 4.4b que les maxima du potentiel électrostatique sont localisés en deux endroits autour du cycle benzénique :

- Les maxima négatifs sont situés sur les oxygènes du groupement nitro-. Ceci est conforme à la représentation de Lewis usuelle du groupement nitro, qui fait apparaître des charges électriques partielles $-1/2$ sur chaque oxygène, pour compenser la charge électrique positive de l’azote.
- Les maxima positifs sont situés sur les hydrogènes aromatiques latéraux.

Par conséquent, nous pouvons envisager qu’une liaison hydrogène ”faible” de type C-H...O puisse se développer par interaction entre le groupement nitro- et les hydrogènes aromatiques. Pour confirmer cette possibilité, nous avons entrepris de quantifier théoriquement l’énergie de stabilisation associée à cette interaction. Dans la suite de l’explication, nous désignerons par $E_{\psi_A, \psi_B, \psi_C, \dots}([X])$ l’énergie du système X calculé avec la base d’orbitales (ψ_A, ψ_B, ψ_C)

La méthode utilisée consiste à calculer selon une méthode *ab-initio* l’énergie $E([M_A; M_B], d)$ d’un système de deux molécules M_A et M_B pour différentes distances inter-moléculaires d . En première approximation, l’énergie de la liaison hydrogène en fonction de la distance est alors donnée par :

$$E_{liaisonH}(d) = E([M_A; M_B], d) - E([M_A]) - E([M_B]) \quad (4.1)$$

où $E([M_A])$ et $E([M_B])$ sont les énergies des deux molécules libres. Ici, étant donné que nous prenons les mêmes molécules, l’expression ci-dessus se réduit à :

$$E_{liaisonH}(d) = E([M; M], d) - 2 * E([M]) \quad (4.2)$$

En réalité, l'énergie d'interaction calculée selon cette méthode est sur-estimée par rapport à l'énergie réelle. Il s'agit d'un phénomène connu en chimie quantique, appelé erreur de superposition de bases (BSSE : Basis Set Superposition Error) [118]. En effet, lorsque les calculs sont effectués sur le système constitué des deux molécules M_A et M_B , la base utilisée est constituée de l'ensemble des orbitales atomiques (O.A) de chaque atome (ou de leur approximation gaussienne). Les orbitales (et donc l'énergie totale) de la molécule M_A sont donc calculées par un développement sur la base (ψ_A) des O.A de M_A , mais aussi sur la base (ψ_B) des O.A de M_B . Il en va de même pour la molécule M_B . Nous avons ainsi :

$$E([M_A; M_B], d) = E_{\psi_A, \psi_B}([M_A; M_B], d) \quad (4.3)$$

Chaque molécule utilise donc les orbitales de son voisin : comme la base s'en trouve élargie, l'énergie totale est calculée plus finement. En revanche, le calcul de $E([M_A])$ ne fait intervenir que les O.A de M_A , c'est-à-dire une base plus réduite. Il en va de même dans le calcul de $E([M_B])$, et on obtient :

$$E([M_A]) = E_{\psi_A}([M_A]), \text{ et } E([M_B]) = E_{\psi_B}([M_A]) \quad (4.4)$$

d'où :

$$E_{liaisonH}(d) = E_{\psi_A, \psi_B}([M_A; M_B], d) - E_{\psi_A}([M_A]) - E_{\psi_B}([M_B]) \quad (4.5)$$

C'est la différence de précision dans les bases utilisées qui conduit ainsi à une sur-estimation de l'énergie d'interaction.

Ce problème peut être résolu partiellement en appliquant la méthode de Boys et Bernadi appelée "Counterpoise Correction" [119]. Dans cette approche, l'énergie des molécules libres $E([M_A])$ et $E([M_B])$ est calculée dans la même base que celle utilisée pour le calcul de l'énergie $E([M_A; M_B], d)$. Pour cela, on introduit des atomes "fantômes" : ceux-ci apportent les O.A manquantes, mais leur structure électronique n'est pas incluse dans le calcul, qui ne porte que sur une seule molécule. On obtient ainsi :

$$E_{liaisonH}(d) = E_{\psi_A, \psi_B}([M_A; M_B], d) - E_{\psi_A, \psi_B}(M_A) - E_{\psi_A, \psi_B}(M_B) \quad (4.6)$$

Nous présenterons donc les résultats obtenus avec cette méthode, qui peut être implémentée directement dans Gaussian 03W. Plusieurs approximations ont été faites, lors du calcul de l'énergie d'interaction :

- La géométrie d'approche du système de deux molécules est représenté sur la Figure 4.5a. Le groupement nitro- d'une molécule fait directement face aux deux hydrogènes latéraux aromatiques. Nous avons ici utilisé pour chaque molécule la structure optimisée de la Figure

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

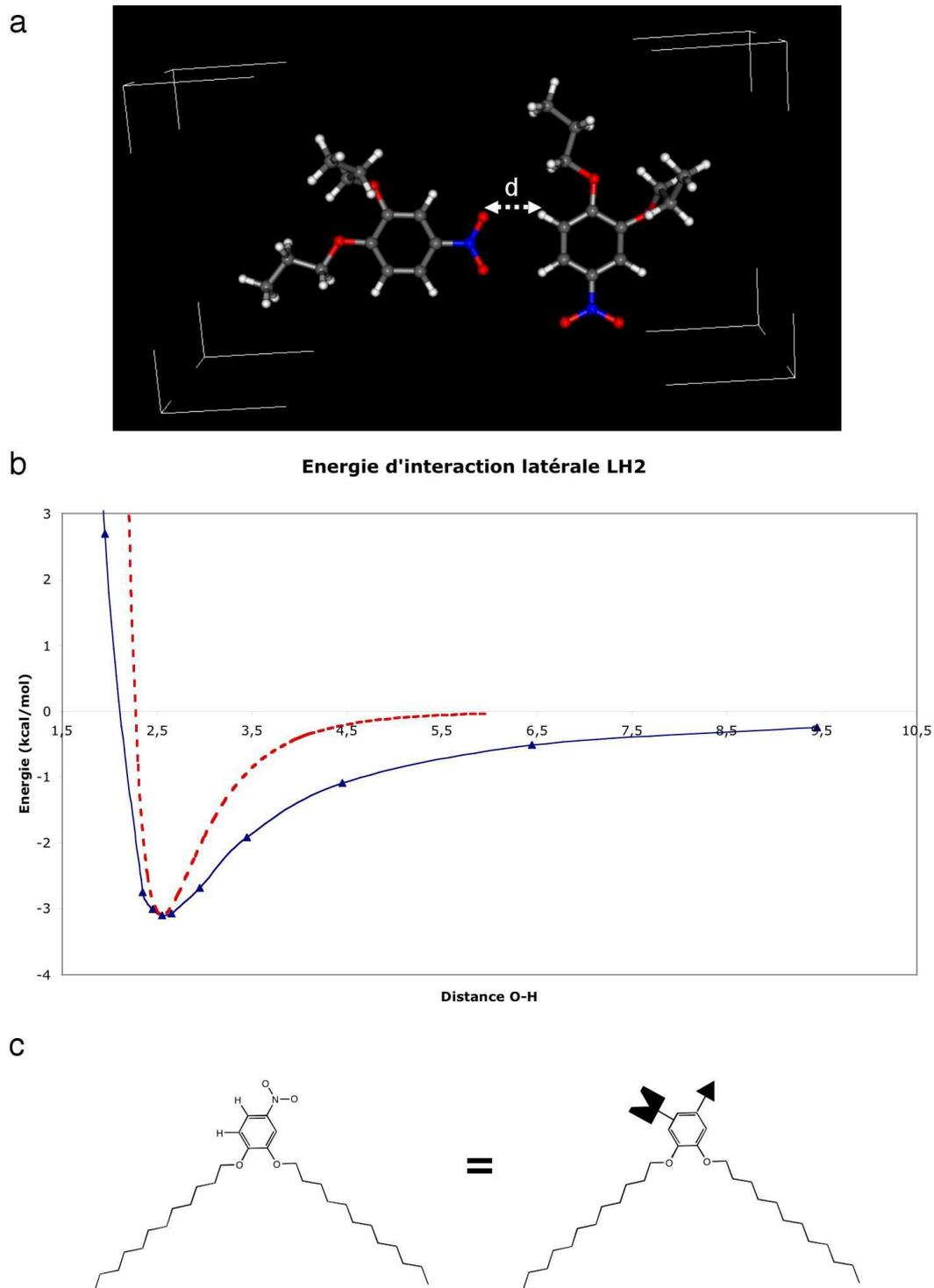


FIG. 4.5 – **Interaction latérale de deux molécules LH2** a) Configuration géométrique de l'approche latérale b) Courbe de l'énergie d'interaction en fonction de la distance. Le tracé pointillé en rouge est celui d'un potentiel de Lennard-Jones ayant le même minimum d'énergie. c) Schématisation de la molécule à l'aide de "clips"

4.4b. Les calculs ont été fait en "Single Point". Un calcul rigoureux nécessiterait l'optimisation géométrique du système entier pour chaque distance inter-moléculaire. Etant donné la taille du système et les moyens informatiques utilisés, le temps de calcul serait beaucoup trop élevé. De plus, nous ne cherchons pas une valeur exacte de l'énergie d'interaction, mais plutôt un support théorique quand à son existence. Remarquons enfin qu'il s'agit d'un système de deux molécules en phase gaz, donc naturellement éloigné des conditions réelles.

- Nous ne considérons pas les effets d'écrantage dûs au solvant, bien qu'il s'agisse d'un solvant aliphatique hydrophobe et donc susceptible d'agir sur la composante de Van der Waals de la liaison H.
- Bien que l'image STM montre clairement l'interaction de quatre noyaux aromatiques, nous nous limiterons ici aux interactions deux-à-deux des molécules entre elles.

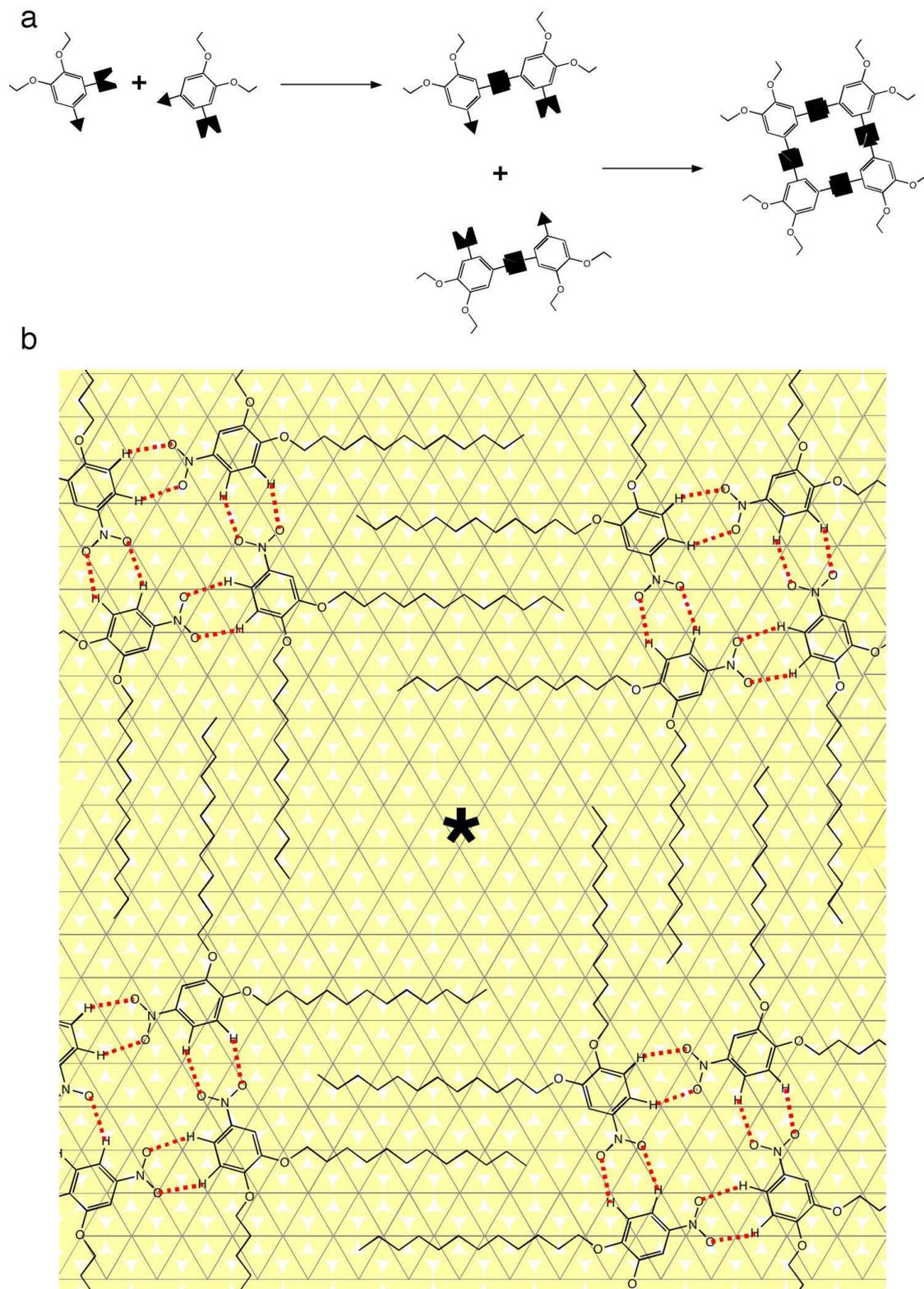
Le tracé de l'énergie d'interaction en fonction de la distance entre noyaux aromatiques est présenté à la Figure 4.5b. Cette courbe présente un minimum d'énergie pour une distance entre noyaux de 8.1 Å : une liaison H est donc possible entre ces deux groupes. A la distance d'équilibre, la longueur de la liaison hydrogène vaut 2.55 Å et l'énergie totale de stabilisation vaut 3.09 kcal/mol (0.13 eV). Par comparaison avec les valeurs usuelles pour les liaisons H traditionnelles (environ 1.9 Å et 5 kcal/mol), on constate donc le caractère "faible" des liaisons H ici créées. Il convient de noter que les valeurs obtenues sont conformes aux valeurs citées dans la littérature pour des liaisons C-H...O. Notons que si cette courbe a l'allure générale d'un potentiel du type Lennard-Jones, elle n'en a pas la forme exacte. Nous avons représenté en rouge pointillé le tracé d'un potentiel en $\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6}$ ayant le même minimum d'énergie : nous constatons que la décroissance de l'énergie d'interaction entre molécules de **LH2** est beaucoup plus lente aux grandes distances. Ce point est significatif d'une interaction de type électrostatique à longue portée du type $\frac{1}{r}$ (charge-charge), $\frac{1}{r^2}$ (charge-dipôle) ou $\frac{1}{r^3}$ (dipôle-dipôle). Ceci confirme donc que les liaisons H "faibles" sont plus qu'une simple interaction de Van der Waals.

Nous montrons ainsi que la liaison H "faible" C-H...O entre les oxygènes du groupement nitro- et les hydrogènes aromatiques dans la molécule de **LH2** est possible. Les représentations graphiques usuelles des auto-assemblages supra-moléculaires font souvent intervenir des "clips", marquant l'emplacement et la nature des interactions inter-moléculaires, notamment les liaisons H. De la même manière, nous pouvons voir la molécule de **LH2** comme le support de deux "clips" à liaisons H, comme représenté sur la Figure 4.5c. Ceci nous permet d'expliquer de manière simple l'auto-assemblage observé précédemment.

Rationalisation de l'auto-assemblage

Lorsque deux molécules **LH2** sont en interaction par l'intermédiaire des liaisons H "faibles", nous voyons qu'il reste des fonctions chimiques libres, à savoir un groupement nitro- et des hydrogènes latéraux. Du point de vue de l'association supramoléculaire, ces fonctions sont

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages



Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

complémentaires : il est donc possible d'associer deux paires de molécules pour former un quartet dans lequel le nombre de liaisons H "faibles" est maximisé, comme représenté à la Figure 4.6a. Il devient évident à présent que ce quartet correspond à ce qui est observé par STM sur la surface d'or. Il est à noter que la distance théorique de 8.1 Å entre noyaux aromatiques selon l'interaction par liaison H "faibles" est proche de la distance de 9.5 Å mesurée sur l'image expérimentale.

A partir de l'ensemble des observations précédentes, nous proposons le modèle présenté à la Figure 4.6b. Les molécules sont d'abord associées en quartets. Nous avons vu que la direction des quartets de molécules correspondait à la direction $\langle 110 \rangle$ de l'or ; elle est de plus identique à l'une des directions des chaînes alkoxy-, ce qui est une fois de plus conforme aux résultats concernant les chaînes aliphatiques sur l'or. Nous alignons donc une partie des chaînes selon la direction $\langle 110 \rangle$. Le reste des chaînes se trouve orienté quasiment à 90° des premières, ce qui correspond à la direction $\langle 112 \rangle$ de l'or. Les chaînes s'interdigitent sous l'effet des interactions de Van der Waals, et délimitent ainsi les zones carrées observées. Ce modèle permet d'élucider la nature des zones du premier type, qui apparaissent comme des carrés de contraste STM élevé mais brouillés sur l'image expérimentale. Sur la Figure 4.6b, les chaînes alkoxy- définissent en effet des cavités vides : elles correspondent aux carrés mal résolus observés en STM. D'un point de vue "ingénierie de surface", il s'agit d'un résultat intéressant puisqu'il devient envisageable de remplir ces nano-cavités par des molécules de taille appropriée. Les méta-assemblages supra-moléculaires ainsi obtenus pourraient se révéler utile dans la création de nouveaux matériaux.

4.3.3 Série pyridinique : liaisons C-H...N

En utilisant la même méthodologie, nous allons à présent généraliser le résultat précédent à l'auto-organisation de dérivés pyridiniques. Nous débuterons cette étude avec l'analyse des auto-assemblages formés par le composé **LH4**, analogue azoté de **LH1**.

Adsorption de **LH4** sur Au(111)

Le dépôt sur surface d'or d'une solution de **LH4** dans le tétradécane conduit à la formation d'une monocouche illustrée par l'image STM de la Figure 4.7. Sur cette image à très grande échelle, on distingue clairement plusieurs types de domaines :

- Les domaines d'or nu, sur lesquels la reconstruction est visible. Celle-ci est également visible par transparence à travers les domaines de molécules. Ceci suggère que le composé **LH4** est effectivement physisorbé sur la surface.
- Un premier type de domaine est visible où des points brillants semblent alignés suivant une cellule rhombique.
- Un deuxième type de domaine est également visible, dont la structure semble plus complexe.

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

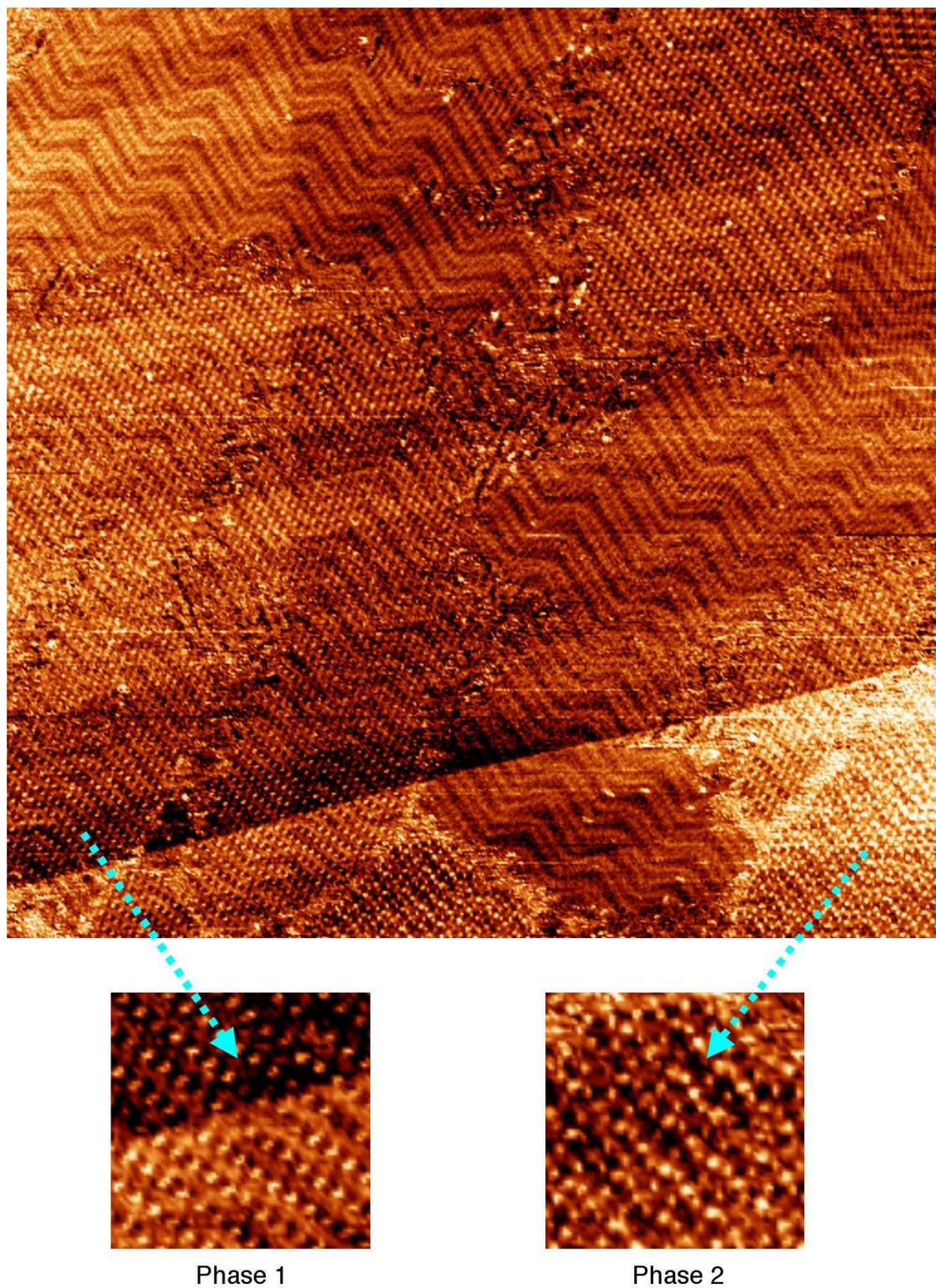


FIG. 4.7 – **Adsorption de LH4 sur Au(111)** Image à grande échelle montrant les zones d'or nu, ainsi que les deux types de domaines observés. $250 \times 250 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.300 \text{ V}$; $I_t = 10 \text{ pA}$

Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

Deux phases auto-assemblées coexistent donc sur la surface. Les images STM à haute résolution de la Figure 4.8 présentent leurs structures respectives.

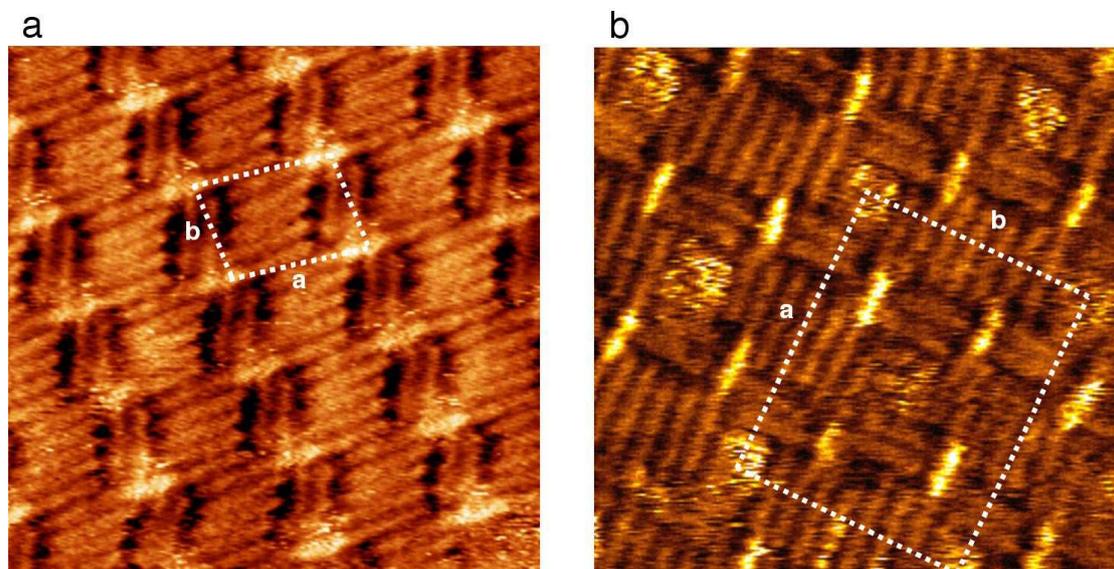


FIG. 4.8 – Phases de **LH4** sur **Au(111)** a) Phase 1 - $13.8 \times 13.8 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.135 \text{ V}$; $I_t = 30 \text{ pA}$
b) Phase 2 - $11.8 \times 11.8 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.135 \text{ V}$; $I_t = 10 \text{ pA}$

- L'image de la Figure 4.8a correspond à la structure de la phase 1. Des paires de points brillants sont répartis suivant un arrangement rhombique dont la cellule unitaire possède les paramètres suivants : $a = 3.95 \pm 0.05 \text{ nm}$, $b = 2.5 \pm 0.05 \text{ nm}$, $\gamma = 80 \pm 1^\circ$. Comme précédemment, nous attribuons ces points brillants à la présence des noyaux aromatiques de **LH4**. On observe également la présence de formes allongées de contraste STM moins élevé. Certaines de ces formes sont directement reliées aux points brillants : il s'agit donc des chaînes alkoxy- des molécules. Elles font entre elles un angle de $120 \pm 1^\circ$. Le reste des formes n'est rattaché à aucun noyau aromatique. Leur longueur mesurée est de $1.75 \pm 0.1 \text{ nm}$, ce qui est proche de la longueur d'une chaîne de tétradécane (1.65 nm). Nous voyons donc que, dans cette phase, les molécules de **LH4** délimitent des cavités, dans lesquelles prennent place exactement trois molécules de tétradécane.
- L'image de la Figure 4.8b correspond à la structure de la phase 2. Plusieurs éléments distincts sont visibles sur cette image. Similairement, nous identifions les formes de contraste STM le plus élevé à des paires de noyaux aromatiques. Les chaînes alkoxy- correspondantes sont facilement identifiables : dans cette phase, elles forment entre elles un angle de 90° . Nous voyons donc que les molécules de **LH4** définissent encore une fois des cavités. Cependant, nous remarquons que ces cavités ne sont pas toutes équivalentes : une sur deux contient trois molécules de *n*-tétradécane, tandis que les autres apparaissent comme des zones moyennement brillantes et brouillées. Au vu des résultats précédents, nous pouvons

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

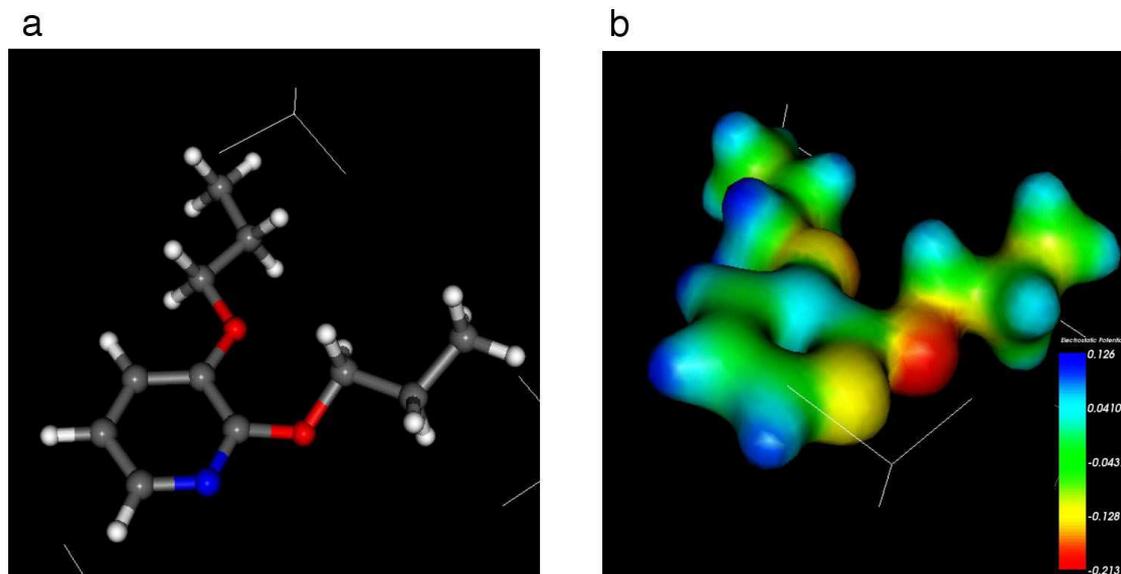


FIG. 4.9 – **Modélisation de LH4** a) Structure optimisée du composé simplifié b) Potentiel électrostatique autour de la molécule

a priori penser qu'il s'agit de cavités vides. La maille unitaire de cette phase possède les paramètres suivants : $a = 6.8 \pm 0.05$ nm, $b = 5.65 \pm 0.05$ nm, $\gamma = 90 \pm 1^\circ$.

Les deux phases partagent des caractéristiques communes : l'association par paire des molécules, la formation consécutive de cavités à la surface et la coadsorption de molécules de *n*-tétradécane en quantité identique (trois molécules). Nous allons nous intéresser plus particulièrement au mécanisme de formation des paires.

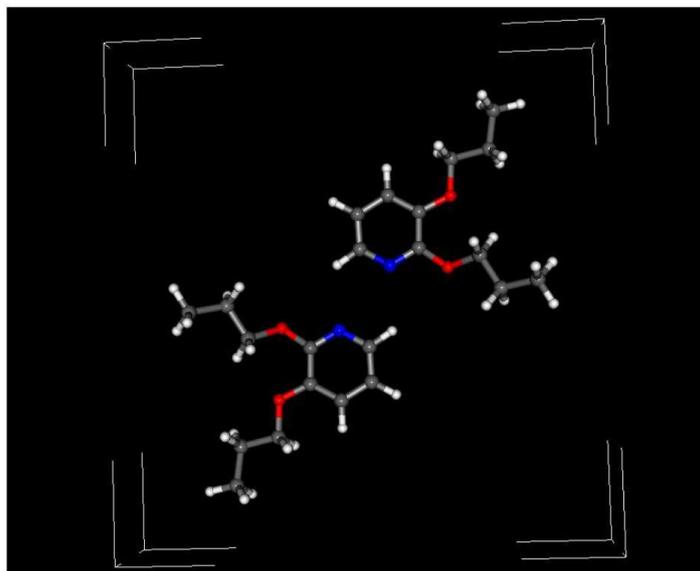
Comme précédemment, la structure simplifiée de la molécule **LH4** a été optimisée en DFT au niveau B3LYP/6-31G*. La Figure 4.9a présente les résultats obtenus. Nous voyons notamment sur la Figure 4.9b que le potentiel électrostatique présente un maxima négatif sur l'atome d'azote, en raison de son doublet libre, alors que les maxima positifs sont situés sur les atomes d'hydrogène aromatiques. Il est donc *a priori* possible de créer des liaison H du type C-H...N.

La géométrie correspondant à une association par paire des molécules qui maximise le nombre de liaisons H est présentée à la Figure 4.10a. Cette géométrie d'approche est utilisée pour calculer l'énergie d'interaction en fonction de la distance N...H, de manière identique à ci-dessus. Le tracé de cette énergie est présenté à la Figure 4.10b. On remarque que la forme de cette courbe est différente de celle du potentiel de Lennard-Jones classique. Nous sommes en fait dans un cas particulier que nous pouvons expliquer en considérant les charges électriques partielles portés par l'azote : $-0.46e$ et par l'hydrogène : $+0.14e$. Ces deux charges ne sont pas égales en valeur absolue : le système constitue donc un quadrupôle asymétrique dont la charge totale est négative. Un terme supplémentaire de répulsion électrostatique est donc présent, ce qui explique la forme particulière

Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

de cette courbe. Celle-ci serait donc décrite de manière plus adéquate par une expression du type $\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} + \frac{1}{r^n}$, avec $n=1, 2$ ou 3 (ou une combinaison de termes).

a



b

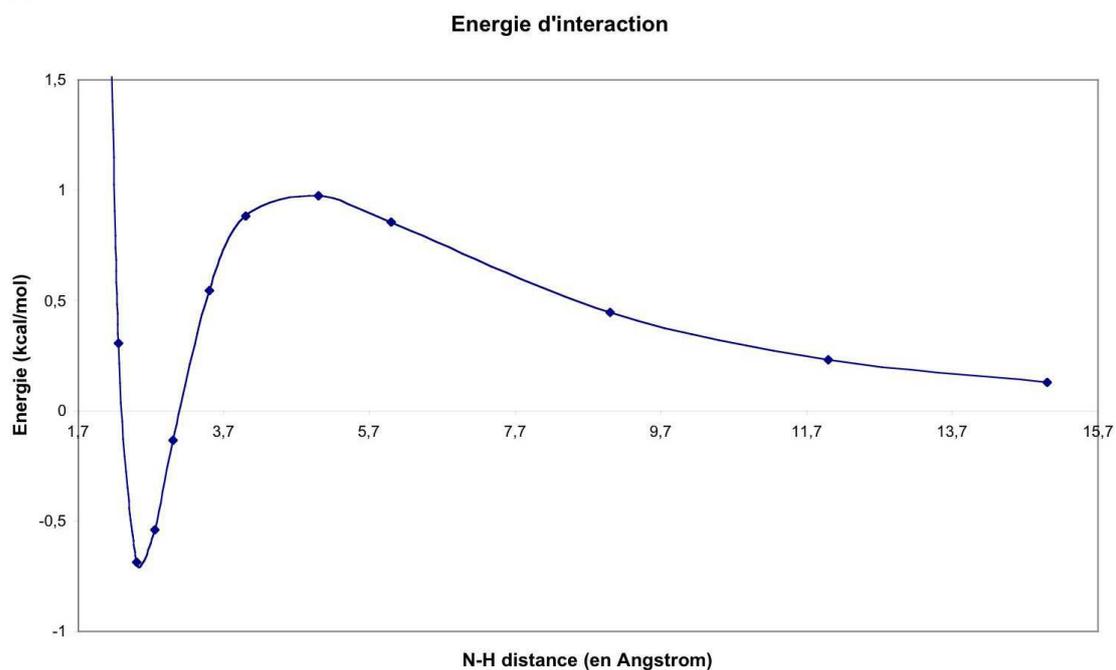


FIG. 4.10 – **Energie d'interaction entre paires de molécules de LH4** a) Géométrie utilisée dans le calcul b) Tracé de l'énergie d'interaction en fonction de la distance N-H

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

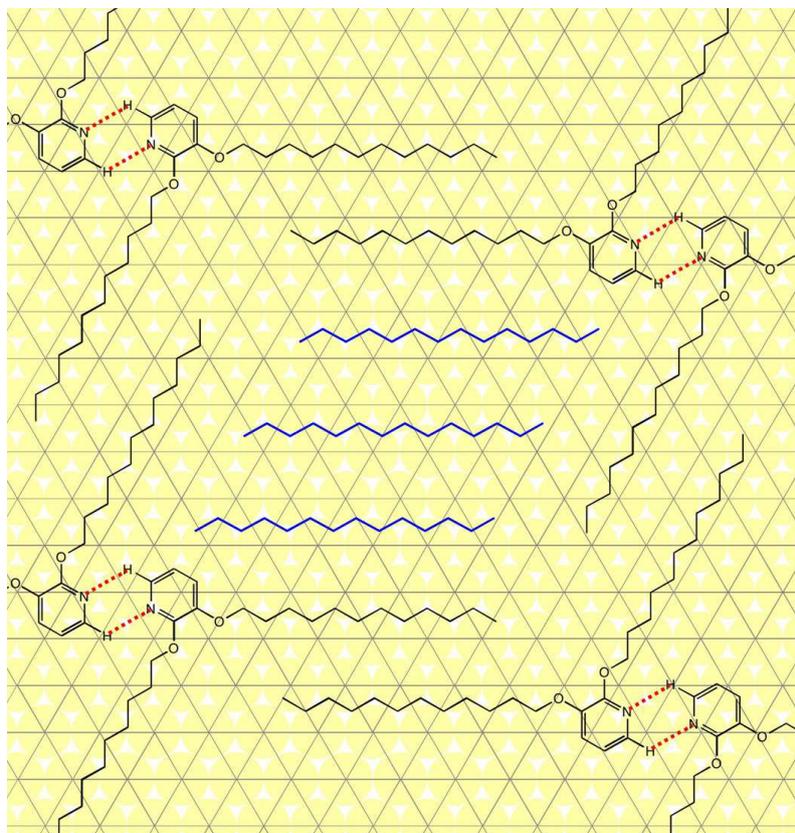


FIG. 4.11 – **Modèle de la phase 1 de LH4 sur Au(111)** Les molécules de *n*-tétradécane sont représentées en bleu. Les liaisons H sont représentées en traits rouges pointillés.

Nous observons que la courbe de l'énergie d'interaction présente un minimum pour une distance $N \cdots H$ valant 2.5 Å. Les molécules de **LH4** sont donc stabilisées en s'associant par paire au travers des liaisons H. L'énergie d'interaction associée à cette interaction n'est pas la valeur prise sur le minimum de la courbe. En effet, si deux molécules sont appariées, donc dans le minimum de la courbe, l'énergie nécessaire pour les séparer (i.e les amener à $d = +\infty$) est égale à la somme des valeurs absolues des maximas d'énergie sur l'espace $[2, +\infty]$. Cette valeur est égale à 1.66 kcal/mol (0.071 eV) et correspond effectivement, de même que la longueur, aux ordres de grandeur d'une liaison hydrogène "faible".

L'association par paire des molécules s'explique donc par la création de liaisons H "faibles" du type $C-H \cdots N$. Nous pouvons ainsi rationaliser l'arrangement de chacune des phases vues précédemment à l'aide de ces dimères.

Le modèle de la phase 1 est présenté sur la Figure 4.11. Dans cette phase, nous avons constaté que les chaînes alkoxy- d'une même molécule forment entre elles un angle de 120° : elles sont donc alignées suivant les directions équivalentes $\langle 110 \rangle$ de l'or. Compte tenu de la géométrie du dimère, les chaînes alkoxy- de la seconde molécule sont également alignées suivant ces directions. Quatre dimères permettent de définir une cavité : cette structure est stabilisée par l'inclusion

Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

de trois molécules de *n*-tétradécane. Ce nombre de molécules de solvant correspond à la taille de la cavité qui maximise les interactions de Van der Waals entre les chaînes.

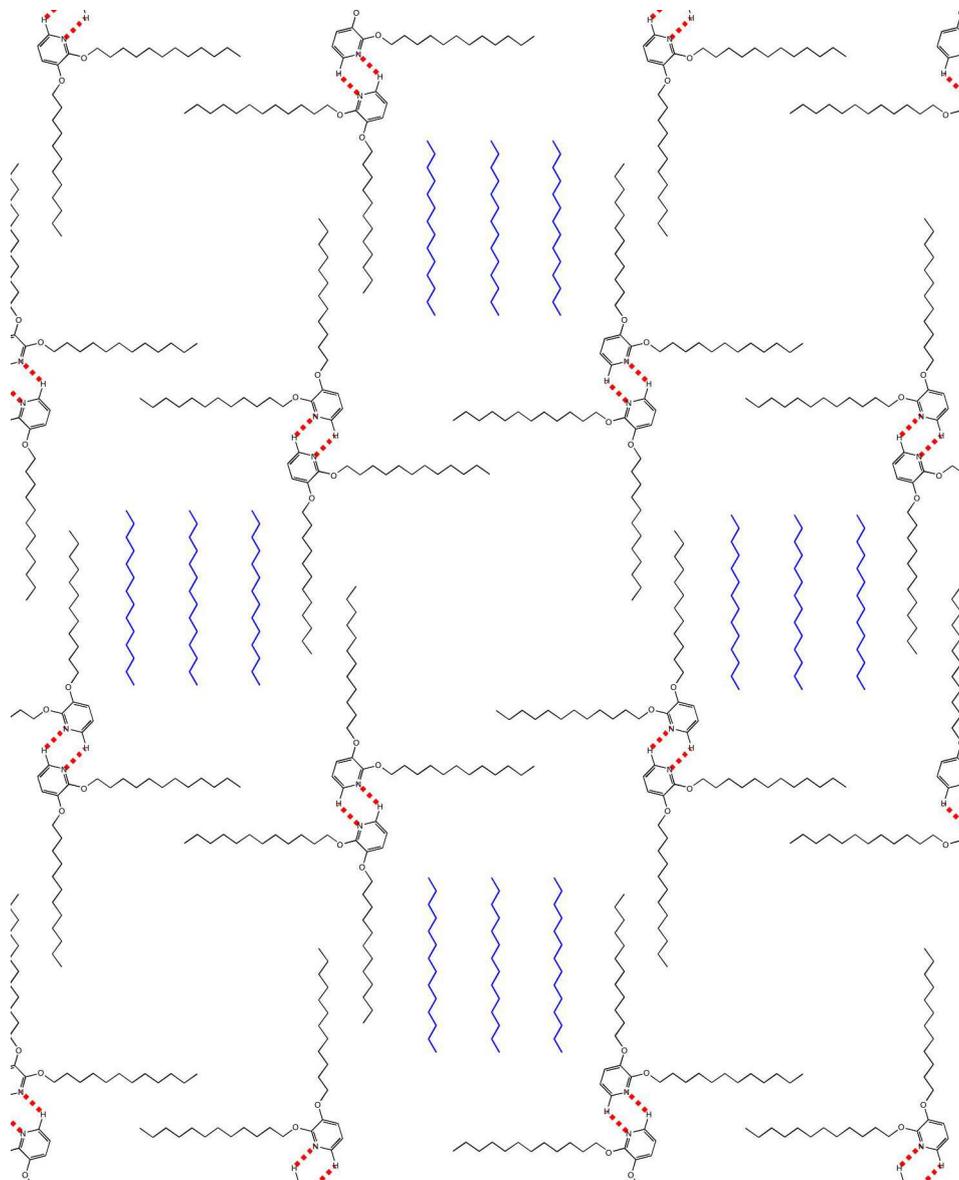


FIG. 4.12 – **Modèles de la phase 2 de LH4 sur Au(111)** Les molécules de *n*-tétradécane sont représentées en bleu. Les liaisons H sont représentées en traits rouges pointillés. Pour des raisons de clarté, le réseau de l'or sous-jacent a été omis.

Le modèle de la deuxième phase est présenté sur la Figure 4.12. Contrairement au cas précédent, les chaînes portées par le noyau aromatique forment entre elles un angle de 90° . De manière similaire à **LH1**, ceci signifie donc qu'une chaîne est alignée suivant la direction $\langle 110 \rangle$ alors que l'autre est alignée suivant la direction $\langle 112 \rangle$. Cette conformation est due à l'effet pivot des atomes d'oxygène des liaisons éthers. L'arrangement des chaînes est similaire à

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

celui de **LH2** et conduit à la formation de deux types nano-cavités différant par leur géométrie. La première, carrée, est trop petite pour accueillir les molécules de solvant. La deuxième a une forme rectangulaire de surface plus importante, et permet donc la coadsorption de trois molécules de *n*-tétradécane. Similairement à **LH2**, les cavités du premier type ont la possibilité d'être utilisées pour accueillir une espèce moléculaire de nature différente.

Adsorption de **LH5** sur Au(111)

LH5 est un isomère de position de **LH4**. Dans cette molécule, le doublet libre de l'azote est engagé dans la conjugaison du cycle aromatique et ne peut pas participer à la création de liaisons H. C'est donc à travers l'oxygène cétonique que nous testerons la présence de liaisons H "faibles". La Figure 4.13 montre une image caractéristique de la monocouche formée après dépôt d'une solution du composé dans le tétradécane. Cette image est complexe à analyser et permet de révéler un grand nombre de phénomènes concernant l'adsorption de **LH5**. Nous allons en détailler les éléments principaux.

La reconstruction de l'or est clairement visible par transparence, indicatrice de la physisorption des molécules. Les lignes de reconstruction forment un coude dans la partie inférieure de l'image : à cet endroit on constate que l'image STM est brouillée. Ceci provient du fait que les molécules sont moins facilement adsorbées sur la surface et plus mobiles. Les coudes des lignes de reconstruction coïncident ainsi avec une frontière entre deux domaines de molécules.

On constate que les domaines de molécules sont constitués de paires de points brillants. Nous attribuons chaque point brillant au noyau aromatique d'une molécule unique. Entre ceux ci, les chaînes aliphatiques sont identifiables. Leur orientation par rapport à la direction des lignes de reconstruction permet de déterminer leur alignement suivant la direction $\langle 110 \rangle$ de l'or. A l'intérieur d'un domaine, des zones peuvent être définies, suivant le comportement adopté par les paires de molécules :

- Dans les zones de type 1, les paires de molécules sont toutes alignées. La direction résultante ne coïncide pas avec la direction des lignes de reconstruction.
- Dans les zones de type 2, les paires de points brillants forment des lignes coudées. L'amplitude des déformations varie suivant les endroits. On peut également remarquer de façon qualitative que l'arrangement est légèrement différent par rapport aux zones de type 1.

Dans cette section, nous aborderons uniquement le problème mécanistique posé par la formation des paires de molécules. La différence entre les zones de type 1 et 2, notamment au niveau de l'explication des lignes ondulées, sera abordée dans la section consacrée aux effets spécifiquement dûs au solvant.

L'image STM de la Figure 4.14 précise la structure de l'auto-assemblage dans les zones de type 1. La position des molécules peut être déterminée sans ambiguïté puisque les points brillants correspondants aux noyaux aromatiques sont clairement visibles, ainsi que les chaînes aliphatiques correspondantes. Ces chaînes forment un angle de $106 \pm 2^\circ$ avec l'axe des paires

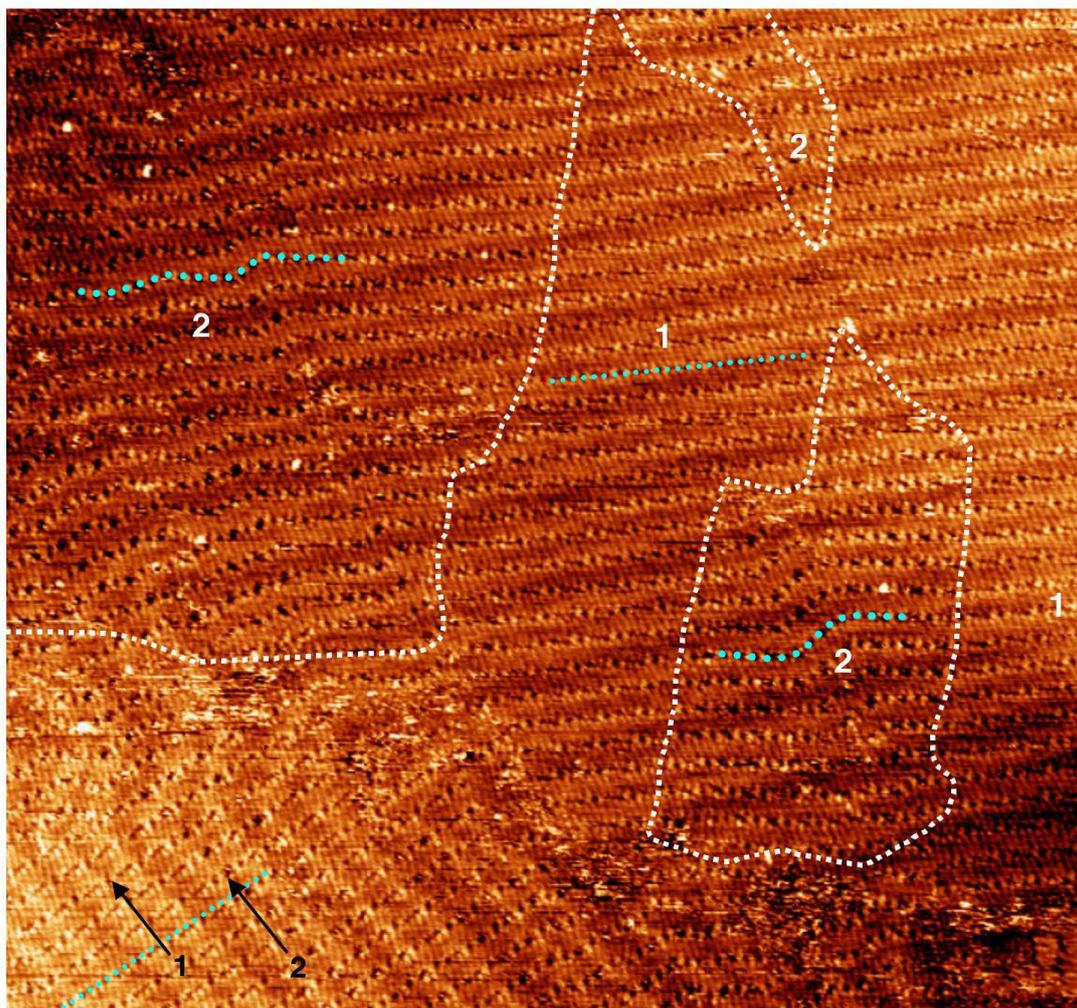


FIG. 4.13 – Adsorption de LH5 sur Au(111) dans le *n*-tétradécane Les zones du premier et second type sont délimitées en blanc. Les pointillés bleus clairs suivent les lignes formées par les paires de noyaux. $75.0 \times 75.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.100 \text{ V}$; $I_t = 25 \text{ pA}$

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

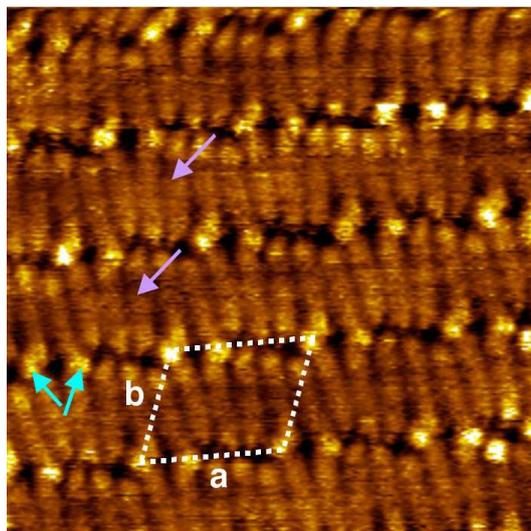


FIG. 4.14 – **Structure des zones de type 1 de LH5 sur Au(111)** Image haute résolution - Les flèches bleues pointent vers les noyaux aromatiques des molécules. Les flèches violettes pointent vers les molécules de *n*-tétradécane coadsorbé. $10.5 \times 10.5 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.100 \text{ V}$; $I_t = 25 \text{ pA}$

de noyaux. On constate qu'elles forment une légère inflexion autour des noyaux aromatiques. La maille unitaire de cet auto-assemblage possède les paramètres suivants : $a = 2.7 \pm 0.1 \text{ nm}$, $b = 2.2 \pm 0.1 \text{ nm}$, $\gamma = 80 \pm 1^\circ$. De manière similaire à **LH4**, des molécules de solvant sont coadsorbées (une molécule de *n*-tétradécane par maille).

L'association par paire des molécules peut être expliquée en appliquant la même méthode que précédemment. La géométrie optimisée de la structure simplifiée utilisée est présentée sur l'image de la Figure 4.15a. La Figure 4.15b montre la carte du potentiel électrostatique autour de cette molécule. L'oxygène de la liaison éther mis à part, les maxima sont situés d'une part sur l'oxygène de la liaison cétone et d'autre part sur les hydrogènes aromatiques. La configuration observée entre les paires de noyaux sur les images STM suggère une interaction entre l'oxygène cétonique et l'hydrogène situé en *para*- de cette fonction. C'est cette géométrie que nous retiendrons pour le calcul de l'énergie d'interaction, comme représenté sur la Figure 4.15c.

La courbe de cette énergie, présentée sur la même Figure, présente un minimum pour 2.27 \AA . Pour cette distance d'équilibre, l'énergie de la liaison H vaut 2.48 kcal/mol . Il s'agit d'une valeur relativement élevée pour une liaison H "faible" unique : ceci est sans doute dû à la forte charge partielle portée par l'oxygène ($-0.54e$, contre $+0.13e$ pour l'hydrogène qui lui fait face). Le groupement cétone active ainsi par conjugaison l'hydrogène situé en *para*-, ce qui conduit à une liaison H d'autant plus forte.

A partir de la connaissance de cette interaction, nous pouvons construire le modèle correspondant à l'auto-assemblage de **LH5** sur Au(111). Celui-ci est présenté sur la Figure 4.16. Il convient de remarquer que la géométrie particulière du dimère formé par les liaisons H est responsable de la déformation partielle des chaînes alkyles. En effet, dans la géométrie à l'équilibre

Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

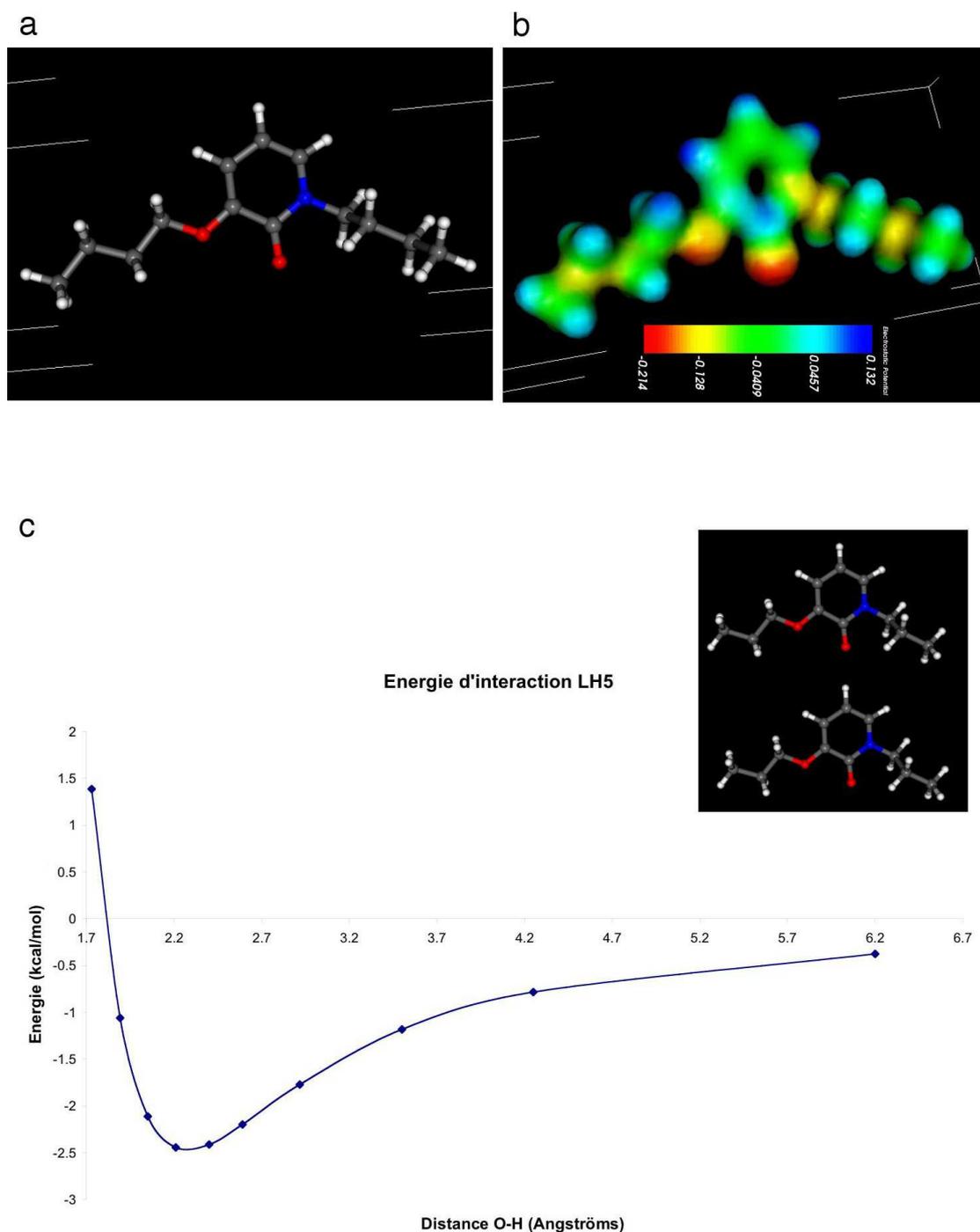


FIG. 4.15 – Modélisation de LH5 sur Au(111) a) Géométrie optimisée b) Carte du potentiel électrostatique c) Géométrie de l'interaction et tracé de l'énergie d'interaction en fonction de la distance O-H

4.3 Mise en évidence des liaisons H faibles dans les auto-assemblages

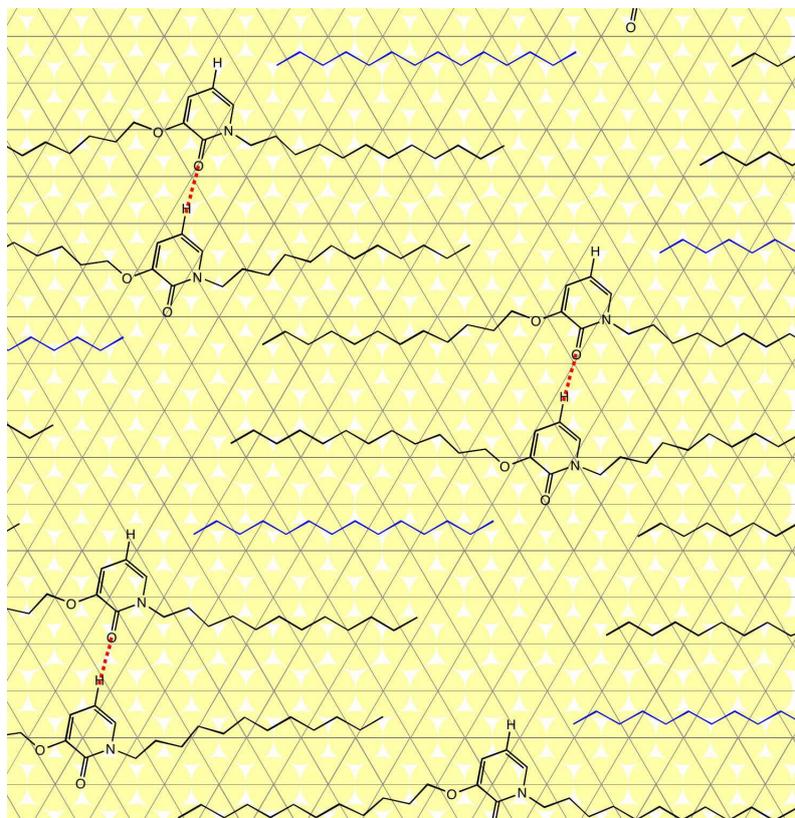


FIG. 4.16 – **Modèle de l'adsorption de LH5 sur Au(111)** Les molécules de *n*-tétradécane sont représentées en bleu. Les liaisons H sont représentées en traits rouges pointillés.

trouvée ci-dessus, la distance entre les noyaux vaut 7.4 Å. Cette distance est plus grande que 5 Å, la distance d'équilibre entre alcanes sur Au(111) : les chaînes hydrophobes doivent donc se déformer pour atteindre leur position d'équilibre, ce dont nous avons tenu compte dans notre modèle. Ces déformations sont à l'origine des inflexions visibles sur les images STM à proximité des noyaux aromatiques. Les dimères s'associent alors par l'intermédiaire des interactions de Van der Waals. Les molécules de *n*-tétradécane peuvent s'insérer dans ce réseau, car leur longueur est adéquate pour interagir avec les chaînes voisines.

Conclusion

Dans cette section, nous avons montré que des liaisons de type C-H...O et C-H...N peuvent se développer dans les cristaux 2D de molécules organiques. Ces liaisons structurent la monocouche à travers l'association par paire des molécules. Cependant, les interactions de Van der Waals dues aux chaînes ainsi que le solvant utilisé pour le dépôt jouent également un rôle important dans l'auto-assemblage. Les trois effets prennent place de manière synergétique, plutôt que compétitivement, au niveau moléculaire pour diriger l'organisation des composés à la surface. Il

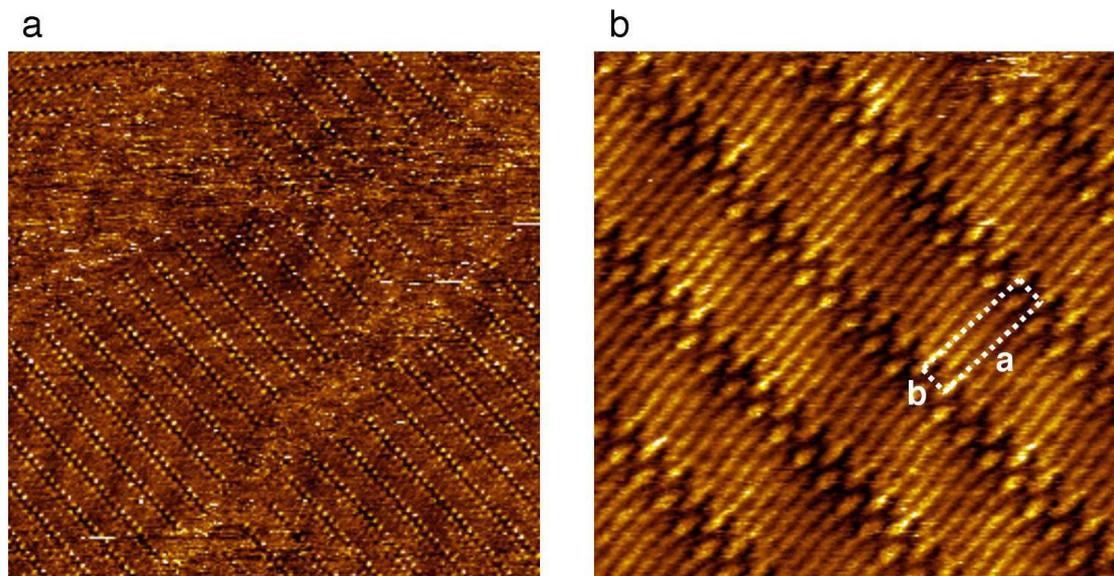


FIG. 4.17 – **Adsorption de LH3 sur Au(111)** a) Grande échelle $62.0 \times 62.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.200 \text{ V}$; $I_t = 13 \text{ pA}$ b) Image haute résolution $15.0 \times 15.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.180 \text{ V}$; $I_t = 30 \text{ pA}$

est possible de préciser leur effet en changeant les paramètres qui leur sont associés, comme le nombre de chaînes aliphatiques, leur longueur ou le choix du solvant.

4.4 Facteurs supplémentaires influençant l'auto-assemblage

4.4.1 Interactions molécule-substrat : rôle des chaînes alkoxy-

Le composé **LH3** est l'analogue avec une chaîne alkoxy- unique du composé **LH2**. Ceci nous permet de sonder les changements structuraux liés spécifiquement aux parties hydrophobes de la molécule. Notons que la chaîne de **LH3** comporte 16 atomes de carbone alors que les chaînes de **LH2** n'en comportent que 12. Cette longueur a été choisie pour des raisons de facilité de synthèse; mis à part une stabilité accrue sur la surface, nous n'attendons pas de changement particulier lié à la longueur de la chaîne.

L'image STM à grande échelle de la Figure 4.17a montre la structure de la monocouche physisorbée de **LH3** après dépôt d'une solution dans le tétradécane sur Au(111). Des lamelles y sont clairement visibles, formées de doubles rangées de points brillants arrangés en zig-zag. La reconstruction est visible par transparence. L'image STM à haute résolution de la Figure 4.17b apporte des éléments supplémentaires sur la position et l'orientation des molécules. Les points brillants correspondent aux noyaux aromatiques; les rangées sont constituées de l'entremêlement des chaînes alkoxy-, alignées selon la direction $\langle 110 \rangle$ de l'or, comme l'indique leur orientation par rapport aux lignes de reconstruction visibles par transparence. La distance entre deux rangées est de $3.6 \pm 0.1 \text{ nm}$ et la longueur mesurée des chaînes alkoxy- est de $2.2 \pm 0.1 \text{ nm}$,

4.4 Facteurs supplémentaires influençant l'auto-assemblage

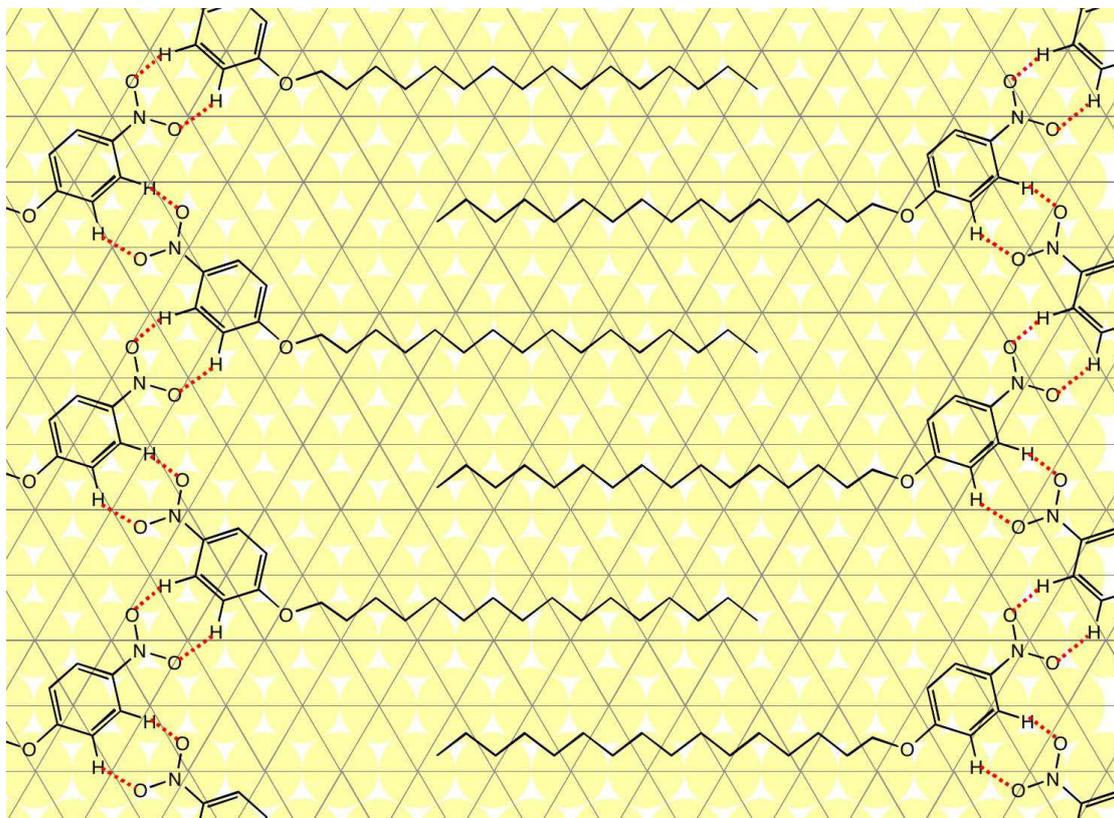


FIG. 4.18 – Modèle de l'adsorption de LH3 sur Au(111) Les liaisons H sont représentées en traits rouges pointillés.

ce qui correspond à la longueur théorique d'une chaîne hexadécane (1.9 nm). La maille unitaire représentée a les paramètres suivants : $a = 3.8 \pm 0.1$ nm, $b = 1.0 \pm 0.1$ nm, $\gamma = 90 \pm 1^\circ$.

De manière similaire à **LH2**, le groupement nitro- est susceptible d'engager de liaisons H du type C-H...O avec les hydrogènes aromatiques voisins. Nous proposons donc le modèle de la monocouche illustré à la Figure 4.18b : chaque noyau aromatique est lié à deux autres noyaux grâce à une association complémentaire de liaisons hydrogènes. Les chaînes alkoxy- sont alignés suivant la direction $\langle 110 \rangle$ et interagissent de façon usuelle.

L'absence d'une chaîne alkoxy- induit donc un changement radical sur l'auto-assemblage. Le nombre de chaînes permet de définir des classes de structures, caractérisées par le nombre de directions significatives. Dans le cas de **LH2** portant deux chaînes, la monocouche pouvait être définie par deux directions quasi-orthogonales qui coïncidaient avec les vecteurs de base de la maille unitaire. Ici, **LH3** n'ayant qu'une chaîne, l'arrangement en lamelles peut être caractérisé par une direction unique, celle des doubles rangées de noyaux aromatiques.

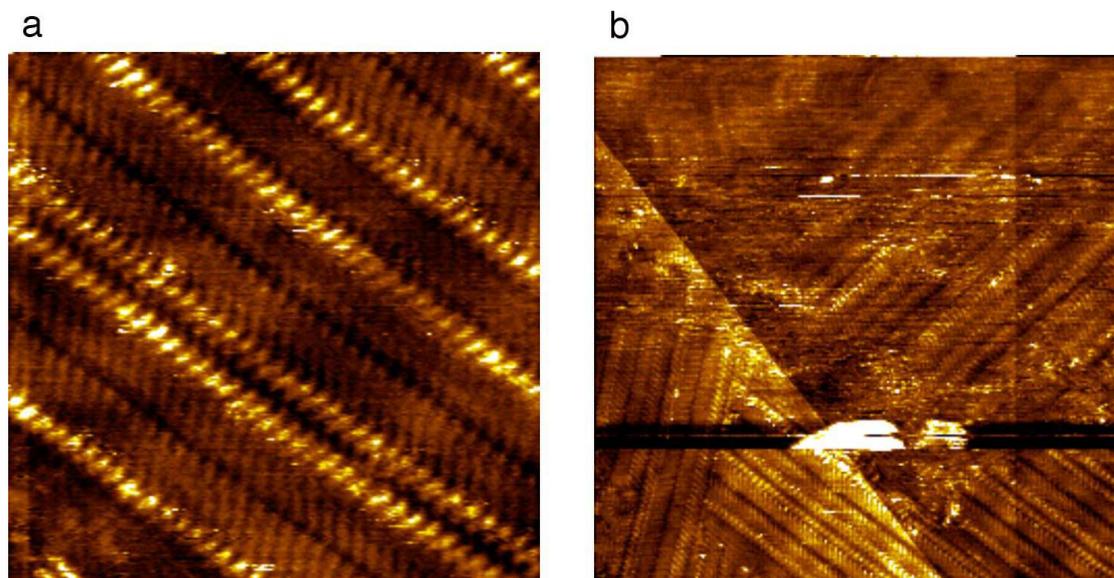


FIG. 4.19 – Adsorption du composé LH4 dans le *n*-dodécane sur Au(111) a) $16.6 \times 16.6 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.390 \text{ V}$; $I_t = 60 \text{ pA}$ b) $50.0 \times 50.0 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.200 \text{ V}$; $I_t = 60 \text{ pA}$

4.4.2 Rôle du solvant utilisé

Nous avons vu précédemment que l'adsorption de **LH4** et **LH5** s'accompagnait de la co-adsorption de molécules de *n*-tétradécane dans les cavités supra-moléculaires formées. Le solvant joue donc un rôle important puisqu'il permet de stabiliser les structures formées, par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Notons en particulier que dans les deux cas, les chaînes de *n*-tétradécane a une longueur en adéquation avec la taille des nano-cavités. Nous allons donc étudier l'influence du solvant en utilisant un liquide de dépôt de taille différente : le *n*-dodécane dont la longueur par molécule vaut 1.39 nm.

Adsorption de LH4 dans le dodécane

Le composé LH4 a été déposé sur Au(111) à partir d'une solution dans le *n*-dodécane. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.19. Cependant, il s'agit de résultats très récents qui n'ont donc pas encore pu être analysés de façon aussi détaillée que précédemment.

Nous constatons que les auto-assemblages formés sur la surface d'or diffèrent de ceux vus dans les sections précédentes. En particulier, nous n'observons pas de nano-cavités à la surface. L'image de la Figure 4.19a montre au contraire la formation de rangées rectilignes, ce que confirme l'image à plus grande échelle de la Figure 4.19b. La résolution est suffisante pour distinguer les chaînes aliphatiques, qui sont alignées les unes contre les autres.

En conclusion, le *n*-dodécane est un solvant inadapté à la formation des nano-cavités rectangulaires décrites précédemment, sans doute à cause de sa taille trop petite comparé au *n*-tétradécane, et les molécules de **LH4** adoptent alors un arrangement différent en lamelles.

4.4 Facteurs supplémentaires influençant l'auto-assemblage

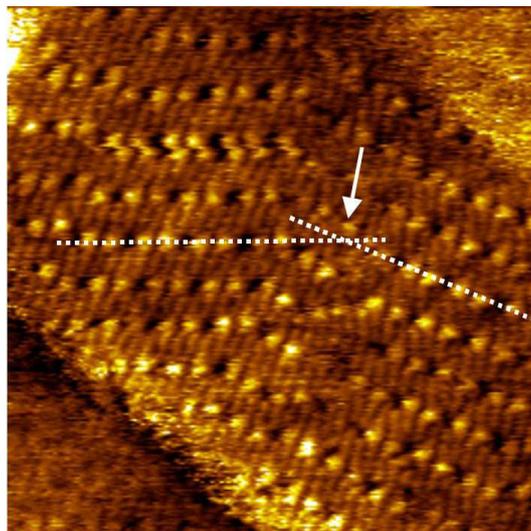


FIG. 4.20 – **Adsorption d'une solution de LH5 dans le dodécane** a) Image STM de l'auto-assemblage - Le coude est marqué par une flèche. $20.5 \times 20.5 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.120 \text{ V}$; $I_t = 45 \text{ pA}$

Adsorption de LH5 dans le dodécane - Transitions continues de chiralité

L'image STM de la Figure 4.20 montre la monocouche formée après dépôt d'une solution de **LH5** dans le *n*-dodécane. La position et l'orientation des molécules y sont déterminées de manière univoque; l'association par paires est identique à celle mentionnée plus haut. Compte tenu des résultats obtenus précédemment, le modèle de cette monocouche est donc trivial : il est obtenu en enlevant simplement la molécule de *n*-tétradécane dans le modèle de la Figure 4.16. De manière surprenante, on constate donc que, si le solvant est absent de cette monocouche, il n'induit cependant pas de changement majeur de morphologie. En réalité, dans le cas de **LH5**, l'effet du *n*-tétradécane induit des effets plus subtils qu'une transformation radicale de l'auto-organisation.

On constate sur l'image STM de la Figure 4.20 que les paires de molécules ne forment pas des alignements rectilignes : un coude est observé sur l'image (flèche blanche). Nous avons déjà observé des coudes similaires sur l'image STM du dépôt de **LH5** dans le *n*-tétradécane (Figure 4.13) dans les zones de type 2 : il s'agit donc du même phénomène. L'examen détaillé de l'arrangement au sein de ces zones montre que celui-ci est identique à celui observé dans le dodécane. Autrement dit, le *n*-tétradécane ne se trouve pas systématiquement coadsorbé au sein de la monocouche de **LH5**. Ceci est illustré sur l'image STM haute résolution de la Figure 4.21a, qui montre clairement la coexistence des deux mailles unitaires. Les paramètres mesurés de la maille unitaire sans solvant sont : $a = 2.2 \pm 0.1 \text{ nm}$, $b = 2.2 \pm 0.1 \text{ nm}$, $\gamma = 80 \pm 1^\circ$. Seule la valeur du paramètre *a* est donc modifiée, passant de 2.7 nm à 2.2 nm. En résumé, nous voyons que :

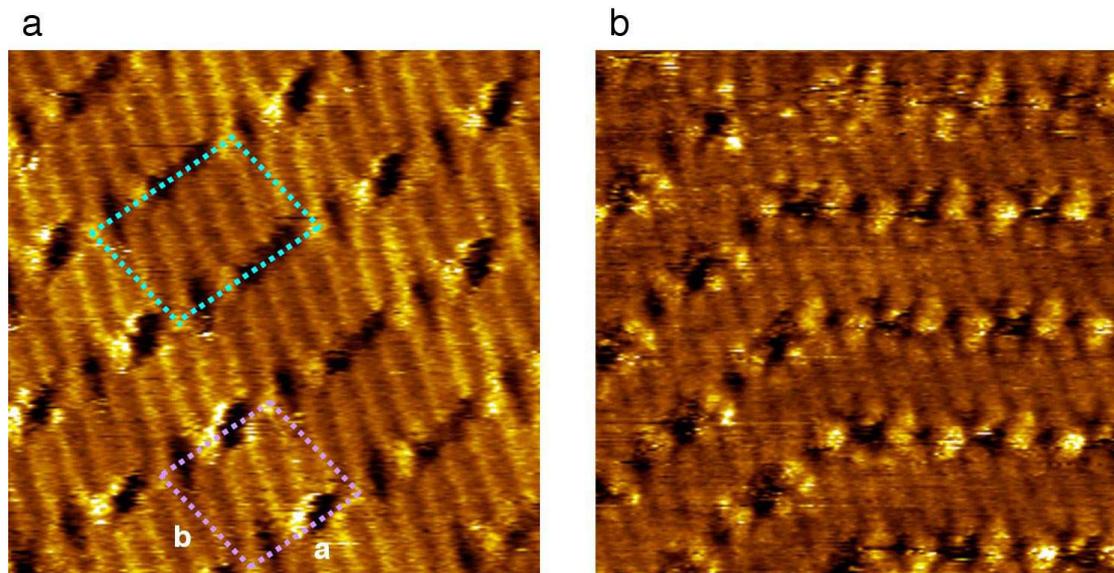


FIG. 4.21 – **Adsorption du composé LH5** a) Coexistence de deux phases lors d'un dépôt dans le *n*-tétradécane. En vert : maille unitaire contenant une molécule de solvant. En violet : maille unitaire en l'absence de molécules de solvant. $9.0 \times 9.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.120 \text{ V}$; $I_t = 25 \text{ pA}$ b) Image STM haute résolution d'un coude dans une monocouche déposée dans le dodécane. $9.9 \times 9.9 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.100 \text{ V}$; $I_t = 25 \text{ pA}$

- Les zones de type 1 sont les zones où le *n*-tétradécane est coadsorbé dans la maille unitaire. Dans ces zones, les paires de molécules forment des alignement rectilignes.
- Les zones de type 2 sont les zones où le *n*-tétradécane n'est pas coadsorbé dans la maille unitaire. Dans ces zones, les paires de molécules peuvent former des lignes coudées.

Nous allons à présent donner l'explication de l'origine des lignes ondulées. L'image STM haute résolution de la Figure 4.21b montre le détail d'un coude dans la monocouche de **LH5** déposé dans le dodécane. On constate que la transition entre la partie gauche et la partie droite de l'image se fait de manière continue : il ne s'agit donc pas de la rencontre de deux domaines séparés par un joint de grain.

Une représentation schématique de la maille unitaire est donnée sur l'image de la Figure 4.22a. L'axe des chaînes aliphatiques à l'intérieur de la maille unitaire est représenté par le segment doublement fléché. Etant donné que cet axe forme un angle non trivial avec les vecteurs de base de la maille unitaire, celle-ci est donc chirale. Nous pouvons voir que son image dans un miroir ne lui est pas superposable. Si nous reportons cette maille unitaire, ainsi que son homologue après symétrie, sur l'image STM, nous constatons que la partie gauche de l'image est en réalité l'image de la partie droite selon le plan miroir représenté en pointillé blanc. Le coude marque ainsi l'emplacement d'un axe miroir qui sépare deux domaines chiraux : nous sommes donc en présence d'une transition continue de chiralité sur la surface. La chiralité des

4.4 Facteurs supplémentaires influençant l'auto-assemblage

monocouches auto-assemblées en 2D est un phénomène abondamment décrit dans la littérature [120] [103] [121] [122] [123] [124]. En revanche, la continuité de la transition entre deux domaines chiraux est assez inhabituelle puisque de tels domaines sont habituellement séparés par un joint de grain. Cette transition continue tient en fait à la structure unique de la maille unitaire de **LH5**, que nous allons à présent expliciter.

Une des conditions nécessaires pour obtenir une transition continue de chiralité avec ce composé est que les chaînes aliphatiques doivent avoir la même orientation dans les deux domaines. Pour cela il faut tourner la maille image d'un certain angle par rapport à la maille de départ. Nous voyons ainsi que le plan miroir est bissecteur d'un angle de $62^\circ \pm 2^\circ$ formé par les vecteurs de base \vec{b} dans chaque domaine chiral. Cet angle résulte à la fois de la rotation opérée et du paramètre γ de la maille unitaire. Or, en tenant compte de la géométrie particulière de celle-ci, nous allons montrer que dans ce cas, le système est alors périodique par translation suivant le vecteur $2\vec{b} - \vec{a}$, ce que nous pouvons voir directement sur l'image STM. En effet, nous avons :

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} \|a\| \\ 0 \end{pmatrix} \text{ et } \vec{b} = \begin{pmatrix} \|a\| \times \cos(80) \\ \|a\| \times \sin(80) \end{pmatrix}, \text{ avec } \|a\| = \|b\| \quad (4.7)$$

d'où :

$$2\vec{b} - \vec{a} = \begin{pmatrix} 2\|a\| \times \cos(80) - \|a\| \\ 2\|a\| \times \sin(80) \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

et donc :

$$(2\vec{b} - \vec{a}) \cdot \vec{b} = (2\|a\| \times \cos(80) - \|a\|) \cdot \|a\| \times \cos(80) + 2(\|a\| \times \sin(80))^2 \quad (4.9)$$

En remplaçant avec les valeurs numériques ($\|a\| = \|b\| = 2.2 \text{ nm}$), on obtient :

$$\|2\vec{b} - \vec{a}\| = 4.56 \text{ et } (2\vec{b} - \vec{a}) \cdot \vec{b} = 8.33 \quad (4.10)$$

Or

$$(2\vec{b} - \vec{a}) \cdot \vec{b} = \|a\| \cdot \|b\| \cdot \cos(\vec{a}, \vec{b}) \quad (4.11)$$

d'où :

$$\cos(\vec{a}, \vec{b}) = 0.8307 \quad (4.12)$$

soit :

$$\theta(\vec{a}, \vec{b}) = 34^\circ \quad (4.13)$$

Cette valeur est quasiment identique à la moitié de l'angle mentionnée ci-dessus. La géométrie du coude est donc bien périodique de vecteur $2\vec{b} - \vec{a}$. Cette périodicité nous autorise à n'expliquer la transition continue que sur la portion restreinte au vecteur $2\vec{b} - \vec{a}$.

On constate sur l'image de la transition que le partage selon le plan miroir laisse des zones libres qui ne peuvent pas être remplies par des mailles unitaires entières. En réalité, comme le montre l'image de la Figure 4.22b, il est possible de paver cet espace libre à l'aide de fractions de la maille unitaire obtenus suivant les découpes représentées en pointillés. Pour chaque côté du plan miroir, seuls deux morceaux sont nécessaires. Les découpes de la maille unitaire sont justifiées par le fait qu'un nombre exactement entier de molécules est obtenu dans chacune des fractions de maille, comme le montre le découpage sur les images STM correspondantes. Il devient ainsi possible de paver tout l'espace libre restant.

Nous pouvons à présent expliquer la différence sur l'image de la Figure 4.13 entre les zones de type 1 et 2, et plus particulièrement pourquoi les lignes ondulées ne sont observées que dans les zones de type 2. Il est en effet possible de montrer que, dans le cas d'une maille unitaire où une molécule de solvant est coadsorbée (tétradécane), une transition continue de chiralité est impossible à obtenir. Nous considérons pour cela l'image de la Figure 4.22c. La maille unitaire ayant pour paramètres $a = 2.7$ nm et $b = 2.2$ nm y est représentée, ainsi que son homologue symétrique suivant le plan miroir représenté en pointillés rouge. Nous respectons ici la condition selon laquelle les chaînes aliphatiques sont orientées suivant la même direction. L'orientation du plan miroir et l'angle qu'il forme avec les vecteurs de base \vec{b} sont donc identiques au cas précédent. En revanche, en raison de l'augmentation du paramètre a , nous constatons que la périodicité du système selon le vecteur $2\vec{b} - \vec{a}$ est perdue. Les espaces libres obtenus à proximité du plan miroir sont de nature très variée, et le pavage par des fractions de maille unitaire est impossible à réaliser. Au sein d'une zone de type 1, un seul énantiomère 2D est donc rencontré : c'est pourquoi les paires de molécules forment uniquement des arrangements rectilignes.

En conclusion, la transition continue de chiralité observée est donc un phénomène dont l'origine tient uniquement aux quatre caractéristiques géométriques particulières de la maille unitaire considérée, à savoir les deux vecteurs de base, l'angle formé entre eux, et l'orientation des chaînes hydrophobes. La direction du plan miroir est déterminée par les deux derniers paramètres, et coïncide avec une combinaison linéaire des deux premiers. Si l'un des paramètres n'est plus optimal, dans notre cas le vecteur \vec{a} , cet effet n'est plus observé. Nous voyons donc qu'un changement de solvant n'induit pas nécessairement une réorganisation complète des molécules. Dans le cas du composé **LH5**, la coadsorption du n -tétradécane provoque simplement un allongement de la maille unitaire sans remettre en cause sa structure globale. Cependant, cette coadsorption n'est pas systématique. L'absence du solvant dans la maille unitaire conduit à la coexistence de domaines chiraux séparés par une transition continue. Sa présence conduit à l'impossibilité de la continuité et la séparation nette des différents énantiomères 2D.

4.5 Conclusion

Grâce à une conception rationnelle et orientée des molécules organiques utilisées, nous avons mis en évidence dans ce chapitre l'existence de liaisons hydrogènes "faibles" dans les

4.5 Conclusion

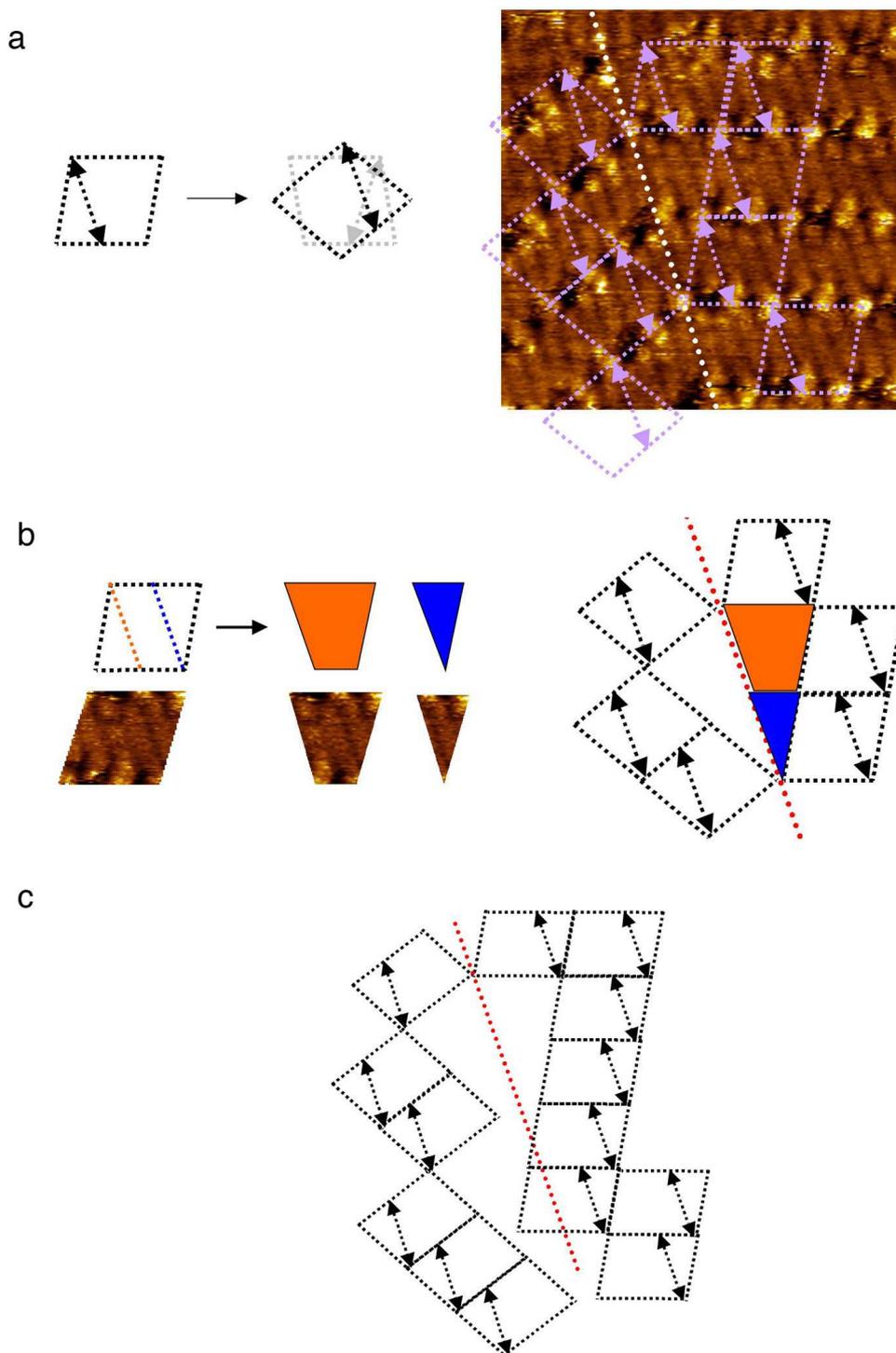


FIG. 4.22 – **Transition continue de chiralité** a) Les coudes correspondent à la séparation continue de deux domaines énantiomères l'un de l'autre. Les deux mailles énantiomères sont représentées en violet, la flèche indiquant la direction des chaînes aliphatiques. b) L'espace libre au niveau de la séparation des deux domaines peut être pavé à l'aide de fractions de la maille unitaire (représentée en orange et bleu) contenant un nombre entier de molécules. c) Ce pavage est impossible avec la maille unitaire contenant une molécule de n -tétradécane.

Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

monocouches auto-assemblées sur surfaces d'or, et leur influence sur la morphologie de l'auto-assemblage. Ces liaisons hydrogènes "faibles" du type C-H...X proviennent de l'interaction entre des hydrogènes activés, dans notre cas les hydrogènes aromatiques activés par les groupements électro-attracteurs voisins, et des groupements donneurs : atomes d'oxygène ou atomes d'azote. Leur existence est révélée par des calculs *ab-initio* d'interaction entre paires de molécules. Les énergies correspondantes sont de l'ordre de 2kcal/mol par liaison C-H...X. Au sein d'une monocouche, une même molécule peut créer plusieurs de ces liaisons ce qui apporte une plus grande stabilisation en énergie (et ceci sans prendre en compte la stabilisation supplémentaire lorsque les liaisons H s'étendent à plus de deux molécules). Les calculs révèlent que la nature des liaisons H "faibles" considérées est complexe : on y distingue globalement un terme provenant d'interactions de Van der Waals, ainsi qu'un terme de nature électrostatique, les deux effets étant d'influences comparables.

Le choix des molécules nous a aussi permis de montrer que les chaînes alkoxy- jouent un rôle tout aussi important dans le processus d'auto-organisation. En premier lieu, l'énergie d'interaction de Van der Waals avec le substrat et entre chaînes est élevée : de l'ordre de 1 eV par chaîne (soit environ 20 kcal/mol). L'interaction avec le substrat permet de fixer de façon efficace les molécules sur la surface utilisée. De plus, l'entremêlement des chaînes sous l'influence de ces interactions entraîne des conséquences géométriques en terme d'auto-assemblages : la présence d'une ou deux chaînes mène à des structures complètement différentes. L'influence du solvant utilisé, qui est également une chaîne aliphatique, est un effet secondaire de ces interactions. Il est remarquable de noter que, bien que les énergies mises en jeu dans ces interactions sont plus grandes que dans le cas des liaisons H "faibles" (20 kcal/mol contre 2 kcal/mol), les deux effets agissent de concert, et non compétitivement, dans la structuration de la monocouche.

Le cas de **LH5** nous a également permis de mettre en évidence un phénomène très particulier de transition continue entre domaines 2D énantiomères. Par des considérations purement géométriques, nous avons montré que cet effet tient uniquement à la nature de la maille unitaire considérée. Les paramètres fondamentaux de celle-ci, tels que la longueur des vecteurs de base, l'angle formé entre ceux-ci et l'orientation des chaînes hydrophobes, satisfont les conditions nécessaires pour paver de façon exacte le plan 2D à la jonction des deux domaines. Une légère variation de ces paramètres, dans notre cas l'allongement d'un des vecteurs de base provoqué par l'insertion d'une molécule de solvant dans l'auto-assemblage, conduit à la perte de cette transition continue et à la séparation en domaines distincts.

Au delà de l'étude fondamentale, les molécules utilisées nous ont également permis de présenter des résultats intéressants en terme d'applications potentielles : par exemple, les structures formées sous l'influence des liaisons H "faibles" présentent souvent des nano-cavités, potentiellement utilisables pour créer des structures hybrides. La maîtrise des différentes interactions, liaisons H et forces de Van der Waals, nous permet donc de construire des molécules sur mesure suivant l'application envisagée. L'optique du chapitre suivant sera de d'exploiter ces

4.5 Conclusion

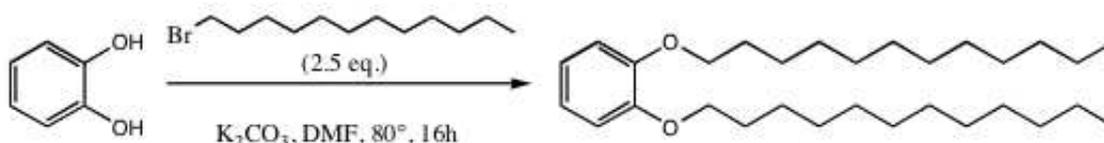
différents effets dans l'élaboration de monocouches d'intérêt soit médical/biologique soit en vue de l'électronique moléculaire, en fonction des composés choisis.

Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

Annexe du Chapitre 4

Synthèse des molécules

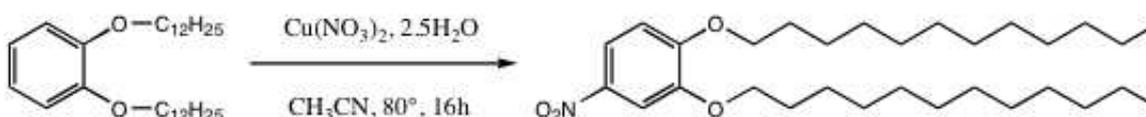
1,2-didodecyloxy-benzene LH1 :



Dans 200 mL de DMF, on introduit successivement 5g de catéchol (45 mmol), 21.6 mL de 1-bromododecane (22.41g, 90 mmol) et 37.3g de carbonate de potassium (270 mmol). On laisse tourner sous agitation à 80°C pendant 18h. Le mélange est quenché avec 2L d'eau et extrait à l'acétate d'éthyle (4x500 mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporé sous vide. Le résidu est chromatographié sur colonne de silice, éluant 95/5 (Ether de pétrole / Acétate d'éthyle). Le produit attendu est obtenu sous la forme d'une poudre blanche, m = 9.36g, Rdt = 64 %.

RMN ¹H : 6.89 (m, 4H), 4.00 (m, 4H), 1.82 (m, 4H), 1.48 (m, 4H), 1.27 (m, 32H), 0.89 (m, 6H)

1,2-didodecyloxy-4-nitro-benzene LH2 :



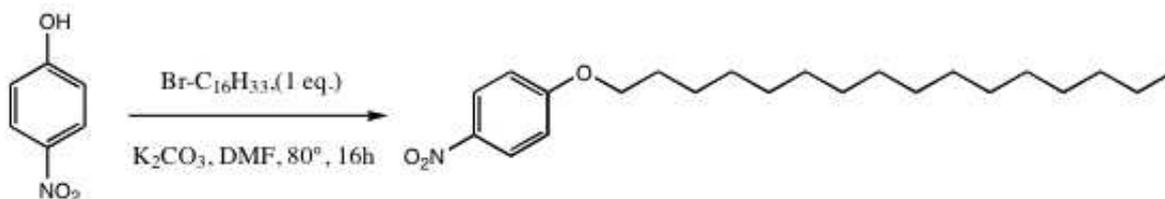
Dans 20 mL d'acétonitrile à t.a., on introduit successivement 0.2g de 1,2-didodecyloxybenzene **LH1** (0.45 mmol) et 0.26g de nitrate de cuivre(II) hemi-pentahydrate (1.12 mmol). On laisse sous agitation au reflux pendant 18h, puis on quenche la réaction avec 90 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 % et on extrait à l'acétate d'éthyle (3x30 mL). La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporé sous vide. Le produit brut est chromatographié sur colonne de silice, éluant 95/5 (Ether de pétrole / Acétate d'éthyle). Le produit attendu est obtenu sous la forme d'une poudre légèrement jaune, m = 0.173g, Rdt = 79 %.

RMN ¹H : 7.87 (dd, J₁ = 8.9 Hz, J₂ = 2.7 Hz, 1H), 7.73 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.87 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 4.06 (m, 4H), 1.85 (m, 4H), 1.48 (m, 4H), 1.26 (m, 32H), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 6H)

4.5 Conclusion

RMN ^{13}C : 154.5, 148.6, 141.1, 117.6, 111.0, 108.0, 69.4, 69.3, 31.9, 29.6-29.5, 29.3, 28.9, 28.8, 25.9, 25.8, 22.6, 14.0

1-hexyloxy-4-nitro-benzene LH3 :



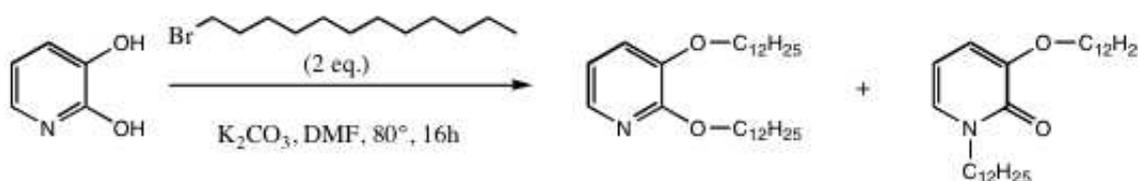
Dans 50 mL de DMF, on introduit successivement 0.3g de 4-nitrophénol (2.16 mmol), 0.66 mL de 1-bromohexadecane (0.66g, 2.16 mmol) et 0.595g de carbonate de potassium (4.31 mmol). On laisse sous agitation pendant 18h à 80°C. On quenche ensuite avec 200 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 % et on filtre le solide formé. Ce solide est dissous dans l'acétone, puis précipité par ajout d'acétonitrile. On obtient ainsi le produit attendu sous forme d'un solide blanc, m = 0.643g, Rdt = 82 %.

RMN ^1H : 8.20 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 6.93 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.82 (m, 2H), 1.46 (m, 2H), 1.26 (m, 24H), 0.88 (t, J = 6.5 Hz, 3H)

RMN ^{13}C : 164.2, 141.2, 125.8, 114.3, 68.8, 31.9, 29.6-28.9, 25.8, 22.6, 14.0

2,3-didodecyloxy-pyridine LH4 :

3-dodecyloxy-1-N-dodecyl-pyridin-2-one LH5 :



La procédure est identique à ci-dessus, en utilisant les quantités de réactifs suivantes : 2,3-dihydroxypyridine : 2g (18 mmol), 1-bromododecane : 8.64 mL (8.97g, 36 mmol), carbonate de potassium : 19.9g (144 mmol). Le produit brut filtré après quenchage à l'eau est chromatographié sur colonne de silice, éluant : 95/5 (Ether de pétrole / Acétate d'éthyle). On récupère deux produits, la 2,3-didodecyloxy-pyridine **LH4**, m = 1.4g, et la 3-dodecyloxy-1-dodecyl-pyridin-2-

Importance des liaisons hydrogène "faibles" dans la physisorption de molécules organiques sur Au(111)

one **LH5**, $m = 5.05\text{g}$, dans les proportions respectives de 22 % et 78 %. Le rendement total est de 80 %.

LH4 :

RMN ^1H : 7.70 (dd, $J_1 = 3.5\text{ Hz}$, $J_2 = 1.6\text{ Hz}$, 1H), 7.03 (dd, $J_1 = 6.2\text{ Hz}$, $J_2 = 1.6\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (dd, $J_1 = 5\text{ Hz}$, $J_2 = 2.7\text{ Hz}$, 1H), 4.34 (t, $J = 6.9\text{ Hz}$, 2H), 3.98 (t, $J = 6.7\text{ Hz}$, 2H), 1.81 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 1.26 (m, 32H), 0.88 (t, $J = 6.4\text{ Hz}$, 6H)

RMN ^{13}C : 155.0, 143.5, 137.1, 119.3, 116.3, 69.0, 66.1, 31.8, 29.6, 26.0, 25.8, 22.6, 14.0

LH5 :

RMN ^1H : 6.83 (dd, $J_1 = 5.2\text{ Hz}$, $J_2 = 1.3\text{ Hz}$, 1H), 6.55 (dd, $J_1 = 5.8\text{ Hz}$, $J_2 = 1.7\text{ Hz}$, 1H), 6.02 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 1H), 3.88 (m, 4H), 1.82 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.23 (m, 32H), 0.85 (m, 6H)

RMN ^{13}C : 157.9, 149.5, 128.1, 113.1, 104.4, 68.8, 49.8, 31.8, 29.5, 26.6, 25.9, 22.6, 14.0

Chapitre 5

Utilisation des interactions faibles pour l'immobilisation de molécules fonctionnelles

Le chapitre précédent a introduit les différents types d'interactions qui se développent dans les monocouches physisorbées de molécules organiques, notamment le rôle joué par les liaisons hydrogènes "faibles". Nous avons également vu que l'ajout d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques permettaient de fixer de façon efficace les molécules sur la surface, par l'intermédiaire des interactions de Van der Waals. Cette approche, simple à réaliser sur le plan de la synthèse organique, se révèle utile si l'on cherche à fonctionnaliser les surfaces par des molécules fonctionnelles choisies. En intégrant les connaissances acquises sur les interactions inter-moléculaires faibles, nous pouvons ainsi concevoir sur-mesure les composés organiques appropriés pour la création de monocouches à but appliqué.

Nous illustrerons ce principe à travers l'étude de deux familles de molécules, déposées sur des surfaces d'or ou de graphite. Ces molécules ont été conçues et synthétisées en vue de buts spécifiques. La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de dérivés lipidiques de molécules biologiquement actives comme le paracétamol ou la benzocaïne. Les mécanismes d'adsorption seront traités et nous discuterons des perspectives possible pour l'utilisation de ces systèmes dans le domaine biologique et/ou médical.

La seconde partie de ce chapitre portera sur l'étude de molécules de colorants nitro-amines à caractère hydrophobe, dans le cadre de l'électronique moléculaire. Nous établirons les raisons de leur synthèse, et nous verrons quelles sont les structures formées sur les surfaces de graphite HOPG et d'or Au(111).

5.1 Monocouches auto-assemblées de molécules d'intérêt biologique

5.1.1 Position du problème

La plupart des processus étudiés en biologie moléculaire ont lieu à l'échelle nanométrique. Un des exemple les plus connus concerne la reconnaissance moléculaire dans les sites protéiniques. On peut également citer la régulation des gènes au niveau de l'ADN, ou encore les mécanismes de transmission de l'information nerveuse au niveau des synapses. Sur ce critère de taille, il est donc naturel que les deux domaines biologique/médical et nanotechnologies se soient rapprochés au cours des dernières années.

Dans le domaine plus spécifique de l'imagerie en champ proche, notamment par STM, de nombreuses études ont été consacrées à l'étude de systèmes moléculaires d'intérêt biologique. On distingue globalement deux types d'approches, suivant la taille des systèmes considérés :

- Des petites molécules organiques d'origine biologique peuvent être déposées sur des surfaces (conductrices dans le cas de la STM) afin d'étudier leur auto-assemblage au niveau fondamental.

Ainsi, les bases de l'ADN sous leur forme libre ont été déposées sur des surfaces de HOPG [125] [126], sur l'or [127], et sur le cuivre [128] [129] [130] [131] [132]. Ces études soulignent notamment l'effet prédominant des associations par liaisons H sur la structure des monocouches formées, et permettent d'établir un parallèle avec la formation de ces liaisons en 3D dans des systèmes comme l'ADN.

D'autres systèmes élémentaires des systèmes vivants, comme les acides aminés, ont également été observées par STM. Les études portent par exemple sur le cuivre [133] [134], mais aussi sur l'or [135] [136].

- A l'opposé, l'étude par STM de macro-molécules comme les protéines a été reportée par de nombreux auteurs. Les protéines peuvent être adsorbées directement sur la surface [137] [138] [139], ou bien fixées par liaisons covalentes à une monocouche auto-assemblée intermédiaire, typiquement réalisée à l'aide d'alcane-thiols [140] [141] [142] [143]. Il convient de souligner qu'en raison de la structure particulière de ces systèmes, l'imagerie STM est souvent difficile à réaliser (images mal résolues).

Dans le domaine médical, la recherche au niveau nanométrique promet des solutions à de nombreux problèmes, notamment celui de la libération de principes actifs ("drug delivery") [144]. Les polymères biodégradable sont actuellement très utilisés car ils permettent une très grande flexibilité à la fois au niveau des nanostructures vecteurs pouvant être fabriquées, mais aussi au niveau des molécules pouvant y être incorporées [145]. Cependant, l'utilisation de polymères peut provoquer des effets secondaires tels que des réactions inflammatoires ou des allergies à certains composés [146]. L'utilisation de monocouches auto-assemblées contenant le ou les produit(s) actif(s) sur des surfaces ou des nanoparticules s'avère être une alternative intéressante à ce

5.1 Monocouches auto-assemblées de molécules d'intérêt biologique

problème [147] [148]. C'est dans ce contexte que nous avons décidé d'étudier l'adsorption de dérivés de molécules d'intérêt médical sur les surfaces de graphite et d'or.

Notre approche est orientée vers la création de monocouches stables de molécules physisorbées sur la surface. En effet, la physisorption est susceptible de présenter, dans le contexte particulier du "drug delivery", l'avantage d'une désorption plus facile que dans le cas de la chimisorption. De plus, nous pouvons ainsi intégrer les connaissances vues précédemment sur les différentes interactions faibles, car celles-ci sont rencontrés *in-vivo*.

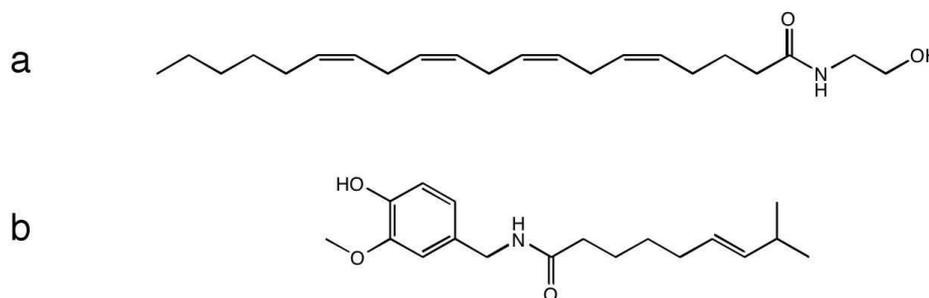


FIG. 5.1 – **Exemples de molécules hydrophobes rencontrées in-vivo** a) Anandamide, ligand des récepteurs de type cannabinoïde b) Capsaïcine, ligand des récepteurs de type vanilloïde

En effet, d'une part les liaisons H jouent un rôle primordial dans les molécules issues du vivant et dans tous les mécanismes associés, comme ceux évoqués précédemment. La liaison amide, à la base de l'enchaînement des acides aminés dans les protéines, en est un exemple standard. Les interactions hydrophobes d'autre part ont une part également importante dans les systèmes biologiques [149]. Ainsi, l'anandamide (voir Figure 5.1a), un composé hydrophobe ayant une chaîne insaturée, est un neurotransmetteur qui active les récepteurs de type cannabinoïde dans l'organisme [150], impliqués dans de nombreuses fonctions physiologiques. Les dérivés saturés de ce composé sont également présent dans l'organisme. La conception d'analogues est donc très intéressante du point de vue thérapeutique [151] [152]. Un autre exemple de composé hydrophobe est la capsaïcine (voir Figure 5.1b), molécule responsable du caractère piquant des piments, et agoniste des récepteurs de type vanilloïde, impliqués dans la nociception [153] [154].

La présence des interactions hydrophobes par l'intermédiaire de chaînes aliphatiques apporte plusieurs avantages majeurs dans le cadre de notre étude :

- Par interaction de Van der Waals, les chaînes interagissent fortement entre elles et avec le substrat, notamment le graphite, et contribueront à la formation d'auto-assemblages ordonnés.
- Si la liaison choisie pour introduire la chaîne hydrophobe peut être clivée dans les conditions physiologiques, nous synthétisons ainsi une pro-drogue du médicament de départ. Une pro-drogue est une molécule non-active qui subit une action *in-vivo* la transformant en un principe actif. Les pro-drogues présentent l'avantage d'une libération progressive et

continue dans l'organisme. Le stéarate de chloramphénicol ou le palmitate de rétinol sont des exemples existants de pro-drogues hydrophobes.

Nous étudierons ainsi successivement des dérivés lipidiques du paracétamol puis de la benzocaïne et nous terminerons à travers l'étude d'un composé nitré. Dans les trois cas, nous verrons que la présence d'une fonction amide est au coeur des processus d'auto-assemblages.

5.1.2 Adsorption de dérivés lipidiques du paracétamol

Introduction et synthèse

La conception des dérivés en vue de leur dépôt sur les surfaces atomiquement planes, et plus particulièrement sur le graphite HOPG, impose certaines conditions sur la molécule de départ, avant leur fonctionnalisation.

- La molécule de départ devra posséder de préférence une fonction libre afin de pouvoir introduire une chaîne hydrophobe. Ceci peut être réalisé de plusieurs façons. La plus simple consiste à effectuer une substitution sur un bromure d'alkyle et peut être réalisée à l'aide d'un grand nombre de nucléophiles comme par exemple les carboxylates ou les phénolates (La réaction est également possible avec les amines, mais elle peut continuer jusqu'à la quaternisation de celles-ci, donnant des produits ioniques).
- Elle devra également posséder des fonctions susceptibles d'engager des liaisons hydrogènes inter-moléculaires, en raison de leur importance dans la formation de nano-structures.
- Sa structure chimique devra être relativement simple, afin d'éviter les réactions secondaires lors de la synthèse pouvant avoir lieu avec d'autres fonctions chimiques libres. De plus, une structure plane sera plus facile à imager par STM qu'une structure 3D complexe.

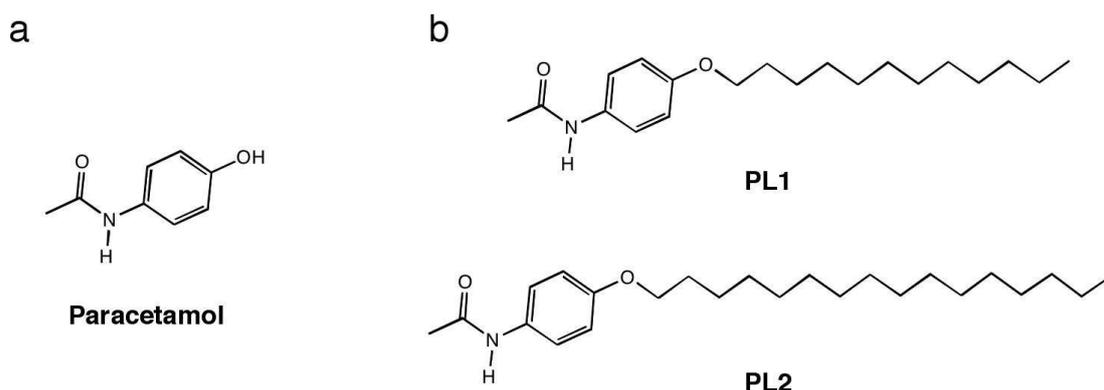


FIG. 5.2 – Dérivés de paracétamol a) Structure du paracétamol b) Dérivés lipidiques en C₁₂H₂₅ et C₁₆H₃₃

La molécule de paracétamol, représentée Figure 5.2a, remplit ces conditions. Il s'agit d'un noyau phénolique sur lequel est fixé en *para*- un groupement acétamide. Le paracétamol, également

5.1 Monocouches auto-assemblées de molécules d'intérêt biologique

appelé acétaminophène, est un antipyrétique et analgésique couramment utilisé pour soulager les maux de tête, la fièvre ou les cas de douleur plus sévère. Son mécanisme d'action est encore incertain, mais il semblerait qu'il agisse en bloquant une variante des enzymes du type cyclooxygénase (COX) habituellement impliquées dans les processus d'inflammation et de la douleur. Dans cette molécule, le phénol libre peut être transformé en éther par substitution et fournit donc le point de fixation de la chaîne hydrophobe. Le groupement acétamide est particulièrement intéressant dans la formation de liaisons H puisqu'il peut agir à la fois par l'oxygène cétonique et par le groupement -NH-. Cette propriété, qui est au coeur des mécanismes des systèmes vivants, a été exploitée pour créer des monocouches stables de molécules organiques [155] [156] [157].

Par substitution nucléophile, nous avons synthétisé deux dérivés lipidiques du paracétamol, l'un portant une chaîne à 12 atomes de carbone (composé **PL1**), l'autre à 16 atomes de carbone (composé **PL2**). Leurs structures sont représentés à la Figure 5.2b. Ces produits sont obtenus par réaction dans la DMF comme vu dans les chapitres précédents. Ils sont purifiés par recristallisation dans l'acétonitrile, ce qui permet de les obtenir avec une très bonne pureté sur des échelles de l'ordre de la dizaine de grammes.

Etude de l'adsorption sur HOPG du composé PL1

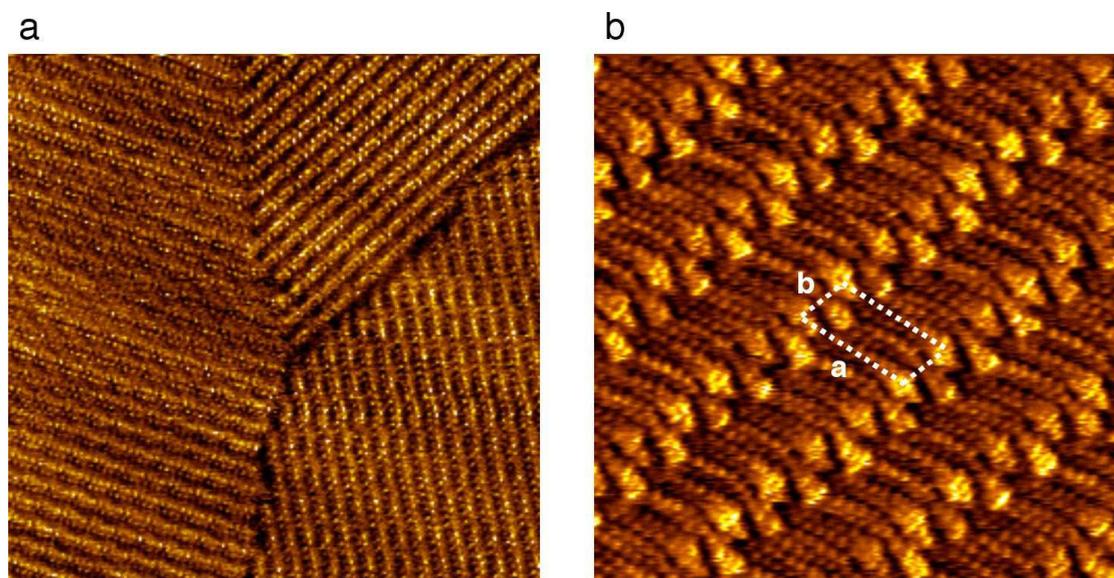


FIG. 5.3 – **Adsorption de PL1 sur HOPG** a) Image large échelle - Les trois domaines sont orientés à 120° l'un de l'autre. $84.6 \times 84.6 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.300 \text{ V}$; $I_t = 10 \text{ pA}$ b) Image haute résolution de la monocouche. $12 \times 12 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.200 \text{ V}$; $I_t = 23 \text{ pA}$

Le dépôt d'une solution de **PL1** dans le *n*-tétradécane sur une surface de graphite conduit rapidement à la formation de domaines organisés, comme le montre l'image de la Figure 5.3a. Trois domaines de type lamellaire y sont observés, orientés à 120° l'un de l'autre. La figure 5.3b

est une image haute résolution d'un des domaines. On constate que les rangées brillantes sont constituées de doubles lignes de points brillants arrangés en zig-zag. Ces points brillants sont les noyaux aromatiques des molécules de **PL1**. Les chaînes alkoxy- sont facilement identifiables sur l'image ; elles remplissent l'espace correspondant aux rangées sombres. A cause de la convolution électronique avec la surface de HOPG, les groupements CH_2 individuels sont identifiables sur cette image, sous la forme de points de contraste plus élevé sur les chaînes. La distance mesurée entre rangées brillantes est de 2.8 ± 0.1 nm. La maille unitaire est représentée sur cette image, et a pour paramètres : $a = 2.7 \pm 0.1$ nm, $b = 1.2 \pm 0.1$ nm, $\gamma = 75 \pm 1^\circ$. On note qu'à l'intérieur de la maille unitaire, les chaînes alkoxy- ne sont pas parallèles au vecteur \vec{a} : elle forment par rapport à celui-ci un angle de 5° environ.

Le groupement acétamide- présent sur la molécule de **PL1** est susceptible d'engager des liaisons hydrogènes fortes, à la fois par l'atome d'oxygène et par l'hydrogène porté par l'azote. Ce double rôle d'accepteur et de donneur a déjà été documenté avec d'autres composés de type amide déposés sur HOPG [155] [156] [157] : il se forme ainsi des chaînes unidimensionnelles de liaisons hydrogènes. En accord avec ces résultats précédents, nous proposons le modèle de la Figure 5.4. Dans celui-ci, les noyaux aromatiques de **PL1** à l'intérieur d'une rangée sont liés entre eux par une chaîne de liaisons hydrogènes faisant intervenir le groupe acétamide. En plus de l'énergie nette de stabilisation apportée pour chaque liaison H, nous avons vu dans le chapitre précédent que la création de liaisons hydrogènes en série apportait une stabilisation supplémentaire, qui est donc favorable à la création d'une telle structure. Les rangées interagissent entre elles au travers des chaînes alkoxy- qui s'entremêlent sous l'effet des forces de Van der Waals.

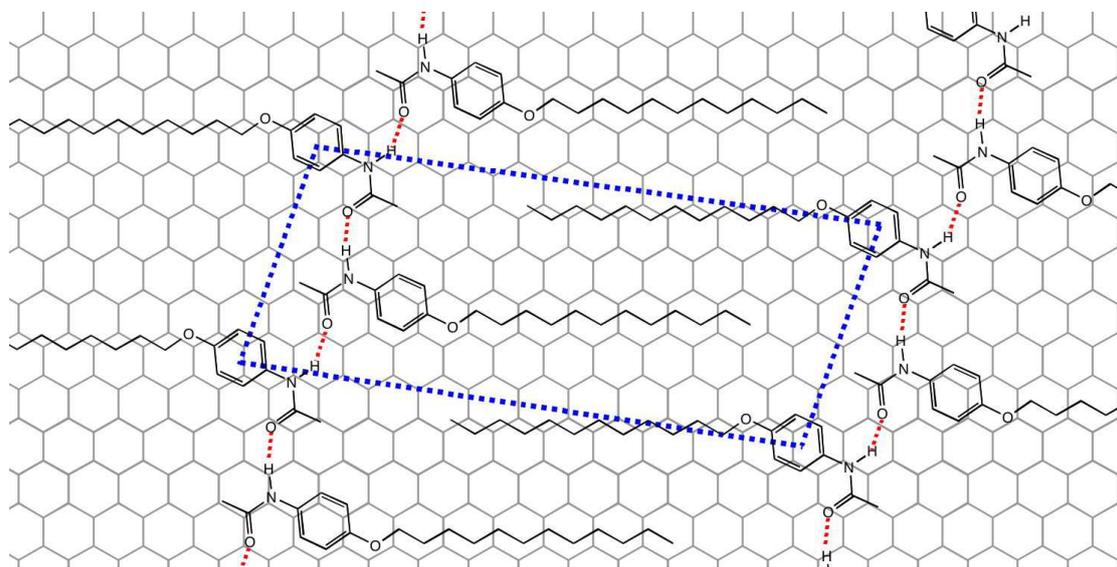


FIG. 5.4 – **Modèle de l'adsorption de PL1 sur HOPG** Les liaisons hydrogène sont représentées en traits rouges pointillés. La maille unitaire est représentée en bleu.

5.1 Monocouches auto-assemblées de molécules d'intérêt biologique

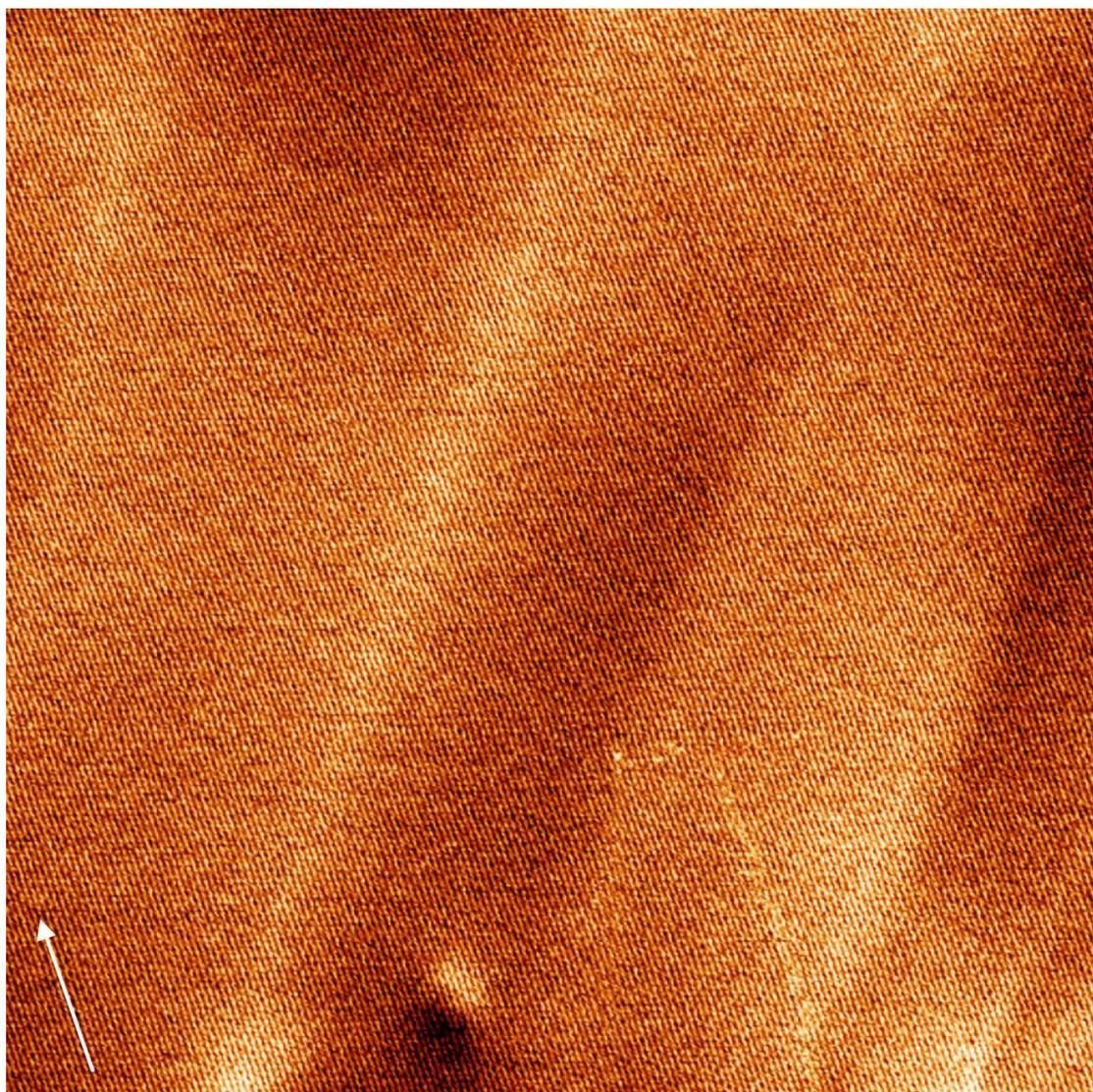


FIG. 5.5 – Mono-domaine de PL1 sur HOPG La flèche indique la direction des lamelles.
 $500 \times 500 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.450 \text{ V}$; $I_t = 50 \text{ pA}$

La présence combinée des deux interactions conduit à la formation de domaines organisés de très grande taille. La Figure 5.5 est une image de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ prise à l'intérieur d'un monodomaine de **PL1**. On observe sur cette image la présence de stries dont l'orientation est donnée. On observe également des variations du contraste STM, notamment dans la partie inférieure de l'image : celles-ci sont dues à la légère déformation de la surface de graphite dans le plan vertical, et ne sont pas liées à la présence des molécules.

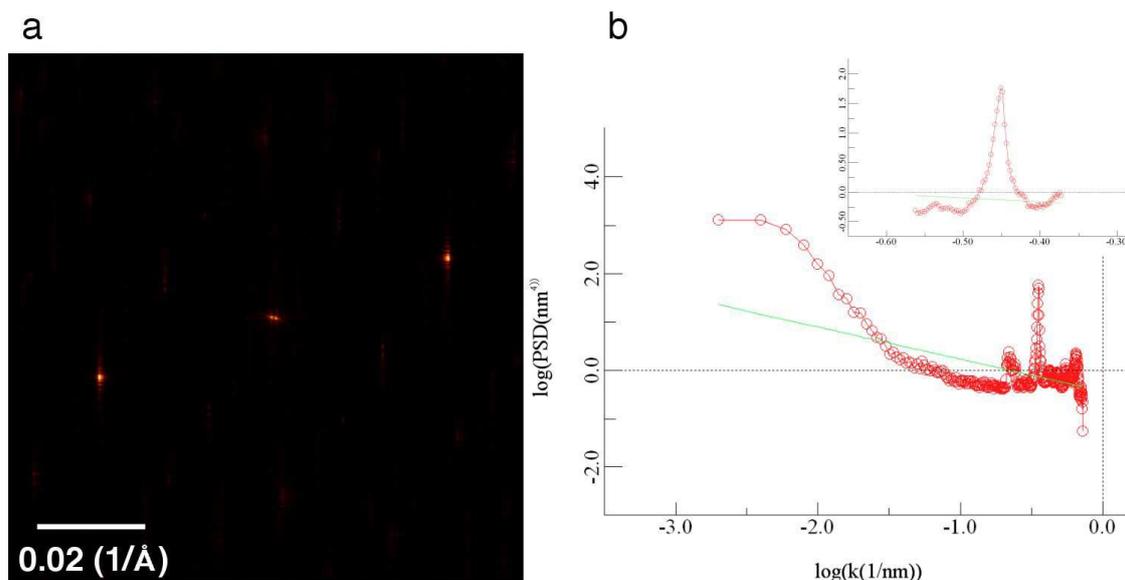


FIG. 5.6 – **Analyse spectrale du monodomaine de PL1** a) Transformée de Fourier 2D (FFT-2D) de l'image de la Figure 5.5. L'échelle dans l'espace réciproque est donnée sur l'image b) Spectre de puissance en fonction du logarithme des fréquences spatiales. L'insert est un zoom sur le pic de plus forte amplitude.

Afin de confirmer que l'image observée correspond bien à un mono-domaine de **PL1**, nous avons réalisé l'analyse spectrale de cette image. La Figure 5.6a présente la transformée de Fourier 2D de l'image 5.5 obtenue par FFT. En dehors de l'origine, on distingue deux points symétriques de magnitude importante. Des points secondaires sont observés mais leur magnitude est négligeable. Les deux points principaux définissent une fréquence spatiale caractéristique de l'image. Cette fréquence est également apparente sur le spectre de densité de puissance présenté à la Figure 5.6b. Ce spectre fait apparaître un pic dont l'abscisse sur l'échelle logarithmique vaut -0.4521 , soit $k=0.353 \text{ (nm}^{-1}\text{)}$. Cette valeur correspond à celle mesurée directement sur la FFT 2D, et équivaut dans l'espace réel à une fréquence spatiale dont la période vaut $2,83 \text{ nm}$. Cette longueur est à comparer à la distance entre rangées brillantes précédemment mesurée, qui vaut $2,8 \text{ nm}$. Les stries observées sur l'image de la Figure 5.5 correspondent donc effectivement aux lamelles de **PL1** adsorbées sur la surface. L'observation directe sur l'image STM et l'absence de fréquences spatiales secondaires sur la transformée de Fourier montre clairement que ce domaine est exempt de défauts. Il est probable que ce domaine s'étende au delà des limites de la fenêtre de

5.1 Monocouches auto-assemblées de molécules d'intérêt biologique

scan. Cependant, il devient difficile de balayer sur de plus grandes surfaces tout en conservant la résolution des lamelles : la pointe peut facilement se détériorer comme cela arrive fréquemment en STM, notamment sur les périodes de temps nécessaires pour scanner de telles images. Dans certains cas, ce sont les marches du graphite qui limitent la surface accessible.

Etude de l'adsorption sur HOPG du composé **PL2**

L'étude du composé **PL2** sur graphite révèle des caractéristiques similaires à **PL1**. Son dépôt sur HOPG à partir d'une solution dans le *n*-tétradécane mène à la formation de lamelles sur la surface, dont la structure est présentée sur l'image STM haute résolution de la Figure 5.7a. On retrouve la structure en double rangées de points brillants, séparées par des espaces occupés par les chaînes alkoxy-. La distance entre rangées vaut 3.4 ± 0.1 nm. Le modèle d'adsorption pour ce composé est identique à celui présenté pour **PL1**, mis à part la variation de la longueur de chaîne.

La Figure 5.7b montre une image STM à très grande échelle d'un domaine de **PL2**. Bien que l'image soit moins claire, on distingue néanmoins la présence de stries orientées dans la même direction. Une analyse spectrale similaire à celle vue précédemment, dont les résultats sont présentés à la Figure 5.8, montre la présence d'une fréquence spatiale dont la période vaut 3.34 nm. Cette valeur est en accord avec la distance inter-lamellaire de 3.4 nm mesurée ci-dessus. L'image STM correspond donc bien à un mono-domaine constitué de lamelles de **PL2**. On constate que, dans ce cas également, le mono-domaine est exempt de défauts.

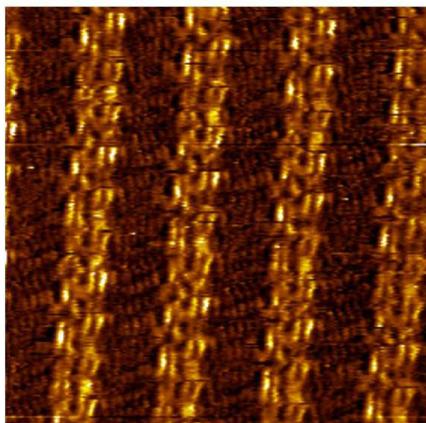
A travers l'étude de **PL1** et **PL2**, nous voyons que deux interactions agissent de façon synergétique pour construire une monocouche stable et ordonnée. Du point de vue de la stabilité, la cohésion unidimensionnelle à l'intérieur d'une rangée est assurée par les liaisons H tandis que la cohésion entre rangées est assurée par les interactions hydrophobes. Sur le plan de l'ordre, les chaînes de liaisons H définissent une direction de croissance, et les interactions hydrophobes imposent aux rangées voisines de s'orienter suivant cette même direction.

Comparaison avec Au(111)

Le composé **PL1** montre également une bonne adsorption sur les surfaces d'or. Le changement de nature de la surface n'induit pas de modification radicale sur la structure de la monocouche, comme le montre l'image STM de la Figure 5.9a. Des doubles rangées similaires à celles observées sur graphite sont imagées. La distance inter-rangées est de 2.7 ± 0.1 nm. La maille unitaire représentée possède les paramètres suivants : $a = 2.7 \pm 0.1$ nm, $b = 1.2 \pm 0.1$ nm, $\gamma = 80 \pm 1^\circ$. Etant donné la similarité avec le graphite, nous renvoyons au modèle précédemment introduit pour expliquer l'adsorption de ce composé sur Au(111).

La différence principale avec les surfaces de graphite est illustrée à la Figure 5.9. Nous constatons en effet que la surface est morcelée en de multiples domaines d'orientations différentes. La taille de ces domaines est de l'ordre de 80×40 nm². On ne retrouve donc pas l'unicité d'orientation observée sur HOPG.

a



b

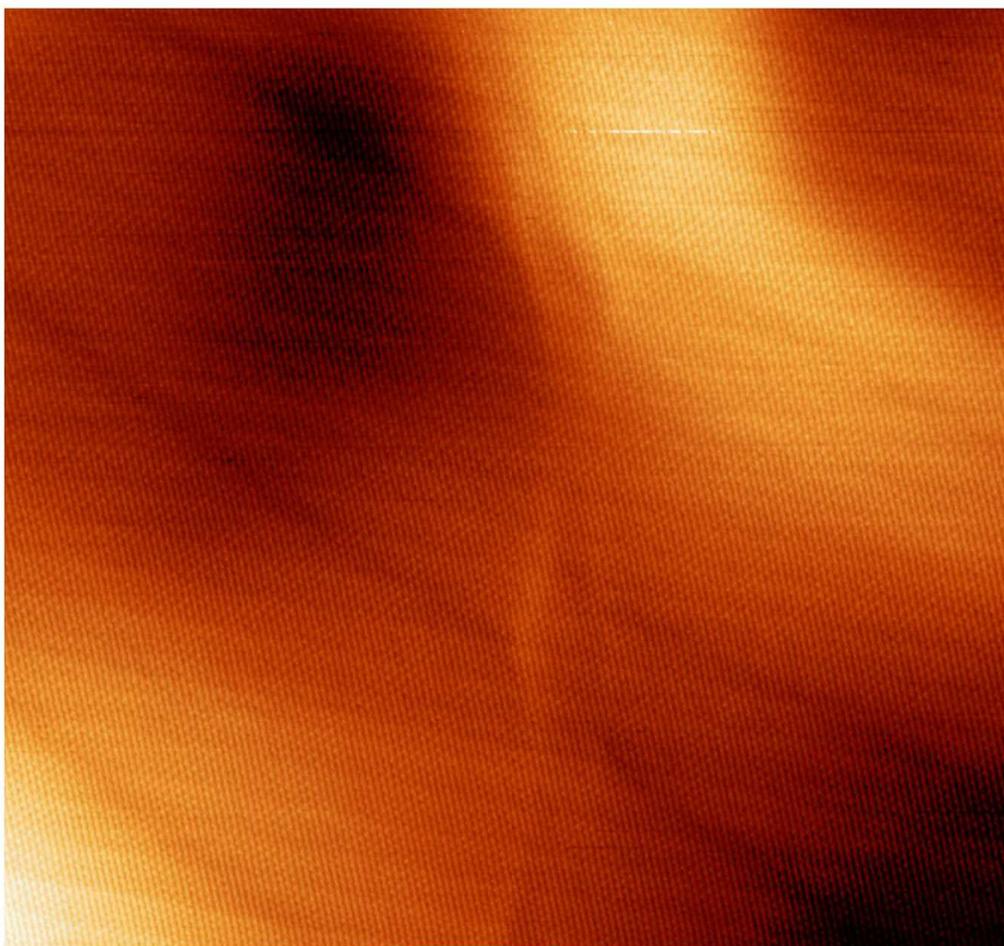


FIG. 5.7 – **Adsorption de PL2 sur HOPG** a) Image STM haute résolution des lamelles formées. $13.8 \times 13.8 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.200 \text{ V}$; $I_t = 15 \text{ pA}$ b) Image STM d'un mono-domaine. $500 \times 500 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.500 \text{ V}$; $I_t = 12 \text{ pA}$

5.1 Monocouches auto-assemblées de molécules d'intérêt biologique

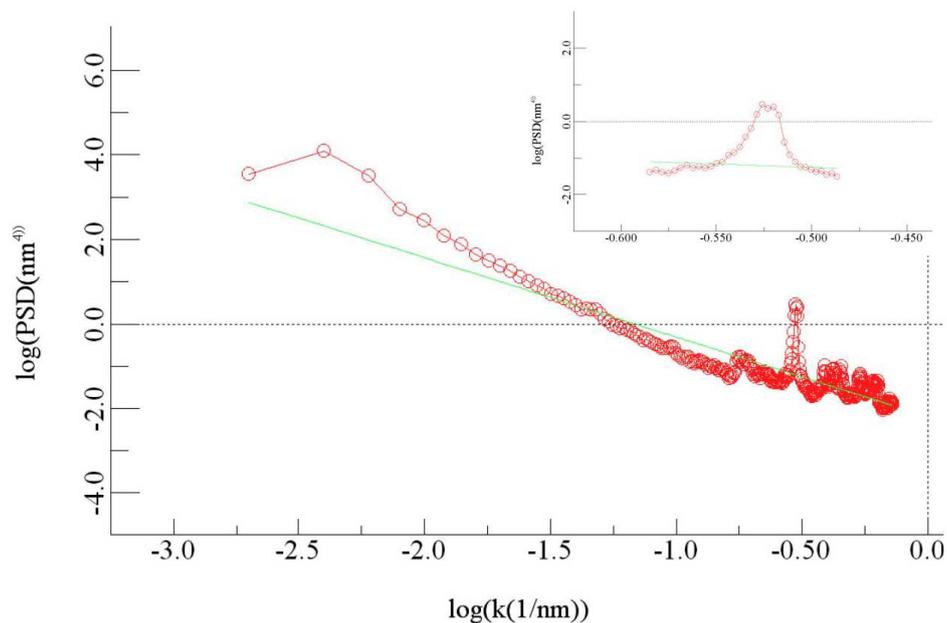


FIG. 5.8 – **Analyse spectrale de PL2** Spectre de puissance en fonction du logarithme des fréquences spatiales. L'insert est un zoom sur le pic de plus forte amplitude.

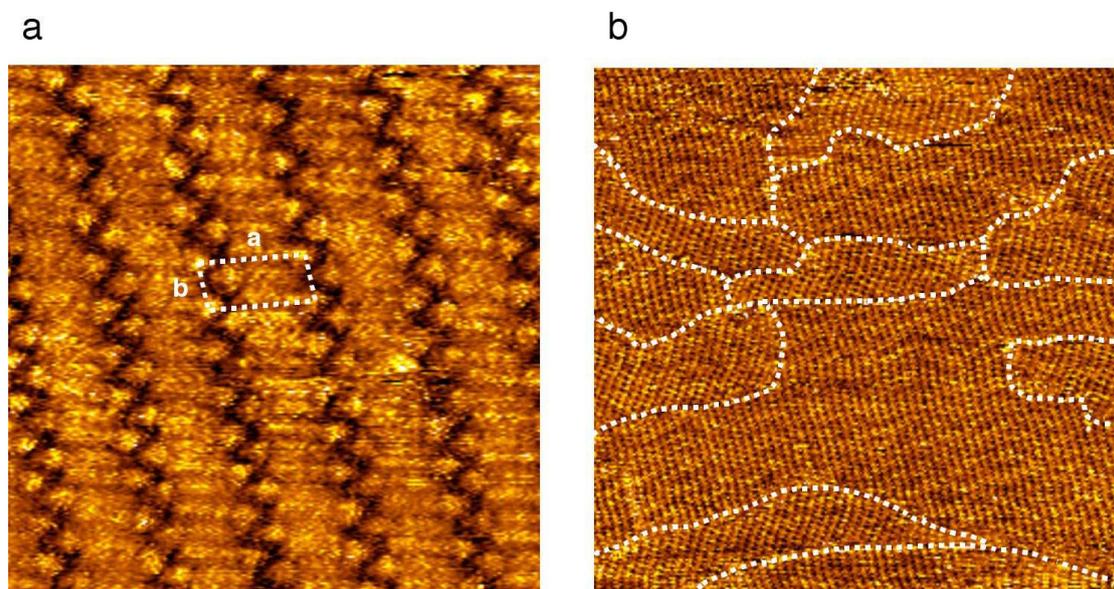


FIG. 5.9 – **Adsorption de PL2 sur Au(111)** a) Structure des lamelles formées. $13.6 \times 13.6 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.500 \text{ V}$; $I_t = 40 \text{ pA}$ b) Image grande échelle. Les différents domaines sont délimités par les pointillés blancs. $150 \times 150 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.500 \text{ V}$; $I_t = 40 \text{ pA}$

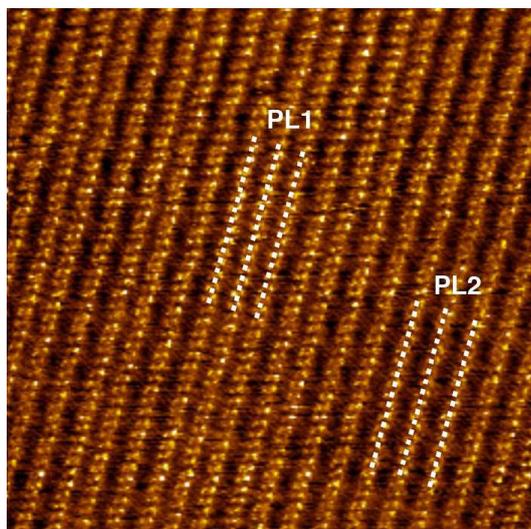


FIG. 5.10 – Coadsorption de **PL1** et **PL2** sur **HOPG** $60 \times 60 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.400 \text{ V}$; $I_t = 12 \text{ pA}$

Cette étude souligne l'influence du substrat dans l'auto-assemblage. Les interactions avec la surface, notamment celles de Van der Waals, sont plus importantes dans le cas du graphite. Une molécule physisorbée sur HOPG a donc moins de liberté pour se réorganiser, et la surface est moins morcelée que dans le cas des surfaces d'Au(111).

Expériences de coadsorption

La fabrication de monocouches de molécules d'intérêt biologique est d'autant plus intéressante si la même surface peut accueillir différentes espèces moléculaires. Le nouveau matériau formé peut alors être multi-usages. Nous avons donc tenté de coadsorber les molécules de **PL1** et **PL2** sur le graphite HOPG. Etant donné leur nature similaire, nous attendons la formation d'un mélange plutôt qu'une séparation de phase 2D.

L'image STM de la Figure 5.10 montre l'état de la surface après dépôt d'un mélange équimolaire des deux molécules dans le tétradécane. Une structure en lamelle est observée. Deux distances inter-lamellaires sont observées, correspondant respectivement aux deux molécules, comme observé précédemment. Comme attendu, il n'y a pas de séparation de phase : l'interaction par liaisons H restant la même, les lamelles sont compatibles entre elles et peuvent donc se mélanger.

La coadsorption des dérivés lipidiques du paracétamol est possible. Il s'agit bien sûr d'un cas très particulier puisque les deux molécules sont quasiment identiques, mais constitue un premier pas vers la formation de monocouches hybrides à partir de molécules différentes.

5.1 Monocouches auto-assemblées de molécules d'intérêt biologique

Conclusion

Nous avons montré la possibilité de réaliser des auto-assemblages de dérivés du paracétamol, synthétisés sur-mesure par ajout d'une chaîne hydrophobe. Ces auto-assemblages peuvent être formés sur l'or ou le graphite. Dans le cas du HOPG, les monocouches formées sont très stables et présente un haut degré d'ordre, puisque de très larges mono-domaines peuvent être obtenus.

Cependant, du point de vue de l'application au domaine biologique/médical, ces structures ont un intérêt relativement réduit. En effet, les dérivés lipidiques synthétisés n'ont pas l'activité du paracétamol, dont l'activité provient en partie de la fonction phénol libre. De plus, ce ne sont pas non plus des pro-drogues du paracétamol : la liaison éther entre le noyau aromatique et la chaîne hydrophobe est difficile à rompre dans les conditions physiologiques. C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers la synthèse d'un composé potentiellement actif biologiquement.

5.1.3 Adsorption d'un dérivé lipidique de la benzocaïne

Introduction et synthèse

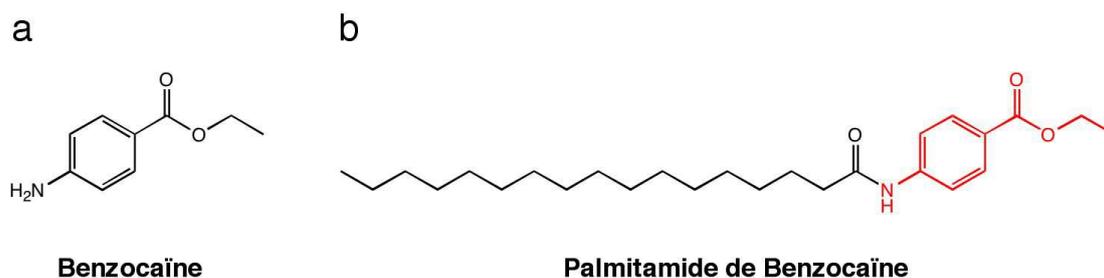


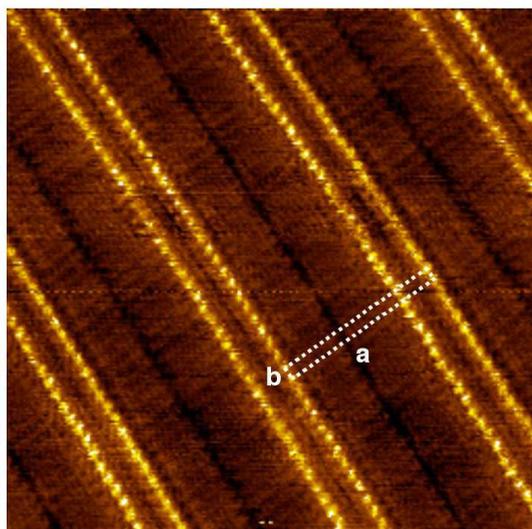
FIG. 5.11 – **Palmitamide de benzocaïne** a) Molécule de benzocaïne b) Dérivé lipidique en C₁₆H₃₃

Dans cette section nous étudierons l'adsorption d'un dérivé lipidique de la benzocaïne. La benzocaïne est un anesthésique local essentiellement utilisé pour une action de surface sur la peau ou les muqueuses. Cet anesthésique agit en bloquant la perméabilité de la membrane des neurones aux ions sodiums, empêchant ainsi leur dépolarisation et donc la transmission de l'influx nerveux. Sa structure chimique est représentée sur la Figure 5.11a : il s'agit de l'ester éthylique de l'acide *para*-aminobenzoïque, facilement obtenue par réaction sur l'éthanol absolu en présence d'acide sulfurique. Notre but est de synthétiser un dérivé lipidique qui soit également une pro-drogue de la benzocaïne. C'est pourquoi nous avons choisi de fabriquer le palmitamide de la benzocaïne, dont la structure est représentée sur la Figure 5.11b, par réaction de l'amine primaire libre de la benzocaïne sur le chlorure de palmitoyle. Nous créons ainsi une fonction amide, dont nous avons vu précédemment qu'elle jouait un rôle important dans la structuration de la monocouche par la formation de liaisons H. Cette fonction est de plus hydrolysable dans les conditions physiologiques, redonnant la benzocaïne libre (l'acide palmitique formé est bio-

compatible). Après recristallisation dans l'acétonitrile, le palmitamide de benzocaïne est obtenu avec un excellent rendement et ne nécessite pas d'être purifié.

Etude sur HOPG

a



b

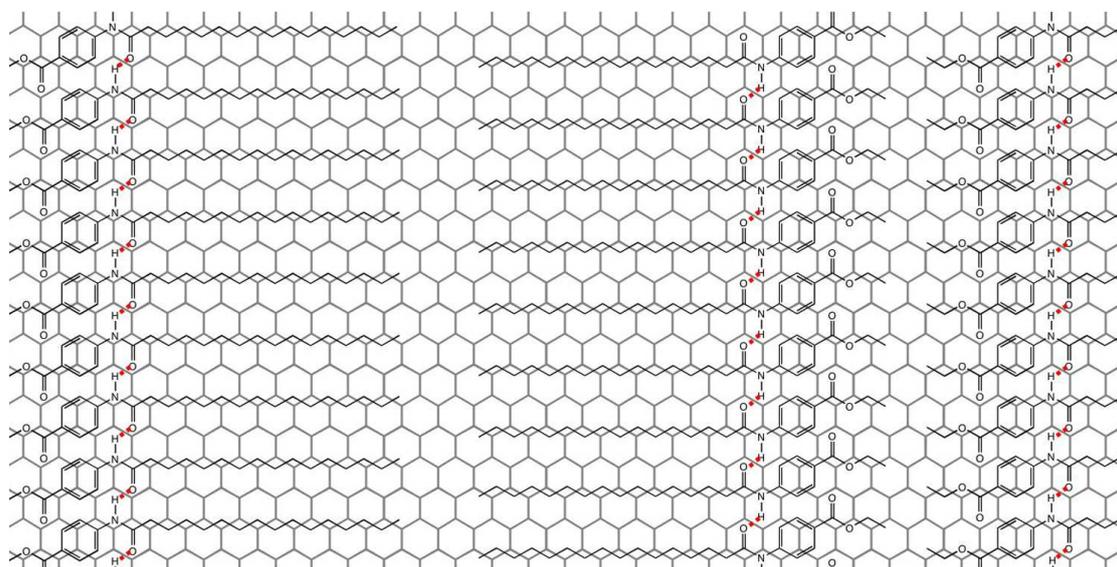


FIG. 5.12 – **Adsorption du dérivé de benzocaïne sur HOPG** a) Image haute résolution montrant la structure en double rangées. $20.4 \times 20.4 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.700 \text{ V}$; $I_t = 65 \text{ pA}$ b) Modèle correspondant.

5.1 Monocouches auto-assemblées de molécules d'intérêt biologique

Cette molécule est déposée sur HOPG à partir d'une solution dans le *n*-tétradécane et conduit immédiatement à la formation d'arrangements unidirectionnels, comme l'illustre l'image STM de la Figure 5.13a. Des doubles rangées brillantes sont séparées par des zones sombres. On constate donc que les molécules de palmitamide de benzocaïne sont collées les unes aux autres, de même que les chaînes aliphatiques. L'écart entre deux points mesuré est de 0.5 ± 0.1 nm : il n'y a donc pas d'entremêlements des chaînes comme précédemment. Ceci explique la présence de lignes noires dans les régions sombres, qui délimitent les espaces de chaînes. L'écart entre deux rangées brillantes est égal à 1.4 ± 0.1 nm. La maille unitaire de cet arrangement a pour paramètres : $a = 6.6 \pm 0.1$ nm, $b = 0.5 \pm 0.1$ nm, $\gamma = 90 \pm 1^\circ$. Le modèle de cet auto-assemblage est présenté à la Figure 5.13 : ici encore, des chaînes de liaisons H se créent entre les molécules par l'intermédiaire de la fonction amide.

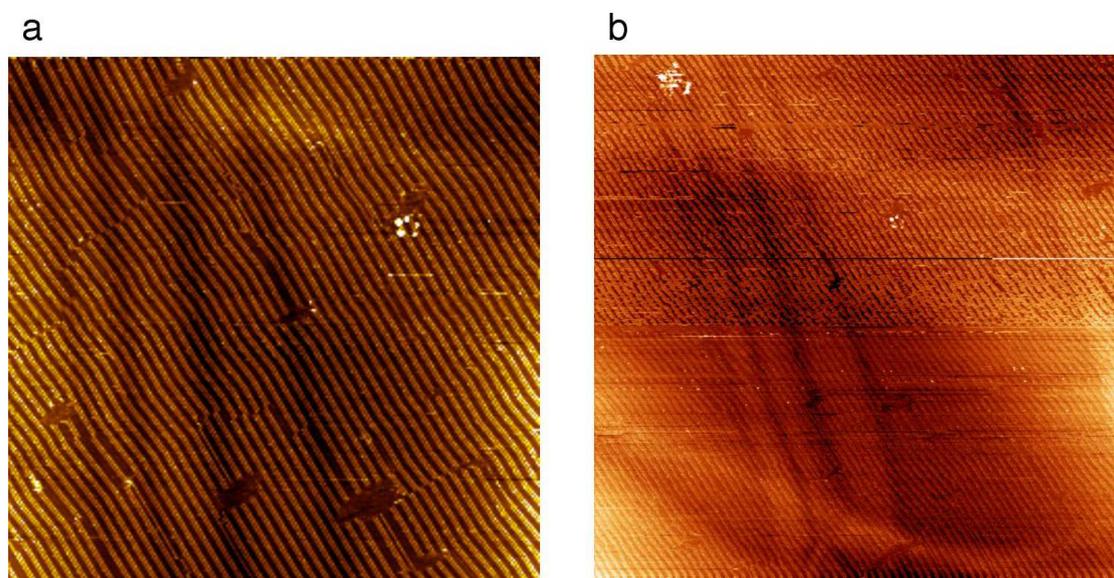


FIG. 5.13 – **Adsorption du dérivé de benzocaïne aux larges échelles** a) Unicité d'orientation sur une région de 300×300 nm². Des défauts de positions sont observés à certains endroits. 300×300 nm²; $U_t = 0.700$ V; $I_t = 45$ pA b) Cette unicité se conserve sur des échelles encore plus grandes. 500×500 nm²; $U_t = 0.700$ V; $I_t = 45$ pA

Similairement aux dérivés du paracétamol, ces chaînes de liaisons hydrogènes favorisent la création d'un ordre à longue distance, comme le montrent les images STM de la Figure 5.13. Bien que des défauts soient observés (rangées manquantes, décalages entre lamelles), on constate que la direction des rangées reste la même sur plus de 500 nm.

Variation des substituants aromatiques

L'exemple du dérivé lipidique de la benzocaïne montre l'utilité de la fonction palmitamide, qui permet de créer des structures lamellaires par l'action simultanée des liaisons H et des forces de Van der Waals. Comme nous l'avons vu dans l'introduction de cette section, cette

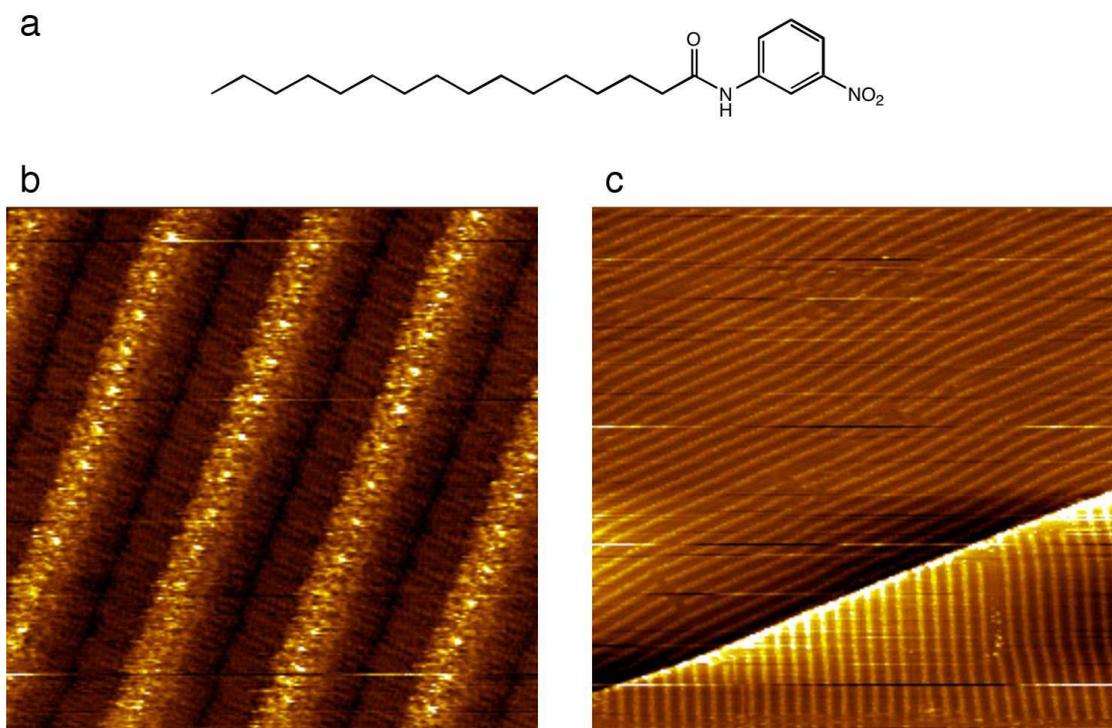


FIG. 5.14 – **Adsorption du palmitamide de 3-nitrobenzyl sur HOPG** a) Structure du composé étudié b) Image haute résolution montrant la structure en double rangées. $25.0 \times 25.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.540 \text{ V}$; $I_t = 30 \text{ pA}$ c) Image large échelle des lamelles formées. Une marche du graphite est visible en base de l'image. $200.0 \times 200.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.540 \text{ V}$; $I_t = 30 \text{ pA}$

fonction se retrouve dans de nombreux composés biologiques et implique la recherche d'analogues structuraux. Nous avons donc cherché à généraliser le résultat obtenu précédemment en faisant varier la nature des substituants présent sur le cycle aromatique. Nous avons ainsi synthétisé le palmitamide de 3-nitrobenzyl dont la structure est représentée à la Figure 5.14a.

Nous avons déposé cette molécule sur HOPG à partir d'une solution dans le *n*-tétradécane. Les résultats obtenus sont présentés sur les images de la Figure 5.14b et ??c. Nous observons sur la première image la formation de lamelles similaires à celles obtenues avec le palmitamide de benzocaïne. La distance inter-lamellaire est de $6.5 \pm 0.1 \text{ nm}$. Nous constatons que les chaînes aliphatiques, dont le contraste STM est moins important, ne sont pas entremêlées. De plus, les parties brillantes correspondants aux noyaux aromatiques sont moins bien résolues que dans le cas du composé précédent. L'image à grande échelle montre l'uni-directionnalité des lamelles sur les terrasses du graphite. L'orientation est modifiée d'une terrasse à l'autre. Le modèle de cet auto-assemblage se déduit facilement du modèle présenté pour le palmitamide de benzocaïne. Il est probable que des liaisons H "faibles" supplémentaires dues au groupe nitro- soient présentes, favorisant ainsi le rapprochement des noyaux aromatiques.

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

5.1.4 Conclusion

Dans cette section, nous avons réussi à créer des monocouches de dérivés synthétiques de molécules d'intérêt biologique. En exploitant les différentes interactions (liaisons H, hydrophobes), nous avons créé des auto-assemblages hautement organisés sur de larges distances (de l'ordre de 400-500 nm). En particulier, la fonction amide, présente dans tous les composés, possède un rôle essentiel dans la formation des nano-structures puisqu'elle mène facilement à la formation de liaisons H avec les fonctions voisines. Ceci est dû à sa structure particulière qui lui permet à la fois de donner un proton à travers la fonction -NH-, et d'en accepter à travers la fonction -CO-, conduisant ainsi à la création de chaînes de liaisons hydrogènes. L'emplacement de la chaîne hydrophobe détermine la nature des domaines lamellaires : lorsque celle-ci est située à l'opposé de la fonction amide (dérivés du paracétamol), des doubles rangées sont obtenues ; si elle fait partie de cette fonction, des simples rangées non-entremêlées sont observées.

Cette approche est particulièrement intéressante dans le cas du palmitamide de benzocaïne, puisqu'elle permet de fixer par physisorption une pro-drogue sur un matériau à base de carbone. Cette étude pourra être ultérieurement étendue à l'étude d'autres dérivés lipidiques, obtenus par ajout d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques, comme le palmitate de chloramphénicol précédemment mentionné. L'utilisation du graphite HOPG plan constitue un matériau modèle : il conviendra également d'étudier dans le futur l'adsorption de ces composés sur des matériaux plus complexes comme les nanotubes de carbone, ou les fullerènes.

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

5.2.1 Position du problème

L'accroissement des performances des systèmes informatiques au cours de la seconde moitié du XXème siècle est le résultat d'une miniaturisation toujours plus poussée des circuits intégrés. Au début du XXIème siècle, la course pour la réduction des composants électroniques fait face à de nombreux problèmes tels que la dissipation de chaleur ou l'apparition de phénomènes quantiques aux petites échelles. Des approches alternatives ont donc été progressivement développées au cours des dernières décennies, dont fait partie l'électronique moléculaire. Ce domaine cherche à utiliser un petit nombre, voir une seule, de molécules organiques ou inorganiques qui serviraient de composants élémentaires comme une diode ou transistor. Par une approche "bottom-up", ces molécules s'assembleraient alors en circuits plus complexes, comme des portes logiques ou des oscillateurs.

Aviram et Ratner ont été les premiers à proposer un cadre théorique pour le développement d'une diode moléculaire [158]. Leur approche consiste à utiliser une molécule en deux morceaux séparés par un lien isolant (type liaisons σ). L'un des morceaux est un fragment donneur, c'est-à-dire tel que sa HOMO soit élevée en énergie, l'autre étant accepteur, c'est-à-dire tel que sa LUMO

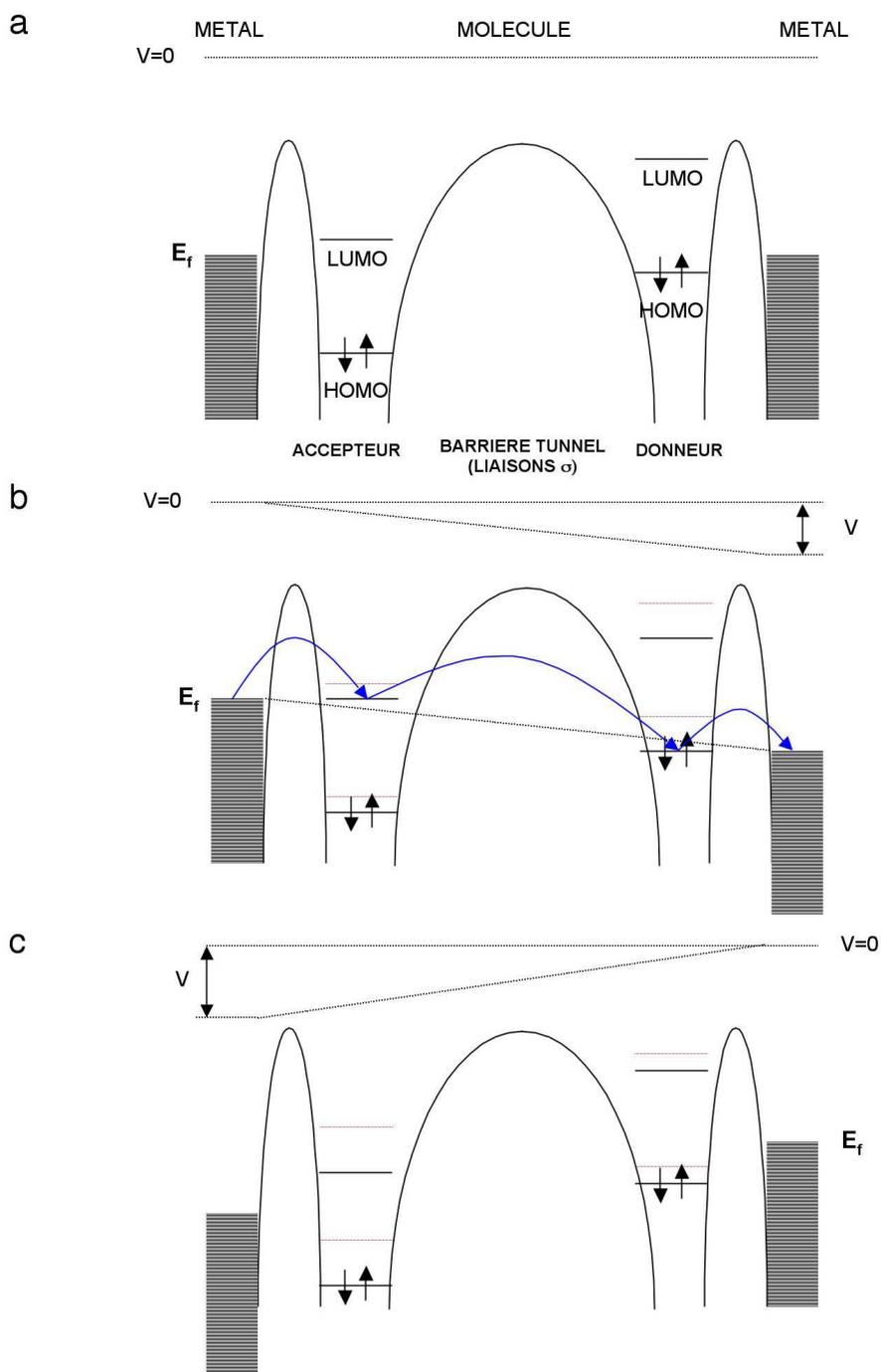


FIG. 5.15 – Principe d'une diode moléculaire selon le modèle d'Aviram et Ratner
 a) Une molécule composée de deux fragments, l'un accepteur l'autre donneur, séparés par un système σ isolant est contactée des deux côtés par des électrodes métalliques. b) Lorsqu'un potentiel positif est appliqué à l'électrode de droite, les orbitales moléculaires s'alignent avec les niveaux de Fermi et la molécule est conductrice. c) Pour une polarité inverse, l'alignement n'est pas possible pour la même valeur absolue de tension et la molécule est bloquante.

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

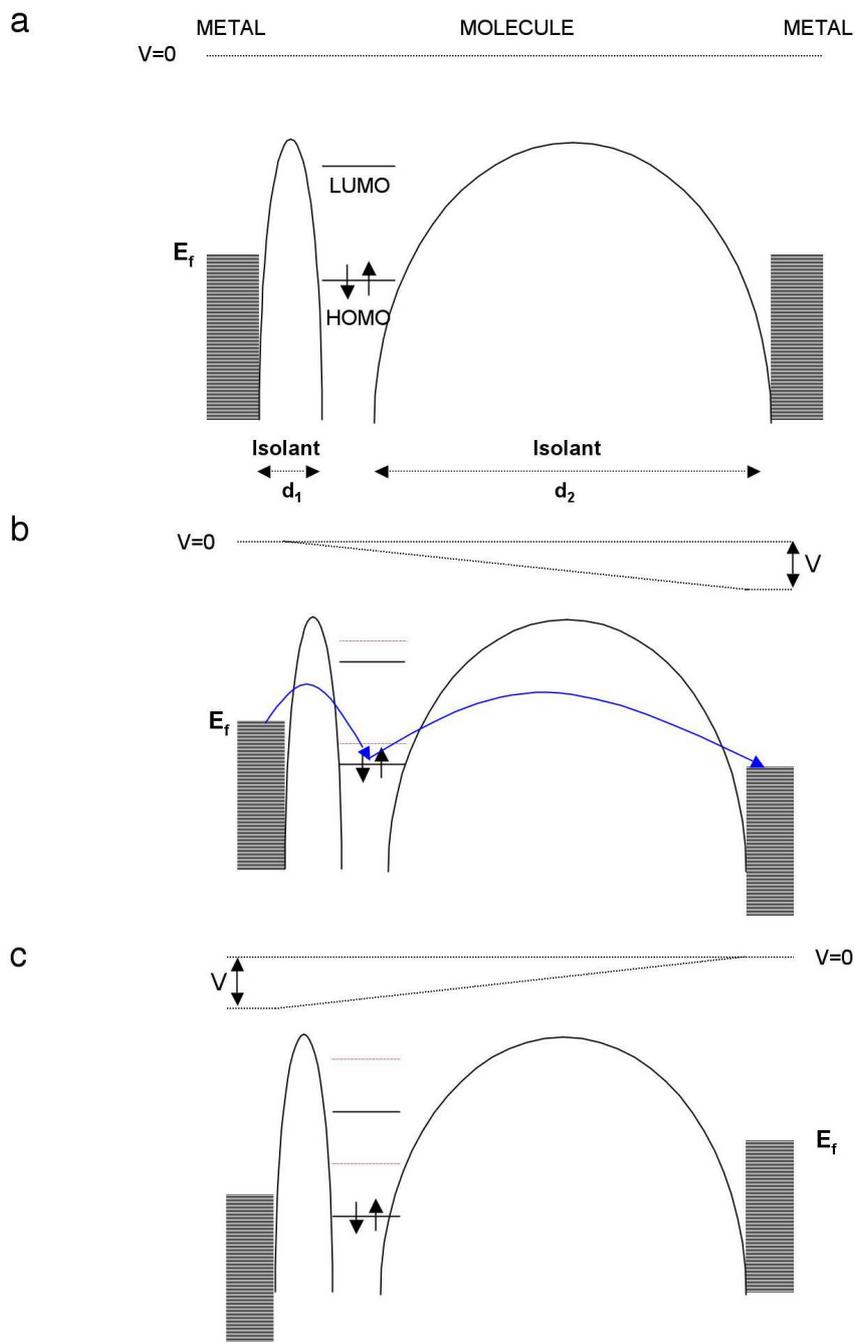


FIG. 5.16 – **Principe d'une diode à un seul fragment** a) Une molécule se trouve plus près d'une électrode que d'une autre. En raison de la chute de potentiel entre les deux électrodes, les niveaux énergétiques de la molécule suivent ceux de l'électrode dont elle est la plus proche. b) Lorsqu'un potentiel positif est appliqué à l'électrode de droite, son niveau de Fermi s'aligne facilement avec la HOMO de la molécule et le système est donc conducteur. c) Pour une polarité inverse, l'alignement avec l'électrode de gauche est obtenu pour des valeurs plus élevées de tension.

soit basse en énergie. Chaque fragment est relié à une électrode métallique : le schéma énergétique correspondant à cette configuration est représenté Figure 5.15. Nous pouvons constater sur ce schéma que la conduction à travers la molécule varie suivant la polarité de la tension appliquée entre les deux électrodes. Lorsque l'électrode de droite est portée à un potentiel positif, les niveaux de Fermi s'alignent avec les orbitales moléculaires (LUMO pour l'électrode de gauche, HOMO pour l'électrode de droite). Par transfert tunnel à travers la barrière des liaisons σ , les électrons peuvent donc passer d'une électrode à une autre et la molécule est conductrice. Si l'électrode de gauche est portée à un potentiel positif, l'alignement des niveaux énergétiques nécessite un voltage plus élevé : la molécule est alors bloquante. Dans un tel système, un phénomène de rectification est donc possible.

La molécule de γ -hexadecylquinolinium tricyanoquinodimethanide ($C_{16}H_{33}Q-3CNQ$) constitue le premier exemple expérimental de rectification dans une monocouche moléculaire. Les travaux de Metzger *et al.* rapportent ainsi la mesure de courbes I-V asymétriques dans des films monomoléculaires de Langmuir-Blodgett de cette molécule [159] [160] [161]. D'autres molécules analogues ont également été décrites [162] [163].

Il est également possible de concevoir des systèmes moléculaires ne contenant pas deux fragments distincts tels que présentés plus haut. Ainsi, Tour *et al.* ont pu mettre en évidence un effet de résistance différentielle négative dans une molécule conjuguée contenant un groupement nitro- [164] [165] [166]. Diverses explications ont été avancées pour expliquer ce phénomène, comme la formation d'une espèce chargée entre les deux électrodes [167]. Cependant, certaines explications sont contradictoires (voir par exemple [168] et [169]) et le phénomène même est remis en cause (Tour, J.M. *Résultats non publiés*).

Dans le système de Tour, les molécules sont chimisorbées sur l'or au moyen d'un greffage de type thiol. Il est cependant possible d'envisager la conception de diode moléculaires dans des systèmes physisorbés. Nous allons en décrire les principales caractéristiques à partir des descriptions de [170]. Par souci de simplicité, nous supposons que les deux électrodes conductrices sont faites du même matériau. Le schéma de la Figure ?? illustre le principe d'un tel système. Une molécule est physisorbée sur une des électrodes ; ses niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont positionnés de manière asymétrique par rapport au niveau de Fermi E_f de l'électrode. En d'autres termes, nous avons $|E_f - E_{LUMO}| < |E_f - E_{HOMO}|$. C'est ce que nous appellerons l'asymétrie énergétique. D'autre part, la molécule se trouve plus près d'une électrode que d'une autre (la gauche dans notre exemple) : un espace isolant sépare la molécule de la deuxième électrode. Il existe donc également une asymétrie de type géométrique. Lors de l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes, les niveaux énergétiques de la molécule suivent celui de l'électrode dont elle est la plus proche, en raison de la chute de potentiel entre les deux électrodes. Ceci conduit à deux cas différents :

- Lorsque l'électrode de droite est portée à une tension positive, le niveau de Fermi est abaissée et peut entrer en résonance avec la HOMO de la molécule. Le système est alors conducteur.

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

- Lorsque l'électrode de droite est portée à une tension négative, la résonance de la HOMO avec le niveau de Fermi de cette électrode est obtenue pour des différences de potentiel beaucoup plus importantes et le système reste dans un état non-conducteur.

On obtient également de cette manière un phénomène de rectification moléculaire. Le rôle de la chute de potentiel a été étudié de manière théorique [171], et le principe général ci-dessus a été appliqué à la création de diode moléculaires sur silicium [172] [173] [174]. Des essais ont également été menés sur HBC physisorbés sur HOPG, avec des résultats mitigés [175] [176]. Dans ce cas, la molécule est étudiée par la pointe d'un microscope tunnel : étant physisorbée sur la surface, elle est donc plus proche du substrat que de la pointe du STM, ce qui satisfait à la condition d'asymétrie géométrique.

Notons que jusqu'ici nous avons uniquement considéré les propriétés électriques des molécules. Etant donné que l'électronique relève du traitement des signaux, quels que soient leur nature, nous pouvons également envisager la conception de systèmes moléculaires réagissant à d'autres types d'entrée, comme par exemple des excitations lumineuses. Les années 80 ont vu le développement de nombreux systèmes organiques pour l'optique, comme par exemple les systèmes dits "push-pull" en optique non-linéaire [177] [178]. Ces systèmes sont constitués d'un groupement donneur d'électrons et d'un groupement accepteur reliés entre eux par un système conjugué. Leur utilisation en tant que composants élémentaires pour l'électronique moléculaire a été proposé à de multiples reprises dans la littérature [179] [180].

En reprenant les idées exposées ci-dessus, nous avons entrepris de concevoir des systèmes moléculaires simples pouvant être immobilisés sur des surfaces de graphite ou d'or par physisorption, et pouvant avoir des fonctionnalités utiles pour l'électronique moléculaire. Nous allons à présent détailler la structure et la conception de ces composés.

5.2.2 Choix des molécules

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de synthétiser des dérivés hydrophobes de nitro-aminophénols dont la structure est représentée à la Figure 5.17a. Les nitro-aminophénols sont des colorants jaunes, autrefois utilisés dans la teinture directe des cheveux. Le choix de ces composés s'explique par les avantages apportés par les différents groupements chimiques portés par le noyau benzénique :

- En ce qui concerne les aspects structuraux, nous avons vu au chapitre précédent que le groupement nitro- est capable d'engager des liaisons hydrogènes, notamment avec les hydrogènes aromatiques. Le groupement amino- est également susceptible d'en créer. Les nitro-aminophénols constituent donc un système idéal, capable à la fois de donner et de recevoir des liaisons hydrogènes par deux fonctionnalités différentes. Nous avons vu dans le cas du groupement acétamide que cette propriété est particulièrement intéressante pour la création de monocouches stabilisées.

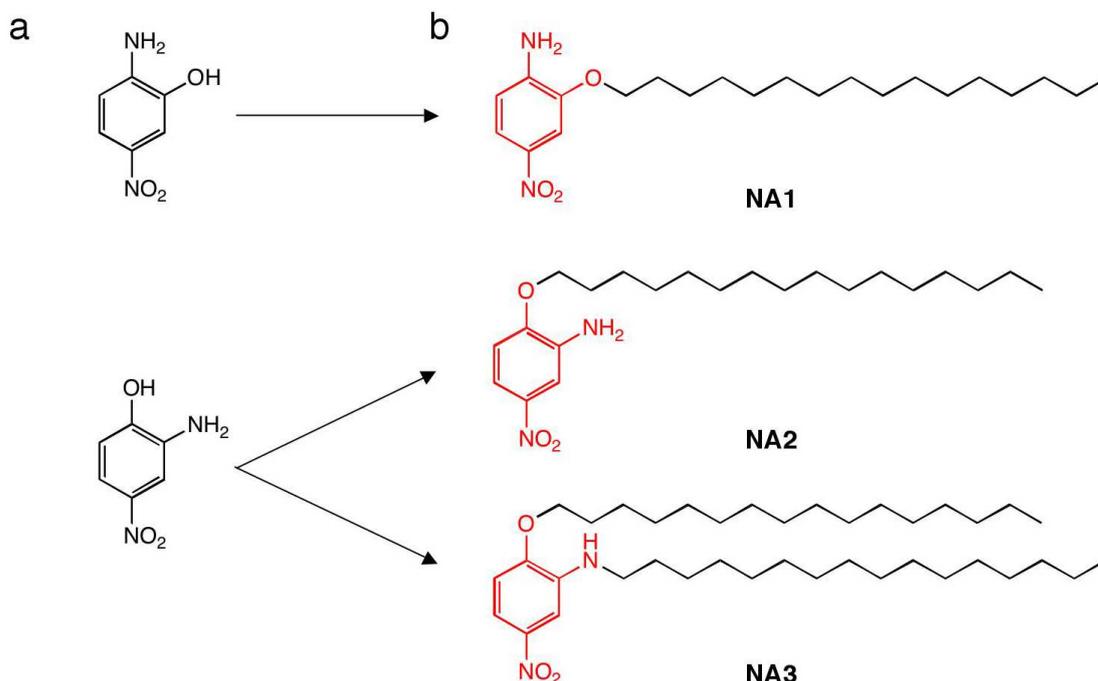


FIG. 5.17 – Molécules de colorants nitro-amines a) Structures de base b) Dérivés fonctionnalisés NA

- Toujours dans une vision structurale, la fonction phénol peut facilement être transformée en fonction éther, par substitution nucléophile avec un bromure d'alcane. De cette manière, nous créons un composé lipidique en introduisant la chaîne hydrophobe voulue. Ainsi, nous bénéficions des effets dus aux forces de Van der Waals, en particulier en augmentant la stabilisation des molécules à la surface.
- En ce qui concerne les propriétés électro-optiques, la présence simultanée du groupement nitro- et du groupement amino- fait de ces molécules des composés "push-pulls" ayant un faible gap électronique, et ouvre donc la voie à des études photo-contrôlées.
- De même, nous avons vu que le groupement nitro- constitue un cas particulier puisqu'il possède des propriétés électroniques intéressantes, notamment en matière de réduction réversible.

Ces composés sont commerciaux et plusieurs isomères de position sont disponibles. Nous avons choisi d'utiliser le 2-amino-5-nitro-phénol et le 2-amino-4-nitro-phénol. Ceci nous permet de synthétiser une série de composés dans lesquels la variation de la position du phénol induira des différences morphologiques au niveau de la monocouche auto-assemblée.

Les composés sont aisément synthétisés par réaction avec le 1-bromohexadecane selon la méthode usuelle. La réaction doit être surveillée car, après la formation des produits de substitution, les amines libres peuvent réagir sur la DMF et former les imines correspondantes. Le 2-amino-5-nitro-phénol donne ainsi le composé **NA1** dans lequel la chaîne est introduite sur la

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

Molécule	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap Théorique (eV)	Valeur Expérimentale (eV)
NA1	-5.88	-1.97	3.91	3.54
NA2	-5.92	-2.13	3.79	3.50
NA3	-5.61	-2.07	3.54	3.30

TAB. 5.1 – Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales du gap électronique des composés NA

fonction phénol. Dans le cas du 2-amino-4-nitro-phénol, deux composés sont obtenus. Le premier, appelé **NA2**, correspond au greffage d'une seule chaîne sur la fonction phénol. Le second, **NA3**, correspond à la fixation de deux chaînes C₁₆, l'une sur la fonction phénol, l'autre sur la fonction amine. La formation d'amines tertiaires ou quaternaires n'est pas observée. La Figure 5.17 résume la structure des composés obtenus.

Les spectres d'absorption UV-visible de ces molécules ont été mesurés dans des solutions saturées dans le *n*-tétradécane, afin de déterminer les valeurs expérimentales du gap électroniques de ces composés. Etant donné qu'il s'agit d'un solvant apolaire et aprotique, nous n'attendons quasiment pas d'effet hypso- ou bathochrome dû au solvant : les valeurs du gap électronique mesurées peuvent donc être considérée comme raisonnablement proches des valeurs en phase gaz. Les calculs orbitaux au niveau B3LYP/6-311G* ont également été réalisés sur ces molécules. Ces calculs nous ont permis d'obtenir les valeurs des énergies des niveaux HOMO et LUMO et donc de comparer le gap électronique théorique avec celui mesuré expérimentalement. Le récapitulatif de ces mesures est présenté dans le Tableau 5.1. Nous constatons que les valeurs théoriques sont systématiquement sur-estimées d'environ 0.35 eV par rapport aux valeurs expérimentales.

La Figure 5.18 présente les résultats de voltammétrie cyclique obtenus sur le composé **NA1**. L'expérience est menée dans l'acétonitrile, sur une électrode d'or, l'électrode de référence étant une électrode du type Ag/AgCl. On constate deux comportements différents :

- Dans la région des différences de potentiel négatives, on observe une vague de réduction réversible à un électron située à $E = -1.68$ V. Il s'agit de la réduction réversible du groupement NO₂-.
- Pour les potentiels positifs, on observe plusieurs vagues d'oxydation non-réversibles. Il s'agit très probablement de l'oxydation de la fonction amine libre et des fonctions alkoxy-.

La réversibilité de la réduction du groupe nitro- est ainsi vérifiée et confère aux composés **NA** des propriétés électroniques potentielles.

5.2.3 Modes d'adsorption de NA1 sur graphite, or et hexaborure de lanthane

Nous allons à présent étudier l'adsorption du composé **NA1** sur HOPG et sur Au(111). Etant donné que la chaîne en C₁₆H₃₃ a une longueur comparable à celle d'une chaîne de *n*-tétradécane,

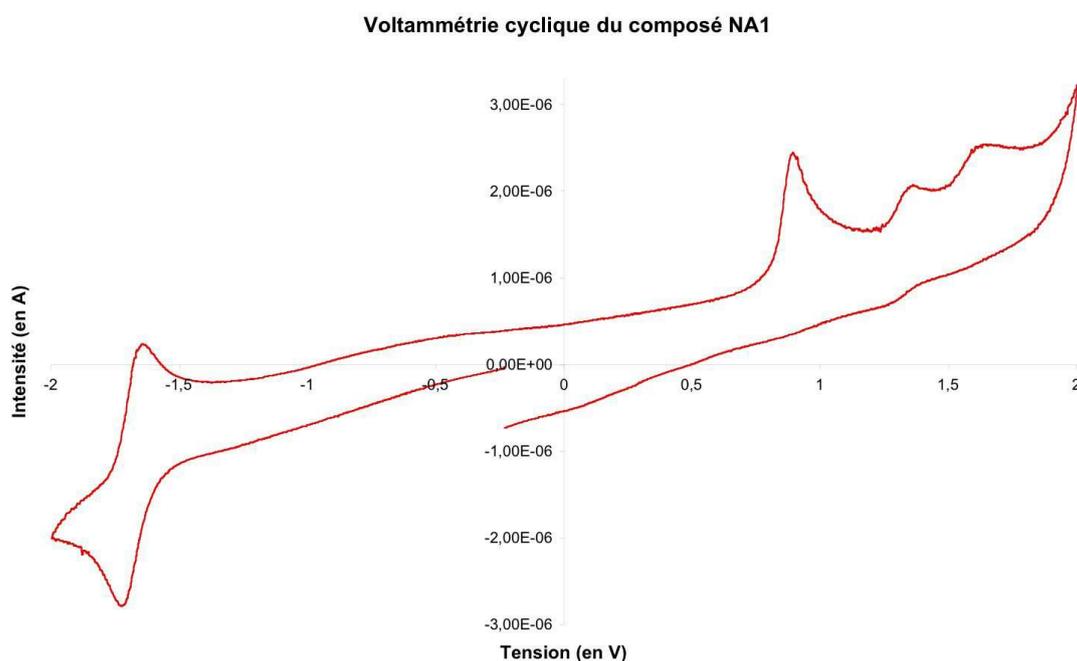


FIG. 5.18 – Voltammétrie cyclique du composé NA1

nous utiliserons le phényloctane comme solvant de dépôt afin de s'affranchir des problèmes de coadsorption.

Adsorption sur HOPG

La Figure 5.19a présente la surface observée en STM après dépôt d'une solution sur un substrat de graphite. Trois domaines orientés à 120° l'un de l'autre sont présents. Ces domaines sont constitués de double rangées de spots séparées par des espaces plus sombres. Ces éléments sont attribués respectivement aux noyaux aromatiques et aux chaînes alkoxy-. La distance interlamellaire mesurée est de 3.4 ± 0.1 nm. L'image STM de la Figure 5.19b est une image haute-résolution des lamelles observées. Nous constatons que les noyaux aromatiques forment un arrangement en zig-zag à l'intérieur d'une même rangée. Les chaînes alkoxy- sont situées entre ces rangées brillantes et forment un angle de $87^\circ \pm 1^\circ$ avec l'axe de celles-ci. Nous observons que les chaînes provenant de deux rangées adjacentes sont toutes entremêlées. La résolution de l'image est suffisante pour distinguer les groupements CH_2 - individuels des chaînes aliphatiques, qui apparaissent sous la forme de spots de petites tailles. Nous constatons enfin qu'une modulation de contraste STM est visible dans l'espace rempli par les chaînes. Le long des rangées cette modulation est périodique avec une période de 3.0 ± 0.1 nm. De plus, d'une rangée à l'autre, la modulation se trouve décalée de 1.5 ± 0.1 nm. Cet effet suggère une incommensurabilité entre le réseau formé par les molécules de **NA1** et le réseau de graphite sous-jacent.

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

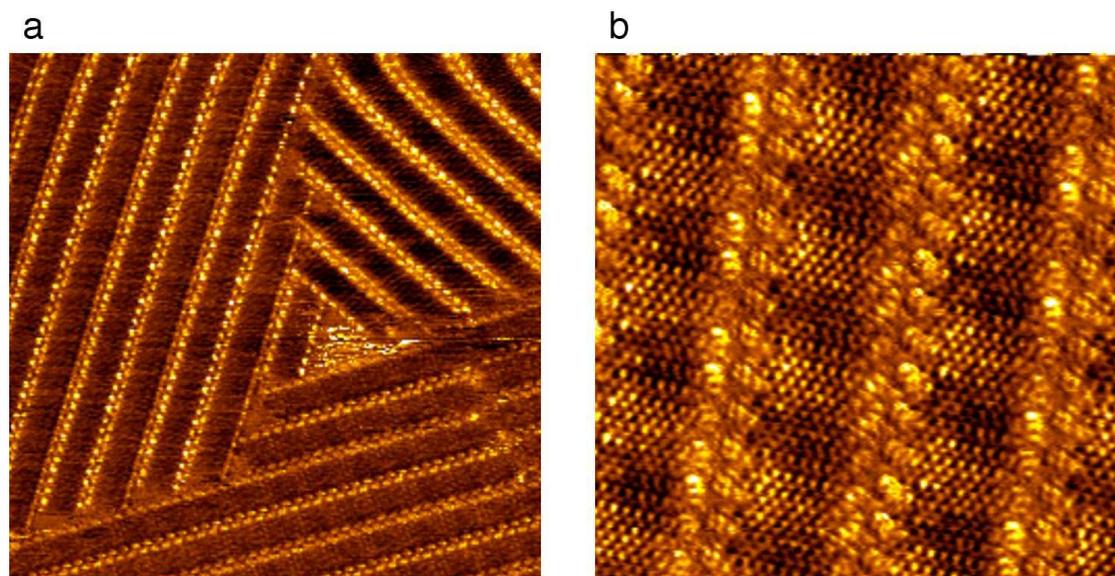


FIG. 5.19 – **Adsorption du composé NA1 sur HOPG** a) Image générale $42.6 \times 42.6 \text{ nm}^2$; $U_t = -1.00 \text{ V}$; $I_t = 300 \text{ pA}$ b) Image STM haute résolution $12 \times 12 \text{ nm}^2$; $U_t = 1.00 \text{ V}$; $I_t = 300 \text{ pA}$

Le modèle proposé correspondant à cet auto-assemblage est présenté à la Figure 5.20. Comme dans les cas précédents, la partie aliphatique de la molécule est régie par les interactions de Van der Waals. Il convient donc d'expliciter les interactions particulières se développant spécifiquement entre les noyaux aromatiques. La formation de rangées rectilignes suggère une interaction tête-queue entre ceux-ci. Au vu de la structure du composé **NA1**, ceci correspond à l'interaction entre un groupement $-\text{NH}_2$ et un groupement $-\text{NO}_2$ voisin. Selon le même principe que celui suivi au chapitre précédent, il est possible de quantifier l'interaction entre deux molécules selon cette géométrie pour différentes distances inter-moléculaires. Le résultat de ce calcul est présenté sur la Figure 5.20a. Nous constatons que l'énergie d'interaction est maximum pour une distance $\text{O} \cdots \text{H}$ valant 2.42 \AA : elle vaut alors 5.45 kcal/mol , soit 2.72 kcal/mol par liaison H. Cette valeur élevée provient du fait que le groupement amino- est fortement activé par le groupement nitro- en *para*-. Grâce aux liaisons hydrogènes, les molécules s'auto-assemblent donc en formant une chaîne rectiligne par association entre groupements NH_2 - et NO_2 - voisins. Nous obtenons ainsi le modèle présenté à la Figure 5.20. Notons de plus qu'en raison de l'effet électro-attracteur du groupement nitro- les hydrogènes benzéniques latéraux sont activés et sont donc également susceptibles d'engager des liaisons hydrogènes complémentaires. Dans notre modèle, ces liaisons hydrogènes sont représentées sous la forme de traits pointillés bleus. Cet effet est responsable de l'arrangement en zig-zag des noyaux aromatiques à l'intérieur d'une même rangée. Il convient de remarquer que la distance entre les noyaux aromatiques impose une distance entre chaînes alkoxy- légèrement plus grande que la distance usuelle sur le graphite. En raison des décalages successifs le long d'une rangée, les chaînes sortent donc progressivement

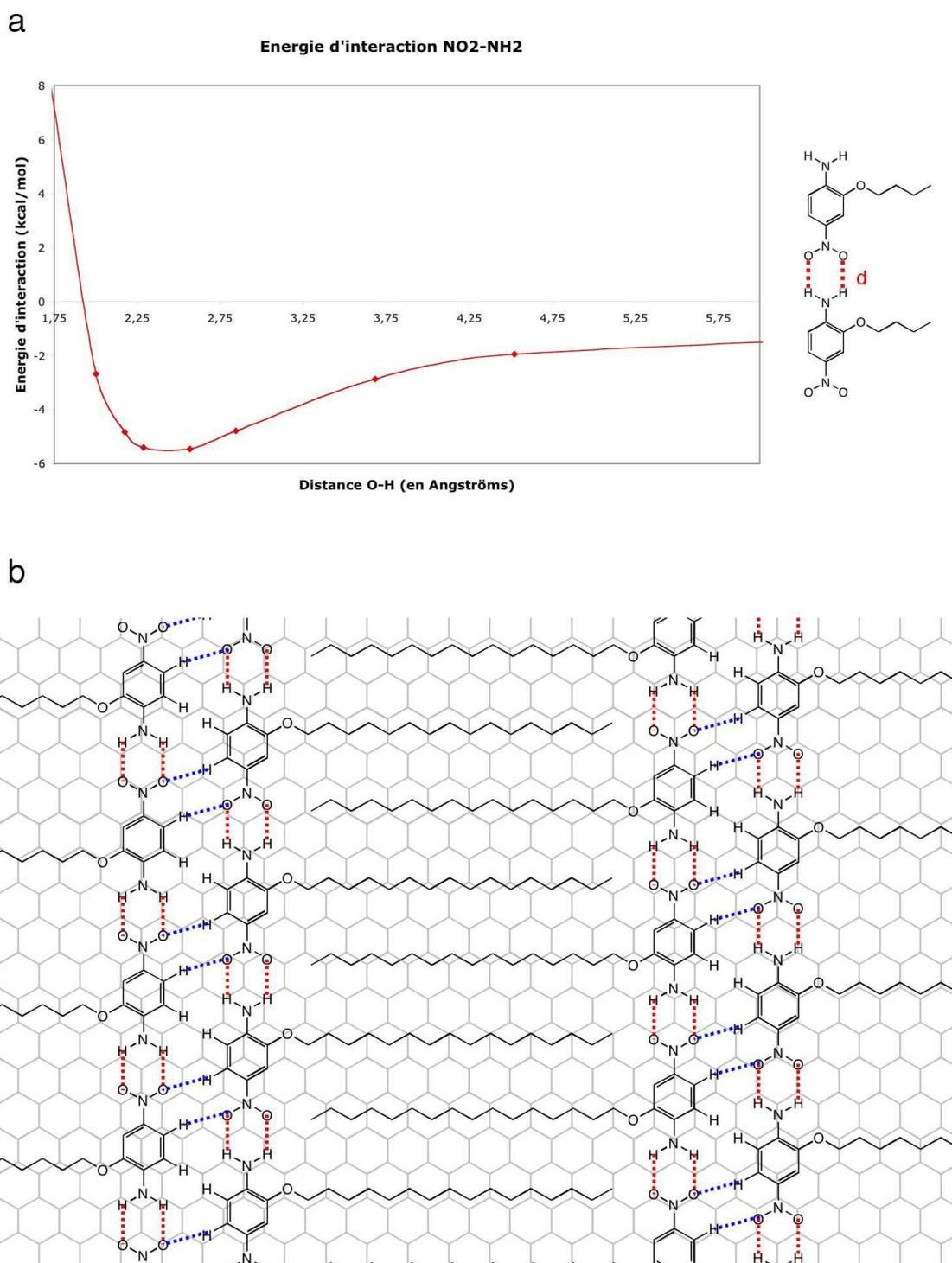


FIG. 5.20 – **Modèle de l'adsorption du composé NA1 sur HOPG** a) Tracé de l'énergie d'interaction théorique tête-queue des molécules b) Modèle proposé. Les liaisons hydrogènes selon l'interaction tête-queue sont représentées en pointillés rouge. Les liaisons hydrogènes complémentaires sont en pointillés bleus.

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

hors de leur position d'équilibre avant d'y retourner, ce qui explique la modulation de contraste STM observée.

Adsorption sur Au(111)

Il est intéressant de comparer la formation des auto-assemblages de **NA1** suivant le substrat utilisé. Si on dépose une solution de **NA1** dans le *n*-tétradécane sur Au(111), on obtient rapidement la formation de lamelles à la surface, dont la structure est présentée sur l'image STM de la Figure 5.21a. De manière similaire au dépôt sur HOPG, les molécules forment des doubles rangées séparées par des zones de chaînes aliphatiques entremêlées. La distance interlamellaire mesurée vaut 3.5 ± 0.1 nm, soit sensiblement la même valeur que celle mesurée sur graphite. Les doubles rangées sont constituées d'un arrangement en zig-zag des noyaux aromatiques. Etant la similarité en tout point avec les résultats STM précédents, le modèle proposé pour cet auto-assemblage est identique à celui introduit auparavant.

Cependant, l'examen attentif de la surface d'or montre une différence majeure avec les résultats obtenus sur graphite, comme l'illustre l'image STM de la Figure 5.21b. Sur cette image, on distingue les lamelles normales (à droite et à gauche), dont les chaînes sont orientées suivant la direction $\langle 110 \rangle$ de l'or, par comparaison avec les lignes de reconstruction visibles par transparence. Au milieu de l'image, on observe également des domaines perpendiculaires aux rangées existantes. Plusieurs points sont à noter :

- La structure interne de ces domaines est identique à celle des lamelles qui les entourent. On retrouve effectivement des rangées de noyaux aromatiques séparés par les zones occupées par les chaînes aliphatiques (clairement identifiables). Dans les rangées, les noyaux aromatiques adoptent également un arrangement en zig-zag. Enfin, la largeur des lamelles est la même que celle précédemment mesurée.
- La croissance à 90° a pour conséquence que les chaînes aliphatiques ne sont plus alignées suivant la direction $\langle 110 \rangle$ de la surface d'or, mais suivant la direction $\langle 112 \rangle$.
- La croissance de ces domaines se fait de manière continue à partir des lamelles ordinaires déjà présentes. En particulier, on remarque que, aux endroits occupés par l'orientation à 90° , les doubles rangées deviennent des simples rangées.

La Figure 5.21c montre de tels domaines occupant des surfaces plus importantes. La présence du bord de marche monoatomique de la terrasse d'or nous permet de confirmer le fait que les chaînes aliphatiques sont orientées suivant la direction $\langle 112 \rangle$. Notons que ce phénomène n'est jamais observé sur le graphite.

Etant donné que la constitution de ces domaines est la même que celle des lamelles ordinaires, nous pouvons postuler que l'assemblage est régi par le même modèle que celui vu précédemment, c'est-à-dire un arrangement tête-queue des noyaux aromatiques avec entremêlement des chaînes alkoxy-. Il convient donc d'expliquer quel est l'origine de la nucléation à 90° . Comme nous l'avons constaté, les doubles rangées usuelles deviennent des simples rangées aux points de croissance

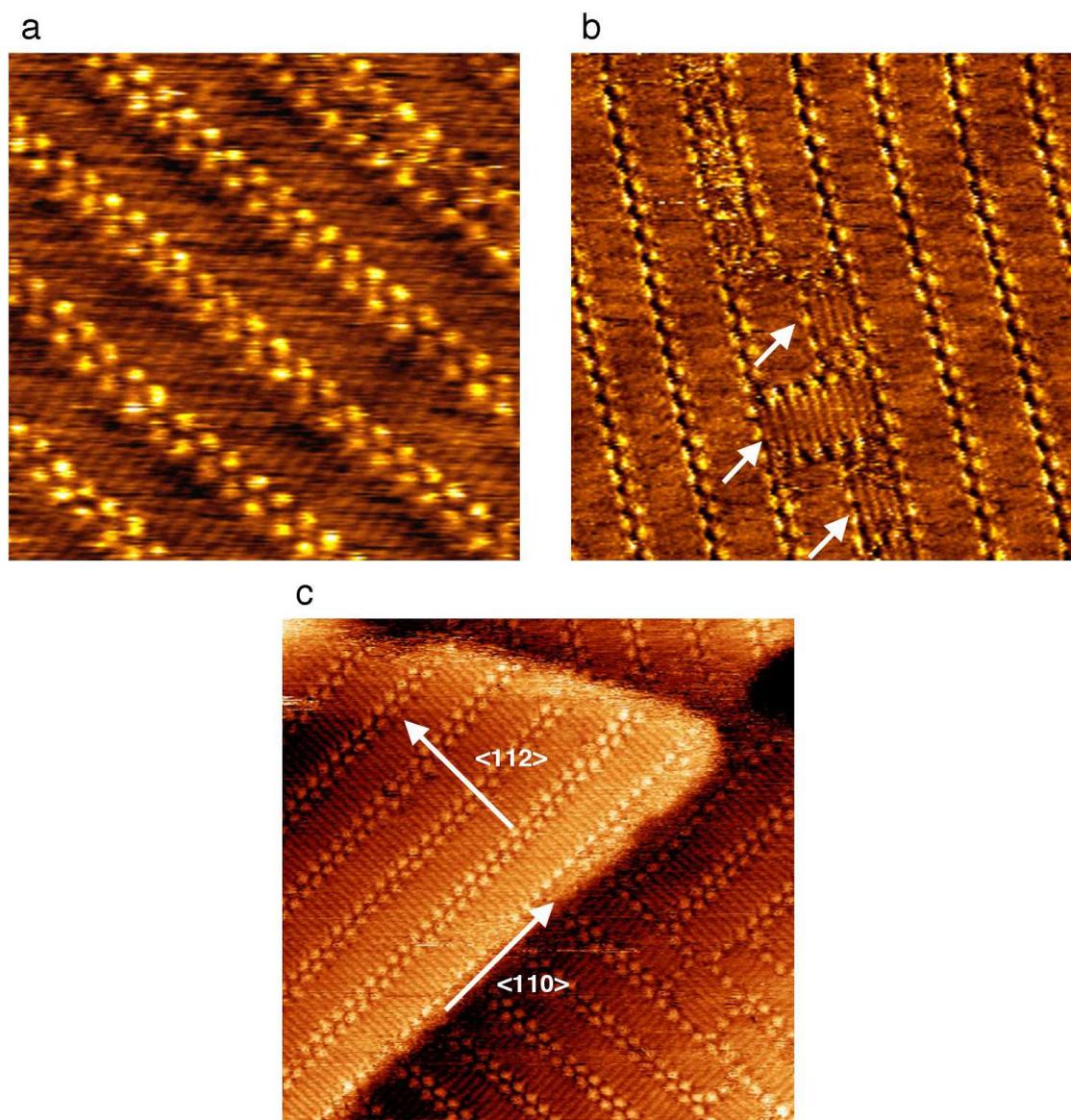


FIG. 5.21 – **Adsorption du composé NA1 sur Au(111)** a) Image STM typique montrant les lamelles formées sur la surface d'or. $14.7 \times 14.7 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.400 \text{ V}$; $I_t = 37 \text{ pA}$ b) Croissance de domaines à 90° (flèches blanches) au sein d'une zone de lamelles ordinaires. $25.0 \times 25.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.400 \text{ V}$; $I_t = 32 \text{ pA}$ c) Couverture des terrasses par des domaines orthogonaux. Les directions cristallographiques de l'or sont indiquées par les flèches blanches. $30.0 \times 30.0 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.150 \text{ V}$; $I_t = 20 \text{ pA}$

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

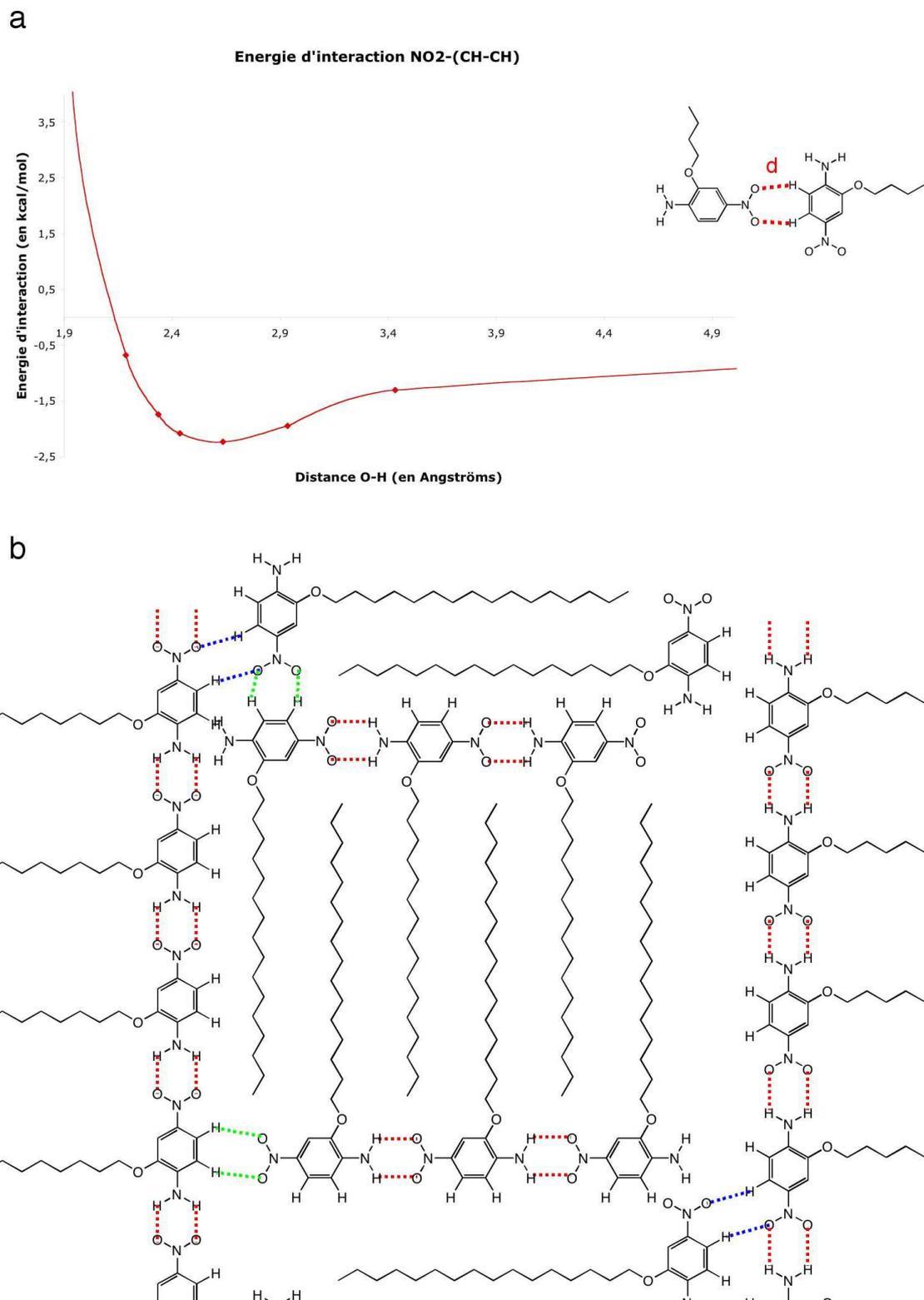


FIG. 5.22 – **Modèle de l'adsorption de NA1 sur Au(111)** a) Tracé de l'énergie d'interaction pour une configuration orthogonale b) Modèle approché pour les images STM observées. Les liaisons H selon la géométrie présentée en a) sont représentées en pointillés vert.

des domaines rectangulaires. Ceci signifie que les noyaux aromatiques interagissent en ces points d'une manière différente de celle vue précédemment.

L'étude de la structure de **NA1** permet de comprendre l'origine de cette interaction. Nous avons déjà vu que le groupe nitro- est susceptible d'engager des liaisons hydrogènes. En raison de son effet électro-attracteur, il active le groupe amino- situé en *para*-, ce qui mène à la formation des arrangements tête-queue déjà mentionnés. Par le même effet, il active également les deux hydrogènes benzéniques latéraux : des liaisons H peuvent également être créées avec ceux-ci. Nous pouvons donc envisager une interaction à 90° entre deux molécules faisant intervenir le groupement NO₂- de l'une et le côté du cycle aromatique pour l'autre. Cette situation est similaire à celle vue sur le composé **LH2** dans le chapitre précédent.

Nous avons calculé l'énergie d'interaction de deux molécules dans cette géométrie pour différentes distances entre les noyaux aromatiques. Le tracé de cette courbe est présenté sur la Figure 5.22a. Nous constatons que le minimum d'énergie est atteint pour une distance O...H de 2.63 Å, et vaut alors 2.23 kcal/mol, soit 1.11 kcal/mol par liaison. Il s'agit de valeurs comparables à celles obtenues pour le composé **LH2** vu précédemment.

A l'aide de ces résultats, nous proposons un modèle approché présenté à la Figure 5.22b. Les liaisons H que nous venons d'introduire sont représentées en pointillés vert. Notons qu'il ne s'agit que d'une approximation des phénomènes observés en STM : les molécules peuvent adopter une configuration légèrement différente afin d'être en équilibre énergétiquement.

Sur HOPG, la croissance des domaines à 90° est très défavorable énergétiquement, puisque les chaînes doivent alors s'aligner sur une direction non-préférentielle de la surface. La formation de la monocouche est donc principalement dirigée par les liaisons H entre groupements NH₂- NO₂-, et les interactions de Van der Waals. Sur Au(111), l'orientation des chaînes selon la direction <112> est possible. Une molécule peut interagir avec un noyau d'une lamelle existante selon des liaisons H du deuxième type, bien que le gain énergétique soit moitié moindre que dans le premier cas. Ceci définit le point de départ de l'orientation à 90°. La nucléation de ce domaine se fait ensuite selon les liaisons H du premier type.

Adsorption sur LaB₆

Nous avons également étudié l'adsorption du composé **NA1** sur un substrat d'hexaborure de lanthane. La surface a été préparée tel que décrit dans le premier chapitre à partir d'un monocristal de LaB₆ provenant de notre laboratoire. Elle est immédiatement recouverte d'une solution du composé organique dans le *n*-tétradécane. Une image STM typique est présentée à la Figure 5.23. On y distingue clairement les terrasses ainsi que les bords de marche du substrat. Les terrasses semblent recouvertes par une couche désorganisée. Nous constatons que sur ce substrat aucun auto-assemblage de **NA1** n'est observé.

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

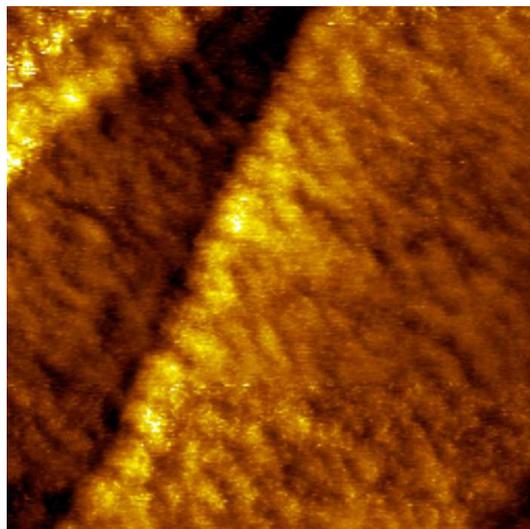


FIG. 5.23 – **Adsorption de NA1 sur LaB₆** Les bords de marche de la surface sont visibles mais aucun auto-assemblage n'est observé. $90.0 \times 90.0 \text{ nm}^2$; $U_t = -0.150 \text{ V}$; $I_t = 30 \text{ pA}$

5.2.4 Adsorption de NA2 : étude STM et XPS

Nous allons à présent étudier l'adsorption du composé **NA2**, isomère de position de **NA1**. Nous débuterons l'analyse par l'étude STM des monocouches formées sur graphite et sur or. Nous verrons ensuite l'apport de la spectroscopie XPS dans l'identification de celle-ci.

Etude STM

La Figure 5.24 résume les résultats obtenus par STM sur les deux substrats. L'image de la Figure 5.24a est obtenue sur un substrat de graphite, tandis que l'image de la Figure 5.24b est obtenue sur Au(111). On constate que les structures sont quasiment identiques et indépendantes du substrat. Des doubles rangées de spots brillants (noyaux aromatiques) sont observées, séparées par les chaînes alkoxy-. La distance inter-lamellaire vaut $3.9 \pm 0.1 \text{ nm}$ sur HOPG, et $3.7 \pm 0.1 \text{ nm}$ sur Au(111). Les chaînes forment un angle de 30° avec l'axe des rangées. On constate de plus que ces chaînes ne sont pas entremêlées (l'écartement entre chaque chaîne vaut 5 \AA).

La déviation de l'axe des chaînes par rapport à la normale des rangées conduit à la séparation de la surface en domaines chiraux. Nous pouvons observer ce phénomène sur l'image de la Figure 5.24b. Cette image est clairement séparée en deux parties en son milieu. En étudiant l'angle formé par les chaînes alkoxy- par rapport à l'axe des rangées, on constate que les deux domaines ne peuvent se déduire l'un de l'autre par une simple rotation 2D, mais par un plan miroir comme montré dans l'insert. Les deux domaines observés sont donc énantiomères 2D l'un de l'autre.

Etant donné la similarité au niveau de la structure de la monocouche dans le cas des deux substrats, nous allons ici présenter un modèle de l'auto-assemblage pour la surface de graphite, le modèle pour la surface d'or s'en déduisant de façon simple. Ce modèle est présenté à la

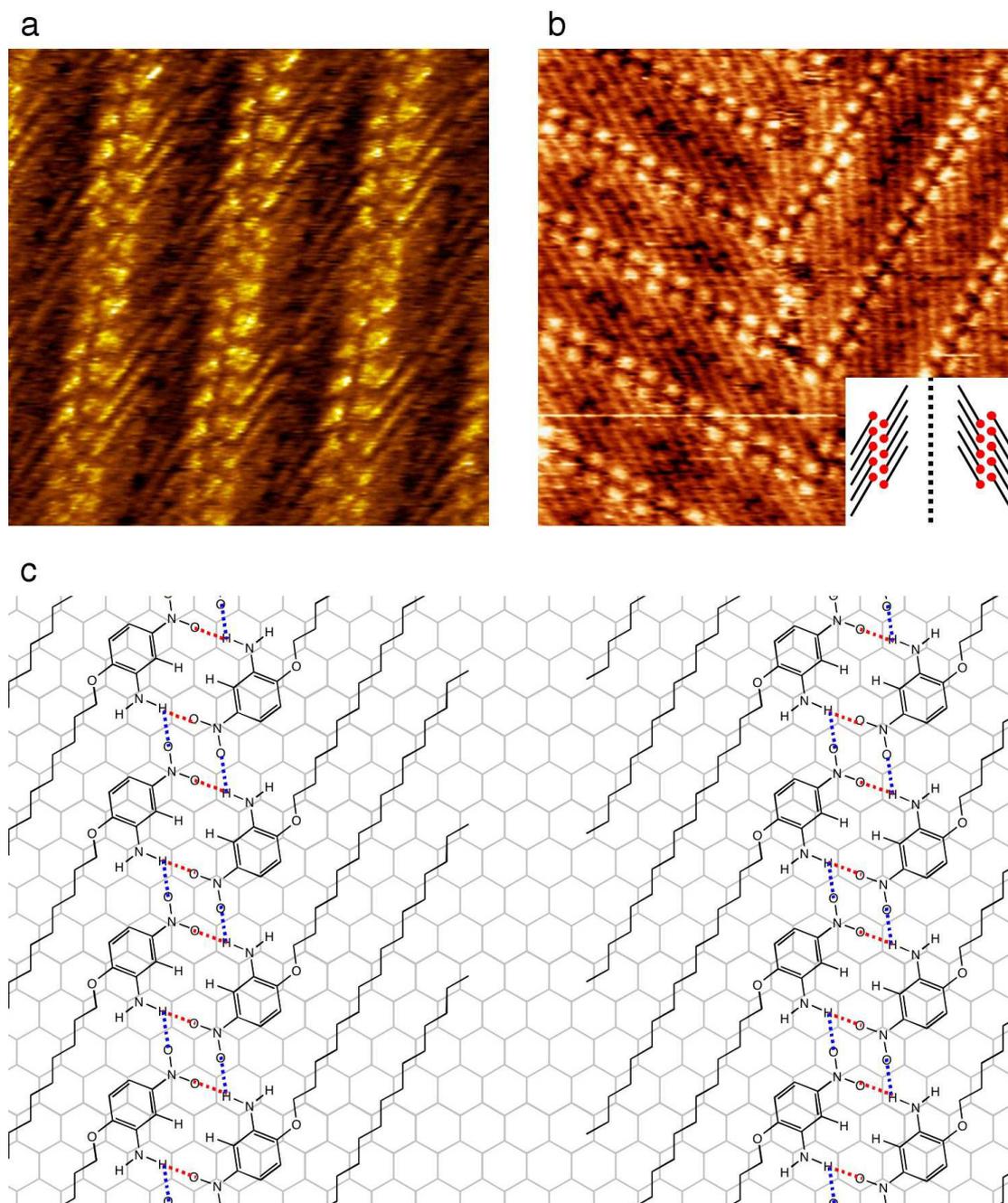


FIG. 5.24 – **Adsorption de NA2** a) Monocouche sur graphite HOPG. $15.0 \times 15.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.258 \text{ V}$; $I_t = 11 \text{ pA}$ b) Monocouche sur Au(111) - En insert : les deux domaines observés se déduisent l'un de l'autre par un plan miroir. $18.0 \times 18.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.300 \text{ V}$; $I_t = 18 \text{ pA}$ c) Modèle proposé pour l'adsorption du composé sur le graphite. Les liaisons hydrogènes sont représentées en pointillés rouges et bleus.

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

Figure 5.24c. Les chaînes alkoxy- sont alignés suivant les directions préférentielles du graphite. La distance entre chaînes provenant d'une même rangée est de 5 Å, soit la distance d'équilibre entre les chaînes d'alcanes. Dans une telle configuration, il est impossible que les chaînes provenant d'une rangée adjacente puisse s'entremêler avec les premières. Les alignements de chaînes sont donc juxtaposés l'un à l'autre. Au sein d'une double rangée, la cohésion des noyaux aromatiques est assurée par la présence de liaisons H intermoléculaires entre les groupements amino- et les groupements nitro-. Pour deux molécules face-à-face, ces groupements sont complémentaires au niveau de l'association supramoléculaire (pointillés rouges sur le modèle). De plus, chaque molécule peut également engager des liaisons H avec ses deux voisines supérieures et inférieures (pointillés bleus sur le modèle). La configuration finale obtenue est celle où un hydrogène du groupement amino- pontre deux oxygènes provenant de deux groupements nitro- différents. En d'autres termes, chaque oxygène d'un même groupement nitro- se trouve engagé avec deux hydrogènes différents provenant de molécules adjacentes.

Etude XPS

Nous avons également utilisé le composé **NA2** afin de tester la robustesse des monocouches physisorbées de ces dérivés de colorants. Pour cela nous avons étudié par XPS des surfaces d'or sur lesquelles nous avons déposé une solution de ces molécules. Le protocole expérimental est le suivant :

- Les substrats utilisés sont des couches d'or déposées par évaporation sur des lames de verre. Une couche de chrome intermédiaire permet la bonne adhésion de l'or. La morphologie de la surface a été étudiée par AFM et est montrée dans l'insert de la Figure 5.25.
- Les substrats vierges sont plongés dans l'acétone bouillante pendant 10 min, puis dans l'acide sulfurique 98% pendant 30 min. Ils sont alors rincés à l'eau distillée, plongés à nouveau dans l'acétone bouillante pendant 10 min. Ces étapes permettent de nettoyer la surface et de la débarrasser d'éventuelles molécules organiques présentes.
- Les substrats sont alors déposés immédiatement dans une solution de **NA2** dans l'éthanol absolu (1 mg/mL). Après 40 min, ils sont rincés à l'éthanol absolu et immédiatement introduit dans la chambre d'analyse.

Etant donné la présence inévitable de pollution dans les zones correspondants au carbone et à l'oxygène, nous nous focalisons sur l'étude de la zone correspondant au niveau de coeur 1s de l'azote. La Figure 5.25 présente les spectres enregistrés en incidence rasante pour un substrat vierge et un substrat préparé selon la méthode ci-dessus.

Dans le cas du substrat vierge, nous constatons la présence d'un pic large de très faible amplitude : il s'agit d'impuretés dues à la présence de tantale sur le porte-échantillon. Le spectre du substrat contenant **NA2** montre en revanche la présence d'au moins 3 pics, bien que leurs amplitudes soient faibles. Ces pics centrés sont respectivement centrés sur 400, 403 et 407 eV.

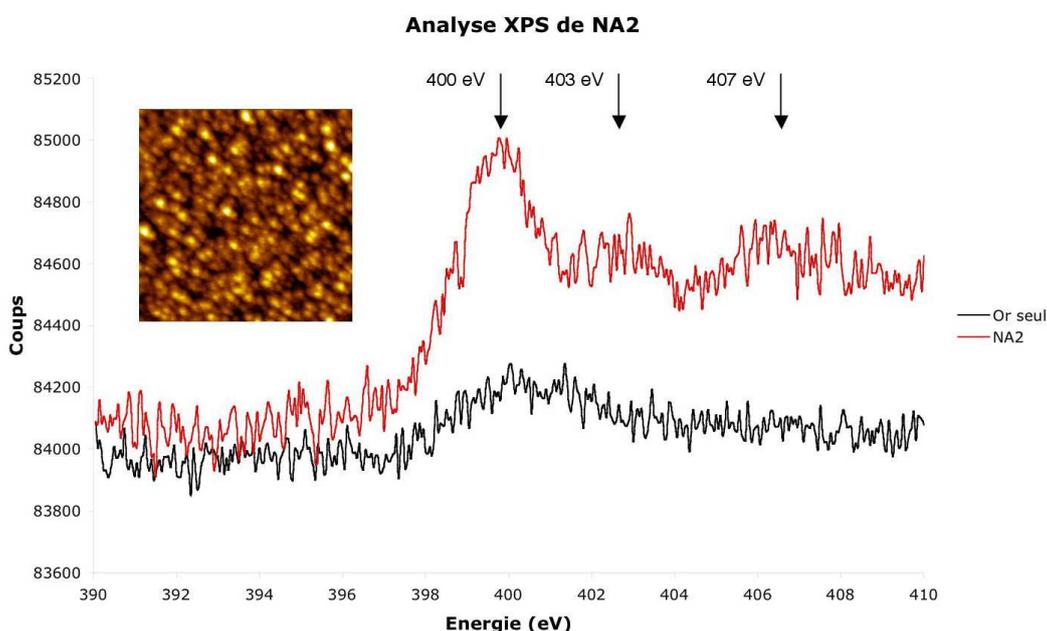


FIG. 5.25 – Analyse XPS d'un dépôt de NA2 sur Au(111) Spectres XPS (région de l'azote) enregistrés sur un échantillon d'or seul (en noir) et un échantillon d'or recouvert de molécules de NA2 (en rouge) - En insert : image AFM ($1.7 \times 1.7 \mu\text{m}^2$) de la surface d'or utilisée

Nous n'avons pas déconvolué le signal en gaussiennes en raison du bruit de fond important observé sur ces spectres.

Les résultats XPS sont suffisants pour affirmer la présence de la monocouche de NA2 sur ces surfaces irrégulières. Une panne machine nous a cependant empêché de poursuivre cette étude, notamment en vue de déterminer à quoi correspondent les différents pics.

5.2.5 Modes d'adsorption de NA3 sur graphite et or

Nous étudions maintenant les propriétés d'adsorption du composé NA3. En raison de la présence de deux chaînes aliphatiques au lieu d'une, nous attendons des changements particuliers dans la structure des monocouches de NA3, par comparaison avec les composés précédents.

Etude sur HOPG

La Figure 5.26a présente une image STM correspondant au dépôt d'une solution de NA3 dans le phényloctane sur une surface de HOPG. On y distingue des rangées brillantes : chaque rangée est encadrée par deux canaux de contraste STM faible mais cependant différents l'un de l'autre. Ces espaces sont donc inéquivalents comme le montre l'image haute résolution de la Figure 5.26b. Sur cette image, on observe que les rangées brillantes sont constituées d'alignements simples de noyaux aromatiques, et non de double rangées à la différence des arrangements

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

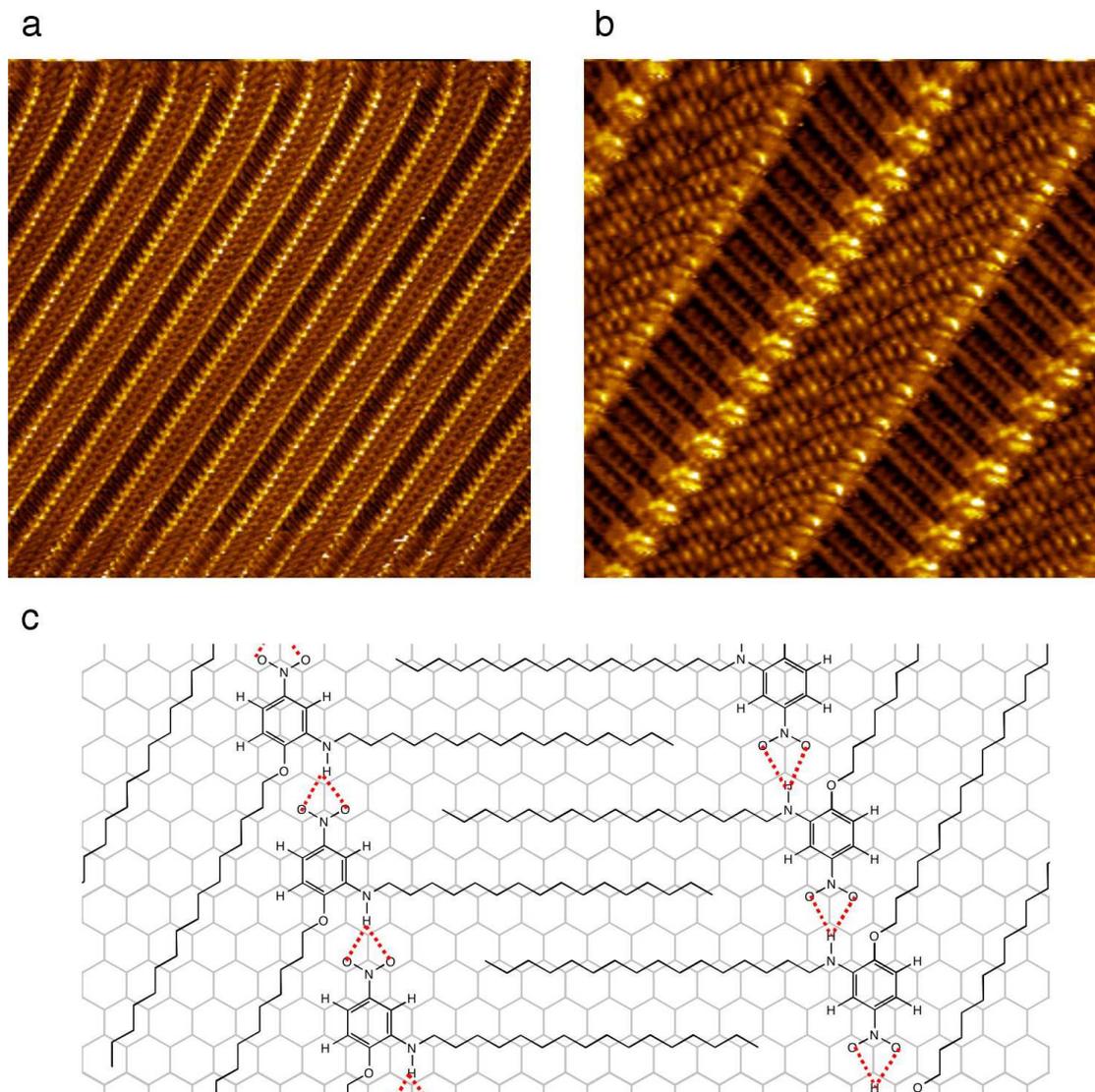


FIG. 5.26 – Adsorption de NA3 sur HOPG a) Echelle large $50.0 \times 50.0 \text{ nm}^2$; $U_t = -1.00 \text{ V}$; $I_t = 300 \text{ pA}$ b) Haute résolution $11.5 \times 11.5 \text{ nm}^2$; $U_t = -1.00 \text{ V}$; $I_t = 300 \text{ pA}$ c) Modèle proposé de l'auto-assemblage

obtenus avec les nitro-amines précédentes. Les chaînes aliphatiques prennent place de part et d'autre de ces alignements. Nous constatons que les canaux occupés par les chaînes sont bien de contraste STM différent. Dans les canaux les plus sombres, les chaînes font un angle de $12^\circ \pm 2^\circ$ avec l'axe des rangées brillantes. La taille de ces canaux est de $2.6 \pm 0.1 \text{ nm}$. Dans les canaux les plus clairs, les chaînes forment un angle de $42^\circ \pm 2^\circ$ avec l'axe des noyaux. Ces canaux sont plus grands que les premiers et ont une taille de $2.9 \pm 0.1 \text{ nm}$. La structure des chaînes y est visible : remarquablement, la totalité des groupes CH_2 individuels y est visible dans la majorité

des cas. La différence de contraste STM suivant le canal considéré suggère que les chaînes n'ont pas la même géométrie d'adsorption sur le graphite dans les deux cas.

Le modèle proposé pour cet auto-arrangement est présenté à la Figure 5.26c. D'après les observations ci-dessus, les deux chaînes d'une même molécule forment un angle d'environ 120° . Nous alignons l'une des chaînes selon une direction préférentielle du graphite : cet alignement correspond aux canaux les plus sombres. La deuxième chaîne est alors également alignée sur une des directions préférentielles de la surface mais elle se trouve décalée par rapport à la position la plus stable : ceci explique le contraste STM plus élevé ainsi que la visibilité des groupes CH_2 . L'orientation de l'axe des noyaux conduit à la formation d'une liaison H "faible" en pont entre un des hydrogènes de l'amine secondaire et le groupement nitro d'une molécule voisine, assurant ainsi la croissance unidirectionnelle des rangées.

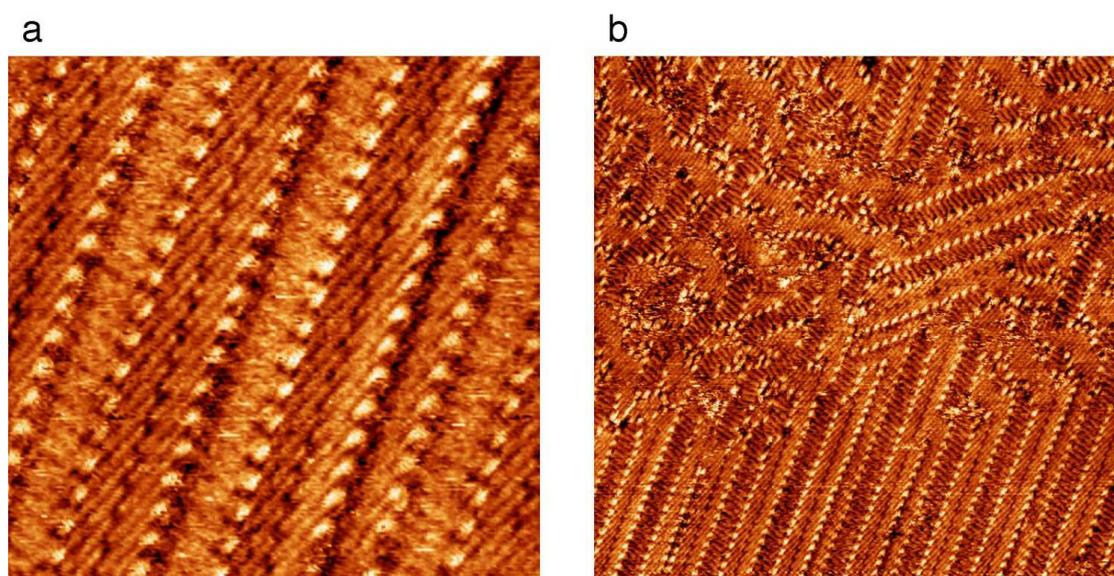


FIG. 5.27 – **Adsorption de NA3 sur Au(111)** a) Détails de la structure de la monocouche formée $19.1 \times 19.1 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.200 \text{ V}$; $I_t = 35 \text{ pA}$ b) Image à grande échelle montrant l'ordre à courte portée des lamelles. $60.0 \times 60.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 0.200 \text{ V}$; $I_t = 35 \text{ pA}$

Sur Au(111), l'organisation à petite échelle de **NA3** est identique à celle observée sur le graphite, comme le montre l'image STM de la Figure 5.27a. Cependant, à plus grande échelle, ces alignements se poursuivent rarement au delà de quelques dizaines de nanomètres, comme l'illustre l'image STM de la Figure 5.27b. Des lamelles y sont observées, présentant souvent des défauts, entre lesquelles se trouvent des zones désorganisées et ondulantes. Dans ces zones, les chaînes des molécules restent visibles, ce qui indique une absence de mobilité à la surface. Il semble donc qu'il s'agisse plus d'un mode d'absorption particulier à la surface d'Au(111) que d'une absence totale de physisorption. Les raisons d'un tel phénomène sont inexplicables. Nous pouvons cependant émettre l'hypothèse que les nombreuses liaisons H "faibles" inter-

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

moléculaires possibles et la plus grande liberté d'orientation des chaînes alkyles sur l'or sont à l'origine de cette état 2D particulier.

5.2.6 Spectroscopie I-V sur les monocouches de NA3

Afin d'étudier les propriétés électroniques des auto-assemblages formés par les dérivés **NA**, nous avons entrepris d'enregistrer les courbes I-V sur une monocouche de **NA3**. Ce composé a été choisi en raison de sa plus grande stabilité sur la surface, due au fait qu'il possède deux chaînes aliphatiques au lieu d'une. Il est donc *a priori* plus résistant aux effets provoqués par les champs électriques intenses. La zone de mesure pour l'image de topographie a été restreinte à $14.0 \times 14.0 \text{ nm}^2$, avec un point de consigne correspondant à une tension d' 1V et un courant tunnel de 300 pA. Les courbes STS ont été enregistrées à de multiples reprises sur une grille de 25 points. La rampe de tension utilisée va de 1V à -1V en 0.01s.

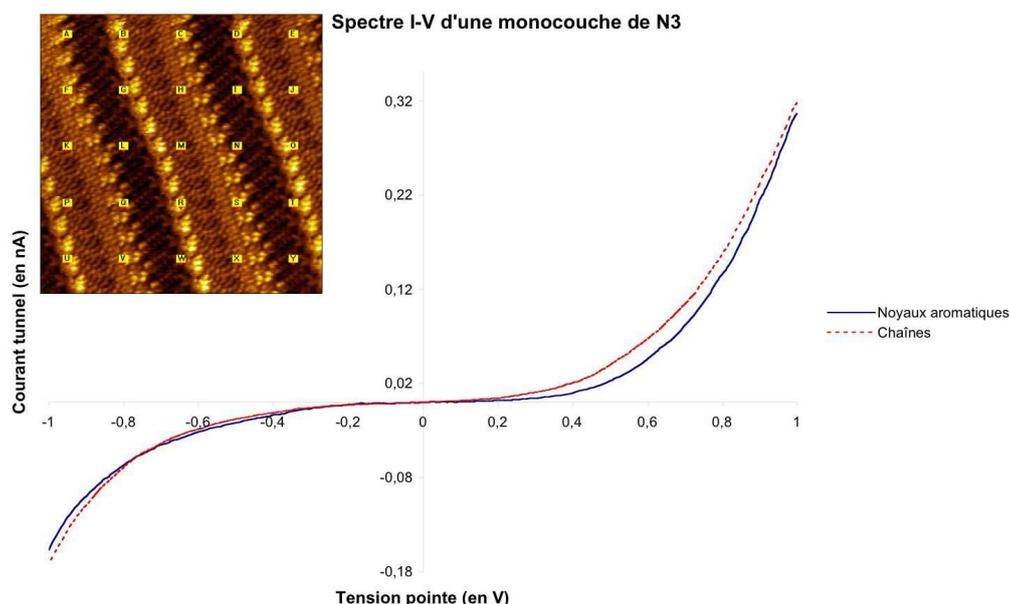


FIG. 5.28 – **Expériences de spectroscopie STS sur une monocouche de NA3** L'image STM en insert ($14.0 \times 14.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 1.000 \text{ V}$; $I_t = 300 \text{ pA}$) montre la grille de mesure utilisée (rectangles jaunes). La courbe en trait bleu plein représente un spectre I-V moyenné de 38 mesures prises au-dessus des noyaux aromatiques. La courbe en traits pointillés rouge représente un spectre I-V moyenné de 42 mesures prises au-dessus des chaînes aliphatiques.

La Figure 5.28 présente les courbes I-V obtenues sur une monocouche de **NA3** dans le phényloctane. L'image en insert montre la topographie de la zone étudiée. Les points de la grille de mesure sont situés à la verticale des molécules, soit au-dessus des noyaux aromatiques, soit au-dessus des chaînes aliphatiques. La courbe en trait bleu plein est une moyenne sur 38 mesures des spectres I-V enregistrées au-dessus des noyaux, tandis que la courbe en traits pointillés rouges est une moyenne sur 42 mesures des spectres I-V enregistrées au-dessus des chaînes hydrophobes.

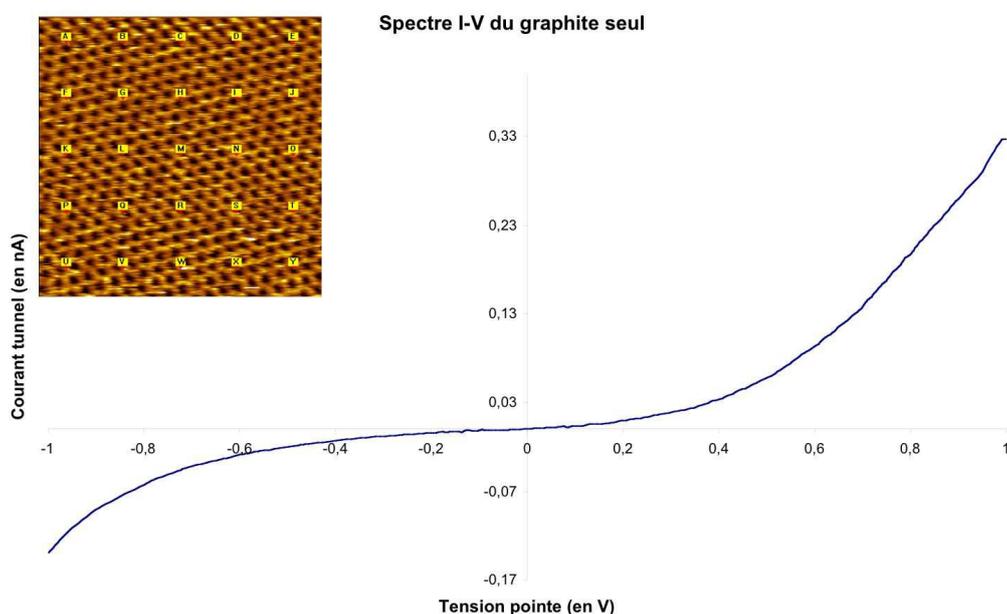


FIG. 5.29 – **Expériences de spectroscopie STS sur une surface de graphite seule** L'image STM en insert ($5.0 \times 5.0 \text{ nm}^2$; $U_t = 1.000 \text{ V}$; $I_t = 300 \text{ pA}$) montre la grille de mesure utilisée. La courbe un spectre I-V moyenné de 45 mesures prises sur la surface du HOPG.

Nous constatons que dans les deux cas, les courbes sont quasiment identiques. Ces courbes sont asymétriques : le courant tunnel est plus important pour les tensions de pointe positives que pour les tensions de pointe négatives. Nous sommes donc en présence d'un effet de rectification, dont le coefficient vaut 1.9 ± 0.05 .

Le phénomène de rectification observé semble indépendant de la zone de la molécule sondée par la pointe puisque l'effet est le même aussi bien au-dessus des parties aromatiques qu'au-dessus des parties aliphatiques. Ces parties ont cependant des propriétés électroniques différentes. Les niveaux HOMO et LUMO présentés dans l'introduction ont pour origine les orbitales π du noyau aromatique, et sont proches en énergie (environ 3.5 eV). Les chaînes hydrophobes sont uniquement constitués de liaisons σ : les orbitales frontières correspondantes sont donc beaucoup plus éloignées en énergie l'une de l'autre (de l'ordre de 10 eV). Il est donc peu probable que le composé **NA3** physisorbé sur la surface de graphite soit à l'origine de la rectification observée. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons enregistré des courbes I-V sur une surface de graphite nue dans le phényloctane. Les résultats sont présentés sur la Figure 5.29.

L'image en insert montre le réseau hexagonal formé par les atomes de carbone de la surface. La très bonne résolution obtenue nous permet d'affirmer sans ambiguïté que nous sondons effectivement la surface avec la pointe STM. La courbe est une moyenne sur 45 mesures des spectres I-V enregistrés au dessus de la surface. Comme nous pouvons le voir, l'effet de rectification est présent même en l'absence de molécules adsorbées. Les mesures STS enregistrées font

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

donc effectivement apparaitre un effet indépendant de la monocouche physisorbée présente à la surface.

Nous pouvons avancer certaines hypothèses concernant l'interprétation de ce résultat. Les tensions appliquées sont élevées : le champ électrique entre la pointe et l'échantillon est donc très intense, de l'ordre de 10^9 V/m. Le graphite étant un matériau mou organisé en feuillets, il est probable qu'il puisse se déformer au cours de la mesure. Plus spécifiquement, le feuillet de la surface peut subir une déformation dans le plan vertical sous l'effet d'une force attractive due à la pointe. Ce phénomène a déjà été décrit par Kusunoki *et al.* [181]. Cette déformation serait à l'origine de l'asymétrie des courbes I-V. Notons que les mesures de courbes I-V réalisées sur les monocouches de **NA3** sur l'or n'ont pas permis d'obtenir des résultats reproductibles.

Nous pouvons également nous demander pour quelles raisons la monocouche n'induit aucun effet, même minime, sur les courbes I-V. Nous avons mentionné plus haut le cadre théorique dans lequel nous avons inscrit l'étude des composés de type nitro-amine. Nous avons en particulier insisté sur la double asymétrie géométrique et électronique de la molécule physisorbée sur la surface nécessaire pour obtenir une courbe I-V. Les niveaux HOMO et LUMO de **NA3** sont effectivement positionnés de manière asymétrique par rapport au niveau de Fermi du graphite (4.7 eV). En revanche, nous ne pouvons pas savoir si la molécule est positionnée de manière asymétrique dans l'espace entre la pointe et l'échantillon. Si ce n'est pas le cas, il est alors probable qu'aucun effet notable ne soit obtenu sur les courbes I-V.

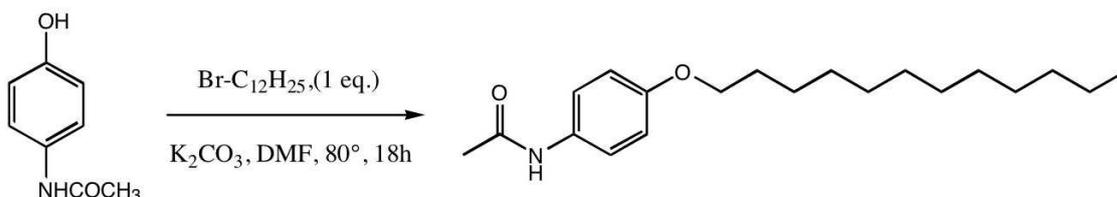
5.2.7 Conclusion

Nous avons étudié dans cette section l'adsorption d'une série de composés nitro-amines sur des surfaces de graphite et d'or, en vue d'applications dans l'électronique moléculaire. La présence simultanée d'une fonction amine primaire ou secondaire et d'un groupe nitro- a un double avantage, puisqu'elle permet d'une part de réduire le gap électronique HOMO-LUMO, et de profiter des interactions faibles de type liaison hydrogène pouvant se développer entre ces deux fonctionnalités. Ces molécules possèdent également une ou plusieurs chaînes aliphatiques afin de profiter des interactions de Van der Waals inter-moléculaires, mais aussi molécule-substrat notamment dans le cas du dépôt sur HOPG. Nous avons constaté que ces composés formaient très facilement des monocouches ordonnées sur les deux types de surfaces. L'utilisation du graphite comme substrat induit généralement la croissance de domaines de plus grande taille que dans le cas de l'or, à cause des interactions plus fortes entre les chaînes hydrophobes et la surface. Si la formation de monocouches auto-assemblées s'effectue facilement, nous n'avons cependant pas réussi à caractériser les propriétés électroniques de celles-ci au travers des mesures de spectroscopie STS. Ce travail ouvre néanmoins des perspectives intéressantes sur l'utilisation de monocouches auto-assemblées dans l'électronique moléculaire. En suivant la même approche concernant le design moléculaire, d'autres composés pourraient être synthétisés et déposés, ayant des structures électroniques plus adaptées. Il serait également possible de mettre à profit les propriétés optiques de ces molécules pour envisager un contrôle photo induit de la monocouche.

Annexe du Chapitre 5

Synthèse des molécules

1-dodecyloxy-4-acetamido-benzene PL1 :



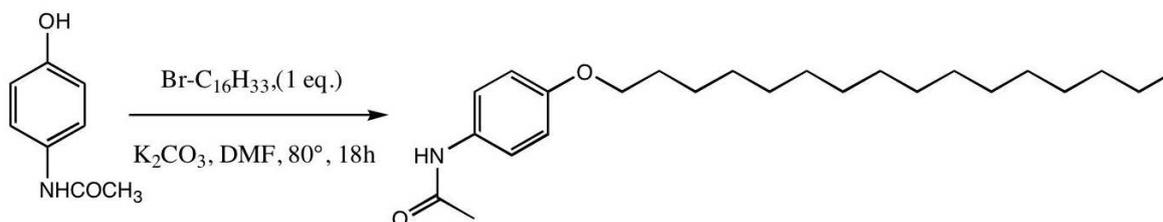
Dans 35 mL de DMF, on introduit successivement 0.5g de paracétamol (3.31 mmol), 0.79 mL de 1-bromododecane (0.83g, 3.31 mmol) et 0.913g de carbonate de potassium (6.62 mmol). On laisse sous agitation à 80°C pendant 18h. On quenche le milieu réactionnel avec 150 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 % et on filtre le solide formé. Le produit brut est recristallisé dans l'acétonitrile pour donner une poudre blanche, $m = 0.73\text{g}$, Rdt = 69 %.

RMN ^1H : 7.57 (s, 1H), 7.37 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 3.92 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.14 (s, 3H), 1.75 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.26 (m, 16H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H)

RMN ^{13}C : 168.3, 155.9, 130.8, 121.9, 114.6, 68.2, 31.9, 29.6-29.2, 26.0, 24.2, 22.6, 14.1

1-hexadecyloxy-4-acetamido-benzene PL2 :

La synthèse est analogue à celle ci-dessus.

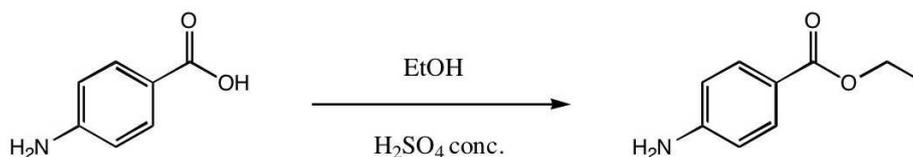


RMN ^1H : 7.57 (s, 1H), 7.37 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 3.92 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.14 (s, 3H), 1.75 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.26 (m, 24H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H)

RMN ^{13}C : Similaire à ci-dessus

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

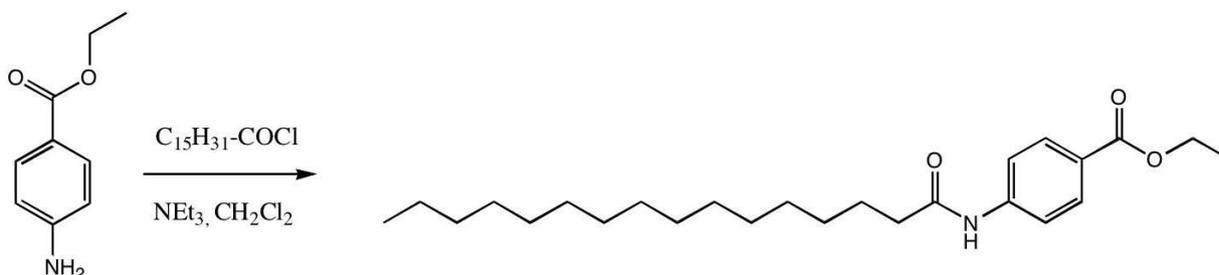
4-aminobenzoate d'éthyle - Benzocaïne :



Dans 50 mL d'éthanol à 95%, on introduit 2.7 g d'acide *para*-aminobenzoïque, puis 2.5 mL d'acide sulfurique à 98%. Le mélange est chauffé au reflux jusqu'à disparition du précipité formé, puis ramené à température ambiante. On quenche la solution avec 500 mL d'une solution de carbonate de potassium à 10% et on filtre le solide formé. Après séchage, on obtient la benzocaïne sous forme d'une poudre blanche pouvant être utilisée directement dans l'étape suivante. Rendement quantitatif.

RMN ¹H : 7.86 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.64 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 4.32 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.04 (s, 2H), 1.36 (t, J = 7.1 Hz, 3H)

Palmitamide de benzocaïne :



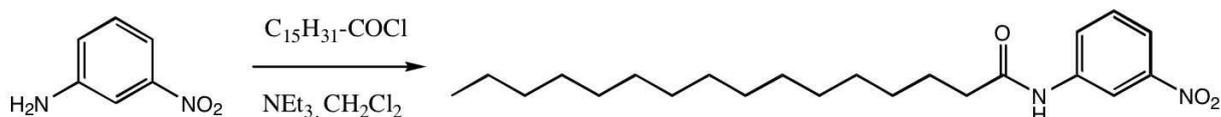
Dans 60 mL de dichlorométhane, on introduit successivement 1g de benzocaïne (6.53 mmol), 1.98 mL de chlorure de palmitoyle (6.53 mmol) et 0.94 mL de triéthylamine (6.53 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 24h. On ajoute alors 100 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M (3x50 mL), une solution aqueuse de soude 1M (3x50 mL) et une solution aqueuse de NaCl (3x50 mL). Après séchage sur MgSO₄ et évaporation sous vide, le solide est recristallisé dans l'acétonitrile pour donner le palmitate de benzocaïne sous forme d'une poudre blanche, m = 1.61g, Rdt = 63 %.

RMN ¹H : 7.99 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.29 (s, 1H), 4.35 (q, 7.2 Hz, 2H), 2.38 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.38 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 1.35 (m, 2H), 1.25 (m, 22H), 0.88 (t, J = 7.1 Hz, 3H)

Utilisation des interactions faibles pour l'immobilisation de molécules fonctionnelles

RMN ^{13}C : 171.8, 166.1, 142.1, 130.7, 125.6, 118.7, 60.8, 37.8, 31.8, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 29.2, 25.4, 22.6

Palmitamide de 3-nitro-benzyl :

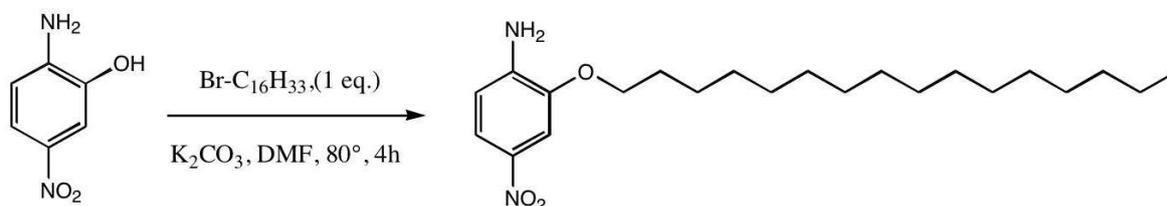


Dans 60 mL de dichlorométhane, on introduit successivement 1g de 3-nitro-aniline (7.24 mmol), 2.19 mL de chlorure de palmitoyle (7.24 mmol) et 1.1 mL de triéthylamine (7.24 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 6h. On ajoute alors 100 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M (3x50 mL), une solution aqueuse de soude 1M (3x50 mL) et une solution aqueuse de NaCl (3x50 mL). Après séchage sur MgSO₄ et évaporation sous vide, le solide est obtenu pur sous la forme d'une poudre blanche, m = 1.95g, Rdt = 72 %.

RMN ^1H : 8.38 (m, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.47 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 2.41 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.29 (m, 24H), 0.87 (t, J = 6.5 Hz, 3H)

RMN ^{13}C : 172.0, 148.4, 139.0, 129.7, 125.4, 118.6, 114.4, 37.6, 31.8, 29.6-29.2, 25.4, 22.6, 14.0

1-amino-2-hexadécyloxy-4-nitrobenzène NA1 :

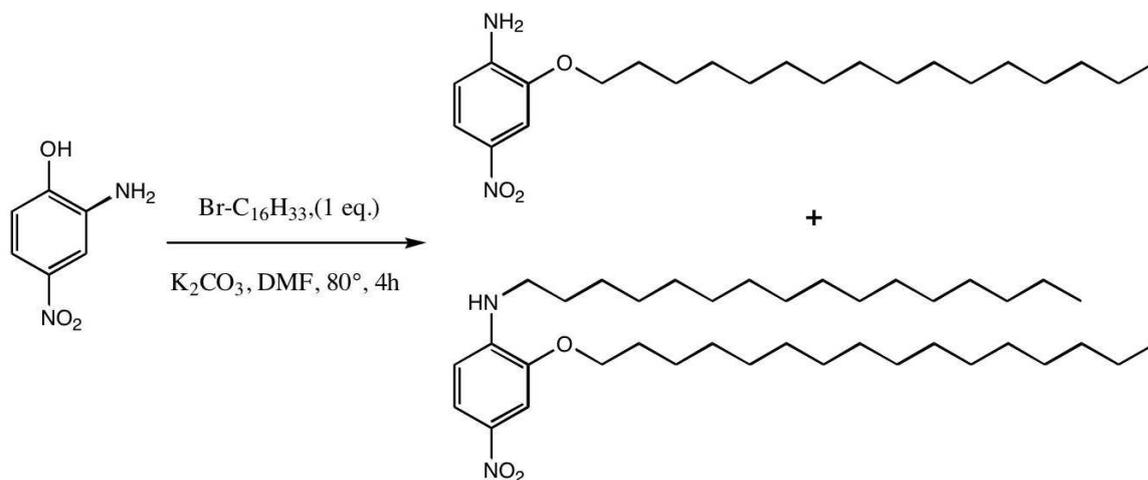


RMN ^1H : 7.80 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 7.65 (s, 1H), 6.63 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 4.53 (s, 2H), 4.07 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.84 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.26 (m, 24H), 0.88 (t, J = 6.1 Hz, 3H)

RMN ^{13}C : 144.8, 143.2, 138.7, 118.8, 111.6, 106.5, 68.8, 31.8, 29.6-28.9, 25.9, 22.6, 14.0

5.2 Monocouches auto-assemblées de colorants nitro-amines pour l'électronique moléculaire

1-hexadécyloxy-2-amino-4-nitrobenzène NA2 et 1-hexadécyloxy-2-hexadécylamino-4-nitrobenzène NA3 :



1-hexadécyloxy-2-amino-4-nitrobenzène NA2

RMN ¹H : 7.59 (dd, J₁ = 6.1 Hz, J₂ = 2.7 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 4.37 (m, 1H), 4.08 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.18 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.68 (m, 2H), 1.26 (m, 48H), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 6H)

RMN ¹³C : 150.8, 142.2, 112.7, 108.4, 103.4, 99.4, 68.9, 43.3, 31.8, 29.6-28.9, 27.0, 25.9, 22.6, 14.0

1-hexadécyloxy-2-hexadécylamino-4-nitrobenzène NA3 :

RMN ¹H : 7.66 (dd, J₁ = 6.2 Hz, J₂ = 2.7 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 6.77 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 4.08 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 4.05 (s, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.26 (m, 24H), 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H)

RMN ¹³C : 151.4, 136.6, 114.8, 109.6, 108.8, 68.9, 31.8, 29.6, 29.2, 28.9, 25.9, 22.6, 14.0

Conclusion

Les travaux présentés dans ce manuscrit se sont focalisés sur l'étude du rôle des interactions faibles dans les processus d'auto-assemblages de molécules organiques fonctionnelles sur des surfaces d'or Au(111) et de graphite HOPG. Notre approche a été double, à la fois expérimentale et théorique. En effet, en raison du lien existant entre structure chimique et morphologie des nanostructures formées, nous avons été amenés à synthétiser un certain nombre de composés afin de tester nos hypothèses. Les monocouches auto-assemblées ont été imagées par microscopie tunnel à l'interface liquide-solide. Nous avons cherché dans tous les cas à expliquer les phénomènes observés par des modèles appropriés : ceci nous a amené dans certains cas à utiliser des outils de modélisation de chimie quantique afin d'apporter un support théorique à nos investigations.

Au cours du premier chapitre, nous avons étudié l'adsorption de deux familles de molécules contenant une triple liaison sur les surfaces d'Or(111), les cétones propargyliques d'une part et les acides propioliques d'autre part, afin de préciser la nature de certaines interactions avec la surface, découvertes au cours de travaux antérieurs. Nous avons montré que les cétones propargyliques s'auto-organisaient sur l'or en formant des lamelles, et nous avons étudié la généralité de ce résultat en faisant varier la nature des substituants portés de part et d'autre de la triple liaison. Ce mode d'adsorption est attribué à la formation d'une interaction de type complexe métallique entre la triple liaison et la surface d'or. Les acides propioliques montrent un comportement plus riche, principalement lié à la présence de la fonction acide carboxylique et moins à celle de la triple liaison. Nous avons ensuite cherché à étudier l'influence d'interactions intra-moléculaires particulières, les liaisons hydrogène "faibles". Nous avons pour cela synthétisé des dérivés aromatiques en série benzénique et pyridinique, et étudié leur adsorption sur les surfaces d'Or(111). Nous avons montré l'existence de liaisons hydrogène du type C-H...O et C-H...N, appuyé par des calculs théoriques. Nous avons également discuté de l'influence de divers paramètres comme les interactions de Van der Waals dues aux chaînes aliphatiques et l'importance du solvant de dépôt. Le dernier chapitre nous a permis d'utiliser les connaissances développées afin d'immobiliser des molécules fonctionnelles sur des surfaces de graphite et d'or. Ainsi des monocouches de dérivés du paracétamol et de la benzocaïne, pouvant servir pour des applications biologiques et/ou médicales, ont été réalisées. De même, nous avons étudié les auto-assemblages formés par des dérivés de composés "push-pull" de type nitro-amines, potentiellement utiles pour l'électronique moléculaire.

Les travaux menés sont susceptibles d'ouvrir de nouveaux champs d'investigation, qui peuvent éventuellement dépasser le cadre de la simple étude par STM. Ainsi, l'étude menée sur les cétones propargyliques est à mettre en relation avec les développements récents de la catalyse par l'or en chimie organique. Caractériser l'interaction entre la triple liaison et la surface d'or par d'autres méthodes que la STM permettrait par exemple de quantifier sa nature et donc de préciser le mécanisme de ces réactions. L'étude des liaisons hydrogènes "faibles" s'est limitée dans cette thèse à des cas simples faisant intervenir des atomes d'azote ou d'oxygène et des hydrogènes aromatiques. Grâce aux connaissances introduites sur ces liaisons, nous pouvons envisager une étude plus systématique, faisant éventuellement intervenir des atomes de nature différente comme le brome, le chlore, etc. Nous avons également pu montrer que la plupart de ces composés formaient des nano-cavités à la surface : elles pourraient donc être utilisées pour accueillir une deuxième espèce moléculaire, telle que le C₆₀. Dans le domaine de la nanomédecine, plusieurs perspectives sont envisageables. Les molécules présentées dans cette thèse sont relativement simples : un axe de recherche futur consisterait à créer des dérivés plus complexes à partir d'autres principes actifs et d'étudier leur adsorption sur graphite ou or. Il convient de mentionner que des travaux sont actuellement en cours au laboratoire sur des dérivés anti-tumoraux de type triazatrinaphtylène, et leurs propriétés d'adsorption sur HOPG. Les substrats plans utilisés dans cette étude conviennent comme modèles mais ne peuvent pas être utilisés *in-vivo* : il serait particulièrement utile d'analyser l'adsorption de ces mêmes composés organiques sur des nano-objets comme le C₆₀, les nanotubes, ou bien encore le carbone poreux. Les propriétés biologiques de ces matériaux pourraient alors être décrites, notamment au niveau de la libération de l'adsorbat et son action dans l'organisme. Le même raisonnement peut être appliqué aux molécules de type nitro-amines. La manipulation de ces molécules au travers de leurs propriétés électro-optiques permettrait de créer de nouveaux matériaux pour l'électronique moléculaire.

Bibliographie

- [1] J.-M. LEHN : «Supramolecular Chemistry», *Science*, **260**, 1762 (1993).
- [2] J.-M. LEHN : «Supramolecular Chemistry - Receptors, Catalysts and Carriers», *Science*, **227**, 849 (1985).
- [3] J.-M. LEHN : «Supramolecular Chemistry : from Molecular Information Towards Self-Organization and Complex Matter», *Rep. Prog. Phys.*, **67**, 249 (2004).
- [4] I. ODRIOZOLA, N. KYRITSAKAS & J.-M. LEHN : «Structural Codons : Linearity/Helicity Interconversion by Pyridine/Pyrimidine Exchange in Molecular Strands», *Chem. Commun.*, **1**, 62 (2004).
- [5] L. UPPADINE, J.-P. GISSELBRECHT & J.-M. LEHN : «Protonic Modulation of Redox Properties in Ionisable [2x2] Grid-like Metalloarrays», *Chem. Commun.*, pp. 718–719 (2004).
- [6] J.-L. SCHMITT, A.-M. STADLER, N. KYRITSAKAS & J.-M. LEHN : «Helicity-Encoded Molecular Strands : Efficient Access by the Hydrazone Route and Structural Features», *Helv. Chim. Acta*, **86(5)**, 1598 (2003).
- [7] T. CLARK, J. TIEN, D. DUFFY, K. PAUL & G. WHITESIDES : «Self-Assembly of 10-micrometer-sized Objects into Ordered Three-Dimensional Arrays», *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7677 (2001).
- [8] W. SHIH, J. QUISPE & G. JOYCE : «A 1.7-kilobase Single-Stranded DNA that Folds into a Nanoscale Octahedron», *Nature*, **427**, 618 (2004).
- [9] P. ROTHEMUND : «Folding DNA to Create Nanoscale Shapes and Patterns», *Nature*, **440**, 297 (2006).
- [10] J. LOVE, L. ESTROFF, J. KRIEBEL, R. NUZZO & G. WHITESIDES : «Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology», *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1103 (2005).
- [11] G. E. POIRIER : «Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy», *Chem. Rev.*, **97**, 1117 (1997).
- [12] A. ULMAN : «Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers», *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).

- [13] A. MARCHENKO, S. LUKYANETS & J. COUSTY : «Adsorption of Alkanes on Au(111) : Possible Origin of STM Contrast at the Liquid/Solid Interface», *Phys. Rev. B.*, **65**, 045414 (2002).
- [14] J. RABE & S. BUCHHOLZ : «Direct Observation of Molecular Structure and Dynamics at the Interface between a Solid Wall and an Organic Solution by Scanning Tunneling Microscopy», *Phys. Rev. Lett.*, **66(16)**, 2096 (1991).
- [15] M. FURUKAWA, H. UJI-I, K. TAHARA, T. ICHIKAWA, M. SONODA, F. C. DE SCHRYVER, Y. TOBE & S. DE FEYTER : «Molecular Geometry Directed Kagomé and Honeycomb Networks : Toward Two-Dimensional Crystal Engineering», *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3502 (2006).
- [16] G. MCGONIGAL, R. H. BERNHARDT & D. J. THOMSON : «Imaging Alkane Layers at the Liquid/Graphite Interface with the Scanning Tunnelling Microscope», *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 28 (1990).
- [17] R. HENTSCHEKE, B. SCHURMAN & J. RABE : «Molecular-Dynamics Simulations of Ordered Alkane Chains Physisorbed on Graphite», *J. Chem. Phys.*, **96(8)**, 6213 (1992).
- [18] A. MARCHENKO, Z. XIE & J. COUSTY : «Structures of Self-assembled Monolayers of Alkanes Adsorbed on Au(111) Surfaces», *Surf. and Interf. Anal.*, **30(1)**, 167 (2000).
- [19] S. DE FEYTER & F. C. DE SCHRYVER : «Two-dimensional Supramolecular Self-Assembly Probed by Scanning Tunneling Microscopy», *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 139 (2003).
- [20] K. EICHHORST-GERNER, A. STABEL, G. MOESSNER, D. DECLERQ, S. VALIYAVEETIL, V. ENKELMANN, K. MÜLLEN & J. RABE : «Self-Assembly of a Two-Component Hydrogen-Bonded Network : Comparison of the Two-Dimensional Structure Observed by Scanning Tunneling Microscopy and the Three-Dimensional Crystal Lattice», *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 1492 (1996).
- [21] G. BINNIG & H. ROHRER : «Scanning Tunneling Microscopy», *Helv. Phys. Acta*, **55(6)**, 726 (1982).
- [22] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER & E. WEIBEL : «Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy», *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
- [23] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER & E. WEIBEL : «7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space», *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120 (1983).
- [24] J. TERSOFF & D. R. HAMANN : «Theory of the Scanning Tunneling Microscope», *Phys. Rev. B.*, **31**, 805 (1985).
- [25] J. TERSOFF & D. R. HAMANN : «Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope», *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1998 (1983).
- [26] J. TERSOFF : «Anomalous Corrugations in Scanning Tunneling Microscopy : Imaging of Individual States», *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 440 (1986).

BIBLIOGRAPHIE

- [27] C. WOLL, S. CHIANG, R. J. WILSON & P. H. LIPPEL : «Determination of Atom Positions at Stacking-fault Dislocations on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy», *Phys. Rev. B.*, **39**, 7988 (1989).
- [28] J. BARTH, H. BRUNE & G. ERTL : «Scanning Tunnelling Microscopy Observations on the Reconstructed Au(111) Surface : Atomic Structure, Long-range Superstructure, Rotational Domains and Surface Defects», *Phys. Rev. B.*, **42**, 9307 (1990).
- [29] O. MARCHENKO & J. COUSTY : «Molecule Length-induced Reentrant Self-organization of Alkanes in Monolayers Adsorbed on Au(111)», *Phys. Rev. Lett.*, **84(23)**, 5363 (2000).
- [30] J. M. LAFFERTY : «Boride Cathodes», *J. Appl. Phys.*, **22(3)**, 299 (1951).
- [31] F. M. HOSSAIN, D. P. RILEY & G. E. MURCH : «Ab initio Calculations of the Electronic Structure and Bonding Characteristics of LaB₆», *Phys. Rev. B.*, **72**, 235101 (2005).
- [32] A. MARCHENKO, V. V. CHEREPANOV, D. T. TARASHCHENKO, Z. I. KAZANTSEVA & A. G. NAUMOVETS : «A Low Work Function Substrate for STM Studies of Objects with Poor Tunneling Transparency : Lanthanum Hexaboride (100)», *Surf. Sci.*, **416**, 460 (1998).
- [33] A. NION : «Etude par Microscopie à Effet Tunnel d'Auto-assemblages Moléculaires sur Au(111)», Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2006).
- [34] N. KATSONIS, A. MARCHENKO, D. FICHOU, C. AUBERT & M. MALACRIA : «Long-range Self-assembly of a Polyunsaturated Linear Organosilane at the n-Tetradecane/Au(111) Interface Studied by STM», *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9998 (2002).
- [35] N. KATSONIS, A. MARCHENKO, S. TAILLEMITE, D. FICHOU, G. CHOURAQUI & C. AUBERT : «A Molecular Approach to Self-assembly of Trimethylsilylacetylene Derivatives on Gold», *Chem. Eur. J.*, **9**, 2574 (2003).
- [36] M. J. FORD, R. C. HOFT & A. MCDONAGH : «Theoretical study of Ethynylbenzene Adsorption on Au(111) and Implications for a New Class of Self-Assembled Monolayer», *J. Phys. Chem. B.*, **109(43)**, 20387 (2005).
- [37] S. ZHANG, K. L. CHANDRA & C. B. GORMAN : «Self-Assembled Monolayers of Terminal Alkynes on Gold», *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4876 (2007).
- [38] A. MCDONAGH, H. M. ZAREIE, M. J. FORD, C. S. BARTON, M. GINIC-MARKOVIC & J. G. MATISONS : «Ethynylbenzene Monolayers on Gold : A Metal-Molecule Binding Motif Derived from a Hydrocarbon», *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3533 (2007).
- [39] H. FEILCHENFELD & M. J. WEAVER : «Binding of Alkynes to Silver, Gold, and Underpotential Deposited Silver Electrodes as Deduced by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy», *J. Phys. Chem.*, **93**, 4276 (1989).
- [40] S.-W. JOO & K. KIM : «Adsorption of Phenylacetylene on Gold Nanoparticle Surfaces Investigated by Surface-enhanced Raman Scattering», *J. Raman. Spectrosc.*, **35**, 549 (2004).

- [41] A. STEPHEN, K. HASHMI & M. C. BLANCO : «Gold Catalysis : Observation of a Two-fold Intermolecular Hydroarylation of Unactivated C-C Triple Bonds», *Eur. J. Org. Chem.*, **19**, 4340 (2006).
- [42] X. YAO & C.-J. LI : «Water-triggered and Gold(I)-catalyzed Cascade Addition/Cyclization of Terminal Alkynes with ortho-Alkynylaryl Aldehyde», *Org. Lett.*, **8(9)**, 1953 (2006).
- [43] F. GASPARRINI, M. GIOVANNOLI, D. MISITI, G. NATILE, G. PALMIERI & L. MARESCA : «Gold(III)-Catalyzed One-pot Synthesis of Isoxazoles from Terminal Alkynes and Nitric Acid», *J. Am. Chem. Soc.*, **115(10)**, 4401 (1993).
- [44] J. KENNEDY-SMITH, S. STABEN & F. TOSTE : «Gold(I)-catalyzed Conia-ene Reaction of beta-Ketoesters with Alkynes», *J. Am. Chem. Soc.*, **126(14)**, 4526 (2004).
- [45] P. DUBE & F. TOSTE : «Synthesis of Indenyl Ethers by Gold(I)-Catalyzed Intramolecular Carboalkoxylation of Alkynes», *J. Am. Chem. Soc.*, **128(37)**, 12062 (2006).
- [46] S. PARK & D. LEE : «Gold-Catalyzed Intramolecular Allylation of Silyl Alkynes Induced by Silane Alcoholysis», *J. Am. Chem. Soc.*, **128(33)**, 10664 (2006).
- [47] Y. ZHANG, J. DONAHUE & C.-J. LI : «Gold(III)-catalyzed Double Hydroamination of o-Alkynylaniline with Terminal Alkynes Leading to N-vinylindoles», *Org. Lett.*, **9(4)**, 627 (2007).
- [48] J.-E. KANG, H.-B. KIM, J.-W. LEE & S. SHIN : «Gold(I)-catalyzed Intramolecular Hydroamination of Alkyne with Trichloroacetimidates», *Org. Lett.*, **8(16)**, 3537 (2006).
- [49] Y. FUKUDA & K. UTIMOTO : «Effective Transformation of Unactivated Alkynes into Ketones or Acetals with a Gold(III) Catalyst», *J. Org. Chem.*, **56(11)**, 3729 (1991).
- [50] N. MIYAURA & A. SUZUKI : «Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds», *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995).
- [51] Y. LI, X. HONG, D. COLLARD & M. EL-SAYED : «Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution», *Org. Lett.*, **2(15)**, 2385 (2000).
- [52] J. MONTCHAMP & E.-I. NEGISHI : «Carbozincation of Enynes Catalyzed by Titanium(IV) Alkoxides and Alkylmagnesium Derivatives», *J. Am. Chem. Soc.*, **120(21)**, 5345 (1998).
- [53] Y. TAKAYAMA, S. OKAMOTO & F. SATO : «Stereoselective Synthesis of Optically Active Substituted Piperidines and Pyrrolidines from Amino Acid Derivatives by Titanium(II)-mediated Intramolecular Cyclization Reaction», *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8351 (1997).
- [54] K. SUZUKI, H. URABE & F. SATO : «A Novel Tandem Cyclization of 2,7- or 2,8-Bis-Unsaturated Esters Mediated by Ti. A Facile Construction of Bicyclo[3.3.0]octane, -[4.3.0]nonane and -[3.1.0]hexane Skeletons», *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8729 (1996).
- [55] C.-A. CHANG, K. J. J.A. & K. VOLHARDT : «Intermolecular Cobalt-mediated [2+2+2]Cycloadditions : Regiospecific One-Step Construction of Bicyclic Dienes from alpha,omega-enynes and alkynes», *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 53 (1981).

BIBLIOGRAPHIE

- [56] J. LAMBERT, Y. ZHAO, R. EMBLIDGE, L. SALVADOR, X. LIU, J.-H. SO & E. CHELIUS : «The Beta Effect of Silicon and Related Manifestations of Sigma Conjugation», *Acc. Chem. Res.*, **32**, 183 (1999).
- [57] J. LAMBERT : «The Interaction of Silicon with Positively Charged Carbon», *Tetrahedron*, **46(8)**, 2677 (1990).
- [58] L. IBRAHIM & W. JORGENSEN : «Ab-initio Investigations of the Beta Silicon Effect on Alkyl and Cyclopropyl Carbenium Ions and Radicals», *J. Am. Chem. Soc.*, **111(3)**, 819 (1989).
- [59] J. LAMBERT, G.-T. WANG & D. TERAMURA : «Interaction of the Carbon-Germanium or Carbon-Tin Bond with Positive Charge on a Beta Carbon», *J. Org. Chem.*, **53**, 5422 (1988).
- [60] B. TROST, M. YANAI & K. HOOGSTEEN : «A palladium-catalyzed [2+2] cycloaddition. Mechanism of a Pd-catalyzed enyne metathesis», *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5294 (1993).
- [61] A. MARCHENKO & J. COUSTY : «"Magic size" Effect in the Packing of n-Alkanes on Au(111) : Evidence of Lowered Sliding Force for Molecules with Specific Length», *Wear*, **254(10)**, 941 (2003).
- [62] A. MARCHENKO, J. COUSTY & L. VAN : «Magic Length Effects in the Packing of n-Alkanes Adsorbed on Au(111)», *Langmuir*, **18(4)**, 1171 (2002).
- [63] M. LACKINGER, S. GRIESSL, T. MARKERT, F. JAMITZKY & W. M. HECKL : «Self-Assembly of Benzene-Dicarboxylic Acid Isomers at the Liquid-Solid Interface : Steric Aspects of Hydrogen Bonding», *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 13652 (2004).
- [64] H.-J. YAN, J. LU, L.-J. WAN & C.-L. BAI : «STM study of Two-Dimensional Assemblies of Tricarboxylic Acid Derivatives on Au(111)», *J. Phys. Chem. B.*, **108(31)**, 11251 (2004).
- [65] C. A. WIDRIG, C. A. ALVES & M. J. PORTER : «Scanning Tunneling Microscopy of Ethanethiolate and n-Octadecanethiolate monolayers spontaneously Adsorbed at Gold Surfaces», *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2805 (1991).
- [66] J.-P. BUCHER, L. SANTESSON & L. KERN : «Selective Imaging of Self-Assembled Monolayers By Tunneling Microscopy», *Appl. Phys. A.*, **59**, 135 (1994).
- [67] E. DELAMARCHE, B. MICHEL, C. GERBER, D. ANSELMETTI, G. H.-J., H. WOLF & H. RINGSDORF : «Real-Space Observation of Nanoscale Molecular Domains in Self-Assembled Monolayers», *Langmuir*, **10**, 2869 (1994).
- [68] G. E. POIRIER & M. J. TARLOV : «The c(4x2) Superlattice of n-Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111)», *Langmuir*, **10**, 2853 (1994).
- [69] B. HAN, Z. LI & T. WANDLOWSKI : «Adsorption and Self-assembly of Aromatic Carboxylic Acids on Au/electrolyte Interface», *Anal. Bioanal. Chem.*, **388**, 121 (2007).

- [70] H. NODA, L.-J. WAN & M. OSAWA : «Dynamics of Adsorption and Phase Formation of p-Nitrobenzoic Acid at Au(111) Surface in Solution : a Combined Surface-Enhanced Infrared and STM Study», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3336 (2001).
- [71] Y. IKEZAWA, R. SEKIGUCHI & T. KITAZUME : «Adsorption of Benzoic acid on Au(111) and Au(110) Electrodes in Acidic Media by IRAS», *Electrochimica Acta*, **46**, 731 (2000).
- [72] Y. IKEZAWA, A. YOSHIDA & R. SEKIGUCHI : «Adsorption of Fluorobenzoic acids on Au(100) Electrode in Acidic Media by IRAS», *Electrochimica Acta*, **46**, 769 (2000).
- [73] H.-Q. LI, S. ROSCOE & J. LIPKOWSKI : «FTIR studies of Benzoate Adsorption on the Au(111) Electrode», *J. Electroanal. Chem.*, **478**, 67 (1999).
- [74] G.-J. SU, H.-M. ZHANG, L.-J. WAN, C.-L. BAI & T. WANDLowski : «Potential-Induced Phase Transition of Trimesic Acid Adlayer on Au(111)», *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 1931 (2004).
- [75] D. BOYALL, D. FRANTZ & E. CARREIRA : «Efficient Enantioselective Additions of Terminal Alkynes and Aldehydes under Operationally Convenient Conditions», *Org. Lett.*, **4(15)**, 2605 (2002).
- [76] D. BOYALL, H. LOPEZ, H. SASAKI, D. FRANTZ & E. CARREIRA : «Enantioselective Addition of 2-Methyl-3-Butyn-2-ol to Aldehydes : Preparation of 3-Hydroxy-1-butyne», *Org. Lett.*, **2(26)**, 4233 (2000).
- [77] D. FRANTZ, R. FÄSSLER, C. TOMOOKA & E. CARREIRA : «The Discovery of Novel Reactivity in the Development of C-C Bond Forming Reactions : In Situ Generation of Zinc Acetylides with ZnII/R3N», *Acc. Chem. Res.*, **33(6)**, 373 (2000).
- [78] D. FRANTZ, R. FÄSSLER & E. CARREIRA : «Facile Enantioselective Synthesis of Propargylic Alcohols by Direct Addition of Terminal Alkynes to Aldehydes», *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1806 (2000).
- [79] S. GLASSTONE : «The Structure of Some Molecular Complexes in the Liquid Phase», *Trans. Faraday Soc.*, p. 200 (1937).
- [80] J. DONOHUE : *Structural Chemistry and Molecular Biology* (Freeman, San Francisco, 1968).
- [81] D. J. SUTOR : «The C-H...O Hydrogen Bond in Crystals», *Nature*, **195**, 68 (1962).
- [82] D. J. SUTOR : «Evidence for the Existence of C-H...O Hydrogen Bonds in Crystals», *J. Chem. Soc.*, p. 1105 (1963).
- [83] T. STEINER : «Reduction of Thermal Vibrations by C-H...X Hydrogen Bonding : Crystallographic Evidence for Terminal Alkynes», *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 101–102 (1994).
- [84] M. A. VISWAMITRA, R. RADHAKRISHNAN, J. BANDEKAR & G. R. DESIRAJU : «Evidence for O-H...C and N-H...C Hydrogen Bonding in Crystalline Alkynes, Alkenes and Aromatics», *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4868 (1993).

BIBLIOGRAPHIE

- [85] T. STEINER, B. LUTZ, J. VAN DER MAAS, N. VELDMAN, A. M. M. SCHREURS, J. KROON & J. A. KANTERS : «Spectroscopic Evidence for Cooperativity Effects Involving C-H...O hydrogen bonds : crystalline mestranol», *Chem. Commun.*, p. 191 (1997).
- [86] H. S. RZEPA, M. H. SMITH & M. L. WEBB : «A Crystallographic, AM1 and PM3 SCF-MO Investigation of Strong OH... π -Alkene and Alkyne Hydrogen bonding Interactions», *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, p. 703 (1994).
- [87] C. V. KRISHNAMOHAN SHARMA & G. R. DESIRAJU : «C-H...O Hydrogen Bond Patterns in Crystalline Nitro Compounds : Studies in Solid-State Molecular Recognition», *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, p. 2345 (1994).
- [88] L. J. W. SHIMON, M. VAIDA, L. ADDADI, M. LAHAV & L. LEISEROWITZ : «Molecular Recognition at the Solid-Liquid Interface : A "Relay" Mechanism for the Effect of Solvent on Crystal Growth and Dissolution», *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6215 (1990).
- [89] P. D. J. GROOTENHUIS, J. VAN EERDEN, P. J. DIJKSTRA, S. HARKEMA & D. N. REINHOUDT : «Complexation of Neutral Molecules by Preorganized Macrocyclic Hosts», *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 8044 (1987).
- [90] S. K. PANIGRAHI & G. R. DESIRAJU : «Strong and Weak Hydrogen Bonds in the Protein-Ligand Interface», *PROTEINS : Structure, Function and Bioinformatics*, **67**, 128 (2007).
- [91] G. R. DESIRAJU : «C-H...O and Other Weak Hydrogen Bonds. From Crystal Engineering to Virtual Screening», *Chem. Commun.*, **24**, 2995 (2005).
- [92] G. R. DESIRAJU : «The C-H...O Hydrogen Bond : Structural Implications and Supramolecular Design», *Acc. Chem. Res.*, **29**, 441 (1996).
- [93] T. STEINER : «Unrolling the Hydrogen Bond Properties of C-H...O Interactions», *Chem. Commun.*, pp. 727–734 (1997).
- [94] T. STEINER & G. R. DESIRAJU : «Distinction Between the Weak Hydrogen Bond and the Van der Waals Interaction», *Chem. Commun.*, **8**, 891 (1998).
- [95] G. A. JEFFREY & W. SAENGER : *Hydrogen bonding in Biological Structures* (Springer, 1991).
- [96] A. GAVEZZOTI : «Molecular Packing and Other Structural Properties of Crystalline Oxohydrocarbons», *J. Phys. Chem.*, **95**, 8948 (1991).
- [97] L. TURI & J. J. DANNENBERG : «Molecular Orbital Studies of C-H...O Hydrogen-Bonded Complexes», *J. Phys. Chem.*, **97**, 7899 (1993).
- [98] J. J. NOVOA, B. TARRON, M.-H. WHANGBO & J. M. WILLIAMS : «Interaction Energies Associated with Short Intermolecular Contacts of C-H bonds. Ab initio computational study of the C-H...O contact interaction in CH₄...OH₂», *J. Chem. Phys.*, **95**, 5179 (1991).
- [99] T. VAN MOURIK & F. B. VAN DULJNEVELDT : «Ab-initio calculations on the C-H...O hydrogen-bonded systems CH₄-H₂O, CH₃NH₂-H₂O and CH₃NH₃⁺-H₂O», *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **341**, 63 (1995).

- [100] H. BOCK, R. DIENELT, H. SCHÖDEL & Z. HAVLAS : «The C-H...O Hydrogen Bond Adduct of 2-Trinitromethanes to Dioxane», *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p. 1792 (1993).
- [101] S. GRIESSL, M. LACKINGER, M. EDELWIRTH, M. HIETSCHOLD & W. M. HECKL : «Self-Assembled Two-Dimensional Molecular Host-Guest Architectures From Trimesic Acid», *Single Mol.*, **3**, 25 (2002).
- [102] Y. ISHIKAWA, A. OHIRA, M. SAKATA, C. HIRAYAMA & M. KUNITAKE : «A Two-Dimensional Molecular Network Structure of Trimesic Acid Prepared by Adsorption-induced Self-organization», *Chem. Commun.*, **22**, 2652 (2002).
- [103] A. MOURRAN, U. ZIENER, M. MÖLLER, M. SUAREZ & J.-M. LEHN : «Homo- and Heteroassemblies of Lactim/Lactam Recognition Patterns on Highly Ordered Pyrolytic Graphite : An STM Investigation», *Langmuir*, **22(18)**, 7579 (2006).
- [104] J. A. THEOBALD, N. S. OXTOBY, M. A. PHILLIPS, N. R. CHAMPNESS & P. H. BETON : «Controlling Molecular Deposition and Layer Structure with Supramolecular Surface Assemblies», *Nature*, **424**, 1029 (2003).
- [105] A. MIURA, S. DE FEYTER, M. M. S. ABDEL-MOTTALEB, A. GESQUIÈRE, P. C. M. GRIM, G. MOESSNER, M. SIEFFERT, M. KLAPPER, K. MÜLLEN & F. C. DE SCHRYVER : «Light- and STM-Tip-Induced Formation of One-Dimensional and Two-Dimensional Organic Nanostructures», *Langmuir*, **19**, 6474 (2003).
- [106] I. KOSSEV, W. RECKIEN, B. KIRCHNER, T. FELDER, M. NIEGER, C. A. SCHALLEY, F. VÖGTLE & M. SOKOLOWSKI : «Highly Ordered 2D Hydrogen-Bonded Structures of a Tetralactam Macrocyclic on the Au(111) Surface», *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 513 (2007).
- [107] Y. ZHOU, B. WANG, S. XIAO, Y. L. LI & J. G. HOU : «Self-ordered Monolayers of Fullerene Derivatives Assembled via Bimolecular Building Block», *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2119 (2006).
- [108] C. MEIER, U. ZIENER, K. LANDFESTER & P. WEIHRICH : «Weak Hydrogen Bonds as a Structural Motif for Two-Dimensional Assemblies of Oligopyridine on Highly Oriented Pyrolytic Graphite : an STM Investigation», *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 21015 (2005).
- [109] D. ROHDE, C.-J. YAN & L.-J. WAN : «C-H...F Hydrogen Bonding : The Origin of the Self-Assemblies of Bis(2,2'-difluoro-1,3,2-dioxaborine)», *Langmuir*, **22**, 4750 (2006).
- [110] L. PIOT, A. MARCHENKO, J. WU, K. MÜLLEN & D. FICHOU : «Structural Evolution of Hexa-perihexabenzocoronene - Adlayers in Heteroepitaxy on n-Pentacotane Template Monolayers», *J. Am. Chem. Soc.*, **127(46)**, 16245 (2005).
- [111] N. KATSONIS, A. MARCHENKO & D. FICHOU : «Supramolecular Rows of Discotic Liquid Crystal on a Metal Surface», *Synthetic Metals*, **147**, 73 (2004).
- [112] N. KATSONIS, A. MARCHENKO & D. FICHOU : «Substrate-induced Pairing in 2,3,6,7,10,11-hexakis-undecalkoxy-triphenylene Self-assembled Monolayers on Au(111)», *J. Am. Chem. Soc.*, **125(45)**, 13682 (2003).

BIBLIOGRAPHIE

- [113] A. GELLMAN & A. PASERBA : «Kinetics and Mechanism of Oligomer Desorption on Surfaces : N-Alkanes on Graphite», *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 13231 (2002).
- [114] S. YIN, C. WANG, X. QIU, B. XU & C.-L. BAI : «Theoretical Study of the Effects of Intermolecular Interactions in Self-Assembled long-chain Alkanes Adsorbed on Graphite Surfaces», *Surf. and Interf. Anal.*, **32**, 248 (2001).
- [115] S. KUMAR & M. MANICKAM : «Oxidative Trimerization of o-Dialkoxybenzenes to Hexaalkoxytriphenylenes : Molybdenum(V) Chloride as a Novel Reagent», *Chem. Commun.*, **17**, 1615 (1997).
- [116] S. KUMAR & S. VARSHNEY : «Vanadium Oxytrichloride, a Novel Reagent for the Oxidative Trimerization of O-dialkoxybenzenes to Hexaalkoxytriphenylenes», *Liquid Crystals*, **26(12)**, 1841 (1999).
- [117] S. ITO, M. WEHMEIER, J. BRAND, C. KUBEL, R. EPSCH, J. RABE & K. MÜLLEN : «Synthesis and Self-assembly of functionalized hexa-peri-hexabenzocoronenes», *Chem. Eur. J.*, **6(23)**, 4327 (2000).
- [118] S. SIMON, M. DURAN & J. J. DANNENBERG : «How Does Basis Set Superposition Error Change the Potential Surfaces for Hydrogen-Bonded Dimers», *J. Chem. Phys.*, **105(24)**, 11024 (1996).
- [119] S. BOYS & F. BERNARDI : «The Calculation of Small Molecular Interactions by the Difference of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors», *Mol. Phys.*, **19(4)**, 553 (1970).
- [120] F. CHARRA & J. COUSTY : «Surface-induced Chirality in a Self-Assembled Monolayer of Discotic Liquid Crystal», *Phys. Rev. Lett.*, **80(8)**, 1682 (1998).
- [121] L. PÉREZ-GARCIA & D. AMABILINO : «Spontaneous Resolution Under Supramolecular Control», *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 342 (2002).
- [122] A. MIURA, P. JONKHEIJM, S. DE FEYTER, A. SCHENNING, E. MEIJER & F. C. DE SCHRYVER : «2D Self-assembly of oligo(p-phenylene vinylene) Derivatives : From Dimers to Chiral Rosettes», *Small*, **1(1)**, 131 (2005).
- [123] S. DE FEYTER & F. C. DE SCHRYVER : «Self-Assembly at the Liquid/Solid Interface : STM Reveals», *J. Phys. Chem. B.*, **109(10)**, 4290 (2005).
- [124] S. BARLOW & R. RAVAL : «Complex Organic Molecules at Metal Surfaces : Bonding, Organisation and Chirality», *Surf. Sci. Rep.*, **50(6-8)**, 201 (2003).
- [125] S. XU, M. DONG, E. RAULS, R. OTERO, T. LINDEROTH & F. BESENBACHER : «Coadsorption of Guanine and Cytosine on Graphite : Ordered Structure Based on GC Pairing», *Nano Lett.*, **6(7)**, 1434 (2006).
- [126] W. MAMDOUH, M. DONG, S. XU, E. RAULS & F. BESENBACHER : «Supramolecular Nanopatterns Self-Assembled by Adenine-Thymine Quartets at the Liquid/Solid Interface», *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13305 (2006).

- [127] B. ROELFS, E. BUNGE, C. SCHRÖTER, T. SOLOMUN, H. MEYER, R. NICHOLS & H. BAUMGÄRTEL : «Adsorption of Thymine on Gold Single-Crystal Electrode», *J. Phys. Chem. B.*, **101**(5), 754 (1996).
- [128] T. YAMADA, K. SHIRASAKA, A. TAKANO & M. KAWAI : «Adsorption of Cytosine, Thymine, Guanine and Adenine on Cu(110) Studied by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy», *Surf. Sci.*, **561**, 233 (2004).
- [129] K. SHINODA, W. SHINODA, C. LIEW, S. TSUZUKI, Y. MORIKAWA & M. MIKAMI : «Two-dimensional Self-assembled Structures of Adenine Molecules : Modeling and Simulation», *Surf. Sci.*, **556**, 109 (2004).
- [130] M. FURUKAWA, H. TANAKA & T. KAWAI : «Scanning Tunneling Microscopy Observation of Two-dimensional Self-Assembly Formation of Adenine Molecules on Cu(111) Surfaces», *Surf. Sci. Lett.*, **392**, L33 (1997).
- [131] M. FURUKAWA, H. TANAKA & T. KAWAI : «The Role of Dimer Formation in the Self-assemblies of DNA Base Molecules on Cu(111) Surfaces : a Scanning Tunneling Microscope Study», *J. Chem. Phys.*, **115**(7), 3419 (2001).
- [132] Q. CHEN, D. FRANKEL & N. RICHARDSON : «Self-Assembly of Adenine on Cu(110) Surfaces», *Langmuir*, **18**, 3219 (2002).
- [133] C. EGAWA, H. IWAI, M. KABUTOYA & S. OKI : «STM study of DL-alanine array structure on Cu(001)», *Surf. Sci.*, **532-535**, 233 (2003).
- [134] H. IWAI, M. TOBISAWA, A. EMORI & C. EGAWA : «STM study of D-alanine adsorption on Cu(001)», *Surf. Sci.*, **574**, 214 (2005).
- [135] Q.-M. XU, L.-J. WAN, C. WANG, C.-L. BAI, Z.-Y. WANG & T. NOZAWA : «New Structure of L-cysteine Self-Assembled Monolayer on Au(111) : Studies by In Situ Scanning Tunneling Microscopy», *Langmuir*, **17**, 6203 (2001).
- [136] H.-M. ZHANG, G.-J. SU, D. WANG, L.-J. WAN, G. JIN, C.-L. BAI & X. ZHOU : «Adlayer Structures of DL-homocysteine and L-homocysteine Thiolactone on Au(111) Surface : an in situ STM Study», *Electrochimica Acta*, **49**, 1629 (2004).
- [137] A. HANSEN, A. BOISEN, J. NIELSEN, H. WACKERBARTH, I. CHORKENDORFF, J. ANDERSEN, J. ZHANG & J. ULSTRUP : «Adsorption and Interfacial Electron Transfer of *Saccharomyces Cerevisiae* Yeast Cytochrome c Monolayers on Au(111) Electrodes», *Langmuir*, **19**, 3419 (2003).
- [138] P. LUKINS : «Single-Molecule Electron Tunneling Spectroscopy of the Higher Plant Light-Harvesting Complex LHC II», *Biochemical and Biophysical Research Communications*, **256**, 288 (1999).
- [139] L. ANDOLFI, B. BONANNI, G. CANTERS, M. VERBEET & S. CANNISTRARO : «Scanning Probe Microscopy Characterization of Gold-Chemisorbed Poplar Plastocyanin Mutants», *Surf. Sci.*, **530**, 181 (2003).

BIBLIOGRAPHIE

- [140] D. HOBARA, S.-I. IMABAYASHI & T. KAKIUCHI : «Preferential Adsorption of Horse Heart Cytochrome c on Nanometer-Scale Domains of a Phase Separated Binary Self-Assembled Monolayer of 3-Mercaptopropionic Acid and 1-Hexadecanethiol on Au(111)», *Nano Lett.*, **2(9)**, 1021 (2002).
- [141] J. BRASK, H. WACKERBARTH, J. JENSEN, J. ZHANG, J. NIELSEN, J. ANDERSEN & J. ULSTRUP : «Monolayers of a De novo Designed 4-alpha-helix Bundle Carboprotein and Partial Structures on Au(111) Surfaces», *Bioelectrochemistry*, **56**, 27 (2002).
- [142] L. LI, S. CHEN & S. JIANG : «Protein Adsorption on Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers : Nanoscale Surface Structural and Chemical Effects», *Langmuir*, **19**, 2974 (2003).
- [143] H. WACKERBARTH, A. TOFTENG, J. JENSEN, I. CHORKENDORFF & J. ULSTRUP : «Hierarchical Self-Assembly of Designed 2x2-alpha-Helix Bundle Proteins on Au(111) Surfaces», *Langmuir*, **22**, 6661 (2006).
- [144] G. HUGHES : «Nanostructure-mediated Drug Delivery», *Nanomedicine*, **1**, 22 (2005).
- [145] K. ULRICH, S. CANNIZZARO, R. LANGER & K. SHAKESHELF : «Polymeric Systems for Controlled Drug Release», *Chem. Rev.*, **99**, 3181 (1999).
- [146] J. NEBEKER, R. VIRMANI, C. BENNETT, J. HOFFMAN & M. e. a. SAMORE : «Hypersensitivity Cases Associated With Drug-Eluting Coronary Stents : A Review of Available Cases From the Research on Adverse Drug Events and Reports (RADAR) Project», *J. Am. Coll. Cardiol.*, **47(175)** (2006).
- [147] A. MAHAPATRO, D. JOHNSON, D. PATEL, M. FELDMAN, A. AYON & C. AGRAWAL : «The Use of Alkanethiol Self-assembled Monolayers on 316L Stainless Steel for Coronary Artery Stent Nanomedicine Applications : an Oxidative and in vitro Stability Study», *Nanomedicine*, **2**, 182 (2006).
- [148] A. MAHAPATRO, D. JOHNSON, D. PATEL, M. FELDMAN, A. AYON & C. AGRAWAL : «Surface Modification of Functional Self-Assembled Monolayers on 316L Stainless Steel via Lipase Catalysis», *Langmuir*, **22**, 901 (2006).
- [149] J. CASEY : «Protein Lipidation in Cell Signaling», *Science*, **268**, 221 (1995).
- [150] W. DEVANE, L. HANUS, A. BREUER, R. PERTWEE, L. STEVENSON, G. GRIFFIN, D. GIBSON, A. MANDELBAUM, A. ETINGER & R. MECHOULAM : «Isolation and Structure of a Brain Constituent that Binds to the Cannabinoid Receptor», *Science*, **258**, 1946 (1992).
- [151] L. BOGER, H. SATO, A. LERNER, M. HEDRICK, R. FECIK, H. MIYAUCHI, G. WILKIE, B. AUSTIN, M. PATRICELLI & B. CRAVATT : «Exceptionally Potent Inhibitors of Fatty Acid Amide Hydrolase : The Enzyme Responsible for Degradation of Endogenous Oleamide and Anandamide», *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **97(10)**, 5044 (2000).
- [152] K.-O. JONSSON, S. VANDEVOORDE, D. LAMBERT, G. TIGER & C. FOWLER : «Effects of Homologues and Analogues of Palmitoylethanolamide Upon the Inactivation of the Endocannabinoid Anandamide», *Br. J. Pharmacol.*, **133**, 1263 (2001).

- [153] A. DRAY : «Mechanism of Action of Capsaicin-Like Molecules on Sensory Neurons», *Life Sci.*, **51(23)**, 1759 (1992).
- [154] L. DEPETROCELLIS, C. CHU, A. MORIELLO, J. KELLNER, J. WALKER & V. DIMARZO : «Actions of Two Naturally Occuring Saturated N-acyldopamines on Transient Receptor Potential Vanilloid 1 (TRPV1) Channels», *Br. J. Pharmacol.*, **143**, 251 (2004).
- [155] K. DREGER, B. ZOU, Z. MU, H. GALLA, L. CHI, H. FUCHS & H. SCHÄFER : «Synthesis and Surface Properties of New Ureas and Amides at Different Interfaces», *Langmuir*, **22**, 1619 (2006).
- [156] B. ZOU, K. DREGER, C. MÜCK-LICHTENFELD, S. GRIMME, H. SCHÄFER, H. FUCHS & L. CHI : «Simple and Complex Lattices of N-Alkyl Fatty Acid Amides on a Highly Oriented Pyrolytic Graphite Surface», *Langmuir*, **21**, 1364 (2005).
- [157] H. NANJO, P. QIAN, T. YOKOYAMA & T. M. SUZUKI : «Molecular Patterns of Alkyl-Aryl Amides Self-assembled on a Graphite Surface», *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 6560 (2003).
- [158] A. AVIRAM & M. RATNER : «Molecular Rectifiers», *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
- [159] R. METZGER : «Unimolecular Rectifiers : Present status», *Chem. Phys.*, **326**, 176 (2006).
- [160] R. METZGER : «Unimolecular Electrical Rectifiers», *Chem. Rev.*, **103**, 3803 (2003).
- [161] R. METZGER, B. CHEN, U. HÖPFNER, M. LAKSHMIKANTHAM, D. VUILLAUME, T. KAWAI, X. WU, H. TACHIBANA, T. HUGHES, H. SAKURAI, J. BALDWIN, C. HOSCH, M. CAVA, L. BREHMER & G. ASHWELL : «Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide», *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10455 (1997).
- [162] G. ASHWELL, K. MOCZKO, M. SUJKA, A. CHWIALKOWSKA, L. HERMAN HIGH & D. SANDMAN : «Molecular Diodes and Ultra-thin Organic Rectifying Junctions : Au-S-C_nH_{2n}-Q₃CN_Q and TCNQ derivatives», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 996 (2007).
- [163] G. ASHWELL & A. MOHIB : «Improved Molecular Rectification from Self-Assembled Monolayers of a Sterically Hindered Dye», *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16238 (2005).
- [164] J. CHEN, M. REED, A. RAWLETT & J. TOUR : «Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device», *Science*, **286**, 1550 (1999).
- [165] J. CHEN, W. WANG, M. REED, A. RAWLETT, D. PRICE & J. TOUR : «Room-temperature Negative Differential Resistance in Nanoscale Molecular Junctions», *Appl. Phys. Lett.*, **77(8)**, 1224 (2000).
- [166] M. REED, J. CHEN, A. RAWLETT, D. PRICE & J. TOUR : «Molecular Random Access Memory Cell», *Appl. Phys. Lett.*, **78(23)**, 3735 (2001).
- [167] J. SEMINARIO, A. ZACARIAS & P. DEROSA : «Analysis of a Dinitro-based Molecular Device», *J. Chem. Phys.*, **116(4)**, 1671 (2002).
- [168] A. GHOSH, F. ZAHID, S. DATTA & R. BIRGE : «Charge Transfer in Molecular Conductors - Oxidation or Reduction?», *Chem. Phys.*, **281**, 225 (2002).

BIBLIOGRAPHIE

- [169] J. SEMINARIO, A. ZACARIAS & J. TOUR : «Theoretical Study of a Molecular Resonant Tunneling Diode», *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3015 (2000).
- [170] P. KORNILOVITCH, A. BRATKOVSKI, S.-C. CHANG & R. WILLIAMS : «A Low-forward-voltage Molecular Rectifier», Patent PD-100201234-1 (2002).
- [171] J. TAYLOR, M. BRANDBYGE & K. STOKBRO : «Theory of Rectification in Tour Wires : the Role of Electrode Coupling», *Phys. Rev. Lett.*, **89(13)**, 138301 (2002).
- [172] S. LENFANT, C. KRZEMINSKI, C. DELERUE, G. ALLAN & D. VUILLAUME : «Molecular Rectifying Diodes from Self-Assembly on Silicon», *Nano Lett.*, **3(6)**, 741 (2003).
- [173] S. LENFANT, D. GUERIN, F. TRAN VAN, C. CHEVROT, S. PALACIN, J. BOURGOIN, O. BOU-LOUSSA, F. RONDELEZ & D. VUILLAUME : «Electron Transport through Rectifying Self-Assembled Monolayer Diodes on Silicon : Fermi-Level Pinning at the Molecule-Metal Interface», *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 13947 (2006).
- [174] N. GUISENGER, M. GREENE, R. BASU, A. BALUCH & M. HERSAM : «Room Temperature Negative Differential Resistance through Individual Organic Molecules on Silicon Surfaces», *Nano Lett.*, **4(1)**, 55 (2004).
- [175] F. JÄCKEL, Z. WANG, M. WATSON, K. MÜLLEN & J. RABE : «Nanoscale Array of Inversely Biased Molecular Rectifiers», *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 372 (2004).
- [176] F. JÄCKEL, X. YIN, P. SAMORI, N. TCHEBOTAREVA, M. WATSON, A. VENTURINI, K. MÜLLEN & J. RABE : «Nanophase Segregation and Rectification in Monolayers of Functionalized hexa-peri-hexabenzocoronenes», *Synthetic Metals*, **147**, 5 (2004).
- [177] R. HIERLE, J. BADAN & J. ZYSS : «Growth and Characterization of a New Material for Nonlinear Optics : Methyl-3-Nitro-4-Pyridine-1-Oxide», *J. Cryst. Gr.*, **69(2-3)**, 545 (1984).
- [178] M. BARZOUKAS, D. JOSSE, P. FREMAUX, J. ZYSS, J. NICOD & J. MORLEY : «Quadratic Nonlinear Properties of N-(4-nitrophenyl)-L-prolinol and of a Newly Engineered Molecular Compound N-(4-nitrophenyl)-N-methylaminoacetonitrile : a Comparative Study», *J. Opt. Soc. Am. B.*, **4(6)**, 977 (1987).
- [179] L. DALTON : «Rational Design of Organic Electro-optic materials», *J. Phys. Cond. Mat.*, **15(20)**, R893 (2003).
- [180] A. SARAIVA-SOUZA, C. DEMELO, P. PEIXOTO & J. DELNERO : «A New Class of Push-pull Molecules for Molecular Electronics», *Opt. Mater.*, **29(8)**, 1010 (2007).
- [181] K. KUSUNOKI, I. SAKATA & K. MIYAMURA : «Interaction Between the Tip and the HOPG Surface Studied by STS», *Anal. Sci.*, **17 Suppl.**, i1267 (2002).