



Greffage de polyoxométallates hybrides sur surfaces planes

Corentin Rinfray

► To cite this version:

Corentin Rinfray. Greffage de polyoxométallates hybrides sur surfaces planes. Autre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. ⟨NNT : 2014PA066511⟩. ⟨tel-01127640⟩

HAL Id: tel-01127640

<https://theses.hal.science/tel-01127640v1>

Submitted on 7 Mar 2015

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.



HAL Authorization

**THÈSE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité
CHIMIE MOLÉCULAIRE
(École doctorale 406)

Présentée par

Corentin RINFRAY

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**GREFFAGE DE POLYOXOMÉTALLATES HYBRIDES
SUR SURFACES PLANES**

Présentée et soutenue publiquement le 24 Octobre 2014

Devant un jury composé de :

Pr. Marcel BOUVET	Université de Bourgogne	Rapporteur
Dr. Bruno FABRE	Université de Rennes 1	Rapporteur
Dr. Frédéric KANOUI	Université Paris Diderot	Examineur
Pr. Emmanuel MAISONHAUTE	Université Pierre et Marie Curie	Examineur
Dr. Serge PALACIN	CEA Saclay	Examineur
Pr. Anna PROUST	Université Pierre et Marie Curie	Directrice de Thèse
Dr. Guillaume IZZET	Université Pierre et Marie Curie	Co-encadrant
Dr. Florence VOLATRON	Université Pierre et Marie Curie	Co-encadrante

Remerciements

Cette thèse a été effectuée à l'institut parisien de chimie moléculaire, dans l'équipe polyoxométallates. Je remercie chaleureusement Anna Proust de m'avoir accepté dans son équipe alors que ma situation était un peu délicate. Je la remercie surtout pour son encadrement solide tout au long de ces trois ans. J'ai beaucoup apprécié nos échanges, sa franchise, sa gentillesse.

Je remercie Guillaume Izzet pour son encadrement au quotidien. Il a toujours été disponible quand j'ai eu besoin de lui. Ses remarques, ses suggestions, ses idées ont été une contribution essentielle dans ma formation tant humaine que professionnelle.

Un grand merci à Florence Volatron pour son encadrement depuis son arrivée. La chimie des surfaces semble beaucoup plus abordable à son contact. Je la remercie également pour la relation étroite que nous avons nouée au cours de ces deux années, et pour son soutien lors des moments difficiles.

Avec mes trois encadrants des relations solides se sont formées, qui m'ont permis de travailler dans des conditions idéales et ont fortement contribué à la réussite de ce projet.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail, et particulièrement Marcel Bouvet et Bruno Fabre à qui incombe la lourde tâche de rapporteur.

Tous ces résultats n'auraient pas vu le jour sans la contribution de collaborateurs extérieurs au laboratoire qui ont apporté leur savoir-faire et ont passé du temps sur ce projet :

- l'équipe d'électrochimistes de Catherine Combellas de l'ITODYS. Merci particulièrement à Jean Pinson pour m'avoir formé au greffage des diazoniums, pour sa bonne humeur et les agréables discussions que nous avons eues. Merci également à Frédéric Kanoufi pour m'avoir familiarisé avec les méandres complexes de l'électrochimie sur surface et toutes ses équations, pour ses grandes connaissances et sa disponibilité. Et merci bien sûr à Sarra Gam-Derouich pour le travail colossal qu'elle a effectué, pour sa motivation et pour sa disponibilité.

- Tim Mc Cormac et Mustansara Yaqub du Dundalk Institute of Technology ainsi que Robert Foster de l'université de Dublin pour le greffage et l'étude électrochimique des thioesters.

- l'équipe de Philippe Lang de l'ITODYS. En particulier Andrés Lombana pour son implication, le temps passé à faire les réseaux, et sa grande gentillesse. Les journées STM passent beaucoup plus vite en sa compagnie !

- Florence Duclairoir du laboratoire LETI au CEA de Grenoble pour son dynamisme et sa motivation pour le greffage de POMs sur graphène.

- l'équipe de Dominique Vuillaume de l'IEMN à Lille pour les mesures à l'état solide. Merci pour leur accueil chaleureux et leur disponibilité. Merci à Dominique d'avoir la patience de nous expliquer à nous chimistes les principes physiques des dispositifs électroniques.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Ludovic Torteck pour m'avoir formé au STM, mais aussi pour sa bonne humeur infaillible et communicative.

Une bonne ambiance de travail est toujours importante, je remercie donc tous les personnels du quatrième étage pour l'atmosphère particulière qui y règne. Merci surtout à tous les membres de l'équipe E-POM, permanents, doctorants, stagiaires, que j'ai plus particulièrement côtoyés. Merci à Vincent pour la bonne humeur dans le bureau. Un grand merci à Séverine pour son amitié, sa disponibilité, sa gentillesse. Merci à Geoffroy pour la complicité que nous avons liée. Je remercie également Pierre Gouzerh pour ses conseils, sa sagesse et son humour.

Pour finir, merci à tous ceux qui m'ont côtoyé au cours de ces trois ans, ma famille, mes amis, merci pour votre soutien, merci de m'avoir supporté même dans les moments difficiles.

À tous, merci !



Table des matières

<i>Introduction Générale</i>	<i>1</i>
---	-----------------

<i>Chapitre I - Les Polyoxométallates en électronique moléculaire.....</i>	<i>5</i>
---	-----------------

I - À propos de l'électronique moléculaire	7
I.1 - Les fils moléculaires	11
I.2 - Les diodes moléculaires.....	13
I.3 - Les commutateurs moléculaires.....	14
II - Stockage de l'information - effet mémoire	17
II.1 - Fonctionnement des DRAMs et mémoires flash.....	17
II.2 - Stockage de charge : Les approches moléculaires	19
III - Polyoxométallates et mémoires moléculaires	24
III.1 - Présentation générale des polyoxométallates.....	24
III.2 - Mise en forme des POMs dans les matériaux moléculaires.....	27
III.3 - Greffage covalent de POMs sur surfaces	30
IV - Objectifs de la thèse	34

<i>Chapitre II - Greffage covalent d'un POM hybride à terminaison diazonium sur électrodes</i>	<i>35</i>
---	------------------

I - Synthèse de polyoxométallates hybrides pour le greffage covalent sur surface.....	37
I.1 - Synthèse et caractérisation de la plateforme hybride post-fonctionnalisable $[PW_{11}O_{39}\{Ge(C_6H_4)I\}]^{4-}$	37
I.2 - Hybrides à base de POMs à terminaison diazonium pour le greffage covalent ...	43
II - Greffage de l'hybride à terminaison diazonium $K^W_{Ge}[N_2^+]$ sur carbone vitreux	48
III - Étude de la couche greffée	51
III.1 - Caractérisation spectroscopique.....	51

III.2 - Calcul de la densité de greffage	53
III.3 - Détermination de la vitesse de transfert électronique	57
IV - Études complémentaires sur le transfert électronique.....	60
IV.1 - Effet de la densité de greffage	60
IV.2 - Effet de la nature du lien covalent	61
V - Greffage sur silicium	65
V.1 - Les étapes du greffage.....	65
V.2 - Mise en évidence de la monocouche.....	66
V.3 - Caractérisation par électrochimie.....	68
VI - Conclusion.....	70

Chapitre III - Synthèse et immobilisation d'un POM hybride à base de molybdène 71

I - Synthèse et caractérisation de la plateforme hybride à base de molybdène [PMo ₁₁ O ₃₉ {Sn(C ₆ H ₄)I}] ⁴⁻	73
I.1 - Synthèse.....	73
I.2 - Caractérisation de la plateforme K ^{Mo} _{Sn} [I].....	77
I.3 - Évolution des propriétés redox de l'hybride en présence d'acide	79
II - Post-fonctionnalisation de la plateforme K ^{Mo} _{Sn} [I] par un groupement ferrocényle	82
II.1 - Synthèse et caractérisation chimique	82
II.2 - Caractérisation électrochimique	83
III - Greffage covalent d'un hybride à base de molybdène sur carbone vitreux	85
III.1 - Synthèse d'un hybride à terminaison diazonium pour le greffage covalent.....	85
III.2 - Greffage sur carbone vitreux de K ^{Mo} _{Sn} [N ₂ ⁺] par électroréduction de la fonction diazonium.....	87
III.3 - Détermination de la vitesse de transfert électronique	88
III.3 - Détermination de la vitesse de transfert électronique en milieu acide.....	90
IV - Greffage de l'hybride à terminaison diazonium sur graphène.	92

V - Conclusion	94
Chapitre IV - Vers un contrôle de la morphologie de la couche greffée	97
I - Étude du greffage de POMs hybrides à terminaison thioester	101
I.1 - Synthèse des hybrides $K^W_{Sn}[C_1SAC]$ et $K^W_{Sn}[C_4SAC]$ et leur greffage sur or....	101
I.2 - Caractérisation des films par spectroscopie Raman	103
I.3 - Caractérisation des films par électrochimie	105
II - Greffage d'un hybride à terminaison disulfure	107
II.1 - Synthèse de l'hybride à terminaison disulfure $K^W_{Ge}[S-S]$	107
II.2 - Préparation des substrats préalable au greffage.....	109
II.3 - Greffage de $K^W_{Ge}[S-S]$ sur surface d'or.....	110
III - Contrôle de la concentration surfacique sans structuration préalable du substrat	113
III.1 - Effet de la concentration	113
III.2 - Dilution dans une couche de thioalcanes	115
III.3 - Greffage en deux étapes	115
IV - Contrôle de la concentration surfacique sur surface d'or préalablement structurée par un gabarit organique	117
IV.1 - Principe d'action du gabarit.....	117
IV.2 - Étude du greffage de $K^W_{Ge}[S-S]$ dans un réseau mixte mélamine/PTCDI	121
V - Conclusion	124
Conclusion Générale	127
Bibliographie.....	131
Annexes	139

Abréviations

1T1C :	dispositif 1 transistor-1 condensateur, généralement utilisé dans les DRAMs	IRRAS :	infrarouge à angle rasant
AE :	Analyse Élémentaire	k_{ET} :	constante de vitesse de transfert électronique
AFM :	Microscope à Force Atomique	LB :	Langmuir-Blodgett
Ar :	Aryle	LbL :	Layer-by-Layer, couche par couche
CMOS :	Complementary Metal Oxide Semiconductor	LUMO :	Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
DFT :	Théorie de la Fonctionnelle Différentielle	MUA :	Acide MercaptoUndécanoïque
DMF :	Diméthylformamide	NHS :	N-HydroxySuccinimide
DRAM :	Mémoire vive dynamique (Dynamic Random Access Memory)	NOBF ₄ :	tétrafluoroborate de nitrosonium
$E_{1/2}$:	Potentiel de demi-vague	POM :	Polyoxométallate
ECS :	Électrode au Calomel Saturé	PTCDI :	Perylene-3,4,9,10-TetraCarboxylic-3,4,9,10-DiImide
EDC :	éthyl(diméthylaminopropyl) carbodiimide	RBS :	Rétrodiffusion de Rutherford (Rutherford Back Scattering)
ESI- :	ionisation par electrospray en mode négatif	RMN :	résonnance magnétique nucléaire
Et ₂ O :	éther diéthylique	STM :	Microscope à effet tunnel
Fc :	Ferrocényle	SWV :	Voltampérométrie à signaux carrés (Square Wave Voltammetry)
HBC :	hexabenzocoronène	TBA :	tétrabutylammonium
HBF ₄ :	acide tétrafluoroborique	TBABr :	bromure de tétrabutylammonium
HCl :	acide chlorhydrique	TFA :	Acide trifluoroacétique
HOMO :	Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)	THF :	tétrahydrofurane
HOPG :	Highly Ordered Pyrolytic Graphite	TTF :	tétrathiafulvalène
HPLC :	chromatographie en phase liquide à haute performance	Vb :	Vitesse de balayage
IR :	infrarouge	XPS :	Spectroscopie de Photoélectrons X

Introduction Générale

La miniaturisation des composants électroniques a démarré dans les années 1950 avec l'apparition des premiers transistors et l'invention du circuit intégré par Jack Kilby en 1958. Depuis, la diminution de la taille des composants a été permanente grâce au développement de nouvelles méthodes de fabrication, avec un doublement du nombre de transistors par unité de surface tous les deux ans (suivant ainsi la "loi de Moore" énoncée par Gordon Moore en 1965). Actuellement l'élaboration de la majeure partie des composants pour la microélectronique repose sur des technologies de type CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) à base de silicium. Des méthodes complexes de lithographie permettent la fabrication de composants ayant des tailles de quelques dizaines de nanomètres carrés. Ces méthodes dites "top-down" basées sur la gravure d'un matériau massif vont rapidement atteindre leurs limites puisque les propriétés des matériaux sont altérées lorsque leur taille passe sous un seuil critique, avec notamment l'apparition de courants de fuite et un impact accru des défauts.

Une approche alternative dite "bottom-up" est la fabrication de composants par assemblage de petites unités. Dans ce contexte, l'électronique moléculaire vise à employer des composés spécifiquement conçus pour avoir les propriétés requises pour effectuer certaines fonctions électroniques. L'engouement des chimistes pour cette discipline a rapidement été suivi de l'apparition de fils moléculaires à base de molécules conjuguées, d'interrupteurs avec des molécules commutables, de diodes moléculaires et également de mémoires par stockage de charges dans des molécules électroactives.

C'est à cette dernière catégorie qu'appartiennent les molécules à la base de ces travaux de thèse. Les polyoxométallates (POMs) possèdent des propriétés électroniques particulières, notamment de réservoirs d'électrons, ce qui en fait des candidats à fort potentiel pour le développement de mémoires moléculaires. Cependant la fabrication de dispositifs pour l'électronique nécessite tout un travail en amont afin de maîtriser la mise en forme de ces molécules au sein de matériaux. Jusqu'à présent la majeure partie des travaux visant à l'immobilisation de POMs sur des surfaces est basée sur des interactions électrostatiques. Pourtant l'intégration d'un lien covalent entre la molécule et la surface permet généralement une meilleure stabilité et un meilleur contrôle des propriétés de la couche greffée.

L'objectif de cette thèse est de développer la maîtrise du greffage covalent de POMs sur des surfaces conductrices et d'étudier les propriétés fondamentales de différentes couches de POMs dans le but de comprendre et de rationaliser ces systèmes pour mieux les améliorer.

Le premier chapitre donne un aperçu des approches développées par la chimie moléculaire pour le développement de composants pour l'électronique. En particulier l'utilisation de molécules électroactives pour le stockage de l'information sera détaillée. L'attrait des polyoxométallates dans ce domaine est explicité par une description générale de ces composés et de leurs propriétés. L'état de l'art des différentes méthodes de mise en forme et d'immobilisation des POMs au sein de matériaux, par interactions électrostatiques et greffage covalent est ensuite présenté.

Dans le deuxième chapitre, la synthèse d'un nouvel hybride polyoxotungstique ainsi que son greffage sur électrode de carbone vitreux, surface modèle pour l'électrochimie des POMs, sont exposés. Une étude poussée des couches de POMs par électrochimie est l'occasion d'explicitier les méthodes de caractérisation des propriétés de transfert d'électron entre l'électrode et le POM. L'influence de paramètres comme la densité de greffage ou la nature du lien covalent sur les cinétiques de transfert électronique est étudiée. Pour finir le greffage du POM hybride sur silicium ainsi que les propriétés électroniques de la couche résultante sont détaillés.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration d'un hybride à base de molybdène, dont les propriétés électrochimiques et en particulier de réservoirs d'électrons pourraient être plus adaptées à une intégration en électronique moléculaire. La synthèse de cet hybride et son greffage sur carbone vitreux sont décrits. Les propriétés de transfert d'électrons entre la surface et les POMs sont également étudiées. Les premiers résultats du greffage de ce composé sur des feuillets de graphène complètent ce chapitre.

Dans le quatrième et dernier chapitre, les méthodes développées dans le but d'isoler les POMs de manière contrôlée sur des surfaces d'or, en vue d'obtenir des informations complémentaires sur les propriétés de ces molécules sont décrites. La synthèse d'hybrides adaptées au greffage sur or, suivie des expériences de greffage effectuées afin de contrôler la formation d'une monocouche puis la dispersion des POMs à la surface y sont exposées.

Chapitre I

Les Polyoxométallates en électronique moléculaire

La course à la miniaturisation des composants électroniques a conduit au développement d'un nouveau domaine de recherche de la chimie moléculaire : l'électronique moléculaire. Ce chapitre a pour objectifs de poser les bases de l'électronique moléculaire, et de présenter les résultats les plus significatifs apparus au cours des dernières années en soulignant les limites de l'électronique traditionnelle. Le cas particulier des mémoires électroniques, et l'intérêt des molécules électroactives dans le développement de mémoires moléculaires sera développé. Dans ce contexte, les atouts des polyoxométallates seront particulièrement soulignés.

I - À propos de l'électronique moléculaire

Avec l'essor de l'informatique et des nouvelles technologies, les composants électroniques doivent répondre à des contraintes de plus en plus drastiques en termes de rapidité, de solidité et de taille. L'International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS, feuille de route technologique internationale pour les semi-conducteurs) publie chaque année des recommandations pour le développement des circuits intégrés.^[1] Ces recommandations prévoient le passage à des procédés de gravure de 10 nm à partir de 2015. Cependant le développement de méthodes de fabrication et de matériaux adaptés répond de plus en plus difficilement aux exigences fixées. Les méthodes de fabrication actuelles des composants les plus petits, mis en place dans les circuits intégrés, sont basées sur des procédés de photolithographie. Les différentes couches de la structure sont déposées à travers des masques constitués d'une résine photosensible dans lesquels sont découpés les motifs désirés. Plusieurs étapes sont ainsi effectuées, conduisant à l'obtention du circuit intégré (Figure 1).^[2] Ce mode de fabrication constitue une approche de type "top-down" (littéralement : du haut vers le bas, c'est à dire fabriquer de petites unités par division d'une structure étendue). Les infrastructures permettant ce type de fabrication sont extrêmement bien développées, et les processus de fabrication bien maîtrisés. Cependant, la diminution en taille des composants pose divers problèmes :

- La couche d'isolant entre deux composants devient trop faible, conduisant à des fuites de courant et des courts-circuits.^[3]
- La diminution en taille ne s'accompagne pas d'une diminution de tension,^[4] par conséquent l'intensité du courant passant dans les interconnexions est très importante, à tel

point que la structure atomique des matériaux est modifiée, avec pour conséquence la création de chemins de conduction indésirables, mais également l'extrusion des métaux constituant les électrodes.^[5]

- La présence de défauts devient problématique, leur taille étant proportionnellement augmentée. De même, la quantité d'atomes dopants devient tellement faible qu'il est difficile de reproduire leur proportion d'un composant à l'autre.^[6]

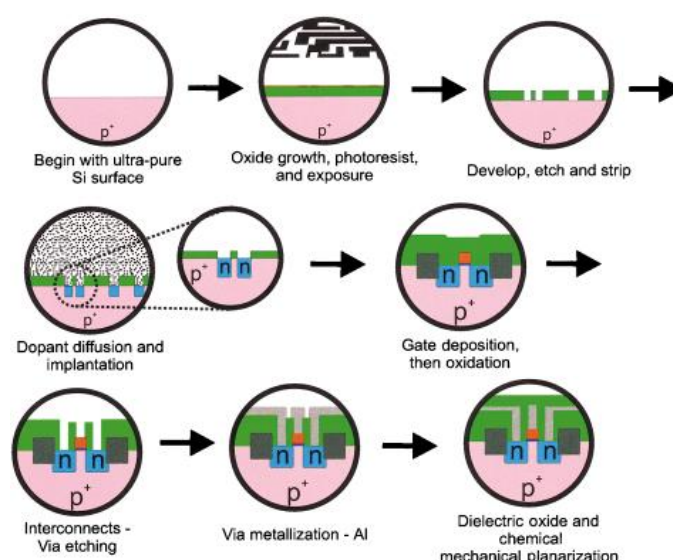


Figure 1 : Les étapes successives des processus de photolithographie^[2]

Par ailleurs, les propriétés des matériaux massifs sont modifiées lorsque la taille des unités devient nanométrique, leur structure étant alors composée de quelques atomes. Des solutions à ces problèmes sont développées en permanence, utilisation de meilleurs isolants et de métaux plus adaptés.^[7] Il est indéniable que l'approche top-down atteindra très prochainement ses limites fondamentales. C'est pourquoi, plutôt que d'employer des méthodes pour réduire la taille des composants, de nombreux projets de recherche sont consacrés à la conception de dispositifs à partir des plus petits composants imaginables, les molécules. Dans une revue publiée en 2002, Carroll et Gorman reprennent en détails les limites des modes de fabrication actuels, et l'intérêt des molécules pour dépasser ces limites.^[2] L'utilisation des molécules dans des circuits électroniques présente plusieurs avantages. Tout d'abord leur taille, de quelques angströms en moyenne, permet d'en disposer un très grand nombre sur une toute petite surface, et d'augmenter ainsi la densité de composants des circuits intégrés. De plus, comme mentionné précédemment les propriétés des matériaux utilisés traditionnellement en électronique sont modifiées lorsque leur taille passe sous un seuil critique. A l'inverse, les propriétés des molécules leur sont

intrinsèques. Leurs propriétés électroniques peuvent certes être altérées suite à leur incorporation dans une architecture moléculaire complexe, mais elles sont très peu modifiées lorsque la taille des dispositifs est diminuée de quelques centaines à quelques dizaines de molécules, voire à la molécule unique. Un deuxième intérêt des molécules est leur modularité. Les outils de synthèse aujourd'hui à notre disposition permettent de développer des composés aux propriétés ajustées de manière très précise, offrant l'opportunité de répondre aux besoins de façon adaptée. Enfin, les interactions intermoléculaires sont de mieux en mieux maîtrisées. Elles peuvent être exploitées pour former des structures nanométriques auto-assemblées de manière entièrement contrôlée, ce qui laisse entrevoir à long terme de multiples possibilités de mise en forme de dispositifs.

L'électronique moléculaire regroupe les technologies utilisant des molécules, des groupes de molécules ou des structures moléculaires de taille nanométrique (nanotubes de carbone, nanofils métalliques...) pour effectuer une fonction électronique. Plusieurs conditions sont requises pour qu'une molécule puisse être retenue pour une intégration en électronique moléculaire. Tout d'abord, la molécule doit être stable dans le temps. En effet si la molécule se dégrade spontanément au bout de quelques jours, voire quelques mois, elle ne pourra servir dans des dispositifs dont la durée d'utilisation doit être de plusieurs années. La molécule devra également être stable dans les conditions de mise en forme et d'opération, qui impliquent généralement des températures élevées (échauffement par effet joule lors de commutations). Les molécules ayant un comportement irréversible suite à un transfert d'électron ne sont pas adaptées, puisque l'électronique est basée sur des échanges d'électrons entre différents éléments. Enfin, il n'est pas suffisant d'avoir une molécule ayant une fonction spécifique, il faut qu'elle puisse être adressée et qu'elle communique avec les éléments voisins.

L'un des objectifs à long terme de l'électronique moléculaire est de concevoir des molécules possédant les caractéristiques électroniques désirées, puis de les mettre en forme ou de les assembler de manière contrôlée pour obtenir un dispositif fonctionnel. Ceci constitue une approche de type "bottom-up" (littéralement : du bas vers le haut, c'est à dire fabriquer de grandes architectures à partir de petites briques élémentaires). Cependant la fabrication de dispositifs électroniques uniquement à partir de composants moléculaires n'est pas encore d'actualité. Une stratégie envisageable à plus court terme est la conception de systèmes hybrides molécule/semi-conducteur dans lesquels les molécules permettraient d'améliorer les performances des circuits intégrés traditionnels.

La recherche en électronique moléculaire a commencé dans les années 1970 avec les travaux d'Aviram et Ratner qui ont imaginé une molécule ayant des propriétés de diode moléculaire (Figure 2).^[8] Une diode est un composant qui laisse passer les électrons plus facilement dans un sens que dans l'autre. La molécule conceptualisée par Aviram et Ratner, composée d'une partie à caractère accepteur d'électrons connectée par un pont isolant à une partie à caractère donneur d'électrons, est un équivalent moléculaire des jonctions p-n utilisées en électronique pour obtenir des comportements de type diode. La modélisation de ce système entre deux électrodes leur a permis de démontrer que les électrons circulaient plus facilement à travers la molécule dans le sens électrode-accepteur-donneur-électrode que dans le sens opposé.

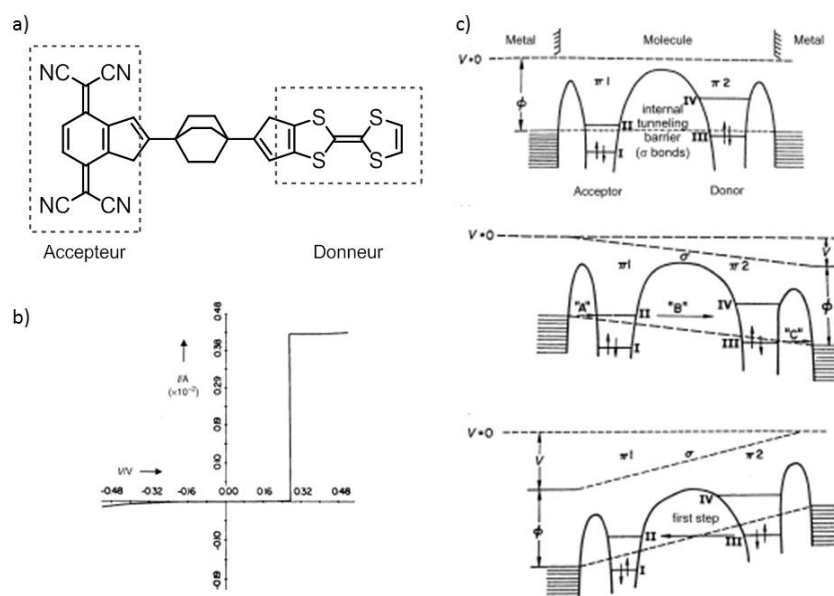


Figure 2 : a) Représentation de la diode moléculaire ; b) Courbe $I = f(V)$ calculée pour la diode moléculaire ; c) Diagrammes d'énergie du système sans différence de potentiel (haut), en appliquant une différence de potentiel positive (milieu) et négative (bas). La différence de potentiel nécessaire pour faire passer les électrons est plus importante dans le sens électrode-donneur-accepteur-électrode (potentiel négatif, bas) que dans le sens opposé (potentiel positif, milieu).^[8]

Depuis ces travaux préliminaires, de nombreux groupes ont élaboré des composés présentant des comportements de type diode, mais également de fils moléculaires, de commutateurs et de mémoires. La description exhaustive de tous ces systèmes dépasse le cadre de ce mémoire, cependant nous espérons que la présentation des quelques exemples ci-après donnera un aperçu des possibilités offertes par la chimie moléculaire pour répondre aux besoins actuels en électronique.

I.1 - Les fils moléculaires

L'utilisation de systèmes moléculaires en électronique impose de les connecter au reste de l'architecture du dispositif, puis au monde macroscopique. Beaucoup d'efforts ont porté sur l'étude des transports de charge à travers des fils moléculaires, afin de déterminer les structures les plus adaptées pour conduire les électrons. La plupart des travaux se sont concentrés sur des oligomères linéaires conjugués. Parmi les molécules récurrentes pour ce type d'application on trouve les oligo(phénylènes-éthynylènes) et (phénylènes-vinylidènes), les oligothiophènes,^[9] les oligomères de porphyrines,^[10] les nanotubes de carbone,^[11] l'ADN.^[12-13] Une difficulté rencontrée dans ces études réside dans la mise en place de méthodes de mesure de la conduction du courant à travers la molécule, et la comparaison des différents systèmes. En effet les diverses équipes de recherche utilisent des méthodes et des conditions expérimentales différentes rendant les résultats difficilement comparables.^[14] Une des méthodes employées consiste à placer deux sondes de part et d'autre du fil moléculaire.^[15-16] Par exemple l'équipe de Gladysz a introduit deux centres redox actifs à base de rhénium aux extrémités d'un pont oligoacétylénique.^[17] Dans ces travaux, des études de voltampérométrie cyclique sur des analogues possédant des ponts acétyléniques de différentes longueurs montrent la variation de la conductivité en fonction de la longueur du lien (Figure 3).

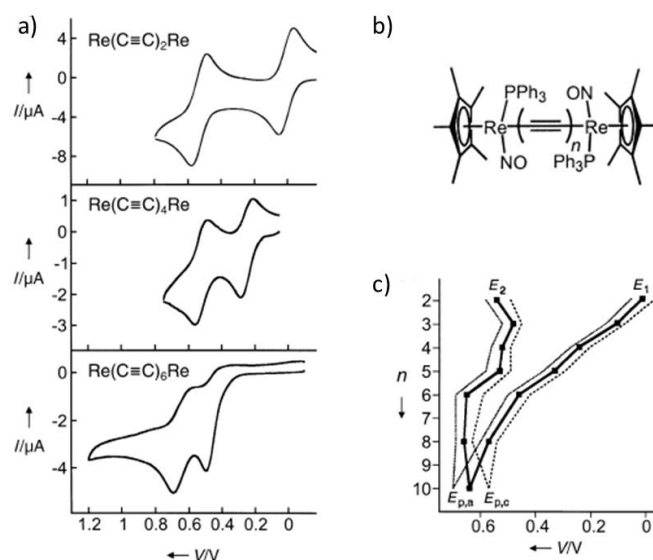


Figure 3 : Fils moléculaires polyacétyléniques, a) Voltampérogrammes cycliques des dérivés à 2, 4 et 6 unités acétyléniques ; b) Représentation moléculaire ; c) évolution des potentiels E° en fonction du nombre d'unités acétyléniques. Potentiels en V vs fil d'argent ($E^\circ \text{Fc} = 0.46 \text{ V}$).^[17]

Lorsque le lien est composé de deux unités acétyléniques, deux processus redox à des potentiels distincts sont présents pour les deux centres métalliques, preuve d'une interaction électronique entre les deux centres. Lorsque la taille du pont augmente la différence de potentiel entre les deux processus redox diminue, ce qui est attribué à une diminution des interactions électroniques entre les centres redox actifs. Lorsque le lien est composé de dix unités acétyléniques, les processus redox des deux centres métalliques sont superposés, ils sont donc indépendants, ce qui montre que dans ce cas la connexion électronique entre les deux centres est interrompue.

Les techniques de microscopie à champ proche, et notamment la STM (Scanning Tunneling Microscopy, ou microscopie à effet tunnel) permettent également de mesurer des propriétés de conduction à travers des molécules. Leur développement a permis l'essor de l'électronique moléculaire notamment en adressant individuellement des molécules sur une surface par l'approche d'une pointe conductrice. Dans certaines conditions, une jonction peut être effectuée entre la surface conductrice et la pointe par le biais d'une molécule unique. Les propriétés de conduction de la molécule peuvent ainsi être évaluées (Figure 4).^[18] Cette technique a notamment été utilisée par l'équipe de Tour, pour étudier une grande famille d'oligo(phénylènes-éthynylènes) possédant des substituants différents sur le cycle aromatique central. Les conditions d'analyse employées d'un groupe de recherche à l'autre sur cette méthode sont toutefois trop différentes pour permettre une comparaison directe des résultats. Deux excellentes revues publiées par Robertson et McGowan en 2003^[19] et par James et Tour en 2005^[14] reprennent les différents systèmes étudiés pour servir de fils moléculaires. Malgré d'importants travaux de recherche dans la chimie des fils moléculaires, les techniques de positionnement des fils dans les dispositifs restent à améliorer.

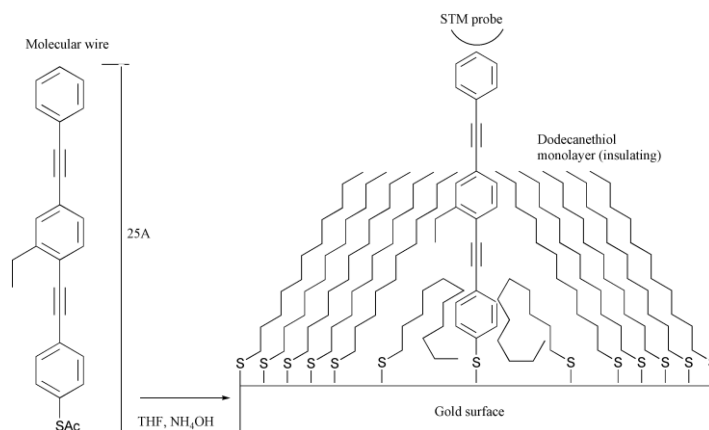


Figure 4 : Représentation schématique de la caractérisation électronique de molécules par STM.^[18]

I.2 - Les diodes moléculaires

Comme mentionné précédemment, les diodes ont pour fonction de laisser passer le courant plus facilement dans un sens que dans l'autre. Suite au modèle théorique proposé par Aviram et Ratner, de nombreux groupes ont travaillé sur la synthèse de molécules ayant des propriétés de diodes, ces propriétés étant individuelles ou collectives. L'un des auteurs les plus prolifiques dans ce domaine est Robert Metzger qui a publié en 2003 une revue sur le sujet.^[20] Metzger a développé la synthèse d'une molécule possédant la structure donneur-pont-accepteur décrite par Aviram et Ratner, additionnée d'une chaîne aliphatique, ce qui lui permet d'aligner les molécules dans une même direction et de les transférer sur une surface par la méthode de Langmuir-Blodgett (plus de détails sur la méthode sont donnés un peu plus loin dans ce chapitre). Les monocouches ainsi formées peuvent être intégrées à des dispositifs afin de mesurer leurs propriétés électriques. Metzger a ainsi pu démontrer un comportement de type diode de certaines monocouches (Figure 5). L'étude par STM de ces mêmes systèmes a confirmé leurs propriétés de diode.

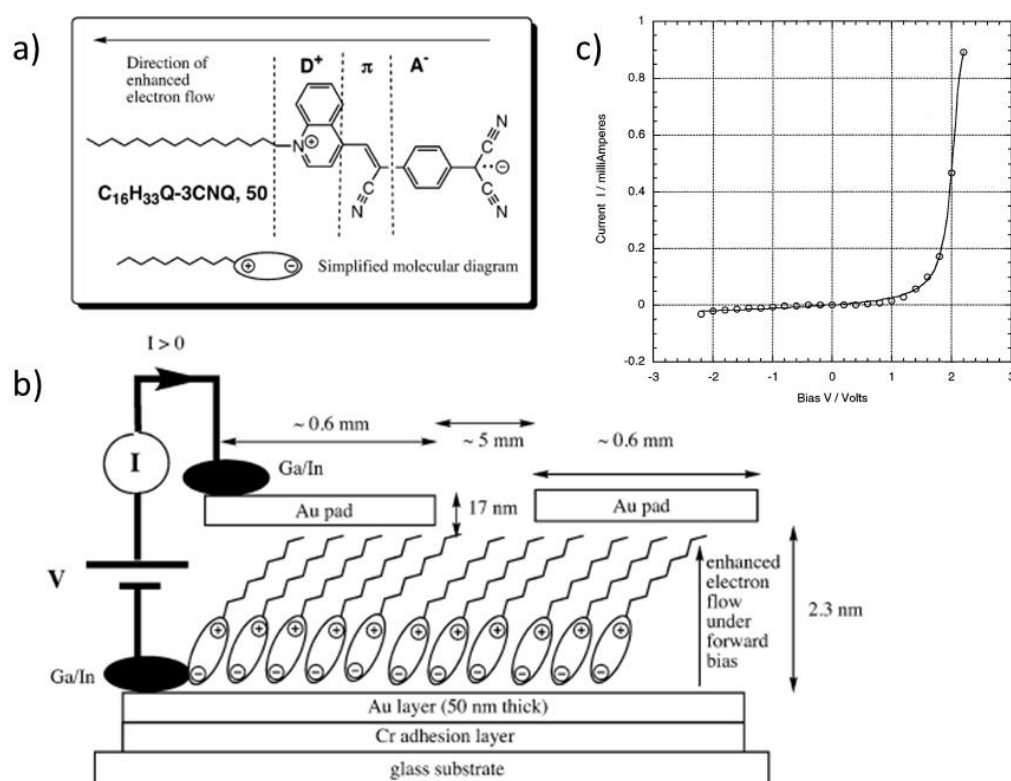


Figure 5 : a) Représentation de la diode moléculaire développée par Metzger ; b) Incorporation d'une monocouche dans un dispositif électronique ; c) caractéristique $I = f(V)$ du dispositif.^[20]

I.3 - Les commutateurs moléculaires

Les commutateurs ont pour fonction de bloquer ou de laisser passer le courant en fonction de leur état ouvert ou fermé. Les molécules servant de commutateurs ont pour caractéristique d'exister sous la forme de deux états stables ayant des propriétés de conduction du courant différentes, et doivent commuter de l'un à l'autre de manière réversible suite à l'application d'un stimulus extérieur. Un exemple très connu de molécules bistables est le dithiényléthène, qui sous irradiation lumineuse passe d'un état ouvert non conjugué à un état fermé ou le système d'orbitales π est délocalisé sur l'ensemble de la molécule (Figure 6).^[21-23]

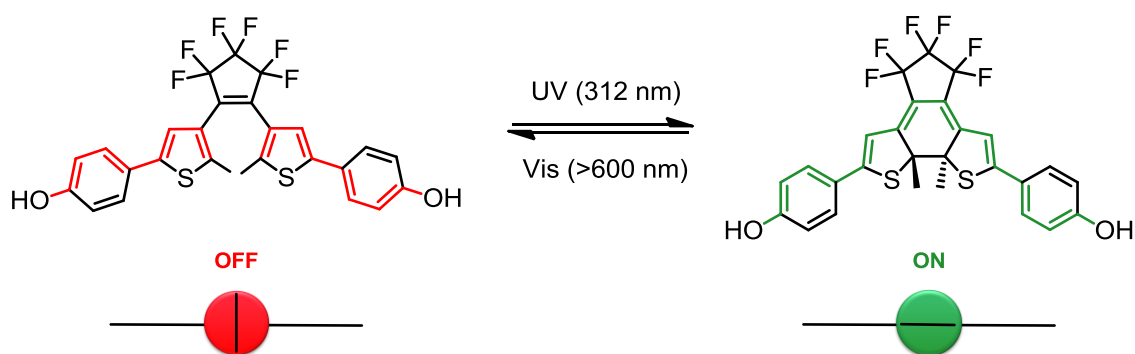


Figure 6 : Dithiényléthène, passage d'un état à conjugaison partiel (OFF) à un état entièrement conjugué (ON).

Dans ce cas la commutation se fait par application d'une excitation lumineuse. Bien que prometteur,^[24] le développement de photochromes dans des dispositifs pour l'électronique n'est pas suffisant pour envisager des applications à court terme. Plus proches des modes de commutation actuels en électronique, des molécules bistables commutées par des processus d'oxydoréduction ont été développées. L'application d'un potentiel permet de faire passer la molécule d'un état où le système conjugué est interrompu au centre de la molécule à un état entièrement π conjugué par réduction à deux électrons du noyau anthraquinone.^[25] La modélisation des orbitales moléculaires du système montre que cette molécule pourrait servir de commutateur moléculaire (Figure 7).

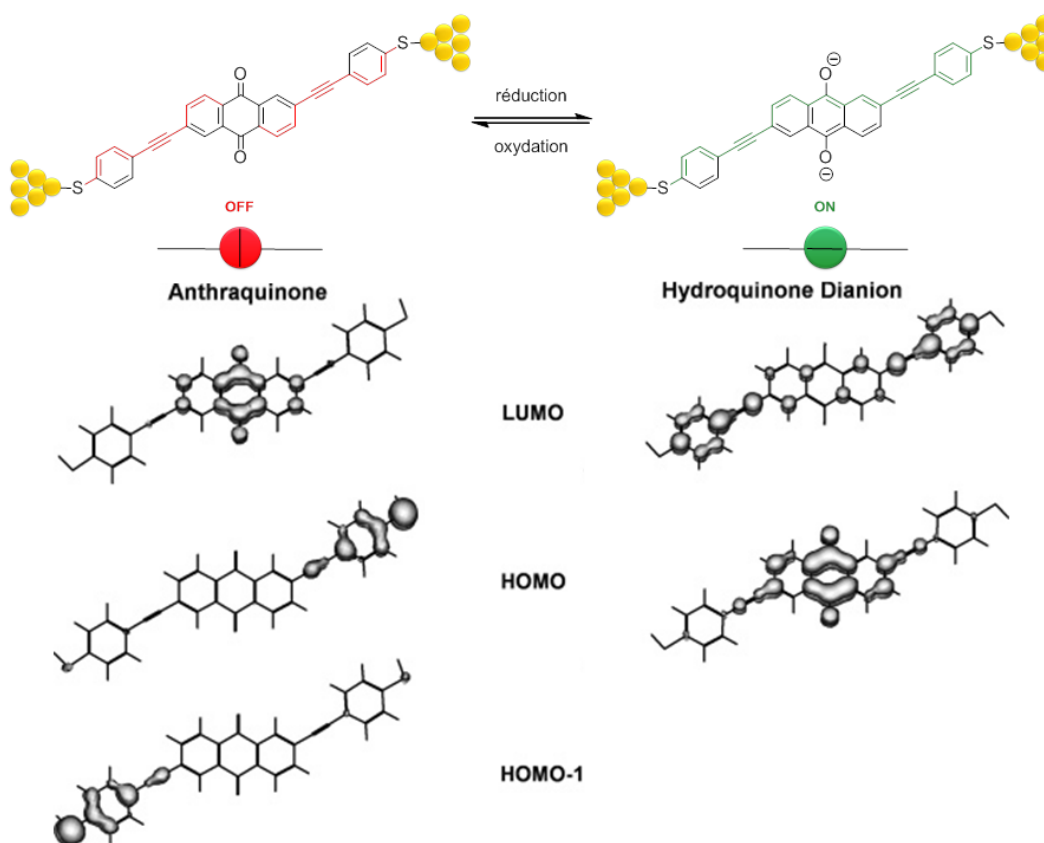


Figure 7 : Représentation des états ON et OFF du commutateur anthraquinonique et des orbitales moléculaires calculées.^[25]

Le dernier exemple de commutateurs que nous allons aborder est un système supramoléculaire développé par Heath et Stoddart.^[26] Le système consiste en un anneau tétra-cationique enfilé le long d'une molécule linéaire, l'ensemble constitue un rotaxane. Deux "stations", un noyau tétrathiafulvalène (TTF) et un naphthalène, sont placées le long de la chaîne, l'anneau se place sélectivement autour de l'une des stations, sa position étant régie par des interactions électrostatiques. Au repos, l'anneau entoure le noyau TTF, plus riche en électrons. Dans cet état la molécule est peu conductrice. L'application d'un potentiel, conduit à l'oxydation du noyau tétrathiafulvalène, ce qui provoque l'éloignement de l'anneau cationique, qui se place alors autour du naphthalène. Lors du retour à l'état neutre, l'anneau reste autour du naphthalène pendant plusieurs minutes. Dans cet état la molécule est très conductrice. Le retour à l'état initial se fait spontanément (le processus est lent, quelques minutes sont nécessaires), mais peut-être accéléré par l'application d'un potentiel négatif. Le système peut donc passer réversiblement d'un état à l'autre par application du potentiel adéquat. L'intégration de chaînes hydrophiles et hydrophobes de part et d'autre de la molécule permet la formation de monocouches par la méthode de

Langmuir-Blodgett, et le dépôt de ces monocouches sur des surfaces. Ceci permet l'intégration des molécules dans des dispositifs électroniques à architecture crossbar (à barres croisées), pour former des mémoires résistives (Figure 8).^[26-27]

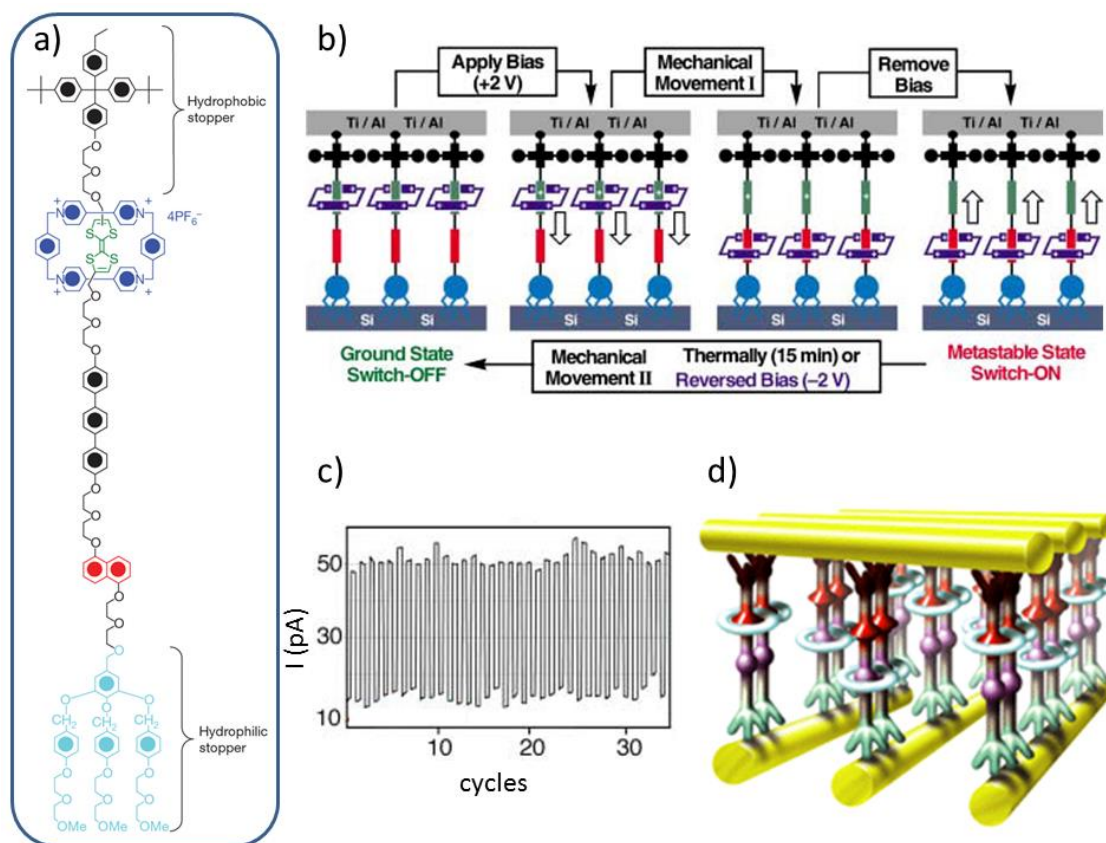


Figure 8 : a) Schéma du rotaxane utilisé dans les mémoires ; b) Principe de fonctionnement de la mémoire, le TTF est oxydé par application d'un potentiel de +2V ce qui provoque le déplacement de l'anneau, lorsque le potentiel revient à zéro le TTF se décharge mais l'anneau reste dans sa position, c'est l'état ON, le retour à l'état OFF peut se faire par application d'un potentiel de -2V) ; c) Évolution du courant passant à travers la molécule avec le nombre de cycles ; d) représentation d'un réseau à architecture crossbar, la sélection d'un couple d'électrodes orthogonales permet l'adressage.^[26-28]

Dans une architecture crossbar deux réseaux d'électrodes parallèles se superposent à angle droit. Entre ces deux réseaux d'électrodes se trouve un matériau bistable, dont la résistance change selon l'état. Le croisement de deux électrodes forme une cellule, dont l'état peut être lu ou modifié en sélectionnant le jeu d'électrodes y conduisant. Ce type de mémoire a été commercialisé très récemment, et constitue en lui-même une réponse aux problèmes de diminution de taille des dispositifs électroniques car les dimensions des composants sont plus restreintes que pour les autres types d'architectures. L'introduction de molécules est particulièrement prometteuse, puisqu'elle permet de diminuer la taille des

composants au maximum. On peut en effet imaginer des dispositifs où deux électrodes seraient reliées par un ensemble de molécules, voire même une unique molécule bistable, puisque la propriété de commutation est intrinsèque à la molécule.

L'utilisation de mémoires résistives intégrant des molécules bistables est une alternative prometteuse aux mémoires utilisées actuellement en électronique. Cependant, de nombreux problèmes restent à résoudre, notamment la stabilité des dispositifs (quelques cycles dans le cas du rotaxane présenté), et des problèmes d'adressage des cellules.^[29] Pour en savoir plus sur les commutateurs moléculaires, le lecteur est invité à se reporter à une revue de Cuerva publiée sur le sujet.^[30]

II - Stockage de l'information - effet mémoire

La diminution en taille des composants pour l'électronique affecte également les dispositifs de stockage de l'information, les mémoires. De nombreux types de mémoires électroniques existent avec des caractéristiques particulières. Un grand effort de recherche vise à combiner les meilleures caractéristiques des différentes technologies existantes. Nous nous limiterons ici à décrire celles qui concentrent le plus de travaux de recherche en électronique moléculaire. Nous avons déjà mentionné les mémoires résistives, qui sont basées sur une différence de conductivité d'un matériau contenu entre deux réseaux d'électrodes. Les mémoires les plus répandues sur le marché sont de type capacitif, l'information est stockée sous forme de charges piégées dans un composant. Il en existe deux types principaux, les DRAMs, et les mémoires flash.

II.1 - Fonctionnement des DRAMs et mémoires flash

Les DRAMs (Dynamic Random Access Memory, mémoires vives dynamiques) permettent des vitesses de lecture et d'écriture très rapides (de l'ordre de 10 ns). Leur architecture est composée d'un transistor, qui contrôle les étapes de lecture et d'écriture et d'un condensateur qui stocke l'information (Figure 9). Ce type de mémoire est volatile, en effet le condensateur se décharge spontanément du fait de fuites de courant à travers le transistor. L'information stockée doit être rafraîchie (toutes les 10 ms environ) par des étapes de lecture et de réécriture de l'information. La fréquence de rafraîchissement dépend de la taille du transistor et de la capacité du condensateur. La diminution de la taille des composants devient donc rapidement un problème.

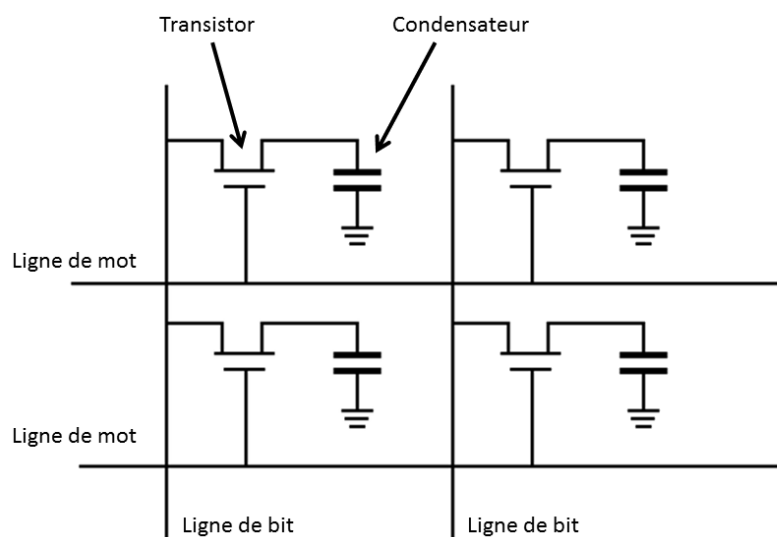


Figure 9 : Représentation schématique de quatre cellules DRAM, chaque cellule permet le stockage d'un bit d'information. L'adressage se fait en actionnant le transistor via la ligne de mot, et la lecture se fait sur la ligne de bit.

L'utilisation de molécules pour stocker la charge du condensateur permettrait d'augmenter la densité de charges, et donc de permettre la diminution en taille. Un exemple opérationnel de mémoires moléculaires de type DRAM incorporant des porphyrines a été développé par Lindsey et Bocian. Nous reviendrons plus en détails sur cet exemple un peu plus tard. L'inconvénient majeur des mémoires de type DRAM est leur volatilité, l'information ne peut pas être conservée en absence de source électrique. Cependant la rapidité de lecture et d'écriture de ces mémoires les rendent indispensables au fonctionnement de nombreux dispositifs électroniques. A l'inverse, les mémoires de type flash présentent l'intérêt d'être non volatiles, mais leurs temps de réponses sont plus longs. On les trouve notamment dans les clés USB, téléphones portables, cartes mémoires, etc. Le composant permettant de stocker l'information est un transistor à effet de champ équipé d'une grille flottante (Figure 10). Il est possible d'injecter des charges dans la grille flottante en appliquant une tension suffisante entre la source et la grille de commande, c'est l'étape d'écriture. Les charges injectées peuvent rester en place plusieurs années, garantissant un stockage pérenne de l'information, y compris en l'absence d'énergie électrique. La présence de ces charges va induire l'apparition de charges de signe opposé dans le canal, de l'autre côté de l'isolant et modifiera ainsi le potentiel de seuil du transistor. Lors de l'application d'une tension entre les deux extrémités du transistor (la source et le drain), l'intensité du courant traversant le dispositif dépend de la quantité de charges présente dans le canal, et donc de la charge de la grille flottante. Ce phénomène permet de lire l'information. Cette

fois encore l'apport de la chimie moléculaire, par l'introduction de molécules pour le stockage de charges dans la grille flottante est évident.

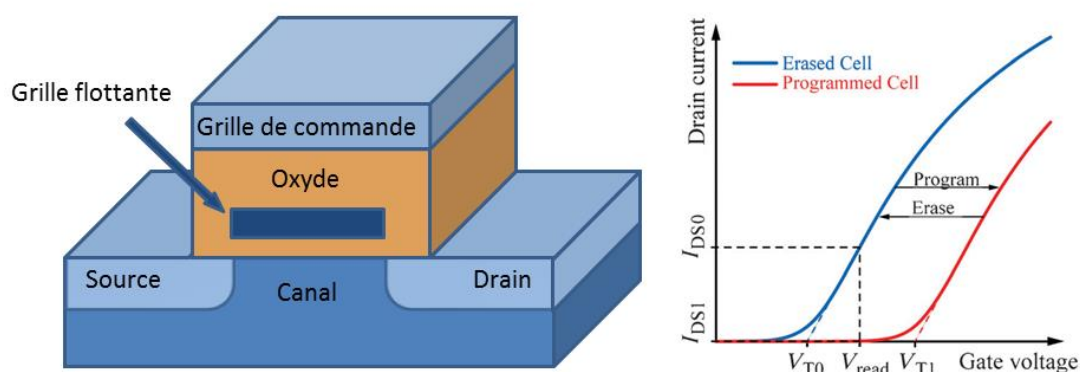


Figure 10 : Représentation schématisée et principe de commande d'un transistor à effet de champ avec grille flottante.

Dans les deux cas de mémoires capacitatives cités ci-dessus, l'effet mémoire est basé sur le stockage de charges dans le matériau. Une approche moléculaire implique donc l'incorporation de molécules ayant des propriétés redox. Nous allons à présent présenter les molécules qui ont été le plus étudiées dans ce domaine.

II.2 - Stockage de charge : Les approches moléculaires

L'une des approches poursuivie dans le cadre du développement de mémoires moléculaires est l'incorporation de molécules électroactives dans des dispositifs hybrides CMOS/molécule (CMOS = complementary metal oxide semiconductor, technologie utilisée dans la fabrication des composants électroniques). Cette approche est séduisante puisqu'elle met à profit les méthodes de fabrication et des architectures électroniques existantes, ce qui rendra leur mise en application plus aisée.

L'une des molécules électroactives les plus étudiées est le ferrocène. De nombreux dérivés du ferrocène ont été greffés sur différentes surfaces, et notamment sur silicium.^[31] L'outil de caractérisation privilégié des surfaces modifiées par des espèces électroactives est l'électrochimie en solution. Cette méthode permet de calculer la densité de greffage des molécules à la surface. Elle permet également de mesurer la constante de vitesse du transfert électronique entre la molécule et la surface, et de déterminer le temps de rétention de charge en l'absence de potentiel. L'obtention de ces paramètres permet la comparaison des différents systèmes, et comme nous le verrons un peu plus tard, ils influent directement

sur les propriétés des mémoires dans le cas d'intégration dans des composants électroniques (voir plus bas, l'exemple des porphyrines). Dans le cas du ferrocène, de nombreux liens organiques séparant la partie électroactive de la surface ont été développés (Figure 11).

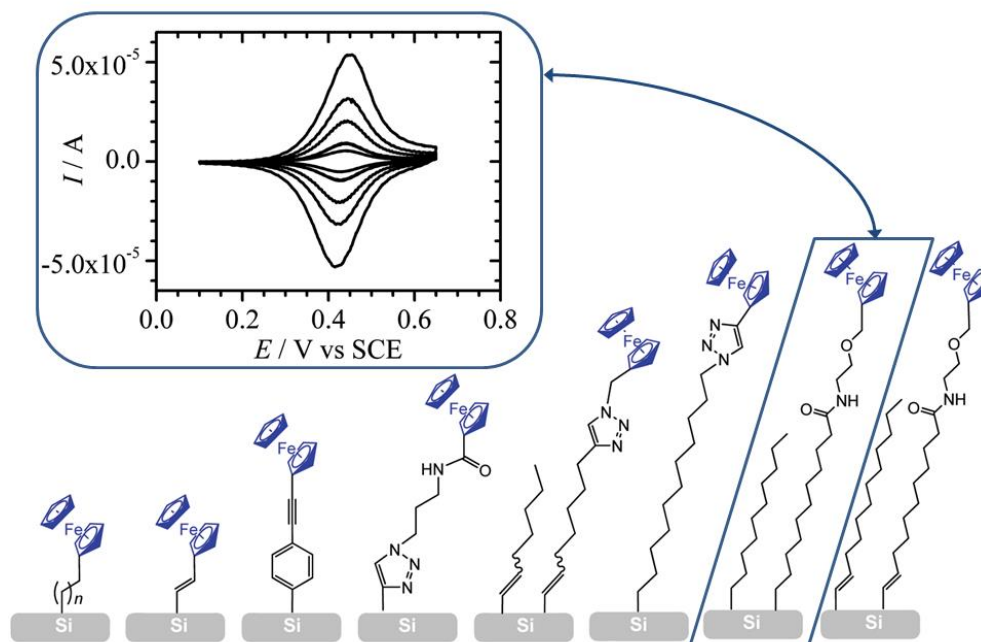


Figure 11 : Représentation de quelques dérivés du ferrocène greffés sur silicium. L'encadré montre un voltampérogramme cyclique typique des surfaces modifiées.^[31]

La comparaison de ces différentes études montre une dépendance de la vitesse de transfert électronique avec la longueur et la nature de la chaîne (k_{ET} compris entre 10^2 et 10^5 s^{-1}). La densité de greffage a également un impact important sur la vitesse de transfert électronique qui augmente lorsque la concentration surfacique diminue. À l'inverse le temps de rétention de charge est proportionnel à la densité de greffage des molécules et est de l'ordre de la centaine de secondes pour des monocouches compactes. De manière générale, les études menées sur le ferrocène conduisent à la formation de monocouches stables, dont les propriétés (capacitance, temps de rétention de charge) sont compatibles avec une intégration dans des mémoires électroniques.

D'autres molécules électroactives ont été immobilisées sur surfaces dans l'optique de développer des mémoires électroniques.^[32] Par exemple des complexes à base de fer greffés sur des nanofils d'oxyde d'indium In_2O_3 ont permis l'obtention de mémoires possédant jusqu'à 8 niveaux discrets, en chargeant partiellement la couche active.^[33] Des surfaces modifiées par des dérivés du tétrathiafulvalène ont également montré un potentiel pour des

mémoires multi-niveaux.^[34-35] La stabilité du système au cours des cycles est un atout pour ce type d'applications (Figure 12)

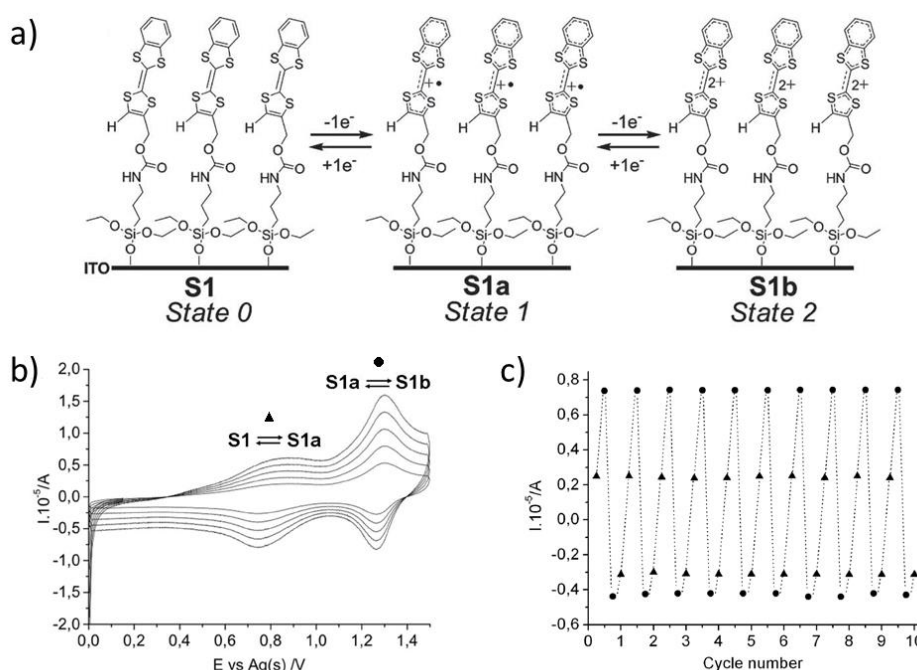


Figure 12 : Mémoires multi-niveaux à base de tétrathiafulvalène. a) Schéma des différents états redox du TTF ; b) Voltampérogrammes cycliques d'une surface modifiée ; c) évolution de l'intensité des vagues sur plusieurs cycles ($V = 100mV.s^{-1}$)^[34]

L'exemple le plus abouti dans ce domaine est l'intégration de porphyrines dans des architectures de type DRAM.^[36] L'intérêt des porphyrines est multiple. Premièrement elles peuvent former des espèces cationiques stables dans les conditions ambiantes de température et de pression, ce qui évite une dégradation du dispositif. Deuxièmement, elles présentent plusieurs états de charge dans des domaines de potentiels restreints, ce qui permet d'envisager des mémoires multi-niveaux avec une faible consommation d'énergie. Enfin elles peuvent garder leur charge en l'absence de potentiel pendant un temps relativement long (plusieurs minutes), ce qui devrait réduire la fréquence de rafraîchissement de la mémoire. L'architecture utilisée dans l'étude publiée par ces auteurs est de type 1T1C, un transistor contrôle l'accès à un condensateur. Les porphyrines sont greffées à la surface du condensateur, et vont servir de stockage de charges. Quand le transistor est passant, l'application d'une tension suffisante induit l'oxydation des porphyrines, donc la charge du condensateur, c'est l'étape d'écriture. La lecture se fait par

réduction de la porphyrine (décharge du condensateur), elle est donc destructive de l'état de la mémoire (Figure 13).

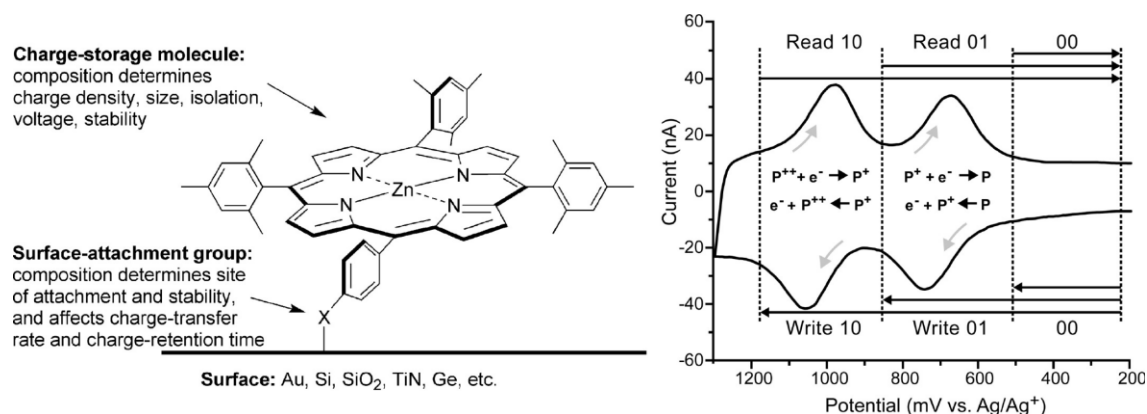


Figure 13 : Principe d'écriture et de lecture d'une mémoire à base de porphyrines.^[37]

Pour parvenir à ces résultats, les auteurs ont développé une maîtrise du greffage de monocouches de porphyrines sur surfaces, et ont commencé par étudier les surfaces ainsi préparées par électrochimie en solution.^[37] Toute une gamme de porphyrines avec différents métaux et substituants a été étudiée sur différents types d'électrodes^[38] en utilisant des liens covalents variés. Les auteurs ont pu déterminer plusieurs paramètres à prendre en compte puisqu'ils influencent directement les caractéristiques des dispositifs électroniques.

- La vitesse de transfert électronique entre l'espèce électroactive et la surface joue sur la vitesse d'écriture du dispositif. Cette vitesse peut être déterminée par voltampérométrie cyclique en variant la vitesse de balayage. Dans le cas des porphyrines, des vitesses de transfert de l'ordre de 10^4 s^{-1} ont été mesurées.

- Le temps de rétention de charge, qui correspond au temps pendant lequel la molécule reste chargée en l'absence d'application d'un potentiel est également un paramètre important puisqu'il sera à l'origine de la vitesse de décharge du condensateur, et donc du taux de rafraîchissement nécessaire de la mémoire. Des temps de rétention de charge allant de 10 secondes à quelques minutes ont été mesurés.

- La stabilité de la couche sur un grand nombre de cycles de charge/décharge est indispensable et a été démontrée sur les couches de porphyrines, qui peuvent subir plus de 10^{10} cycles sans altération du signal. De plus ces couches résistent à des températures de 400°C , ce qui les rend compatibles avec les procédés de fabrication CMOS.

Les auteurs ont également remarqué que plus la vitesse de transfert électronique est élevée, plus la dissipation de charge l'est aussi (la dissipation de charge est environ 10^6 fois

plus lente que le transfert de charge). Bien que la longueur et la nature du lien organique utilisé influencent la vitesse de transfert, il semble que la densité de greffage ait un effet beaucoup plus important sur les processus de charge et décharge. La vitesse des deux processus diminue quand la densité de greffage augmente.

Les vitesses de transfert électroniques mesurées pour les monocouches de porphyrines sont bien inférieures à celles rencontrées dans les dispositifs électroniques classiques. Cependant, l'application d'un surpotentiel permet de contourner ce handicap, puisque la charge est alors beaucoup plus rapide. En théorie, l'application d'un potentiel de 0.5 V supérieur au potentiel d'oxydation des porphyrines suffirait à augmenter la vitesse d'un facteur 1000, rendant le système suffisamment rapide pour une application comme les DRAMs. La vitesse de dissipation (0.1 s à quelques minutes) est quant à elle beaucoup plus intéressante que dans les DRAMs actuelles (0.1 ms), permettant des fréquences de rafraîchissement plus faibles, et donc une diminution de la consommation électrique. Le Tableau 1 récapitule les caractéristiques des surfaces modifiées par des porphyrines et des ferrocène, et les compare avec celles des DRAMs actuelles. Afin d'être compétitives, les molécules doivent présenter des propriétés surpassant celles des technologies actuelles. Les caractéristiques minimales^[36] sont également données dans le tableau.

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques électroniques.

	DRAM classique	Recommandations ^a	Férocène	Porphyrines
Densité de charge	1 $\mu\text{C.cm}^{-2}$	> 10 $\mu\text{C.cm}^{-2}$	10-40 $\mu\text{C.cm}^{-2}$	10-100 $\mu\text{C.cm}^{-2}$
Vitesse de transfert électronique	10 ⁹ Hz	10 ⁸ Hz	10 ² -10 ⁵ Hz	10 ⁴ -10 ⁵ Hz
Temps de rétention de charge ($t_{1/2}$)	10 ms	> 10 s	150-200 s	10 s - min

^a Critères pour que l'intégration des molécules dans des dispositifs DRAM soit compétitive avec les technologies actuelles^[36]

Toutes les molécules présentées jusqu'à présent sont à caractère organique, et sont oxydables. Un autre type de molécules électroactives a été étudié, les polyoxométallates (POMs). Ces oxydes moléculaires sont facilement réductibles. Les espèces réduites sont stables, résistantes à la chaleur, et certaines espèces peuvent stocker un très grand nombre d'électrons (24 pour certaines espèces à structures de Keggin),^[39] ce qui en fait des molécules particulièrement attractives pour une intégration dans des dispositifs de stockage

de l'information.^[40] En effet la densité de charges dans ces dispositifs est cruciale, puisqu'elle détermine la taille minimale du dispositif final. La mise en forme de POMs a constitué le cœur de ma thèse, c'est pourquoi la description de ces composés ainsi que les études permettant leur intégration dans des dispositifs pour l'électronique moléculaire sera plus largement détaillée.

III - Polyoxométallates et mémoires moléculaires

III.1 - Présentation générale des polyoxométallates

Les polyoxométallates (POMs) sont des oxydes moléculaires des métaux de transition de la gauche de la classification périodique de haut degré d'oxydation (généralement : $M = V^V, Mo^{VI}, W^{VI}$) présentant une grande diversité de structure et de composition.^[41] Ils sont généralement issus de l'acidification d'une solution aqueuse contenant des sels précurseurs VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-} , venant s'assembler par des réactions de condensation. En variant les conditions de synthèse (concentration, pH, température, ajout d'autres sels), toute une gamme de composés est obtenue de manière contrôlée. La synthèse de nouveaux dérivés de composition et de structure inédites a retenu l'attention de nombreuses équipes de recherche, et un grand nombre de composés aux propriétés variées est aujourd'hui disponible.^[42] Quatre types structuraux de POMs sont plus particulièrement étudiés : les structures dites de Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$, Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$, Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ et Wells-Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (Figure 14).

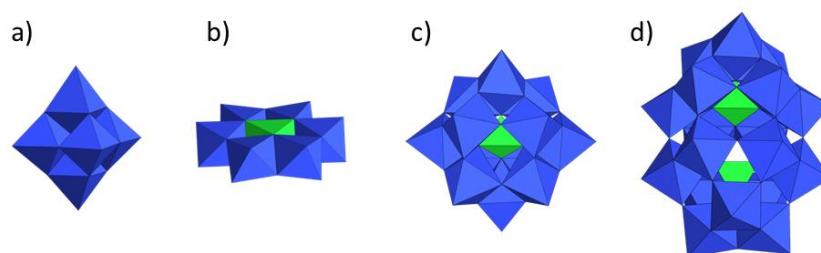


Figure 14 : Les POMs les plus couramment étudiés, structures de Lindqvist (a) ; Anderson (b) ; Keggin (c) et Wells-Dawson (d).

La structure de Keggin,^[43] qui a été la base du présent travail mérite une description détaillée. Un hétéroatome ($X = P, As, Si, Ge...$) se trouve au centre de la structure, en géométrie tétraédrique (XO_4 représenté en vert). Il est entouré de douze unités métalliques

oxydées de géométrie octaédrique (MO_6 représentées en bleu). Ces unités sont regroupées en triades M_3O_{13} dans lesquelles les octaèdres partagent une arête. Dans le cas de l'isomère α les quatre triades sont liées par un sommet, et entourent l'hétéroatome central, donnant à l'ensemble une symétrie T_d . Il est possible de former des espèces lacunaires de la structure de Keggin, dans lesquelles une, deux ou trois unités métalliques sont formellement manquantes. Ces structures sont généralement obtenues par dégradation de l'espèce complète en augmentant le pH de la solution, ou par synthèse directe en s'arrêtant à un pH supérieur à celui conduisant à l'espèce complète (Figure 15). La formation de ces espèces lacunaire est réversible, une acidification du milieu redonne l'espèce complète. Les atomes d'oxygènes au bord de la lacune sont particulièrement riches en électrons, et ont par conséquent un fort caractère nucléophile.

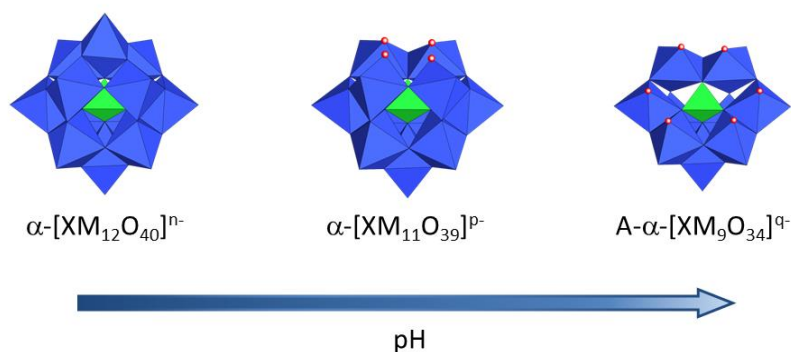


Figure 15 : Formation d'espèces lacunaires en série Keggin.

Les POMs sont des espèces anioniques. Ils sont par conséquent entourés de cations compensant la charge. La versatilité chimique de ces composés peut ainsi être augmentée en jouant sur la nature du contre-cation associé au POM (protons, alcalins, cations ammonium, complexes organométalliques). Ceci permet de modifier les propriétés de solubilité et d'acidité ainsi que la réactivité des POMs, mais également de leur apporter des propriétés nouvelles. Les métaux constituant les POMs sont entièrement oxydés, ce qui leur apporte des propriétés d'accepteurs électroniques. Alors que les POMs à structure d'Anderson et de Linqvist ont des propriétés électrochimiques relativement restreintes (électroactivité du cation central pour la structure d'Anderson, deux vagues de réduction seulement pour la structure de Lindqvist), les structures de Keggin et de Dawson au contraire présentent des propriétés électrochimiques beaucoup plus riches et modulables (Figure 16).^[44-45]

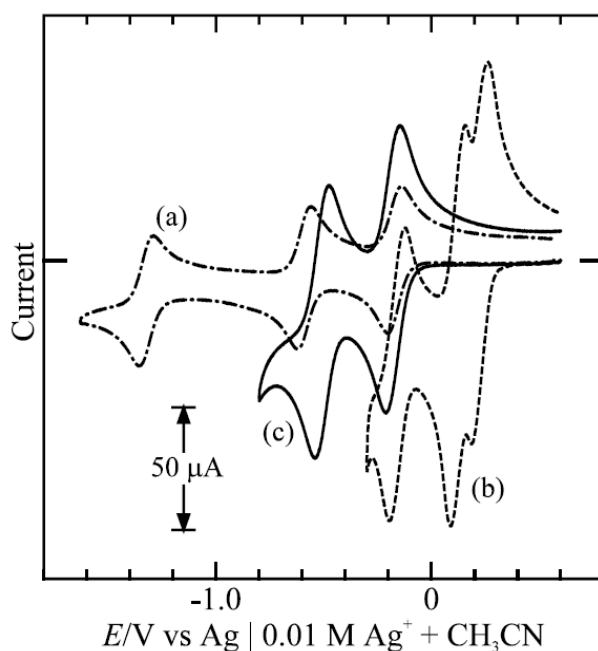


Figure 16 : Voltampérogrammes cycliques de l'anion $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ dans l'acétonitrile contenant : (a) $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TBAClO}_4$; (b) $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TBAClO}_4 + 5 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ CF}_3\text{SO}_3\text{H}$; (c) $0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TBAClO}_4 + 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LiClO}_4$.^[44]

L'ion métatungstate $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ peut être réduit jusqu'à 24 électrons puis entièrement réoxydé.^[46] Dans les dérivés réduits à structure de Keggin les premiers électrons ajoutés sont délocalisés sur l'ensemble des atomes métalliques du squelette polyanionique.^[47-48] Des calculs DFT ont montré que l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) est composée majoritairement d'orbitales d des métaux du POM à caractère essentiellement non liant (Figure 17).^[49]

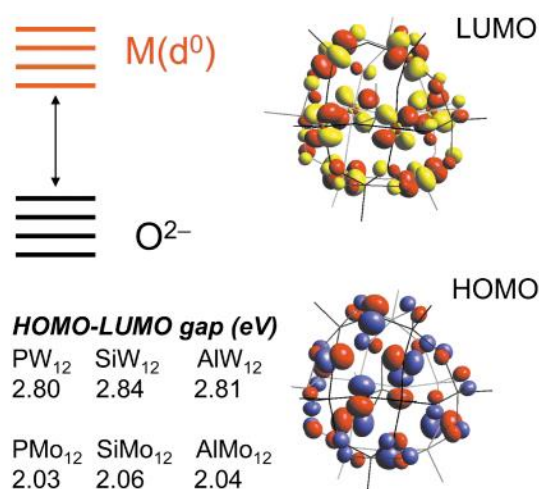


Figure 17 : Représentation des orbitales HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) et LUMO de l'anion $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. La LUMO est composée à 73 % d'orbitales d non liantes des atomes de tungstène.^[49]

Le remplissage de ces orbitales a donc un impact très faible sur la géométrie du POM et ne provoque pas de réarrangements structuraux importants, ce qui explique la réversibilité du processus de réduction. En jouant sur la composition du POM, ainsi que sur les cations qui l'entourent, il est possible de contrôler finement les propriétés d'oxydoréduction de ces espèces. Par ailleurs, les POMs présentent une grande stabilité thermique : il est possible de les chauffer à plus de 350 °C sans les dégrader. Ces deux atouts justifient l'intérêt des POMs pour l'électronique moléculaire. Ils pourront résister aux températures de fonctionnement, mais surtout, greffés à des surfaces, ils y apporteront une densité de charge beaucoup plus grande que celle possible avec les matériaux actuels. Ces propriétés étant moléculaires, elles ne seront pas affectées par la diminution de taille des dispositifs électroniques.

III.2 - Mise en forme des POMs dans les matériaux moléculaires

La grande diversité de structure des POMs leur confère des propriétés optiques, électroniques, et magnétiques variées qui en font des candidats de choix pour l'élaboration de matériaux moléculaires ayant des applications potentielles dans de nombreux domaines allant de la catalyse à la chimie analytique, en passant par la biologie, la géochimie, et la science des matériaux. Cependant, pour pouvoir tirer parti de ces propriétés intéressantes dans des matériaux manipulables et adaptés aux applications visées, une étape de mise en forme est indispensable.^[50]

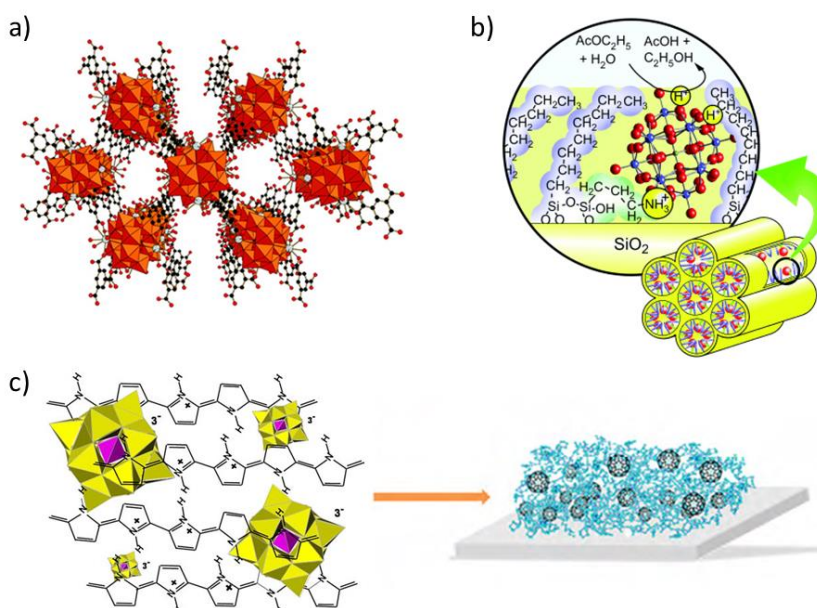


Figure 18 : Exemples de mise en forme de POMs : a) réseau de coordination 3D^[51] ; b) Incorporation dans une matrice inorganique^[52] ; c) incorporation dans une matrice organique polymérique.^[53]

Dans ce but, des réseaux 2D et 3D de coordination à base de POMs ont été préparés.^[51] Parmi les exemples de mise en forme, nous pouvons également citer l'insertion de POMs au sein de matrices polymères,^[53] ou inorganiques de type silice.^[52] Dans chaque cas l'immobilisation se fait soit par interactions électrostatiques (en jouant sur le cation associé au POM par exemple) soit par l'établissement d'un lien covalent entre la surface et la charpente polyoxométallique (Figure 18).

Pour des applications en électronique, le POM doit être situé à la surface de matériaux. Nous nous focaliserons donc plus particulièrement à l'immobilisation de POMs sur surfaces planes. Plusieurs méthodes ont été envisagées pour immobiliser des POMs sur des surfaces. Les deux techniques les plus répandues tirent parti des propriétés anioniques des POMs, pour les greffer de manière électrostatique. La méthode de Langmuir Blodgett (LB) consiste à former des monocouches compactes de molécules à l'interface eau/air d'une cuve. Les monocouches sont ensuite transférées sur des surfaces en plongeant le substrat dans la cuve, et en le retirant lentement. Cette méthode nécessite l'emploi de molécules amphiphiles, ou apolaires pour qu'elles se placent préférentiellement à l'interface eau/air. Dans le cas des POMs, l'emploi de contre-ions ammonium à longues chaînes apolaires, comme le DODA (DiOctadécylDiméthylAmmonium) rend les espèces suffisamment apolaires pour que la méthode soit applicable.^[54-55]

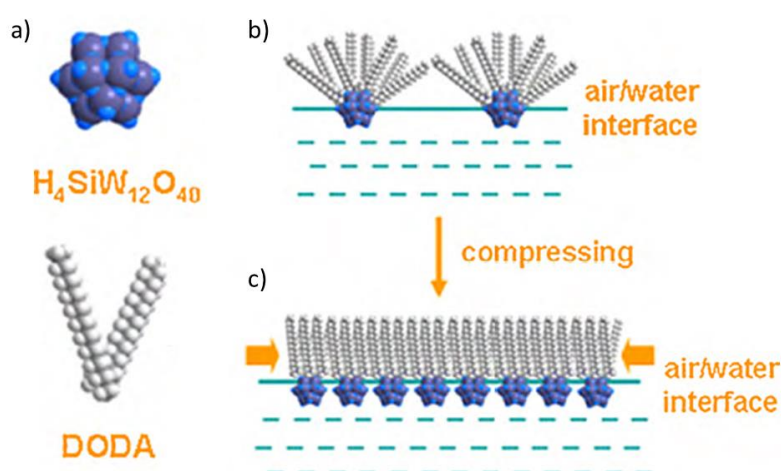


Figure 19 : Méthode de Langmuir-Blodgett, à l'ajout de DODA les POMs se placent à l'interface eau/air (b), puis les molécules sont comprimées pour former une monocouche compacte (c).^[55]

Une autre technique consiste à dissoudre des POMs hydrosolubles (acides ou sels alcalins généralement) dans l'eau de la cuve, puis à ajouter le surfactant (chlorure de DODA

par exemple). Le DODA se place à l'interface eau/air, puis un échange d'anion chlorure/POM à lieu, conduisant à la formation d'une monocouche compacte de POMs à la surface (Figure 19).^[56]

La deuxième technique très répandue pour l'immobilisation de POMs est l'approche Layer-by-Layer (couche par couche, LbL). Cette méthode repose sur l'adsorption successive de couches complémentaires, cationiques et anioniques dans le cas des POMs. Dans un premier temps la surface est recouverte d'une couche cationique, puis plongée dans une solution contenant des POMs, qui par échange d'ions vont s'adsorber à la surface. Il est possible de répéter ces opération pour former des multicouches alternées (Figure 20).

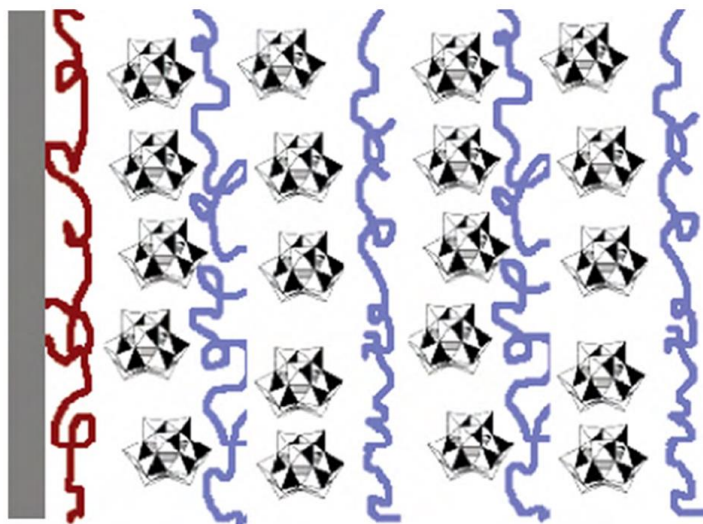


Figure 20 : Multicouches POM-PDDA formées par la méthode LbL.^[57]

Généralement des polymères cationiques comme le polydiallyldiméthylammonium (PDDA) sont utilisés^[57-58], mais on trouve également des exemples avec des complexes de métaux de transition,^[59] ou des chaînes organiques terminées par une fonction amine.^[60] Dans ce dernier cas, en présence de POMs sous forme acide $H_3[PW_{12}O_{40}]$ les fonctions amines se protonent. Les cations ammonium résultants s'associent au POM de façon électrostatique. Cette méthode à permis au groupe de Glezos de fixer des couches alternées de POMs sur silicium, et d'étudier les transferts de charge dans ces couches en vue d'applications en électronique moléculaire (Figure 21). Les auteurs montrent la forte influence de la concentration en POMs sur les mécanismes de transferts. Cette étude montre en outre la compatibilité des POMs avec les procédés de fabrication CMOS, et conclut sur le fort potentiel des POMs pour les mémoires moléculaires résistives.

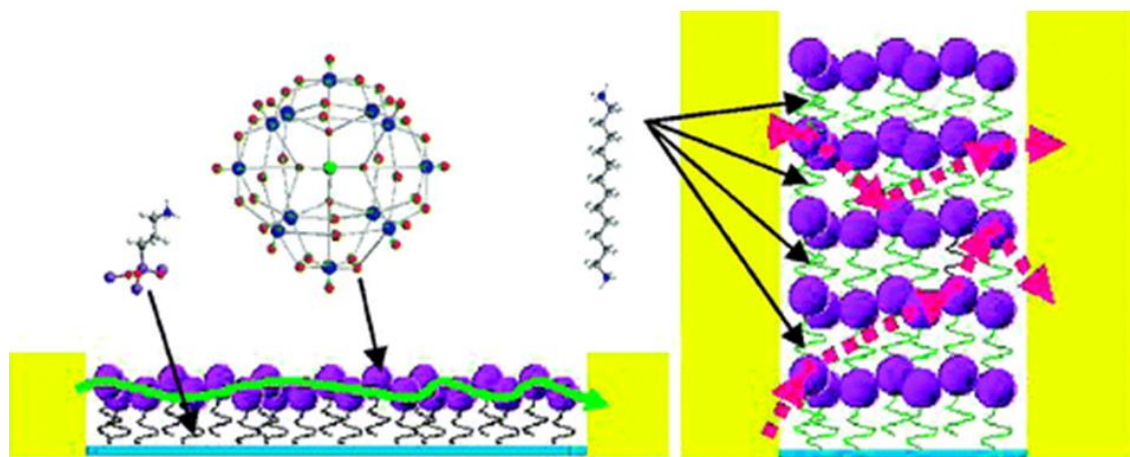


Figure 21 : Films étudiés par l'équipe de Glezos.^[60]

Ces approches d'immobilisation basées sur des interactions électrostatiques sont très efficaces, et relativement faciles à mettre en œuvre. Elles permettent de contrôler aisément le nombre de couches. Cependant, elles offrent peu de contrôle sur des paramètres essentiels en électronique moléculaire comme la concentration surfacique (les couches sont nécessairement compactes dans le cas de la technique LB), ou la morphologie de la couche. De plus, l'immobilisation étant basée sur des interactions réversibles, il existe toujours un risque de dénaturation de la couche par relargage d'espèces. Enfin l'environnement moléculaire est peu contrôlé, et notamment l'interaction avec la surface que l'on souhaite la plus homogène possible. Le contrôle de l'environnement des POMs à la surface peut être apporté par l'introduction d'un lien covalent entre la molécule et la surface, qui permet un contrôle plus fin de l'immobilisation et de l'interaction POM/matériau.

III.3 - Greffage covalent de POMs sur surfaces

L'introduction d'un lien covalent nécessite une modification de la structure du POM, ce qui rend sa mise en œuvre plus complexe. Il est possible de modifier des POMs complets, mais généralement l'introduction d'un lien organique se fait par l'intermédiaire d'espèces lacunaires. Lors de la description de la structure de Keggin, nous avons vu que les atomes d'oxygène bordant la lacune des espèces lacunaires, riches en électrons, sont particulièrement nucléophiles. Cette propriété peut être utilisée pour introduire un métal portant une fonction organique, qui servira de lien (Figure 22a). On disposera alors d'hybrides organique/inorganique à base de POMs. Dans la suite de ce manuscrit ces composés seront qualifiés plus simplement d'hybrides.

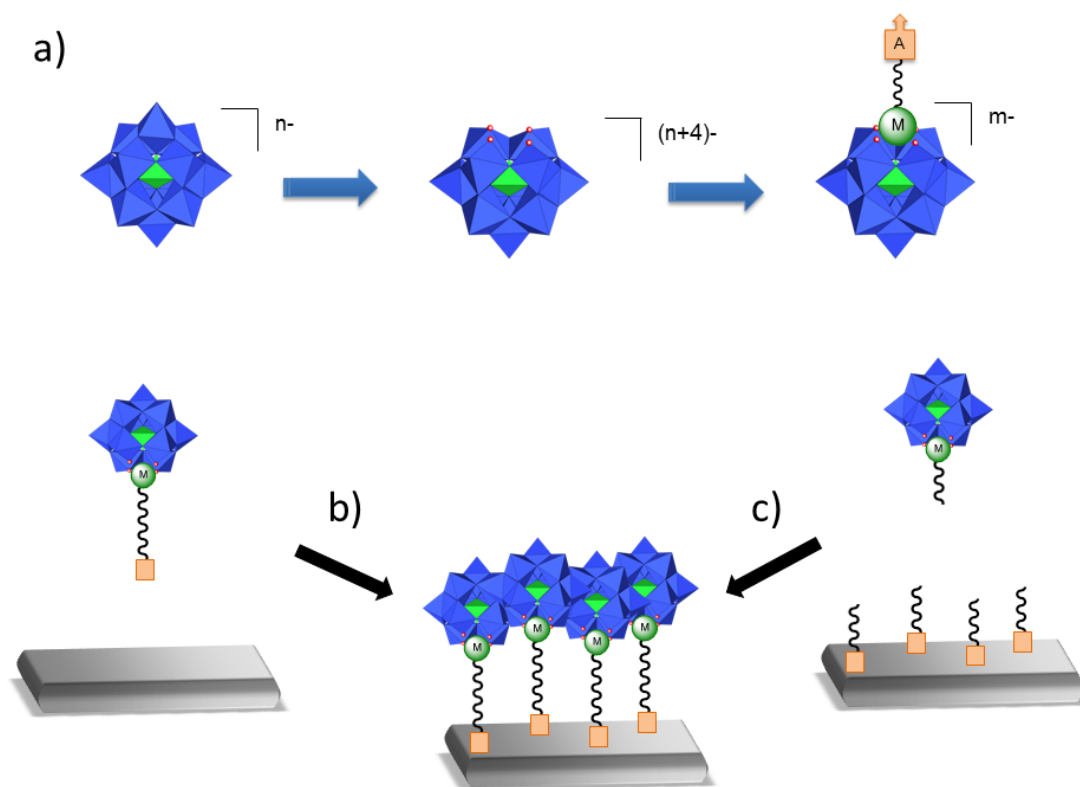


Figure 22 : a) Formation d'hybrides à partir de POMs lacunaires ; b) Greffage direct ; c) Greffage indirect.

Deux stratégies peuvent-être mises en œuvre pour greffer des POMs de manière covalente sur une surface. La première consiste à greffer une monocouche comportant une fonction réactive sur la surface, puis à faire réagir un POM hybride comportant une fonction complémentaire (Figure 22c). C'est une procédure en deux étapes. Ainsi l'équipe d'Errington a greffé un POM à structure de Lindqvist, $[(\text{MeO})\text{TiW}_5\text{O}_{18}]^{3-}$, sur une surface de silicium.^[61] Dans un premier temps la surface est fonctionalisée par une monocouche de chaînes alkyles terminées par des fonctions alcool. Le POM est ensuite greffé via l'alcoolyse du groupement méthoxy (Figure 23).

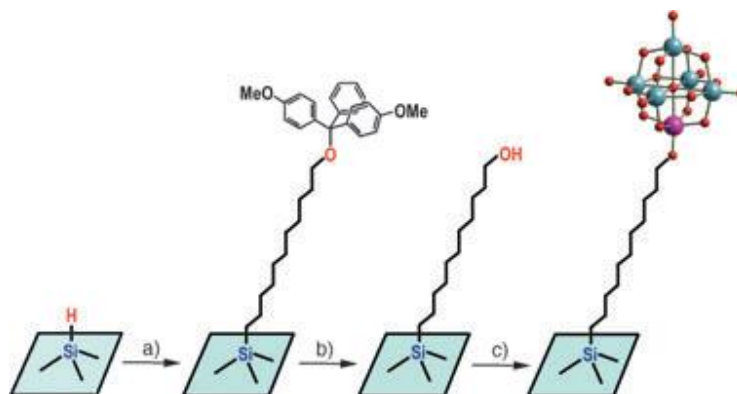


Figure 23 : Greffage d'un POM à structure de Lindqvist sur silicium.^[61]

L'équipe de Cronin a par la suite greffé des POMs de type Anderson sur des surfaces d'or par formation de liaison amide entre un acide carboxylique préalablement greffé à la surface et un POM fonctionnalisé par une amine primaire.^[62] Le greffage de la première couche se fait à l'aide d'un tampon, ce qui permet d'imprimer des motifs à la surface, et de contrôler précisément les zones où le POM sera greffé (Figure 24).

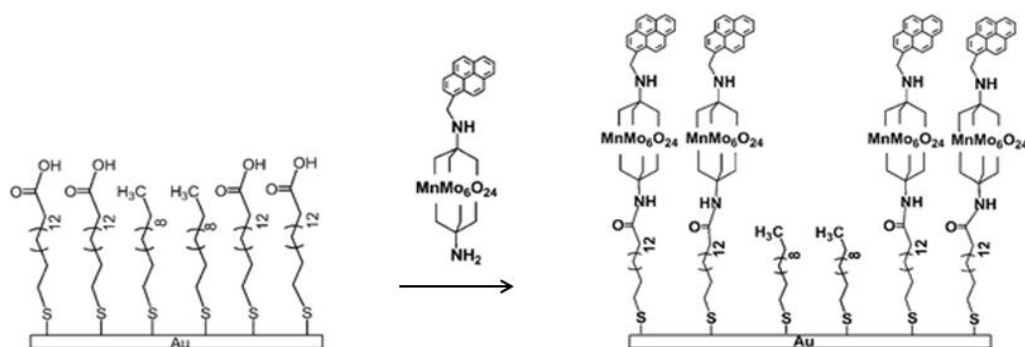


Figure 24 : Greffage d'un POM à structure d'Anderson sur or.^[62]

La seconde stratégie de greffage covalent est basée sur l'introduction d'une fonction d'attache sur le POM. Le composé obtenu est ensuite greffé directement sur la surface (Figure 22b). Cette approche a permis le greffage de POMs hybrides sur des nanoparticules d'or par l'intermédiaire de chaînes terminées par des fonctions thiol.^[63] L'équipe de Tour a synthétisé des POMs à structure de Lindqvist fonctionnalisés par un bras organique terminé par une fonction diazonium. Ce type de fonction s'est révélé idéal pour des greffages sur silicium^[64-65] et graphène.^[65] Le transfert d'électrons entre la surface et le POM a été étudié par électrochimie (Figure 25). Comme nous l'avons vu précédemment avec les dispositifs à base de ferrocène ou de porphyrines, l'électrochimie est une méthode de choix pour des études préliminaires des systèmes avant leur intégration dans des dispositifs. La constante de transfert électronique mesurée sur ces surfaces est de 25 s^{-1} . Ces POMs ont été intégrés dans des dispositifs de type transistor à effet de champ afin de modifier la conduction électronique des composants. Dans ce cas, le POM est greffé sur le canal, ses propriétés d'accepteur électronique modifiant la tension de seuil du dispositif.^[66]

Comme mentionné précédemment, les POMs à structures d'Anderson et de Lindqvist ne permettent pas une grande modulation de leurs propriétés électroniques. C'est pourquoi, avant mon arrivée dans l'équipe, un POM hybride dérivé de la structure de Keggin portant une fonction alcyne vrai avait été déposé par électrogreffage anodique sur silicium (100),

dans l'optique de développer des mémoires moléculaires (Figure 26). L'étude électrochimique des surfaces modifiées a montré que l'intégrité du POM est conservée après greffage.^[67]

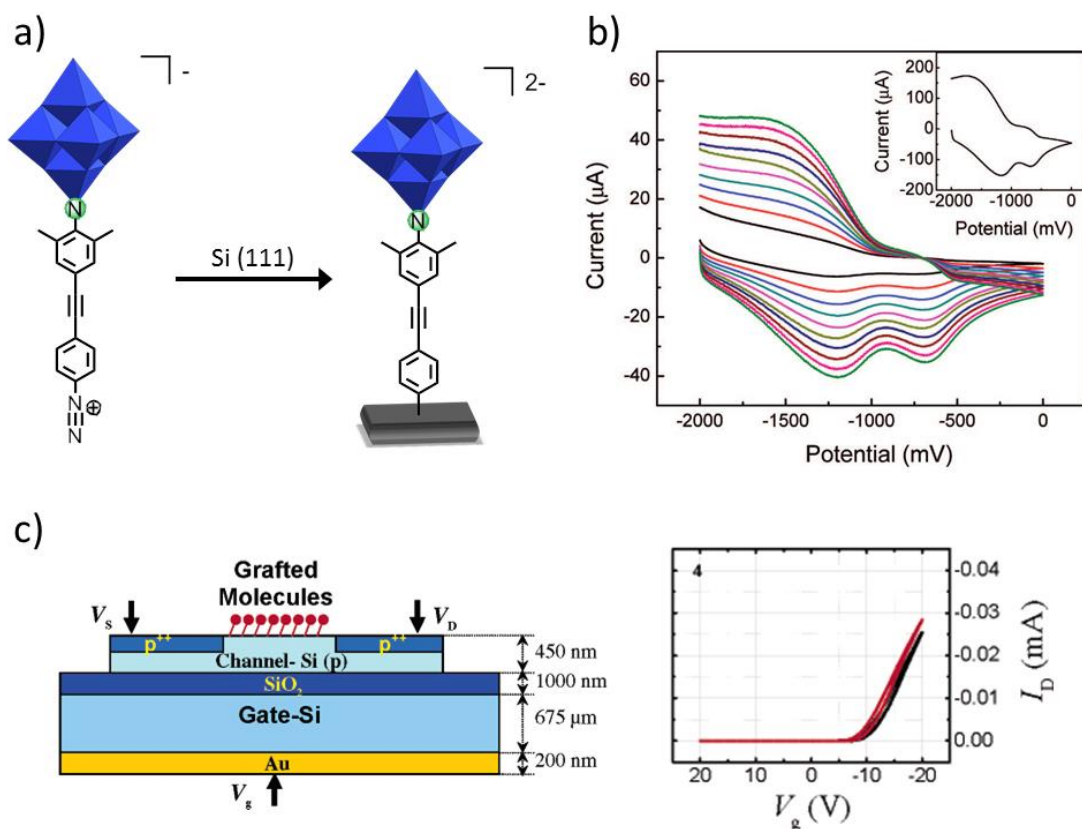


Figure 25 : a) Greffage direct d'un POM à structure de Lindqvist par réduction de diazonium ; b) Voltampérogramme cyclique d'une surface de silicium modifiée à différentes vitesses de balayage^[65] ; c) Schéma et caractéristique courant tension d'un transistor à effet de champ incorporant des POMs.^[66]

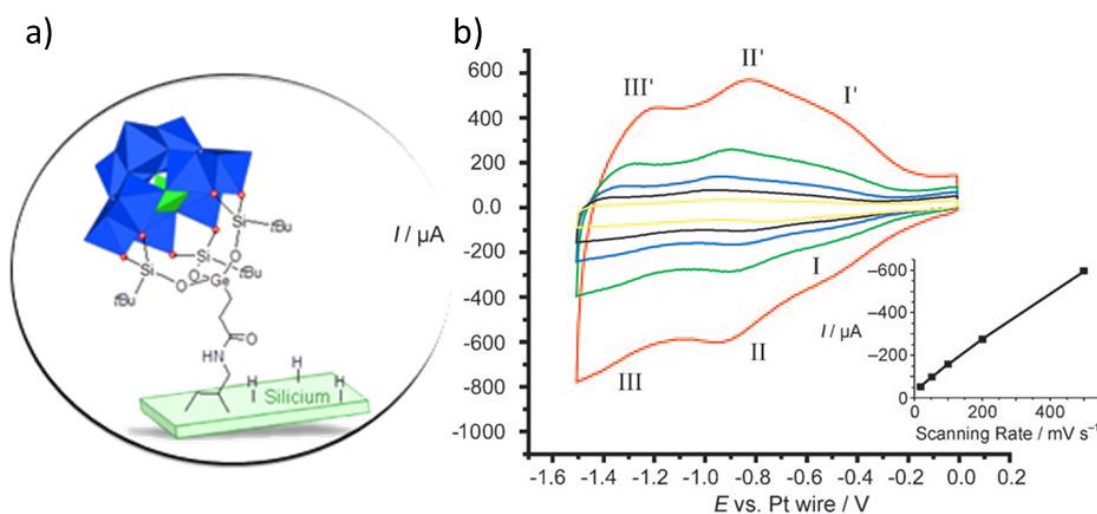


Figure 26 : a) Représentation schématique du POM greffé sur silicium ; b) Voltampérogramme cyclique d'une surface modifiée à différentes vitesses de balayage, et courbe $I = f(V)$ (insert).^[67]

IV - Objectifs de la thèse

L'électronique moléculaire est un domaine en pleine expansion et laisse entrevoir de multiples possibilités pour remplacer les composants actuels. Les molécules ont en effet le potentiel de permettre une miniaturisation maximale des dispositifs. Le contrôle fin de leur synthèse permet de fournir de façon reproductible un grand nombre de composés identiques, possédant des propriétés ajustées aux besoins. Le domaine plus restreint des mémoires de type capacitives ouvre un champ d'application aux molécules ayant des propriétés d'oxydoréduction. Dans le but de développer ce type de mémoires, des composés comme les porphyrines ou le ferrocène ont été immobilisées sur des surfaces. Parmi les autres molécules électroactives disponibles, les POMs du fait de leur grande résistance chimique et de leurs propriétés particulières de stockage d'électrons ont un potentiel certain. Le greffage de plusieurs POMs, principalement à structure de Lindqvist, sur des surfaces a déjà été décrit dans la littérature, mais au commencement de cette thèse, un seul exemple de greffage covalent de POMs à structure de Keggin avait été reporté par notre équipe. Ces travaux de thèse ont donc visé à étendre le greffage covalent à d'autres POMs, afin d'offrir plus de modularité lors de la conception de dispositifs électroniques ; mais également à étudier les paramètres influant sur les propriétés électrochimiques des surfaces modifiées afin de maîtriser au mieux les phénomènes de transferts électroniques intervenant dans ces systèmes.

Chapitre II

***Greffage covalent d'un POM
hybride à terminaison
diazonium sur électrodes***

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'immobilisation de POMs à la surface de matériaux au moyen d'un lien covalent offre certains intérêts. L'introduction d'une fonction d'ancrage reliée de façon covalente à la charpente du POM nécessite la formation d'espèces hybrides organique/inorganique. Dans ce chapitre les méthodes synthétiques permettant l'obtention de tels hybrides seront détaillées. L'immobilisation d'un hybride sur des surfaces d'or et de carbone vitreux, ainsi que les diverses caractérisations qui ont été effectuées sur les couches greffées seront ensuite exposées. Nous terminerons par la description des résultats préliminaires obtenus sur des couches immobilisées sur des surfaces de silicium.

I - Synthèse de polyoxométallates hybrides pour le greffage covalent sur surface

I.1 - Synthèse et caractérisation de la plateforme hybride post-fonctionnalisable $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]^{4-}$

Les propriétés électrochimiques des POMs en font des candidats à fort potentiel pour le développement de mémoires hybrides CMOS/molécules.^[40] Afin de mieux comprendre le comportement des POMs confinés sur des surfaces nous nous sommes intéressés au greffage covalent de nouveaux polyoxométallates.

Parmi les nombreux types de POMs disponibles notre choix s'est porté sur la structure de Keggin, qui possède des propriétés électrochimiques intéressantes puisqu'il est possible d'y stocker un grand nombre d'électrons dans une faible gamme de potentiels, et que ces propriétés électrochimiques peuvent être modulées en changeant le métal constituant le squelette et/ou les contre-ions du POM. Comme mentionné précédemment, le greffage covalent de POMs nécessite la synthèse d'hybrides comprenant une fonction organique qui conduira à la formation d'une liaison covalente avec la surface. Au laboratoire, la fonctionnalisations de POMs lacunaires est développée depuis plusieurs années, et est aujourd'hui bien contrôlée.^[50, 68] Notamment la réaction du polyoxotungstate lacunaire $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ avec des dérivés de l'étain ou du silicium portant une fonction organique de type iodoaryle par exemple, conduit à la formation d'espèces hybrides à structure complète

(Schéma 1).^[69-70] Cette réaction se fait par attaque des atomes d'oxygène nucléophiles de la lacune du POM sur le noyau étain ou silicium, provoquant la libération des groupes partants (chlorure pour l'étain et éthoxy pour le silicium). Pour des raisons stériques, deux noyaux silylés sont incorporés dans la lacune, alors qu'un seul noyau est incorporé dans le cas de l'étain. Les dérivés hybrides sont isolés en sels de tétrabutylammonium (TBA) par précipitation suite à l'ajout d'un excès de bromure de tétrabutylammonium (TBABr) dans la solution. Les cations TBA, qui rendent les hybrides insolubles dans l'eau et les solvants protiques, leur confèrent des propriétés de solubilité dans les milieux organiques, ce qui permet de les faire réagir dans des réactions classiques de la chimie organique. La synthèse de ces plateformes hybrides se fait généralement à l'échelle de plusieurs grammes.

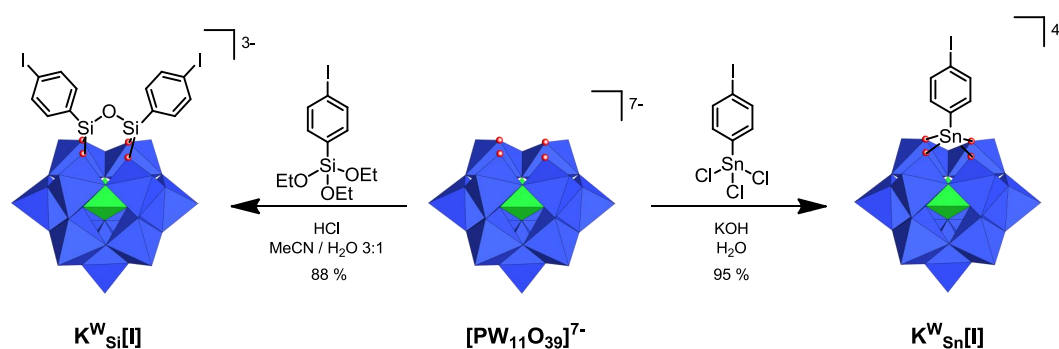


Schéma 1 : Synthèse des plateformes $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{I}]$ et $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$.^[69-70]

Dans ce mémoire nous utiliserons le formalisme suivant pour désigner les POMs hybrides : l'hybride organostanylé à structure de Keggin présentant une fonction iodoaryle $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]^{4-}$ est noté $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ où la première lettre désigne la structure de base du POM (ici **K** pour Keggin). La mention suivante en exposant représente le métal composant la structure du POM (ici **W** pour le tungstène), elle est suivie du noyau inséré dans la lacune et portant le fragment organique indiqué en indice (**Si**, **Sn**, **Ge**). Enfin, la fonction terminale portée par la chaîne organique est ajoutée entre crochets. Lorsque la nature des contre-cations est importante, elle sera précisée par ajout d'un préfixe (par exemple l'espèce précédente isolée en sel de tétrabutylammonium (TBA) sera notée **TBA- $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$**). Les chaînes organiques de ces plateformes hybrides présentent une ou plusieurs fonctions iodoaryles. Cette fonction est classiquement employée dans des réactions de couplages organométalliques catalysées au palladium, ce qui permet de post-fonctionnaliser ces hybrides à façon. Des réactions de couplage avec des espèces possédant une fonction alcyne (couplage de Sonogashira), alcène (couplage de Heck ou de Hiyama), acide

boronique (couplage de Suzuki-Miyaura), amine (couplage de Buchwald-Hartwig) ont ainsi été mises en œuvre au laboratoire sur ces hybrides.^[71] L'introduction de cette fonction offre ainsi une très grande versatilité chimique au système (Schéma 2).

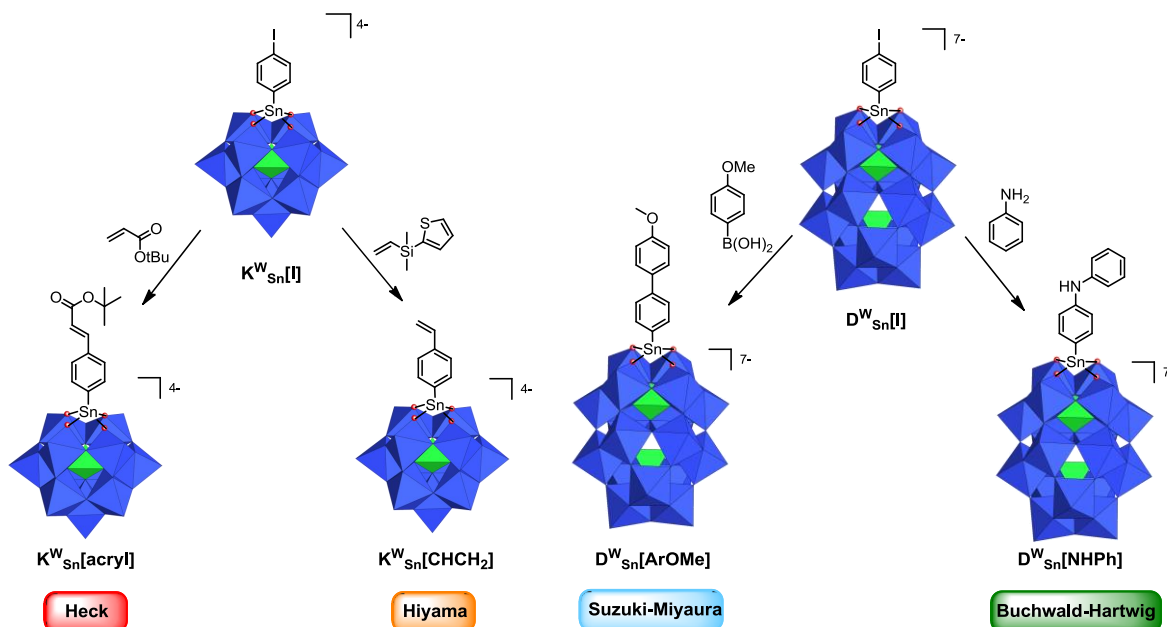


Schéma 2 : Illustration des différents couplages accessibles à partir des plateformes iodoaryles (D pour Dawson).^[71] Le couplage de Sonogashira sera illustré ultérieurement.

1.1.1 - Synthèse

Afin d'étendre la famille de POMs hybrides disponibles, la synthèse de composés germylés a été développée au cours de cette thèse. La stratégie de synthèse mise en place est similaire à celle qui avait été développée préalablement pour les dérivés stannylés. Elle nécessite la préparation préalable du trichloro-iodophenylgermane $Cl_3GeC_6H_4I$. Contrairement à son homologue stannylé, dont la synthèse requiert le passage par un intermédiaire de type aryl-triméthylétain, le composé $Cl_3GeC_6H_4I$ se prépare par une réaction monotope en deux étapes à partir du diiodobenzène. La première étape est la formation d'un magnésien à $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ par échange halogène métal entre le diiodobenzène et le bromure d'isopropylmagnésium. L'ajout de ce magnésien sur du tétrachlorure de germanium permet la formation du composé germylé $Cl_3GeC_6H_4I$ qui est ensuite purifié par distillation sous vide. L'addition d'une solution de $Cl_3GeC_6H_4I$ dans le DMF à une solution de $K_7[PW_{11}O_{39}]$ dans l'eau permet la formation quantitative de l'hybride $[PW_{11}O_{39}\{Ge(C_6H_4)I\}]^{4-} K^W_{Ge}[I]$.

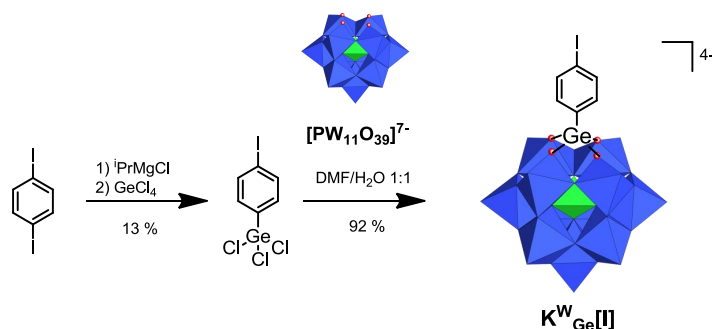


Schéma 3 : Synthèse de la plateforme hybride $K^W_{Ge}[I]$.

L'attaque nucléophile des atomes d'oxygène bordant la lacune du POM sur $Cl_3GeC_6H_4I$ induit la libération d'ions chlorure dans le milieu. Dans le cas de la synthèse de $K^W_{Sn}[I]$ l'hydrolyse en milieu aqueux du précurseur stannylé, fait baisser le pH de la solution. Un contrôle du pH est nécessaire pour éviter la formation de l'espèce complète $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ suite à l'acidification du milieu. À l'inverse, nous avons montré que la synthèse de l'homologue germylé en milieu mixte eau/DMF ne nécessite pas de contrôle du pH apparent. La formation de l'hybride $K^W_{Ge}[I]$ se fait en quelques minutes. Le produit est ensuite isolé par précipitation en ajoutant un excès de bromure de tétrabutylammonium (TBABr). Ce sel organique est soluble dans l'eau, ce qui permet un échange d'ions efficace avec le POM. L'hybride en sel de TBA au contraire est totalement insoluble dans l'eau (et dans un mélange eau/DMF 1:1) ce qui entraîne sa précipitation. La synthèse de ce composé peut se faire à l'échelle du gramme. En sels de TBA, les hybrides sont solubles dans des solvants organiques polaires comme l'acétonitrile ou le DMF et insolubles dans des solvants peu polaires ou protiques comme le diéthyléther et l'éthanol. Ceci permet de séparer aisément les hybrides à base de POMs à la fois des espèces organiques et des sels présents en solution, qui sont généralement soluble dans les solvants apolaires et protiques respectivement.

1.1.2 - Caractérisation par spectrométrie de masse et RMN

L'étude par spectrométrie de masse de l'hybride $K^W_{Ge}[I]$ montre une monofonctionnalisation du POM lacunaire comme dans le cas de l'homologue stannylé, le germanium étant suffisamment volumineux pour remplir la lacune. La charge de l'hybride est donc de 4-. L'analyse du produit obtenu par RMN ^1H montre la présence de deux doublets à 7.85 et 7.61 ppm correspondant aux protons du cycle aromatique de la chaîne

organique (Figure 1). Les quatre signaux des protons des contre-ions TBA intègrent pour quatre cations, ce qui indique que l'hybride ne possède pas d'autres contre-ions que les TBA. L'obtention d'un unique singulet en RMN ^{31}P témoigne de la présence d'une unique espèce polyoxométallate.

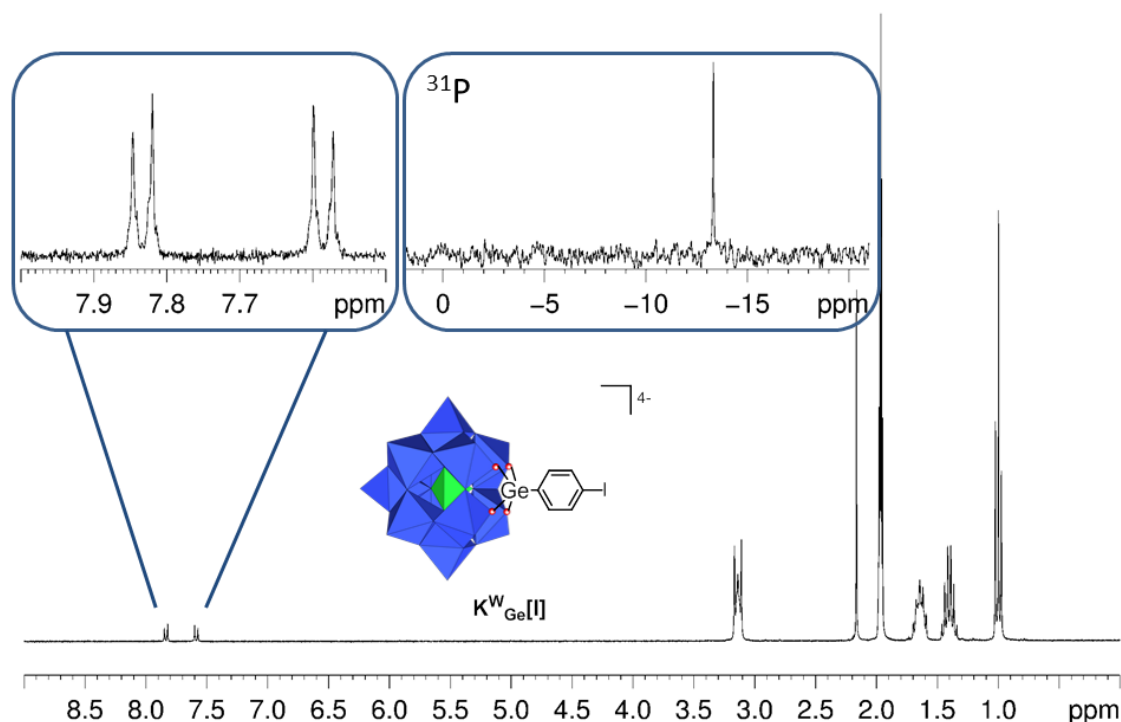


Figure 1 : RMN ^1H et ^{31}P (encadré droit) de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ dans CD_3CN .

1.1.3 - Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation des POMs apportant de nombreuses informations sur la structure du squelette inorganique.^[72] Outre les bandes de vibration C-H des TBA ($\nu_{\text{C-H}}$ entre 2900 et 3000 cm^{-1} et $\delta_{\text{C-H}}$ à 1483 cm^{-1}), le spectre infrarouge de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ présente deux bandes d'élongation $\nu_{\text{P-O}}$ à 1093 et 1074 cm^{-1} (Figure 2). Le dédoublement de la bande de vibration de la liaison P-O est dû à la perte de symétrie de la structure de Keggin lors du remplacement d'un des atomes de tungstène (par une lacune ou par un noyau germylé par exemple). L'éclatement de ces bandes témoigne de l'insertion d'un cation métallique dans la lacune. En l'absence de cation métallique, dans le spectre de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, les deux bandes sont séparées de 45 cm^{-1} . Cet écart est réduit à 19 cm^{-1} dans le cas de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ car suite à l'insertion d'un noyau germylé la symétrie de la molécule se rapproche de celle de l'espèce complète $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ qui présente une seule

bande de vibration P-O. Nous pouvons noter également la présence d'une bande ν_{W-O} à 964 cm^{-1} , de deux bandes ν_{W-O-W} à 887 et 806 cm^{-1} et d'une bande δ_{W-O-W} à 390 cm^{-1} . La position de ces bandes d'absorption infrarouge est très dépendante de la composition et de la structure du POM et constitue donc une signature fiable de la molécule.

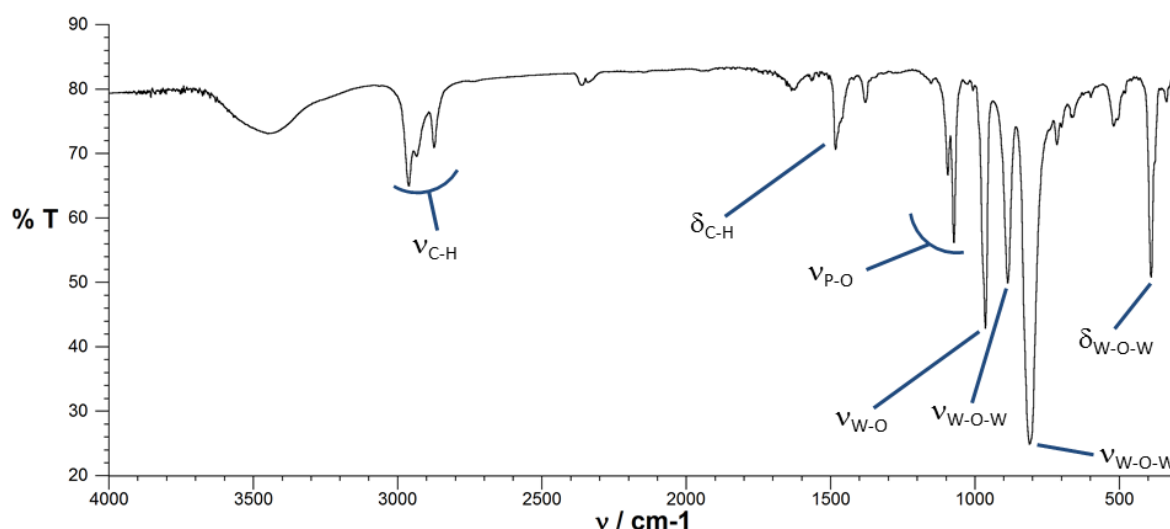


Figure 2 : Spectre infrarouge de $K^W_{Ge}[I]$ (pastille de KBr).

1.1.4 - Caractérisation par électrochimie

L'électrochimie est une autre technique de caractérisation des POMs couramment utilisée au laboratoire. Celle-ci nous renseigne sur les propriétés électroniques des composés. Le voltampérogramme cyclique de $K^W_{Ge}[I]$ dans l'acétonitrile présente deux processus de réduction quasi-réversibles à $E_{1/2} = -0.96\text{ V/ECS}$ et -1.43 V/ECS , avec $\Delta E_p = 64\text{ mV}$ pour les deux systèmes (Figure 3). Ces deux processus de réduction présentent des potentiels identiques à ceux de l'hybride stannylé $K^W_{Sn}[I]$ ce qui indique que la nature du noyau inséré dans la lacune n'a pas d'influence sur les propriétés électrochimiques du POM. L'électrochimie permet en outre d'évaluer la pureté des produits, et notamment celle des contre-ions associés aux POMs. En effet, les propriétés électrochimiques des POMs étant très sensibles à la nature des cations les entourant, le voltampérogramme cyclique d'un composé se trouvant sous la forme d'un mélange de sels différents présentera une série de vagues mal définies.

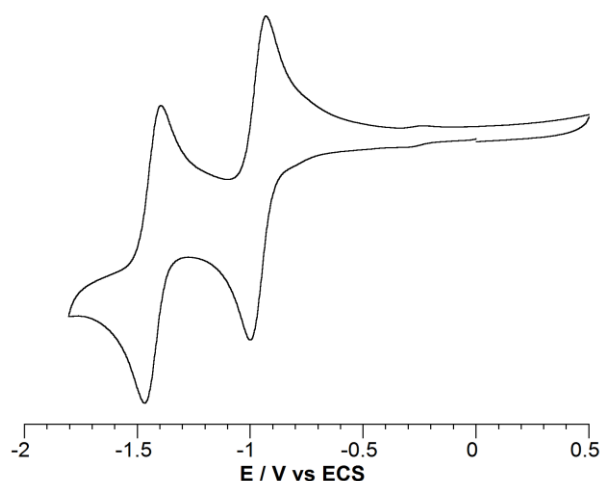


Figure 3 : Voltampérogramme cyclique à 0.1 V.s^{-1} de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ TBAPF_6 .

L'incorporation de cations TBA rend le POM soluble dans des milieux organiques polaires, une propriété qui nous permet d'impliquer le POM dans des réactions classiques de la chimie organique, et notamment les réactions de couplage catalysées au palladium. C'est cette méthode que nous avons utilisée afin de préparer un hybride à base de POM pour le greffage covalent sur surfaces.

I.2 - Hybrides à base de POMs à terminaison diazonium pour le greffage covalent

Parmi les nombreuses méthodes utilisées pour le greffage covalent de molécules sur des surfaces, l'électroréduction de sels de diazonium est particulièrement efficace et compatible avec un grand nombre de substrats.^[73] Comme nous l'avons vu au chapitre I, ce mode de greffage permet l'immobilisation de molécules sur des surfaces de silicium et donc leur introduction dans des dispositifs de type CMOS. Mais il peut également être utilisé sur des substrats plus classiques comme le carbone ou l'or, ce qui offre une grande versatilité en termes d'applications. En nous inspirant des travaux de Tour,^[65] nous avons synthétisé un hybride portant une fonction triazène, qui est facilement convertible en diazonium en milieu acide.

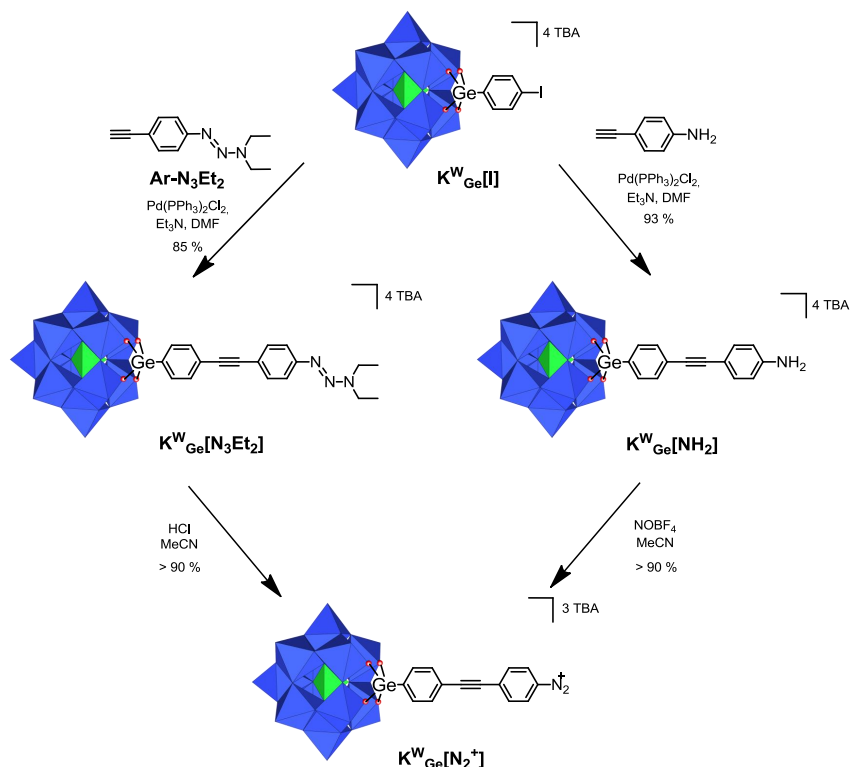
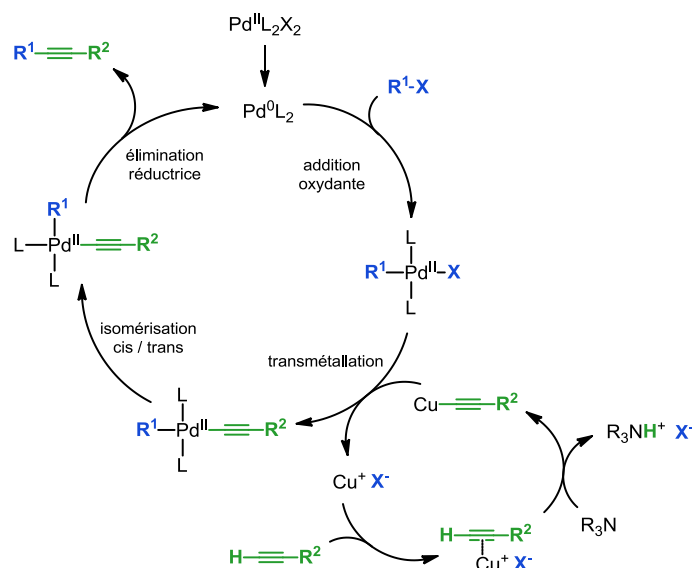


Schéma 4 : Synthèse du POM à terminaison diazonium $K^W_{Ge}[N_2^+]$.

Pour cela nous avons fait réagir la plateforme hybride $K^W_{Ge}[I]$ avec l'alcyne portant la fonction triazène $HC\equiv C(C_6H_4)N_3Et_2$ $Ar-N_3Et_2$ en adaptant les conditions de couplage de Sonogashira préalablement développées au laboratoire pour le couplage d'hybrides à base de POMs. La réaction se fait dans le DMF en présence de $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$, précatalyseur qui va donner l'espèce catalytique active $[Pd(PPh_3)_2]$ après réduction par la triéthylamine ou alors suite à l'élimination réductrice d'un diyne après formation d'un intermédiaire de type $[Pd(PPh_3)_2(C\equiv CR)_2]$. Généralement de l'iodure de cuivre est ajouté pour activer l'alcyne et accélérer ainsi la réaction (Schéma 5). Nous nous sommes aperçus par la suite que pour certains alcynes, cette activation n'était pas indispensable, ce qui nous permet dans certains cas de nous affranchir de la présence de cuivre qui peut poser des problèmes lors de la purification. Au bout de 20 h de réaction à température ambiante la conversion de la plateforme iodoaryle $K^W_{Ge}[I]$ vers le produit $[PW_{11}O_{39}\{Ge(C_6H_4)C\equiv C(C_6H_4)N_3Et_2\}]^{4-}$ $K^W_{Ge}[N_3Et_2]$ est totale. La réaction produit également du triéthylammonium en quantités stoechiométriques (Schéma 5). Afin d'éviter que ce cation ne vienne se substituer à l'un des cations TBA du POM, un excès de TBABr est ajouté en fin de réaction. Le POM est alors isolé par précipitation par ajout d'éther diéthylique (Et_2O).


 Schéma 5 : Mécanisme du couplage de Sonogashira.^[74]

Des rinçages à l'éthanol permettent d'éliminer l'excès de TBABr. Comme nous l'avons mentionné, ces deux solvants dans lesquels le POM est insoluble permettent de purifier efficacement les produits par lavage, puisque les catalyseurs et les espèces organiques y sont solubles. Cependant la purification par précipitation s'avère peu adaptée pour séparer différents hybrides à base de POMs. En effet les hybrides d'une même famille de POMs ont généralement des solubilités très proches ce qui rend leur séparation par précipitation sélective difficile, voire impossible. De plus les hybrides à base de POMs ne peuvent être purifiés par les techniques classiques de chromatographie utilisées couramment en synthèse organique. Très récemment l'équipe de Cronin a publié une méthode de séparation de POM hybrides par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) en phase inverse.^[75] Cette méthode utilisée sur une famille de composés n'a pour le moment pas été généralisée. Il est donc indispensable que les réactions de post-fonctionnalisation soient totales. Le couplage de Sonogashira permet dans la plupart des cas de remplir ces conditions, en jouant notamment sur la stœchiométrie du composé présentant une fonction alcyne vrai.

Une fois le POM à fonction triazène $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ obtenu, nous avons optimisé les conditions pour obtenir le dérivé terminé par une fonction diazonium $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2\}]^{3-} \text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ en testant la réaction de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ avec différents types d'acide. En présence d'acide tétrafluoroborique (HBF_4),^[65] le POM précipite instantanément. L'étude par RMN ^1H du produit dans le DMSO montre une dégradation des espèces. En revanche, en présence d'acide chlorhydrique (HCl), le suivi de

la réaction par RMN ^1H dans l'acétonitrile montre la formation progressive d'une unique espèce dont les déplacements chimiques des protons aromatiques sont plus déblindés que ceux des protons de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$. De tels déplacements chimiques sont en accord avec la formation d'un diazonium puisque le groupement N_2^+ déficitaire en électrons induit une diminution de la densité électronique sur les protons aromatiques voisins. Trois équivalents d'acide sont nécessaires pour convertir intégralement le triazène en cette nouvelle espèce (Figure 4). En solution l'espèce formée est instable et se dégrade progressivement au bout de 30 minutes.

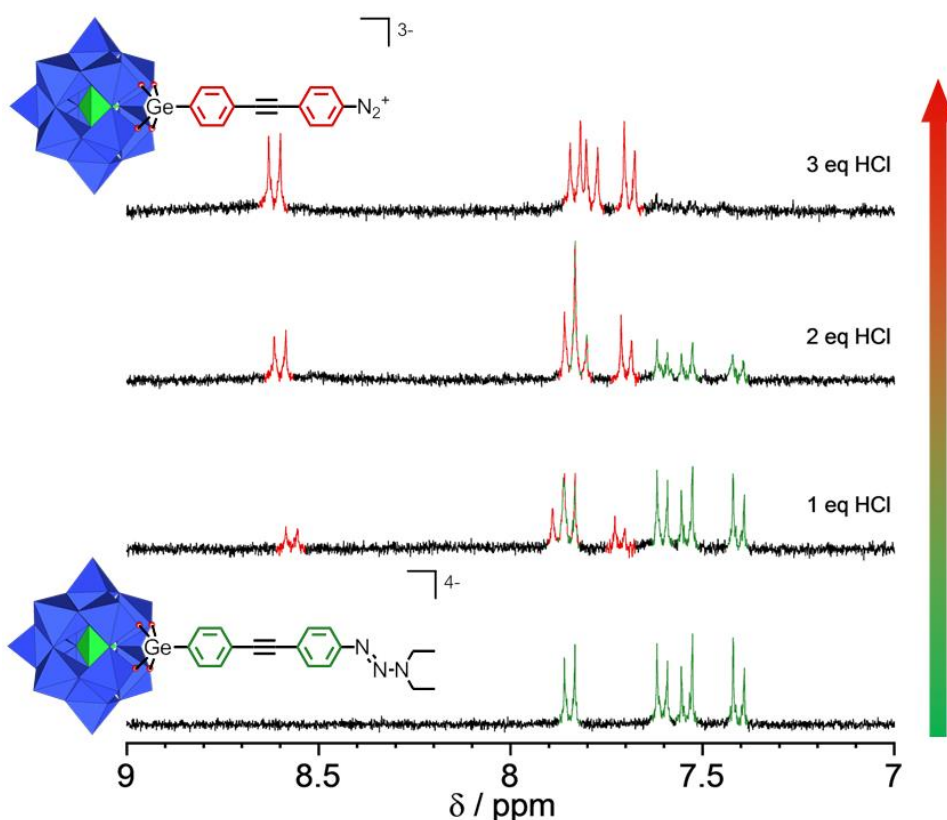


Figure 4 : Suivi par RMN ^1H de la formation de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ à partir de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ par addition de HCl dans CD_3CN .

La présence de la fonction diazonium est confirmée par l'apparition d'une bande infrarouge (IR) à $\nu = 2256 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'élongation de la fonction $\text{N}\equiv\text{N}$. Des essais de caractérisation de l'hybride $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ par spectrométrie de masse ou analyse élémentaire se sont révélés infructueux en raison de la dégradation relativement rapide du produit en solution. A l'état solide ce composé peut être conservé quelques semaines au congélateur.

Une voie de synthèse alternative pour préparer le dérivé à terminaison diazonium $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ est le passage par un hybride intermédiaire portant une fonction amine. Celui-ci

conduit au produit désiré par réaction avec le tétrafluoroborate de nitrosonium (NOBF_4). La présence d'une fonction amine sur le POM est par ailleurs intéressante puisqu'elle offre une grande versatilité réactionnelle et permet donc d'envisager d'autres réactions de post-fonctionnalisation (par couplage peptidique par exemple). En utilisant les conditions de couplage décrites précédemment la plateforme hybride $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ réagit efficacement avec l'iodoaniline pour former l'hybride portant une fonction amine $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2\}]^{4-}$ $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{NH}_2]$ (Schéma 4). La réaction de cette fonction amine avec NOBF_4 a été suivie par RMN ^1H dans l'acétonitrile. De même que lors de la formation de la fonction diazonium à partir de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$, l'apparition de quatre nouveaux doublets plus déblindés dans la région des protons aromatiques témoignant de la formation d'une unique nouvelle espèce est observée (Figure 5). Dans ce cas six équivalents de NOBF_4 sont nécessaires pour convertir entièrement l'amine de départ. Les impuretés en RMN ^1H , en plus grande quantité que lors de la synthèse à partir de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$, sont très probablement dues à la dégradation partielle de la fonction diazonium. Les déplacements chimiques des protons du diazonium sont légèrement différents de ceux observés précédemment. En effet ces déplacements sont très dépendants de la concentration et de l'acidité du milieu.

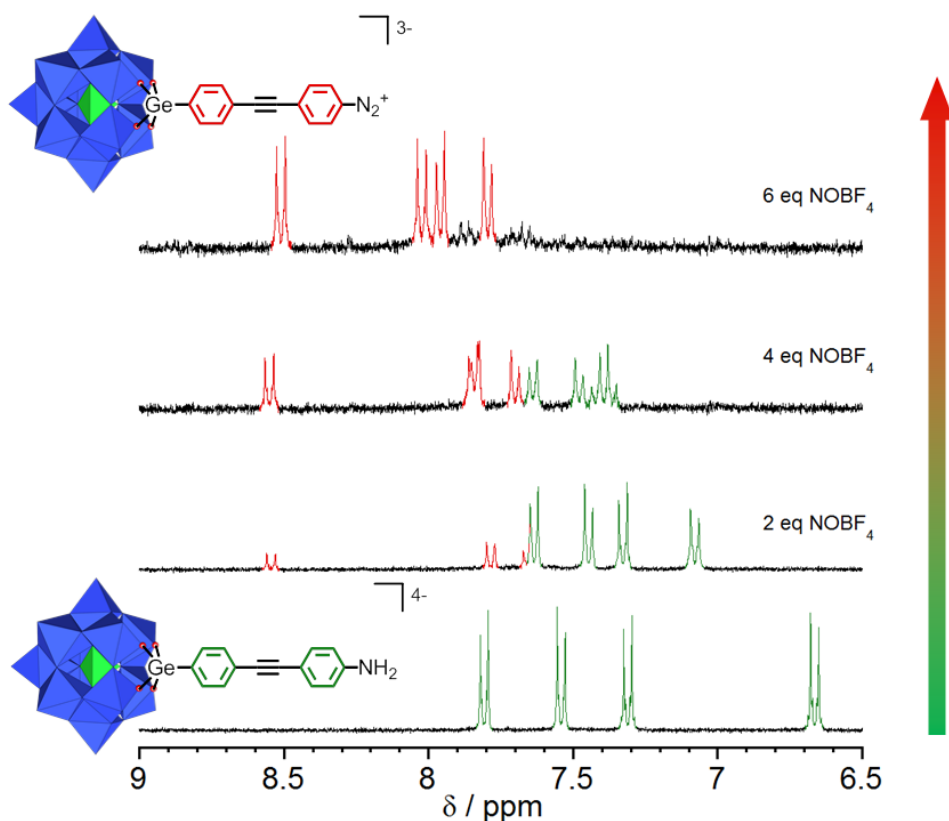


Figure 5 : Suivi par RMN ^1H de la formation de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ à partir de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{NH}_2]$ par addition de NOBF_4 dans CD_3CN .

Cependant les signatures IR des produits des deux voies de synthèse sont strictement similaires. Outre l'apparition d'une bande à $\nu = 2256 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à la fonction diazonium, nous retrouvons les bandes caractéristiques des POMs hybrides attestant la conservation de la structure inorganique, ainsi que la bande d'élongation $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ de la fonction alcyne à 2208 cm^{-1} (Figure 6).

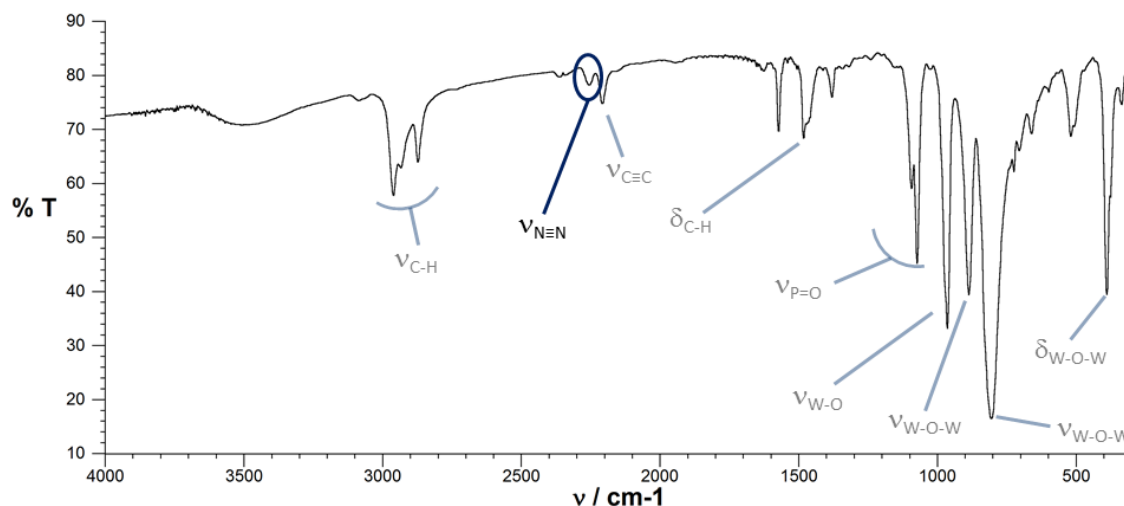


Figure 6 : Spectre infrarouge de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ (pastille de KBr).

II - Greffage de l'hybride à terminaison diazonium $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ sur carbone vitreux

Une fois le POM à fonction diazonium $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ synthétisé, son greffage sur surface a été réalisé. L'étude de greffage a été effectuée sur des électrodes de carbone vitreux. Notre choix s'est porté sur ce matériau d'une part parce qu'il est facile de préparer des surfaces propres en polissant des électrodes bâtons, et d'autre part parce que la réponse électrochimique des POMs hybrides sur carbone est bien résolue (contrairement à d'autres surfaces comme l'or ou le platine), ce qui rend les résultats plus faciles à interpréter. Les deux précurseurs $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ et $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{NH}_2]$ se réduisent en solution à des potentiels similaires à ceux de l'hybride $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$. Le bras organique n'influence donc pas les propriétés redox de l'hybride ce qui suggère que les propriétés électrochimiques du POM et du bras organique sont décorréliées. Ceci est en accord avec des études menées dans l'équipe sur cette famille d'hybrides.^[76] Des calculs théoriques effectués sur des dérivés à structure de Keggin fonctionnalisés par un groupement organostannylé montrent que l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) est localisée uniquement sur la

charpente inorganique de l'hybride. Par conséquent la modification de la partie organique de l'hybride n'a aucun effet sur les propriétés redox du POM.

La caractérisation électrochimique de l'hybride portant une fonction diazonium a été plus délicate à mettre en œuvre, car la présence d'acide introduit lors de la dernière étape de synthèse de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ induit un échange partiel de contre-ions autour du POM. Les réponses électrochimiques des POMs étant très dépendantes des contre-ions qui les entourent, des espèces de sels mixtes présentent des voltampérogrammes cycliques difficilement interprétables (Figure 7a). Afin de limiter au maximum la présence de protons autour du composé, un excès de cations TBA est ajouté avant de précipiter le composé par addition d'éther. L'excès de sels de TBA insoluble dans l'éther précipite avec le produit. Habituellement les sels de TBA en excès sont éliminés par rinçage à l'éthanol. Cependant la dégradation de la fonction diazonium en présence d'éthanol proscrit le rinçage dans ce cas. Par conséquent l'excès de sels de TBA ne peut être séparé du composé final, c'est pourquoi le TBAPF_6 inerte électrochimiquement a été préféré au TBABr utilisé généralement et qui présente une vague d'oxydation du bromure visible dès 0.5 V/ECS. Les voltampérogrammes cycliques des hybrides obtenus sont plus facilement interprétables (Figure 7b).

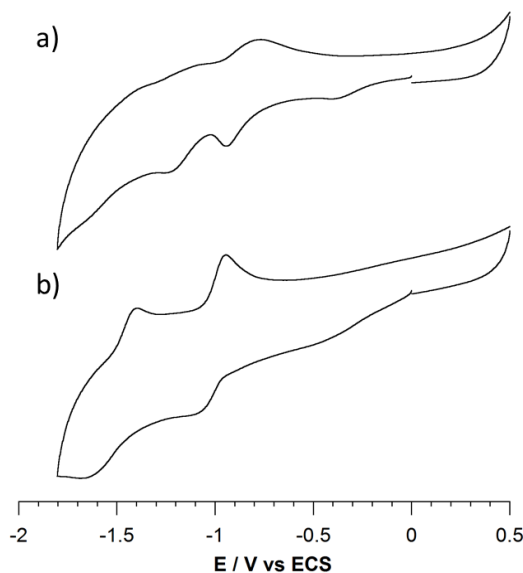


Figure 7 : Voltampérogramme cyclique à 0.1 V.s^{-1} de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ sous forme de sel mixte TBA/H^+ (a) et de sel de TBA (b) dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TBAPF}_6$.

Les deux premiers processus de réduction du squelette inorganique de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ se situent à des potentiels très similaires à ceux des processus de réduction de la plateforme hybride $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ ($E_{1/2} = -1.02$ et -1.52 V/ECS avec $\Delta E_p = 131$ et 224 mV respectivement).

L'élargissement des vagues observé suggère la présence résiduelle de protons autour du POM. À ces deux processus s'ajoute la réduction irréversible de la fonction diazonium à -0.5 V/ECS. La vague de réduction de la fonction diazonium décroît progressivement au cours des cycles redox suggérant le greffage du POM. En effet lors du greffage l'électrode se couvre progressivement de POMs qui empêchent les hybrides en solution d'accéder à la surface, ce qui conduit à une diminution du signal électrochimique de la réduction du diazonium. Le mécanisme du greffage est détaillé dans la Figure 8a. Dans un premier temps la réduction de la fonction diazonium conduit à la libération de diazote et à la formation d'un radical aryle à proximité de la surface. Ce radical très réactif va instantanément former une liaison covalente avec l'électrode.

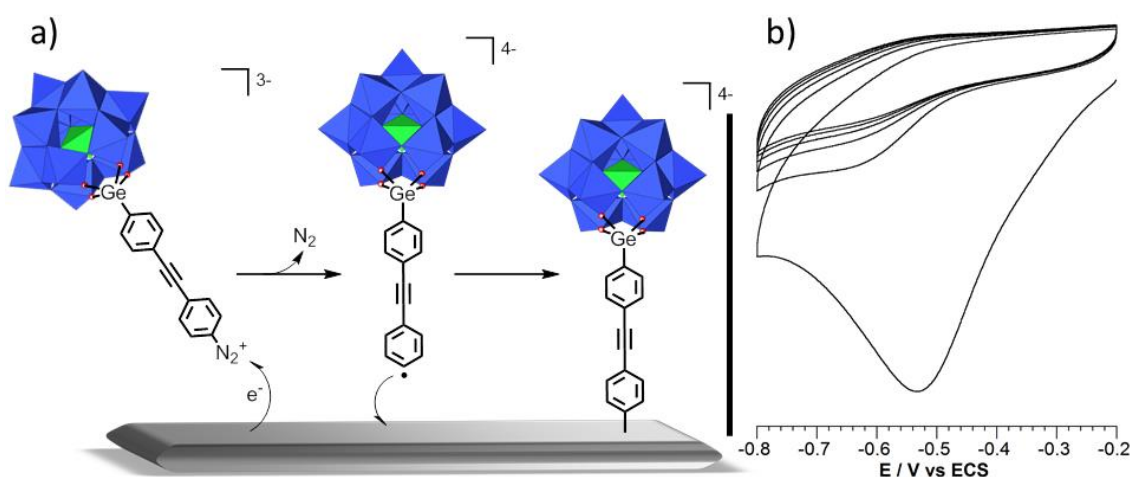


Figure 8 : Mécanisme (a) et voltampérogramme cyclique (b) du greffage par électroréduction du diazonium $K^W_{Ge}[N_2^+]$.

Après six cycles dans une solution à 0.1 mol.L^{-1} en $K^W_{Ge}[N_2^+]$, la réduction de la fonction diazonium n'est plus visible, la surface étant entièrement recouverte (Figure 8b).

Les POMs étant des espèces chargées, la formation de multicouches suite à des phénomènes d'adsorption par interactions électrostatiques est à prévoir. Les POMs sont aussi connus pour s'adsorber spontanément à la surface d'électrodes variées.^[59, 77] Par ailleurs la fonction diazonium diminue la charge globale de l'hybride et donc sa solubilité, augmentant ainsi sa propension à s'adsorber. Le rinçage de l'électrode après greffage est donc important, afin d'éliminer le maximum d'espèces physisorbées, qui pourraient perturber les propriétés électroniques des couches greffées. Les tests de rinçage réalisés ont montré qu'un lavage pendant cinq minutes sous ultrasons dans le DMF permet d'éliminer les espèces non greffées. En effet, l'intensité des vagues électrochimiques ainsi que

l'épaisseur des couches déterminée par ellipsométrie diminuent lors des rinçages, et restent stables après. L'utilisation de l'acétonitrile seul ne permet pas un rinçage efficace. Alternativement l'application d'un potentiel négatif tel que ceux utilisés lors de la caractérisation électrochimique des couches (typiquement -1.8 V/ECS) permet de désorber les molécules non greffées. Après plusieurs balayages à ces potentiels, l'intensité des vagues de réduction du POM cesse de diminuer et se stabilise.

III - Étude de la couche greffée

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'équipe de Catherine Combellas à l'ESPCI (maintenant membre de l'ITODYS à l'université Paris 7) en particulier avec le professeur Jean Pinson et le docteur Frédéric Kanoufi.

III.1 - Caractérisation spectroscopique

Afin de confirmer la présence et l'intégrité du POM sur les surfaces greffées, des études par spectroscopie infrarouge en réflexion (IRRAS – InfraRed Reflection Adsorption Spectroscopy) et spectroscopie de photoélectrons X (XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont été réalisées. Les électrodes bâtons de carbone vitreux ne sont pas adaptées pour ce type d'études qui nécessite des surfaces suffisamment larges (typiquement 1 cm^2), et réfléchissantes pour l'analyse par IRRAS. Nous avons donc reproduit la procédure de greffage détaillée précédemment sur des surfaces d'or de 1 cm^2 . Bien que la nature de la surface soit différente, les greffages de sels de diazonium sur carbone vitreux sont généralement transposables à des électrodes d'or. Ici les voltampérogrammes cycliques du greffage électrochimique sur or sont proches de ceux obtenus avec les électrodes de carbone vitreux, ce qui suggère que le greffage opère de manière similaire sur or et sur carbone vitreux. Les études sur or ont été réalisées par le docteur Sarra Gam-Derouich à l'ESPCI lors de son stage post-doctoral. La présence de photopics du tungstène, du carbone et de l'oxygène en XPS, corroborent la présence de POMs greffés à la surface (Figure 9).

Les spectres IRRAS des surfaces greffées présentent des bandes majoritaires à 1073 cm^{-1} ($\nu_{\text{P-O}}$), 970 cm^{-1} ($\nu_{\text{W-O}}$), 890 et 822 cm^{-1} ($\nu_{\text{W-O-W}}$) caractéristiques du POM, ce qui montre que l'intégrité du squelette inorganique du POM est conservée suite au greffage (Figure 10).

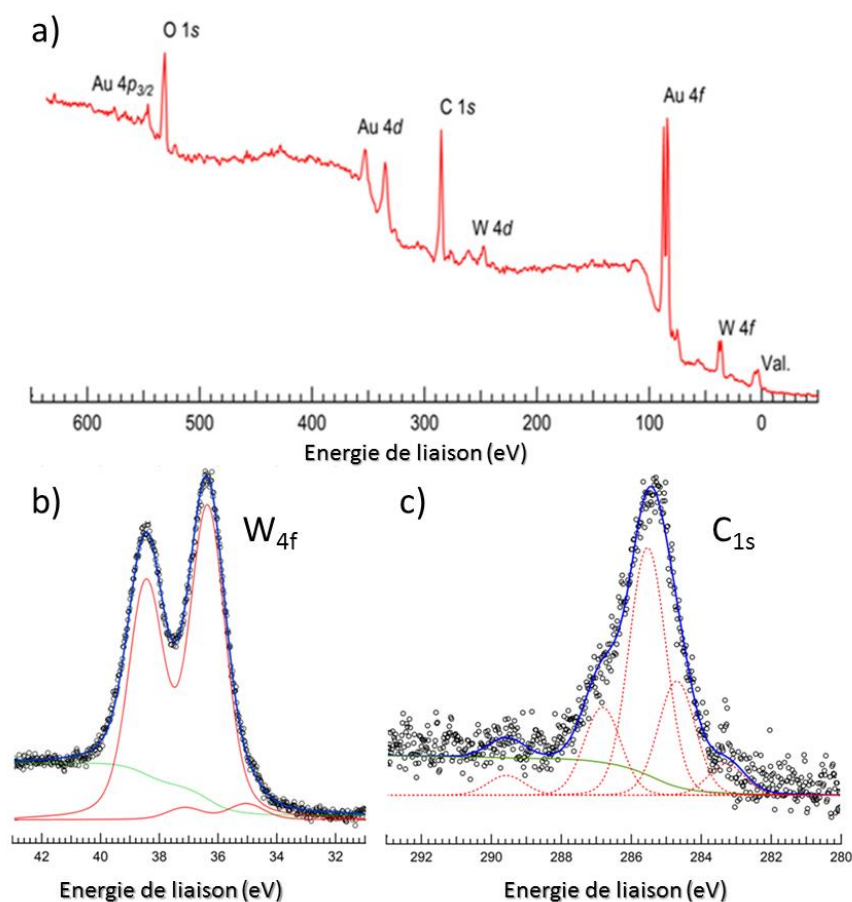


Figure 9 : Spectres XPS d'une surface d'or greffée avec $K^W_{Ge}[N_2]^+$. Spectre général (a) et spectres haute résolution des photopics de W4f (b) et C1s (c) avec leur déconvolutions.

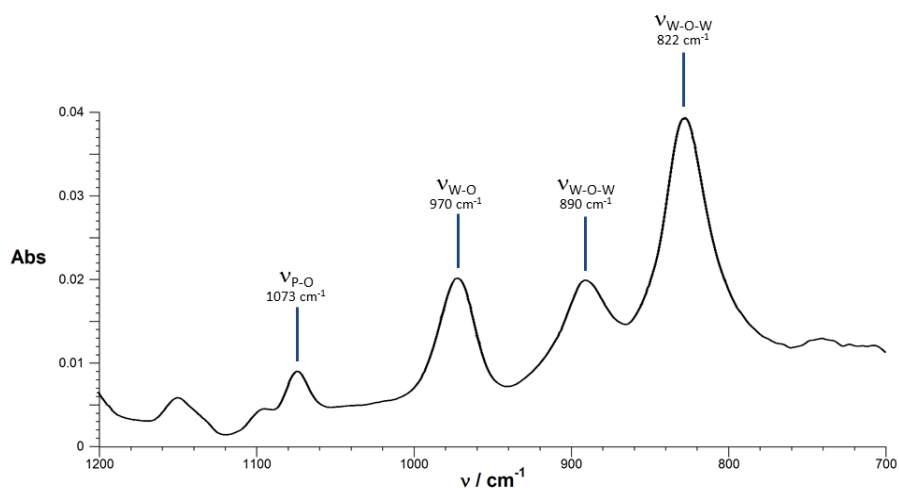


Figure 10 : Spectre IRRAS d'une surface d'or greffée avec $K^W_{Ge}[N_2]^+$.

L'épaisseur des couches déterminée par ellipsométrie sur les surfaces d'or est de 2.6 nm. Le bras organique conjugué est long de 1.1 nm, tandis que le squelette inorganique du POM a un diamètre de 1.0 nm. Une monocouche de POMs hybrides aura donc une épaisseur d'environ 2.1 nm si les molécules se placent perpendiculairement à la surface. Il faut ajouter à cela les cations TBA associés aux POMs, qui selon leur conformation peuvent mesurer entre 0.5 et 1 nm, ce qui porte l'épaisseur théorique d'une monocouche à une valeur de l'ordre de 2.5 à 3 nm. La valeur de l'épaisseur mesurée expérimentalement est donc en accord avec l'obtention d'une monocouche. Il est important de préciser que l'ellipsométrie donne une valeur moyenne de l'épaisseur, mais ne permet pas de juger l'homogénéité de la couche. Il faudrait pour cela étudier la surface par des techniques de microscopie à champ proche comme la microscopie à force atomique (AFM). Toutefois cette technique n'est pas utilisable sur les échantillons d'or utilisés dans cette étude du fait de leur trop grande rugosité. L'électrochimie est un autre moyen de mettre en évidence la formation d'une monocouche.

III.2 - Calcul de la densité de greffage

Les surfaces greffées ont été caractérisées par électrochimie dans une solution exempte de molécules électroactives. Le signal électrochimique mesuré provient uniquement des espèces confinées à la surface étudiée. Le voltampérogramme cyclique d'une électrode greffée présente deux processus de réduction quasi-réversibles à $E_{1/2} = -1.01$ et -1.50 V/ECS ($\Delta E_p = 18$ et 75 mV respectivement), attribués aux deux premiers processus de réduction monoélectroniques du POM (Figure 11). Théoriquement l'écart ΔE_p entre le pic cathodique et le pic anodique d'un même processus électrochimique pour une espèce confinée à la surface est nul. Ici nous sommes en présence d'espèces chargées, l'écart ΔE_p observé est probablement lié au travail électrostatique nécessaire pour ajouter un électron à une espèce déjà chargée négativement. Cette hypothèse explique également l'augmentation de cet écart pour le deuxième processus.

L'électrochimie peut apporter un grand nombre d'informations concernant les propriétés de la surface étudiée. En effet la quantité de courant transférée lors des processus d'oxydoréduction permet de déterminer le nombre de molécules électroactives, et donc leur concentration surfacique.

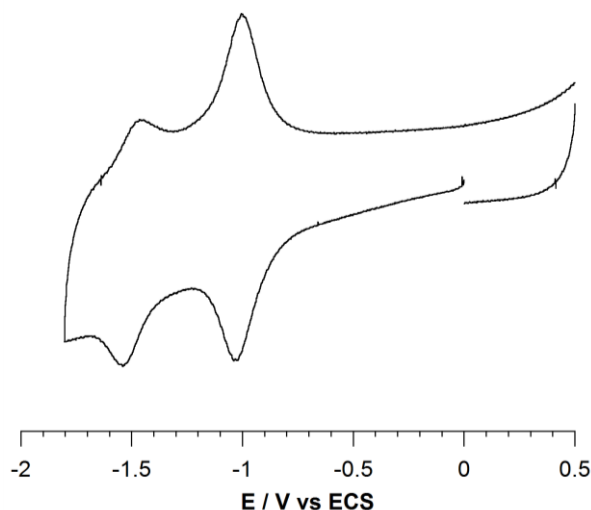


Figure 11 : Voltampérogramme cyclique d'une électrode de carbone vitreux greffée avec $K_{Ge}^W[N_2^+]$.

Dans le cas de cette étude, l'intégration de la vague de réduction du premier transfert électronique donne une quantité d'électrons échangée de $0.25 \mu C$. Ceci permet de calculer une concentration surfacique :

$$\Gamma = \frac{Q}{F \times A} = 8.2 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2},$$

avec Q la charge échangée en coulomb, F la constante de Faraday et A l'aire de l'électrode en cm^2 . Pour avoir une idée du taux de couverture de la surface, nous avons estimé la concentration surfacique théorique d'une monocouche compacte de POMs. Pour cela nous avons examiné la structure cristallographique du polyoxotungstate monoréduit $TBA_4[PW_{12}O_{40}]$, qui possède une structure similaire, et surtout le même nombre de contre cations TBA que le POM de notre étude. Dans ce cristal la plus courte distance entre deux POMs est de 1.44 nm . En représentant le POM dans un réseau à maille hexagonale compacte, cela donne une surface d'occupation de 1.8 nm^2 par POM, et une concentration surfacique théorique de $\Gamma_{th} = 9.2 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ (Figure 12). Cette valeur est une estimation, puisque rien n'indique que l'hybride se comportera de la même manière en surface que la structure purement inorganique dans le cristal, d'autant plus que le greffage covalent est instantané, ce qui empêche toute réorganisation spatiale. Toutefois la concentration surfacique calculée pour la couche de POMs greffés sur l'électrode est du même ordre de grandeur que Γ_{th} , ce qui suggère qu'une monocouche compacte de POMs a été greffée à la surface.

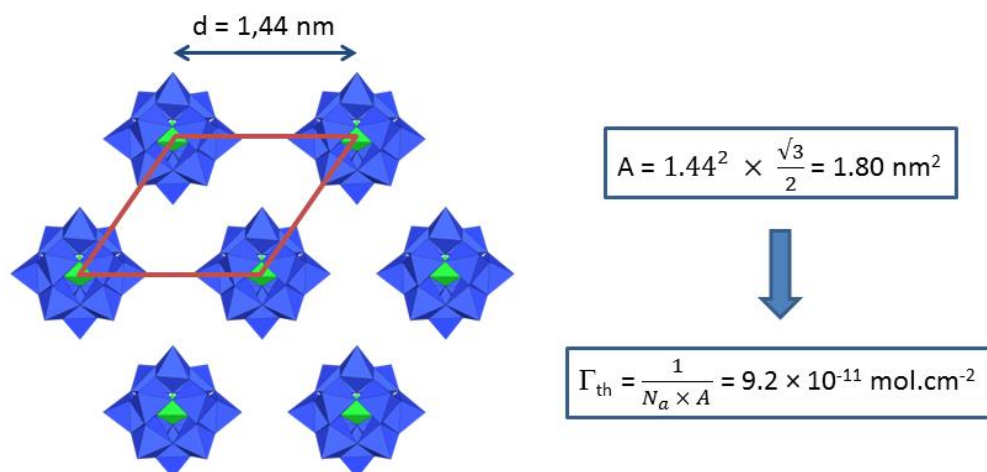


Figure 12 : Détermination de la concentration surfacique théorique pour une monocouche compacte. Pour plus de clarté les cations TBA ne sont pas représentés.

La variation de l'intensité du pic de réduction en fonction de la vitesse de balayage (V_b) permet également de déterminer la valeur de la concentration surfacique des POMs. Pour des vitesses de balayage comprises entre 0.1 et 30 V.s^{-1} l'intensité du pic est proportionnelle à V_b , ce qui est signe d'un processus confiné à la surface (Figure 13b).

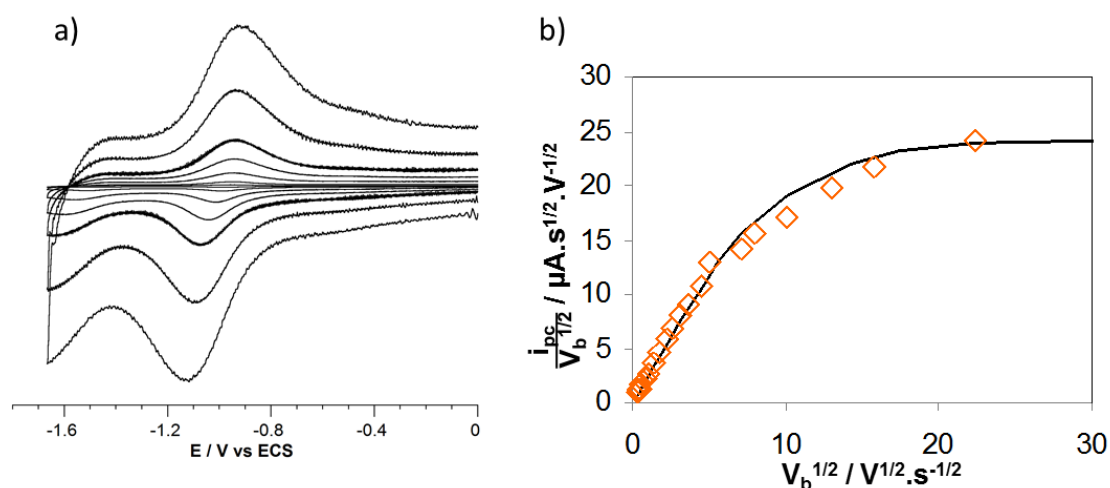


Figure 13 : a) Voltampérogrammes cycliques dans l'acétonitrile + 0.1 mol.L⁻¹ de TBAPF₆ d'une électrode de carbone vitreux greffée avec K^W_{Ge}[N₂⁺] à différentes vitesses de balayage (1, 5, 20, 50, 100, 250 et 500 V.s^{-1}) ; b) Variation de l'intensité sur la racine carrée de V_b en fonction de la racine carrée de V_b pour la première vague de réduction.

La pente de la droite obtenue par régression linéaire permet d'accéder à la concentration surfacique selon l'équation :

$$\Gamma = \frac{4i_{pc}RT}{AF^2V_b} = 8.3 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$$

Cette deuxième valeur est en accord avec celle calculée via la quantité de charge échangée lors de la première réduction du POM. À des vitesses de balayage supérieures à 50 V.s⁻¹, l'intensité du pic devient proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui laisse supposer l'apparition de phénomènes cinétiquement limités par la diffusion d'espèces. Plusieurs hypothèses sur lesquelles nous reviendrons plus tard peuvent être proposées pour expliquer ces phénomènes de diffusion. Des mesures par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy) ont été effectuées sur des plaques de carbone vitreux de 1 cm² afin de vérifier les valeurs de concentration surfacique évaluées par électrochimie. Cette méthode spectroscopique permet de mesurer la concentration surfacique de certains atomes et de remonter ainsi à une concentration surfacique moléculaire. La concentration en atomes de tungstène est de $\Gamma = 8.3 \times 10^{14} \text{ atome.cm}^{-2}$, ce qui donne une concentration surfacique en POMs de $\Gamma = 1.25 \times 10^{-10} \text{ mol.cm}^{-2}$. Cette fois encore l'ordre de grandeur est celui attendu pour une monocouche. La différence de valeur avec les résultats obtenus par électrochimie peut s'expliquer par une sous-estimation de la surface réelle de carbone analysée à cause de la rugosité de l'échantillon.

Il est important de mentionner que le greffage par électroréduction de composés de type aryldiazonium conduit généralement à la formation de multicouches de type dendrimères suite à l'attaque d'une fonction diazonium ou d'un radical aryle en solution sur les positions méta du cycle aromatique greffé. Toutefois l'incorporation de groupements encombrants sur le cycle aromatique permet généralement de limiter le greffage à une monocouche, la gêne stérique due au groupement encombrant empêchant l'attaque des positions méta du cycle aromatique.^[78] La présence du POM sur le cycle doit avoir un effet similaire (Schéma 6).

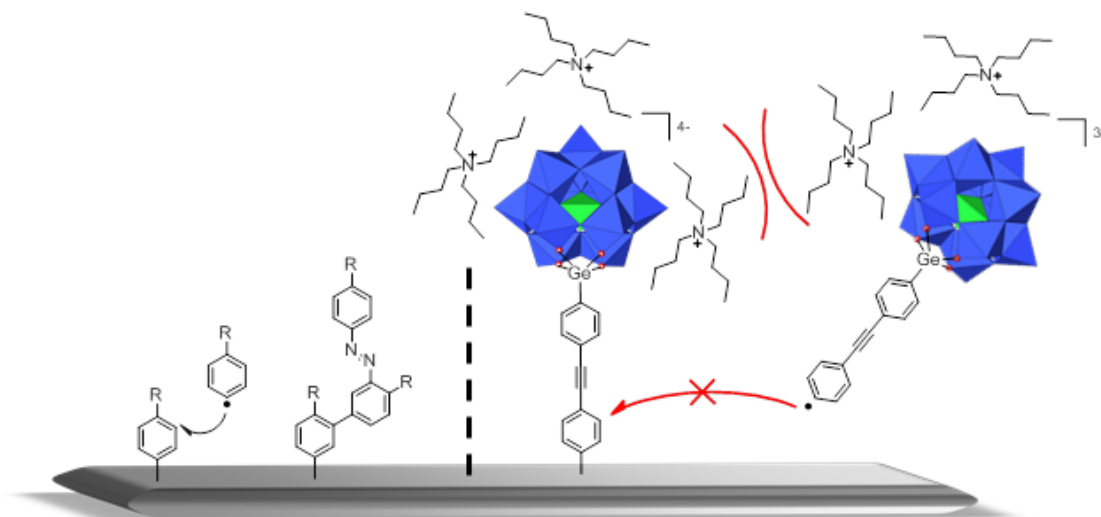


Schéma 6 : Formation de multicouches lors de l'électrogreffage de diazonium (gauche) ; l'encombrement stérique du POM entouré de cations TBA empêche la formation de multicouches.

La densité de charge accessible avec des concentrations surfaciques en POM de $9 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ est de l'ordre de $10 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$ lors de la réduction du POM à un électron. Cette valeur est comparable à celles obtenues pour les systèmes à base de ferrocène et de porphyrines, ce qui confirme le potentiel des POMs pour des dispositifs de mémoires capacitives, d'autant plus que l'injection d'un plus grand nombre d'électrons dans le POM est possible et augmenterait encore cette densité de charge.

III.3 - Détermination de la vitesse de transfert électronique

L'étude des voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage (V_b) apporte également des informations sur les cinétiques de transfert électronique. En effet à partir des équations exprimant le courant en fonction du potentiel de l'électrode il est possible de prévoir l'allure des courbes électrochimiques en fonction de la vitesse de balayage et de la constante de vitesse du transfert électronique (k_{ET}). Par conséquent, la modélisation de ces courbes en ajustant k_{ET} pour reproduire au mieux les observations expérimentales permet de déterminer une constante de vitesse de transfert électronique pour le système.

Pour des vitesses de balayage inférieures à 10 V.s^{-1} les potentiels d'oxydoréduction du POM ne varient pas, nous sommes en présence d'un système rapide par rapport à la vitesse de balayage. A l'inverse, pour des vitesses plus élevées nous observons un écartement du potentiel de réduction E_{pc} et de réoxydation E_{pa} avec l'augmentation de V_b , le processus

étant cinétiquement trop lent pour transférer l'électron de manière réversible. La variation du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage peut-être modélisée en utilisant la méthode décrite par Laviron.^[79] A partir de l'équation exprimant le courant électrochimique en fonction du potentiel de l'électrode pour un système non limité par la diffusion d'espèces :

$$i = nFAk_{ET} \left\{ \Gamma_O \exp \left[\frac{-\alpha nF(E - E^\circ)}{RT} \right] - \Gamma_R \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF(E - E^\circ)}{RT} \right] \right\}$$

(avec $E - E^\circ$ la différence entre le potentiel de l'électrode et le potentiel standard du couple oxydant/réducteur, Γ_O et Γ_R les concentrations surfaciques en oxydant et en réducteur et α le coefficient de transfert de charge fixé à 0.5), il est possible en passant par la résolution d'équations adimensionnelles d'exprimer le potentiel des pics cathodique et anodique (potentiel pour lequel la valeur de i est maximale) en fonction de la constante de transfert électronique k_{ET} et de la vitesse de balayage V_b selon les équations :

$$E_{pc} = E^\circ - \left(\frac{RT}{\alpha nF} \right) \ln \left(\frac{\alpha}{m} \right)$$

$$\text{et } E_{pa} = E^\circ + \left[\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \right] \ln \left(\frac{1-\alpha}{m} \right)$$

$$\text{avec : } m = \frac{RT}{F} \times \frac{k_{ET}}{nV_b}$$

Cela permet de modéliser les variations du potentiel de pic en fonction de V_b pour une constante de vitesse donnée. Ici une constante de vitesse de 800 s^{-1} permet de reproduire au mieux les variations observées expérimentalement pour des vitesses de balayage inférieures à 100 V.s^{-1} (Figure 14). En réalité à partir de 50 V.s^{-1} les points expérimentaux s'écartent de la modélisation faite pour un système cinétiquement limité par le transfert électronique (variation de 120 mV par décade de V_b) et se rapprochent du modèle d'un système limité par des phénomènes de diffusion (variation de 60 mV par décade de V_b). Ceci vient confirmer les observations faites sur la variation de l'intensité du pic en fonction de V_b .

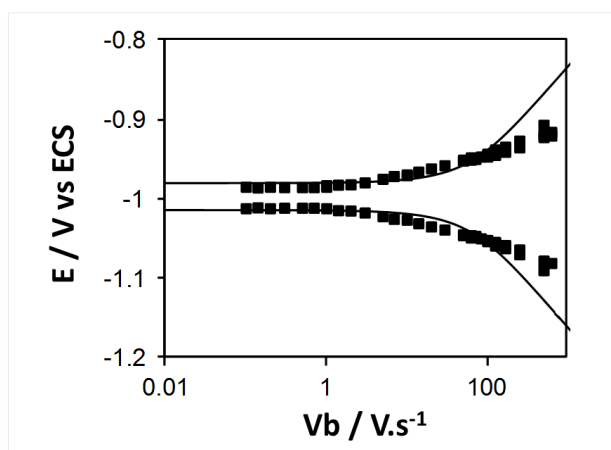


Figure 14 : Variation des potentiels du premier processus de réduction d'une monocouche compacte de K^w_{Ge} greffé sur une électrode de carbone vitreux en fonction de la vitesse de balayage. Les courbes représentent la variation théorique pour une constante de vitesse $k_{ET} = 800 \text{ s}^{-1}$.

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'origine de ces phénomènes de diffusion. Ils pourraient provenir de la diffusion des cations TBA qui du fait de leur taille et de gêne stérique autour du POM auraient du mal à diffuser jusqu'au cluster pour compenser la nouvelle charge ajoutée. Les phénomènes de diffusion pourraient également être dus à des sauts d'électrons entre les POMs de la couche, accompagnés de mouvements de contre-ions pour compenser la charge. Ce type de phénomène a déjà été observé pour des espèces électroactives confinées sur des surfaces.^[80-81] La vitesse du transfert électronique de 800 Hz peut sembler faible comparée aux exigences des dispositifs de type DRAM (10^8 Hz) et aux résultats obtenus lors de l'étude de couches de molécules neutres comme le ferrocène (10^2 à 10^5 Hz) et les porphyrines (10^4 à 10^5 Hz). Cependant, comme cela avait été postulé pour les couches de porphyrines,^[37] l'application d'un potentiel plus négatif permettrait d'accélérer le transfert électronique (cf. Chapitre I). Dans le cas des couches de POMs à structure de Lindqvist greffées sur silicium, la constante de transfert mesurée était bien moindre, de 25 s^{-1} .^[65] Toutefois, dans le cas des POMs, la nature de la surface semble avoir un impact non négligeable sur le transfert électronique (cf. partie V de ce chapitre).

IV - Études complémentaires sur le transfert électronique

IV.1 - Effet de la densité de greffage

Nous avons vu dans le chapitre I que la densité de greffage de couches de porphyrines et de ferrocène avait un impact important sur les propriétés électrochimiques des molécules greffées, et notamment sur la vitesse de transfert électronique entre la surface et les molécules. Nous nous sommes attachés à la préparation de couches diluées dans le but de quantifier l'importance de la densité de greffage sur nos systèmes. Par ailleurs nous avons également étudié l'influence de la nature du lien organique entre le POM et la surface. Ces travaux ont été effectués en étroite collaboration avec Sarra Gam-Derouich à l'ESPCI. Afin de diminuer la densité de greffage des POMs nous nous sommes basés sur deux méthodes couramment employées. La première consiste à effectuer le greffage dans des solutions diluées (entre 15 et 800 $\mu\text{mol.L}^{-1}$).^[82] Nous avons reproduit la méthode de greffage dans une solution de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ à une concentration de 100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (au lieu de 1000 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ précédemment). L'épaisseur de la couche résultante mesurée par ellipsométrie est de 2.0 nm, ce qui indique l'obtention d'une sub-monocouche, la valeur attendue pour une monocouche étant comprise entre 2.5 et 3.0 nm. Une diminution des bandes du POM sur le spectre IRRAS est également observée, corroborant la diminution de la densité de greffage. La concentration surfacique calculée par électrochimie sur une électrode de carbone vitreux greffée dans ces conditions est de $3 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$, soit approximativement 1/3 de monocouche. La deuxième méthode, qui conduit à des concentrations surfaciques encore plus faibles consiste à tremper une électrode pendant cinq minutes dans une solution de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ à 0.1 mM pour laisser le temps aux molécules de s'adsorber à la surface. Le greffage électrochimique dans une solution d'acétonitrile pur des espèces adsorbées conduit alors à des couches diluées avec une concentration surfacique de l'ordre de $10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$. L'épaisseur de ces couches mesurées par ellipsométrie est de 1.0 nm. Pour ces deux couches diluées la constante de transfert électronique calculée par la méthode de Laviron est de l'ordre de 600 à 700 s^{-1} (Figure 15).

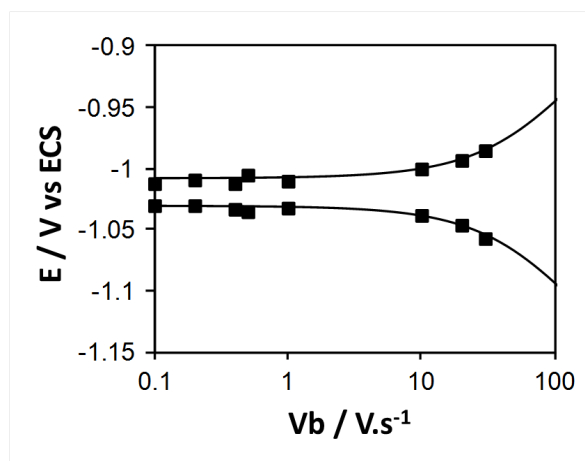


Figure 15 : Variation des potentiels du premier processus de réduction d'une couche diluée ($\Gamma = 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$) de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}$ greffé sur une électrode de carbone vitreux en fonction de la vitesse de balayage. Les courbes représentent la variation théorique pour une constante de vitesse $k_{\text{ET}} = 600 \text{ s}^{-1}$.

Compte tenu de la précision de la mesure et de la dispersité des résultats sur différents échantillons, la différence entre la vitesse de transfert pour une monocouche compacte et celle d'une couche diluée n'est pas significative. Nous n'observons donc pas d'effet de la densité de greffage sur le transfert électronique, ce qui suggère que le transfert d'électron par saut d'un POM à l'autre n'est probablement pas à l'origine des limites cinétiques du système.

IV.2 - Effet de la nature du lien covalent

Nous avons mentionné dans le chapitre I que la nature du lien organique attachant une espèce électroactive à la surface peut également influencer le transfert d'électron. Nous avons envisagé plusieurs stratégies pour faire varier la nature du lien. Le dérivé $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3]$ portant une fonction azido a été synthétisé par réaction de l'hybride à terminaison diazonium $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ avec l'azoture de sodium. $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3]$ réagit partiellement avec un alcyne vrai en présence de sels de cuivre selon un mécanisme de cycloaddition de type Huisgen pour former le composé $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{-N}_3\text{Et}_2]$ (Schéma 7a). Malheureusement l'étape de cycloaddition n'est pas totale. La séparation d'hybrides de structure proche étant difficile nous ne sommes pas parvenus à isoler $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{-N}_3\text{Et}_2]$ du mélange réactionnel.

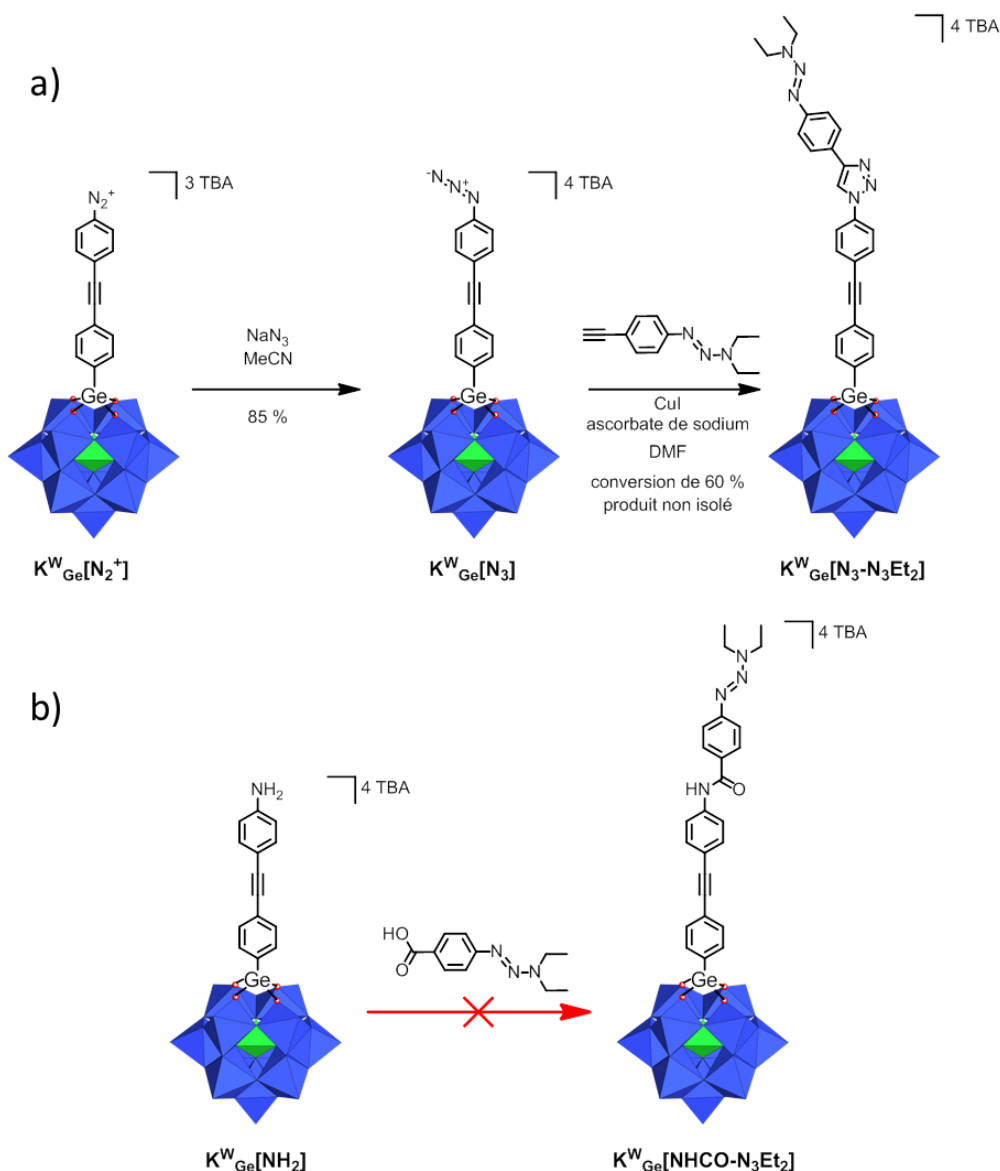


Schéma 7 : Synthèse de $\text{K}_{\text{Ge}}^{\text{W}}[\text{N}_3\text{-N}_3\text{Et}_2]$ (a) et $\text{K}_{\text{Ge}}^{\text{W}}[\text{NHCO-N}_3\text{Et}_2]$ (b).

Nous avons également envisagé le couplage peptidique de l'hybride $\text{K}_{\text{Ge}}^{\text{W}}[\text{NH}_2]$ avec un dérivé de l'acide benzoïque pour former le composé $\text{K}_{\text{Ge}}^{\text{W}}[\text{NHCO-N}_3\text{Et}_2]$ (Schéma 7b). Dans un premier temps le chloroformiate d'isobutyle a été utilisé pour activer la fonction acide carboxylique. Cependant l'unique produit obtenu après couplage résulte de l'attaque de la fonction amine sur la fonction carbonyle du chloroformiate. Une activation de la fonction acide carboxylique par un traitement EDC-NHS dans l'acétonitrile a alors été tentée (addition nucléophile de l'acide sur l'éthyl(diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) puis attaque du N-HydroxySuccinimide (NHS) pour former un ester réactif). Cette fois, aucune réaction n'a lieu lorsque l'on ajoute l'amine $\text{K}_{\text{Ge}}^{\text{W}}[\text{NH}_2]$. Pour contourner ces

difficultés synthétiques, un greffage en deux étapes passant par la fonctionnalisation d'une surface par des fonctions alcynes ou acides carboxyliques a été tenté (Schéma 8).

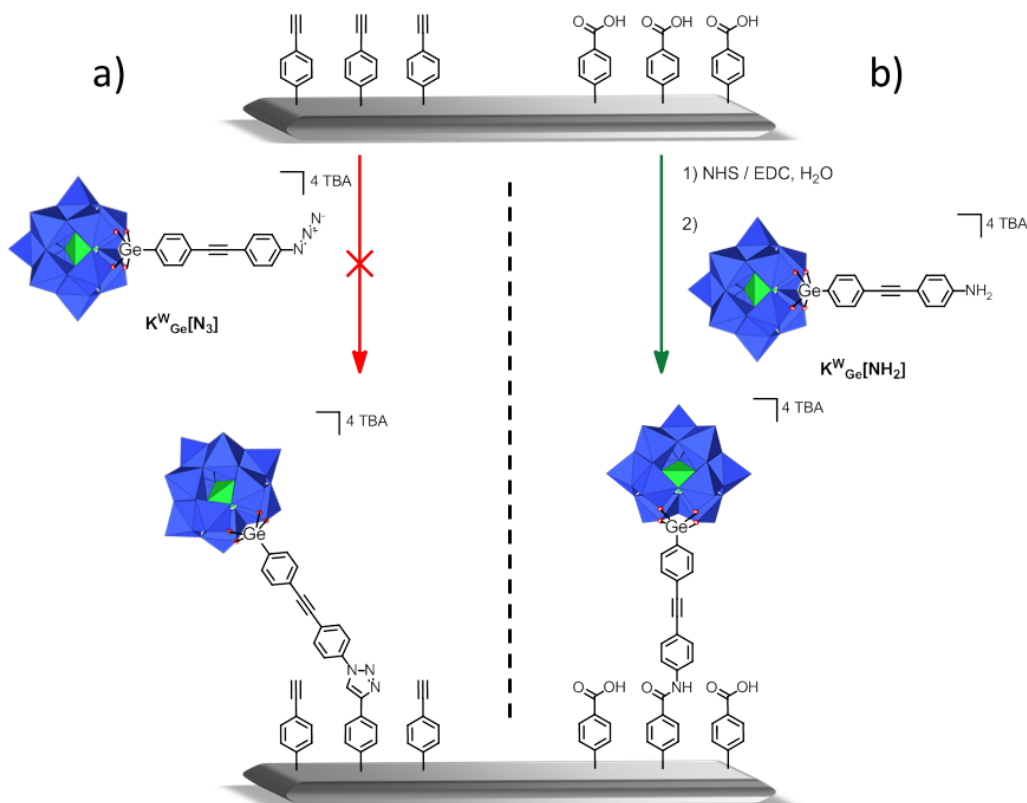


Schéma 8 : Greffage en deux étapes par réaction de $K^W_{Ge}[N_3]$ avec une surface fonctionnalisée par des fonctions alcyne (a) ou par couplage peptidique entre $K^W_{Ge}[NH_2]$ et une monocouche terminée par des fonctions acide carboxylique (b).

L'équipe de Hapiot a développé une méthode permettant le greffage par la voie diazonium de monocouches terminées par des fonctions alcynes vrais.^[78] En protégeant la fonction alcyne par un groupement de type trialkylsilyl, il est possible de prévenir la formation de multicouches généralement observée lors du greffage de sels de diazonium. La déprotection de l'alcyne est ensuite réalisée par réaction avec du TBAF (Schéma 9).

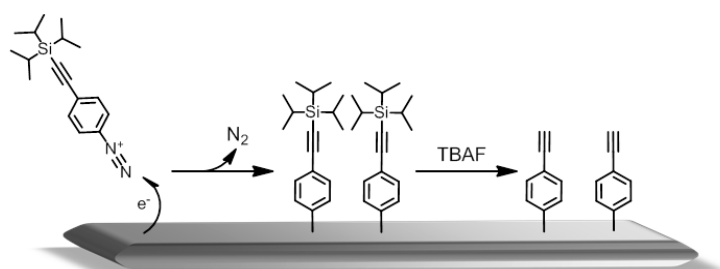


Schéma 9 : Greffage d'une monocouche terminée par des fonctions alcynes. La protection de l'alcyne par un groupement encombrant empêche la formation de multicouches.^[78]

Cette méthode a été reproduite avec succès au laboratoire, ce qui a permis l'obtention de surfaces fonctionnalisées par une monocouche terminée par des fonctions alcynes vrais. Cependant tous nos essais de cycloaddition de type Huisgen de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3]$ sur ces monocouches d'alcynes se sont révélés infructueux. La réaction de Huisgen se fait généralement dans l'éthanol, solvant dans lequel le POM est insoluble. La réaction dans l'acétonitrile bien que se produisant partiellement en solution n'a pas lieu en surface. Nous nous sommes alors focalisés sur le greffage par couplage peptidique. Les conditions expérimentales permettant le greffage de monocouches terminées par une fonction acide carboxylique ont été reproduites d'après la littérature^[83] sur des électrodes de carbone vitreux (en vue d'une caractérisation électrochimique) et des plaques d'or (en vue de caractérisations par ellipsométrie, IRRAS et XPS). Bien que l'épaisseur apparente de 0.9 nm mesurée par ellipsométrie soit proche de celle attendue pour une monocouche (0.7 nm), il est difficile d'empêcher la formation de multicouches dendrimériques à l'échelle locale. Après une activation des fonctions acide par un traitement EDC-NHS, qui transforme les fonctions acide carboxylique de la surface en esters particulièrement réactifs, l'ajout de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{NH}_2]$ conduit au greffage de ce dernier sur la surface via un couplage peptidique. La présence et l'intégrité des POMs en surface sont confirmées par XPS et IRRAS. L'épaisseur des couches résultant mesurée par ellipsométrie est de 3.7 nm, en accord avec la valeur attendue pour une monocouche. Néanmoins le signal électrochimique de ces couches est très faible. L'étude par voltampérométrie cyclique n'est pas exploitable, le signal étant confondu avec le courant capacitif. Par conséquent l'étude des surfaces a été effectuée par voltampérométrie à signaux carrés (square wave voltammetry, SWV) technique permettant d'augmenter le signal des phénomènes confinés à la surface par rapport à celui des processus en solution (et donc du courant capacitif). De même que la voltampérométrie cyclique, la SWV permet d'accéder à la concentration surfacique et à la vitesse de transfert électronique bien que les équations régissant les phénomènes soient différentes. La concentration surfacique mesurée sur les couches de POM greffées par couplage peptidique peut varier d'un facteur deux entre différents substrats. Toutefois nous n'avons jamais observé de densités de greffage supérieures à un dixième de monocouche. Le signal électrochimique est particulièrement large, indicatif d'une inhomogénéité au sein des couches, traduisant l'inhomogénéité de la couche d'acide de départ (Figure 16a). Quoiqu'il en soit les vitesses de transfert électronique sont beaucoup plus faibles que dans le cas du bras entièrement conjugué, avec des valeurs de constante de vitesse comprises

entre 0.3 et 25 s⁻¹ (Figure 16b). Contrairement à ce qui avait été observé pour des couches de porphyrines et de ferrocene, il semble que l'effet de la nature du lien covalent sur les phénomènes de transfert électronique est plus important que celui de la densité de greffage dans le cas des systèmes à base de POMs.

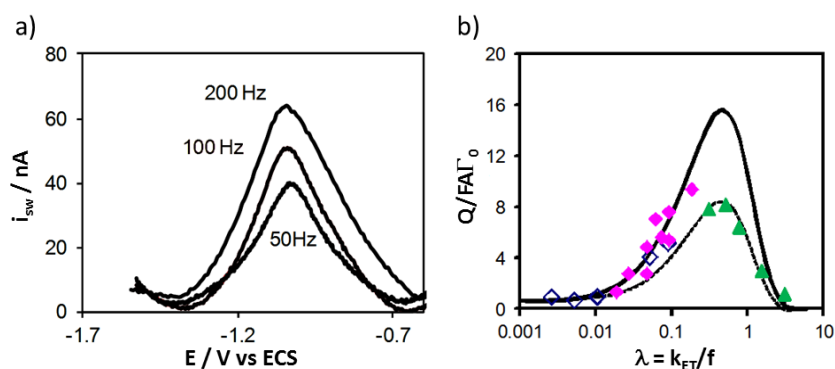


Figure 16 : a) Voltampérométrie à signaux carrés d'une électrode de carbone vitreux greffée via un couplage peptidique avec $K^W_{Ge}[NH_2]$ à différentes fréquences (50, 100, 200 Hz) ; b) Analyse cinétique pour trois échantillons. Les courbes représentent la variation théorique de la charge en fonction de la fréquence. La constante de transfert électronique a été ajustée pour chaque série de points pour se rapprocher au plus près de la courbe théorique. $k_{ET} = 3$ s⁻¹ (violet), 0.3 s⁻¹ (bleu) et 25 s⁻¹ (vert).

V - Greffage sur silicium

L'introduction de POMs dans des dispositifs de type CMOS nécessite de pouvoir les immobiliser sur des surfaces de silicium. Pour aller plus loin vers la mise en forme de dispositifs nous avons donc entrepris le greffage de l'hybride à terminaison diazonium $K^W_{Ge}[N_2^+]$ sur Si (100). Ce travail a été effectué avec Marion Scarafagio, étudiante de licence en stage au laboratoire. Des substrats de silicium fortement dopés par ajout de phosphore (dopage de type n) pour diminuer leur résistivité en dessous de $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ et permettre d'étudier leurs propriétés électrochimiques ont été utilisés.

V.1 - Les étapes du greffage

Dans un premier temps un traitement piranha/HF est réalisé sur les substrats. Ce traitement a pour effet de supprimer la couche native d'oxyde de silicium (SiO_2) et de couvrir la surface de liaisons Si-H (Schéma 10).

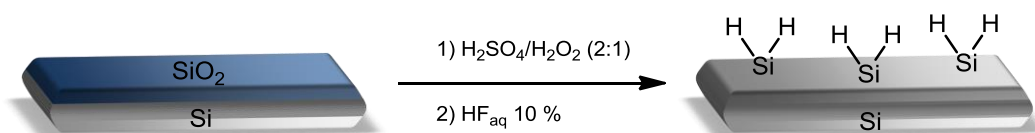


Schéma 10 : Formation de surfaces Si-H par traitement piranha/HF.

Les surfaces sont ensuite plongées dans une solution de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pendant une heure. Les liaisons Si-H sont suffisamment réactives pour réduire la fonction diazonium sans activation électrochimique. Après libération d'une molécule de diazote, le radical aryle formé réagit avec la surface pour former une liaison covalente C-Si (Schéma 11).

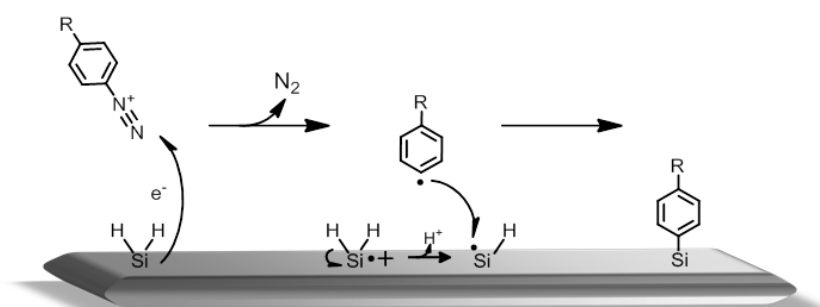


Schéma 11 : Mécanisme du greffage de diazonium sur silicium 100.

Les surfaces greffées sont ensuite rincées par sonication dans l'acétonitrile pendant une minute afin d'éliminer les espèces physisorbées.

V.2 - Mise en évidence de la monocouche

Le taux de couverture de la surface par les POMs est contrôlé par le temps de trempage de l'échantillon. Après 30 min de trempage, la couche greffée est inhomogène, avec des épaisseurs mesurées par ellipsométrie comprises entre 1.5 et 2.4 nm sur un même échantillon. La couverture de la surface est probablement partielle avec une couche plus ou moins dense selon les zones. À partir d'une heure de trempage, l'épaisseur de la couche est de 2.9 nm sur l'ensemble de l'échantillon, suggérant la formation d'une monocouche.

Les substrats de silicium étant particulièrement plats à l'échelle nanométrique il est possible de les analyser par microscopie à force atomique (AFM). Cette technique, dont le fonctionnement est détaillé en annexe, permet de faire une image topographique de la surface sur des zones de quelques microns avec une précision en hauteur de l'ordre du nanomètre. Ceci rend compte de l'homogénéité de l'échantillon à l'échelle micrométrique, et

permet de valider les valeurs d'épaisseurs moyennes mesurées par ellipsométrie. L'imagerie par AFM de l'échantillon montre que la surface est couverte d'une couche homogène très plane (Figure 17). La confrontation de l'AFM et de l'ellipsométrie confirme la formation d'une monocouche compacte. La présence des POMs à la surface est attestée par XPS, qui montre la présence de carbone et d'azote, mais surtout de tungstène, de germanium et de phosphore (Figure 18).

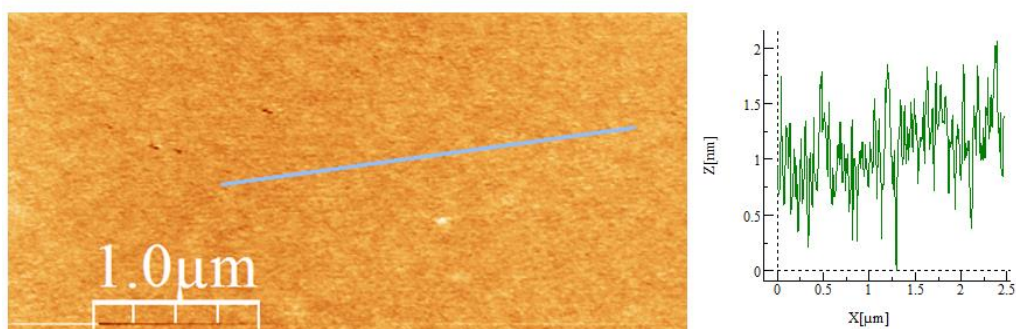


Figure 17 : Image AFM (gauche) et profil (droite) d'une monocouche de K^{W}_{Ge} sur silicium.

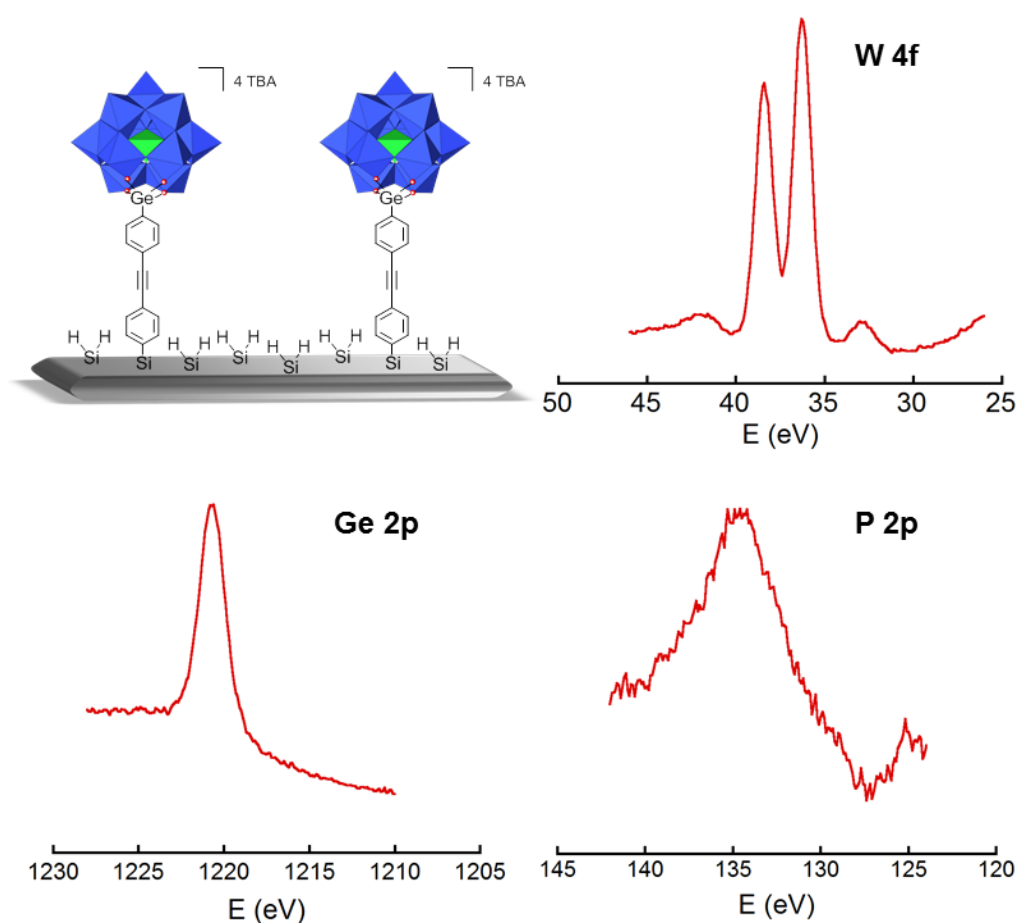


Figure 18 : Spectres XPS haute résolution d'une monocouche de K^{W}_{Ge} sur silicium, phototiques de W4f, Ge2p et P2p.

Les substrats de silicium ne se prêtent pas à l'analyse par infrarouge de monocouches de POMs. En effet les échantillons absorbent fortement en dessous de 1500 cm^{-1} , du fait de la présence inévitable de liaisons Si-O.

Les POMs étant stériquement encombrants, la densité de la couche n'est pas aussi grande que pour une couche constituée de chaînes alkyles par exemple. Par conséquent, la couche est perméable aux petites molécules, et notamment le dioxygène, avec pour conséquence une oxydation du substrat de silicium à l'air, qui le rend isolant. La conservation des échantillons sous atmosphère d'argon permet de ralentir le phénomène d'oxydation. Les échantillons restent ainsi conducteurs plus de 48 h, ce qui permet leur caractérisation par électrochimie.

V.3 - Caractérisation par électrochimie

Les propriétés redox de la monocouche de POM ont été étudiées par voltampérométrie cyclique à vitesse de balayage (V_b) variable. À basse V_b , la première réduction du POM greffé est quasi réversible et située à $E_{1/2} = -0.95\text{ V/ECS}$ ($\Delta E_p = 59\text{ mV}$ pour $V_b = 0.01\text{ V.s}^{-1}$), potentiel proche de celui observé pour l'hybride en solution et après greffage sur carbone vitreux (Figure 19a). Lorsque l'électrode est soumise à un potentiel inférieur à -1.5 V/ECS elle se passive irréversiblement, ce qui empêche l'observation de la deuxième réduction du POM. L'écart entre les pics cathodique et anodique augmente avec V_b dès 0.01 V.s^{-1} .

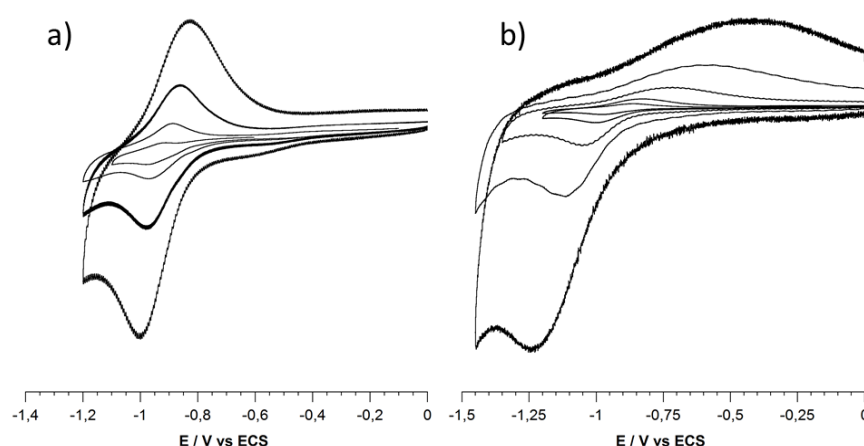


Figure 19 : Voltampérogrammes cycliques dans l'acétonitrile + 0.1 mol.L^{-1} de TBAPF_6 d'une électrode de silicium greffée avec $\text{K}_{\text{Ge}}^{\text{W}}[\text{N}_2^+]$ à différentes vitesses de balayage (a : $0.01, 0.03, 0.1$ et 0.3 V.s^{-1} ; b : $0.1, 0.3, 1, 3$, et 10 V.s^{-1})

Pour des raisons pratiques il est difficile de descendre en dessous de cette vitesse car l'enregistrement des cyclovoltamogrammes est alors très long (40 min à 0.001 V.s^{-1}) et il est difficile d'éviter la présence d'oxygène dans la solution pendant ce laps de temps. De plus l'intensité du signal est alors très faible ce qui rend la mesure peu précise.

Lorsque V_b est supérieure à 1 V.s^{-1} , l'allure du pic anodique est modifiée, la vague devenant très large alors que l'allure du pic cathodique n'est pas altérée (Figure 19b). Il semble que cette modification apparait lorsque le potentiel de pic anodique est supérieur à -0.8 V/ECS . Il est probable que l'électrode de silicium se rapproche alors de son potentiel de bande plate au-dessus duquel ses propriétés de conduction diminuent.^[84] Le potentiel de pic déterminé ne reflète donc pas la valeur réelle, c'est pourquoi seuls le potentiel de pic cathodique a été pris en compte pour les études cinétiques. La variation du potentiel de pic cathodique en fonction de V_b a été modélisée en suivant la méthode décrite par Laviron. La constante de vitesse du transfert électronique entre la surface et le POM est de l'ordre de 5 s^{-1} (Figure 20).

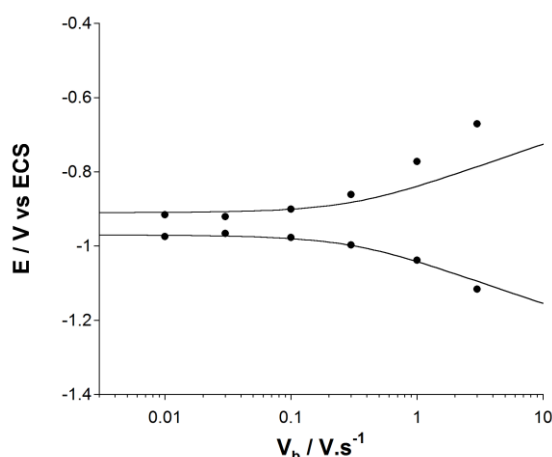


Figure 20 : Variation des potentiels du premier processus de réduction d'une monocouche compacte de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}$ greffé sur une électrode de silicium en fonction de la vitesse de balayage. Les courbes représentent la variation théorique pour une constante de vitesse $k_{\text{ET}} = 5 \text{ s}^{-1}$.

Cette valeur est particulièrement faible en comparaison à celles observées pour les couches de porphyrines et de ferrocène sur silicium (10^2 à 10^5 s^{-1}), et légèrement plus faible que pour des couches de POMs hybrides à structure de Lindqvist également greffées sur silicium (25 s^{-1}).^[65] La charge du composé, ainsi que la nature de la liaison entre le bras covalent et la partie inorganique diffèrent entre l'hybride de cette étude et celui de la littérature, ce qui peut impacter la vitesse de transfert électronique et expliquer les

différences, bien que le bras conjugué soit similaire. Contrairement à ce qui est reporté sur les couches de porphyrines,^[38] la nature de la surface a une forte influence sur la vitesse de transfert électronique dans le cas présent. Pour une intégration dans des DRAMs les faibles cinétiques de transfert électronique sur silicium risquent d'être une limitation. Toutefois le transfert électronique est accéléré par l'application d'un surpotentiel de façon exponentielle, ce qui offre une opportunité pour dépasser cette limitation.^[37] Par ailleurs, le temps de rétention de charge étant inversement proportionnel à la vitesse de transfert électronique, des temps particulièrement longs sont attendus pour les couches de POMs, ce qui est intéressant pour le développement de mémoires moléculaires.

Le greffage sur silicium est une étape nécessaire vers l'élaboration de dispositifs pour l'électronique. L'étape suivante est la caractérisation des propriétés électroniques de la couche greffée à l'état solide. Des études de conduction de la couche par AFM conducteur et par dépôt d'une électrode liquide sur la couche sont actuellement en cours dans le cadre d'une collaboration avec Stéphane Lenfant et Dominique Vuillaume travaillant à l'IEMN à Lille.

VI - Conclusion

La maîtrise de la synthèse d'espèces hybrides à base de POMs développée au laboratoire nous a permis de préparer une nouvelle plateforme post-fonctionnalisable à façon. Nous avons tiré parti de cette réactivité pour synthétiser l'hybride $\mathbf{K}^{\mathbf{W}}_{\mathbf{Ge}}[\mathbf{N}_2^+]$ portant une fonction diazonium terminale, ce qui nous permet de l'immobiliser de manière covalente à la surface d'électrodes d'or, de carbone vitreux et de silicium. Cette méthode de greffage par électroréduction d'un diazonium s'avère être efficace pour l'obtention de monocouches compactes. Nous avons pu déterminer des constantes de vitesse de transfert électronique de 800 s^{-1} sur carbone vitreux et de 5 s^{-1} sur silicium. Le transfert électronique entre la surface et le POM n'est pas rapide comparé aux exigences des dispositifs de type CMOS. Cependant cet inconvénient peut être contourné par application d'un potentiel plus important pour réduire le POM. Nous nous sommes rendu compte que contrairement à ce qui a été observé avec les porphyrines et le ferrocène la concentration surfacique des POMs a peu d'influence sur les cinétiques de transfert électronique, alors que l'effet de la nature du lien covalent est très marqué. Des mesures électriques sur ces couches à l'état solide sont actuellement en cours.

Chapitre III

Synthèse et immobilisation d'un POM hybride à base de molybdène

Une des richesses de la chimie des POMs vient de la diversité dans leur composition. La substitution des atomes métalliques constituant la charpente inorganique permet de modifier les propriétés du composé, et notamment ses propriétés électroniques. La préparation d'un nouvel hybride à base de molybdène présentant des processus redox plus accessibles a ainsi été effectuée. Le greffage de cet hybride sur des électrodes de carbone vitreux et la caractérisation électrochimique des électrodes modifiées seront également décrits dans ce chapitre et comparés à ceux du chapitre II. Les premiers résultats sur le greffage de ce nouvel hybride sur des feuillets de graphène seront présentés.

I - Synthèse et caractérisation de la plateforme hybride à base de molybdène $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]^{4-}$

I.1 - Synthèse

Les propriétés électroniques des POMs dépendent entre autres de la composition atomique du squelette inorganique. Prenons par exemple la structure de Keggin : les espèces $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ et $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ont la même structure, pourtant leurs propriétés redox sont différentes. Les potentiels de réduction des polyoxomolybdates sont généralement décalés d'environ +0.5 V par rapport à ceux des polyoxotungstates.^[85] Ceci représente un atout pour des applications en électronique moléculaire puisque la tension nécessaire pour charger les POMs et donc la consommation énergétique du dispositif sera réduite. Nous avons cherché à étudier le système le plus proche possible de celui décrit dans le chapitre précédent. En gardant comme base la structure de Keggin, la synthèse du dérivé hybride $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]^{4-} \text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ comprenant des atomes de molybdène à la place des atomes de tungstène a été entreprise (Schéma 1). Pour des raisons synthétiques la chaîne organique est portée par un atome d'étain plutôt que l'atome de germanium utilisé précédemment. Toutefois, nous avons pu constater lors de la synthèse de l'hybride $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ que les propriétés redox du POM sont très peu influencées par la nature de l'atome portant la chaîne (cf. Chapitre II), cette substitution n'empêchera donc pas la comparaison des deux systèmes.

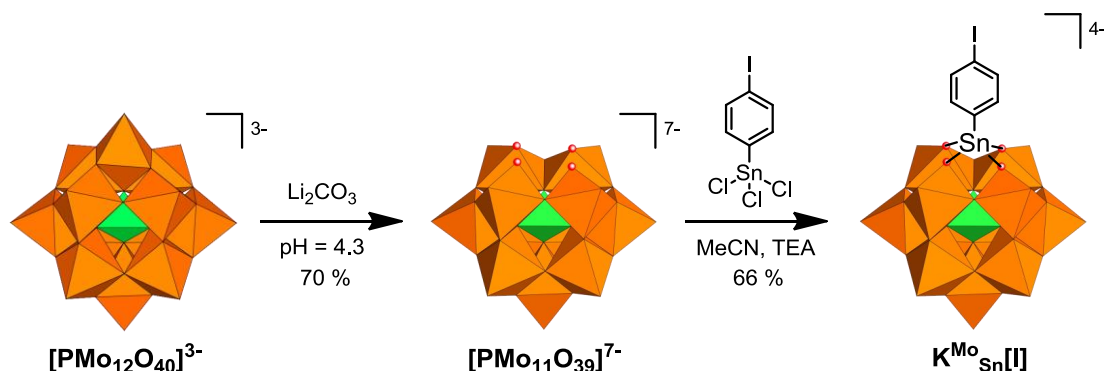


Schéma 1 : Synthèse de $K^{Mo}_{Sn}[I]$ à partir du composé monolacunaire $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$.

Bien que l'anion à structure complète $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ ait été très largement étudié, les travaux sur le dérivé lacunaire $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$ sont beaucoup plus restreints.^[86-91] Contrairement à la série polyoxotungstique les dérivés polyoxomolybdiques sont très labiles. Alors que les espèces $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ et $[PW_9O_{34}]^{9-}$ en solution aqueuse peuvent être isolées sous la forme d'unique espèces en sels alcalins dans des gammes de pH délimitées, les dérivés lacunaires issus de la dégradation basique de l'anion $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ forment un mélange d'espèces en équilibre en proportions variables en fonction du pH (Figure 1).^[86]

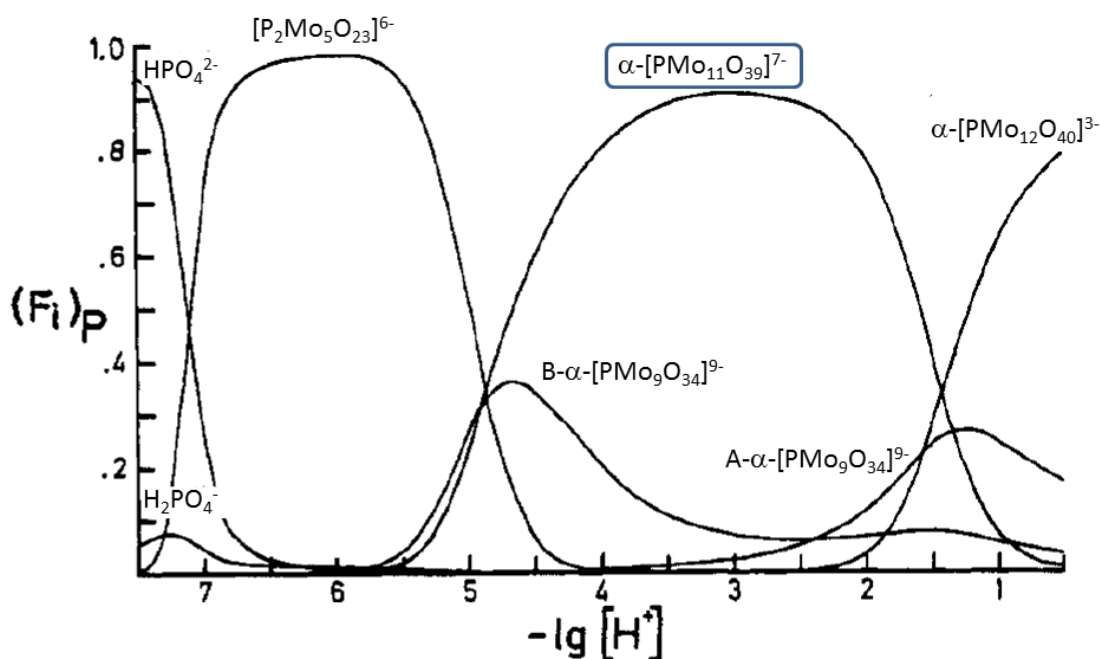
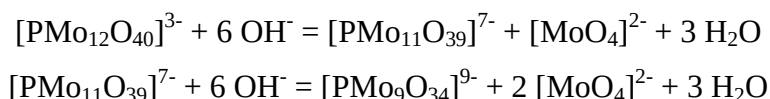


Figure 1 : Diagramme de spéciation des différentes espèces contenant du phosphore en fonction du pH dans une solution aqueuse de Na_2HPO_4 (0.02 mol.L^{-1}) et Na_2MoO_4 (0.24 mol.L^{-1}). $(F_i)_P$ représente la proportion du signal RMN ^{31}P de l'espèce.^[86]

Ces composés sont en équilibre en solution aqueuse selon les équations :



ce qui rend leur séparation par recristallisation ou par chromatographie dans l'eau particulièrement délicate. Cette difficulté à isoler les produits lacunaires en série polyoxomolybdique explique le nombre limité de travaux les impliquant. L'équipe de Hill a publié une méthode permettant la synthèse du composé monolacunaire $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$.^[88] L'augmentation du pH d'une solution aqueuse de $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ jusqu'à 4.3 par addition de Li_2CO_3 induit la formation majoritaire de l'espèce $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$. L'ajout de TBABr à cette solution provoque la précipitation d'un mélange de composés comprenant principalement l'espèce $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$. Les composés constituant ce mélange sont solubles dans des solvants organiques polaires comme l'acétonitrile. En milieu organique, en absence de protons ou d'hydroxydes, les équilibres entre les différentes espèces polyoxomolybdiques sont plus limités qu'en solution aqueuse. Il est alors possible de séparer les différents constituants du mélange par des recristallisations successives en jouant sur les différences de solubilité de composés de charge et de composition variées. Les conditions décrites par le groupe de Hill ont été reproduites pour synthétiser le composé lacunaire $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$, mais nous ne sommes pas parvenus à l'isoler sous forme d'un produit pur. En effet la RMN ^{31}P (Figure 2) montre la présence de plusieurs impuretés correspondant à d'autres espèces lacunaires en proportions non négligeables à -1.70 et -1.93 ppm en plus du pic à -0.71 ppm correspondant au produit recherché (il est à noter que le déplacement chimique du phosphore de $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ est très dépendant de l'état de protonation du POM). Toutefois ces impuretés ne se sont pas avérées problématiques lors de la synthèse ultérieure de l'hybride $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$.

L'ajout de 1.5 eq de $\text{Cl}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}$ au polyoxomolybdate monolacunaire $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ dans l'acétonitrile conduit à la formation de deux produits majoritaires. L'un est l'hybride $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ désiré, l'autre est l'espèce complète $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Ces deux composés précipités en sels de TBA sont très difficiles à séparer du fait de leurs solubilités très proches. La formation de l'espèce complète est due à l'acidification du milieu suite à l'hydrolyse des liaisons Sn-Cl. Afin de limiter cette acidification et d'éviter la formation de l'espèce $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, deux équivalents de triéthylamine sont ajoutés à la solution de POM lacunaire préalablement à l'addition de $\text{Cl}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}$.

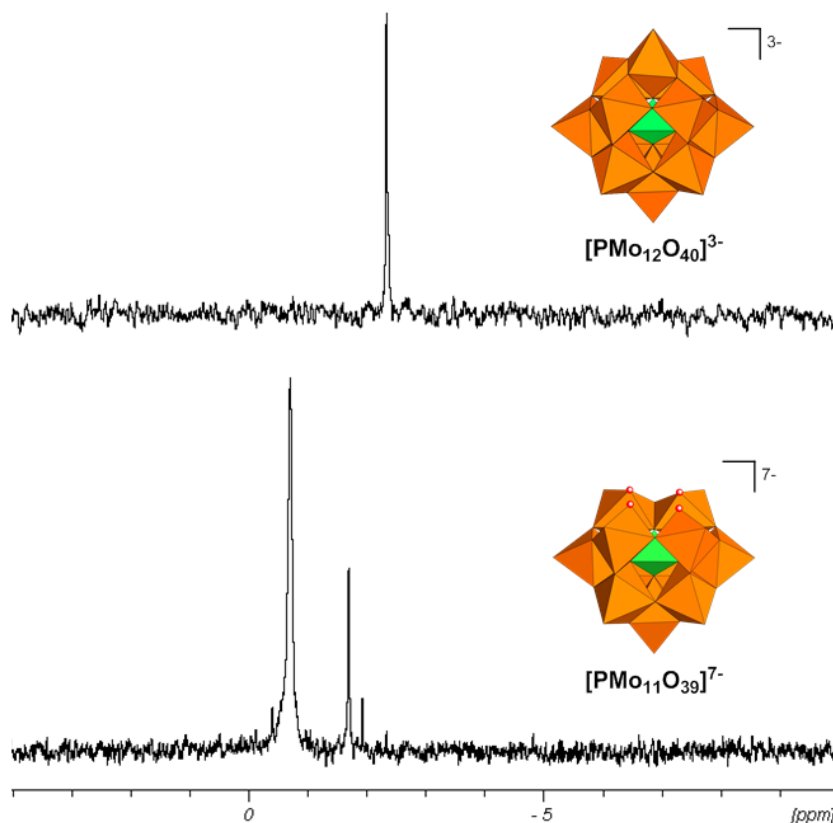


Figure 2 : Spectres RMN ^{31}P des espèces $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ et $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ dans CD_3CN .

Après addition d'un excès de TBABr, le produit $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ en sel de TBA est isolé par précipitation à l'aide d'un mélange THF/diéthyl éther (1:1). Un lavage du solide à l'eau permet d'éliminer les sels minéraux restant sans dégradation du squelette inorganique, ce qui atteste la résistance du POM à l'hydrolyse quand il est isolé sous forme solide en sel de TBA. Les cations TBA confèrent de plus à l'hybride $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ des propriétés de solubilité dans les solvants organiques polaires permettant de l'utiliser dans des réactions de couplage organométallique comme son homologue à base de tungstène.

La formation de l'hybride $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]^{4-}$ $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ par réaction de $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ avec le dérivé germyle $\text{Cl}_3\text{GeC}_6\text{H}_4\text{I}$ n'a quant à elle pas pu être mise en œuvre. En présence de triéthylamine le composé $\text{Cl}_3\text{GeC}_6\text{H}_4\text{I}$ se dégrade rapidement et la formation de l'hybride $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ n'est pas observée.

I.2 - Caractérisation de la plateforme $K^{Mo}_{Sn}[I]$

I.2.1 - Caractérisation par spectrométrie de masse et RMN

L'étude par spectrométrie de masse de l'hybride $K^{Mo}_{Sn}[I]$ indique une monofonctionnalisation du POM lacunaire $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$. La charge du composé obtenu est de 4-. La RMN ^{31}P de l'hybride présente une signature particulière, similaire à celle observée sur l'analogue tungstique, composée d'un singulet (intégrant pour 85 % du signal) et d'un doublet (15 %, $J = 36$ Hz) situés à -2.15 ppm (Figure 3). Le doublet provient du couplage entre l'atome de phosphore et les noyaux ^{119}Sn et ^{117}Sn qui possèdent un spin 1/2. Ces noyaux ont une abondance naturelle totale de l'ordre de 15 %, le noyau ^{115}Sn à spin nul constituant les 85 % restant. L'observation de ce doublet sur le spectre RMN ^{31}P atteste la présence de liaisons chimiques entre les noyaux étain et phosphore et donc l'intégration du noyau étain dans la lacune du squelette inorganique. L'observation d'un unique doublet ($J = 35$ Hz) sur le spectre RMN ^{119}Sn confirme que l'intégralité des atomes d'étain est liée à l'atome de phosphore du squelette inorganique.

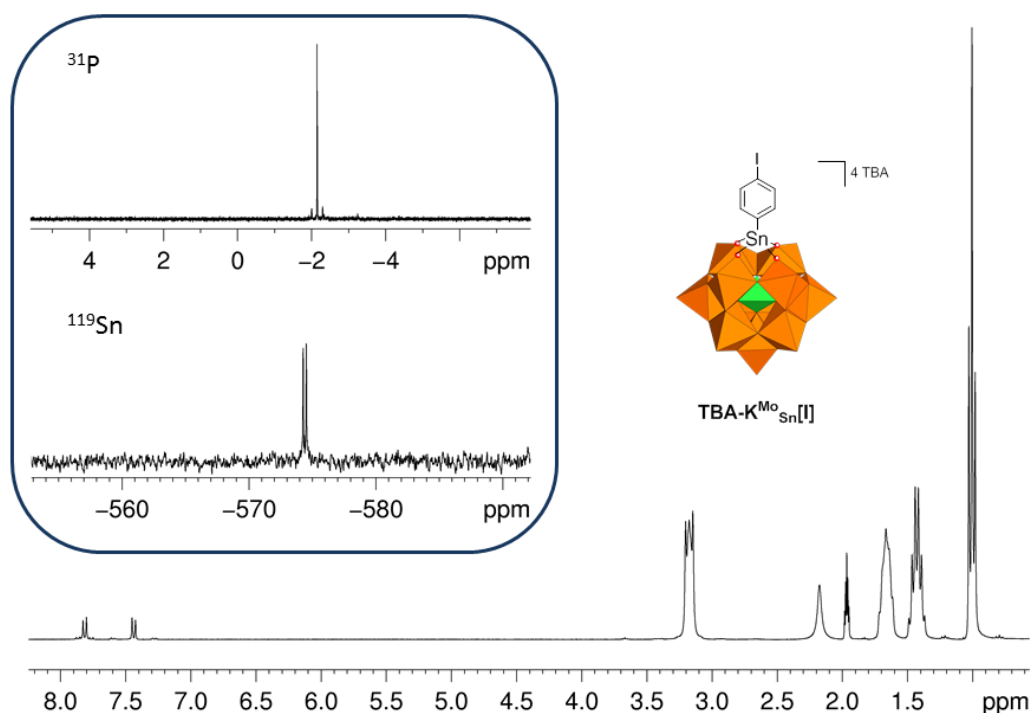


Figure 3 : Spectres RMN ^1H , ^{31}P et ^{119}Sn de $K^{Mo}_{Sn}[I]$ dans CD_3CN .

Le spectre RMN ^1H de $K^{Mo}_{Sn}[I]$ présente deux doublets à 7.81 et 7.43 ppm attribués aux protons aromatiques de la partie organique (Figure 3). Ces deux doublets sont entourés

de deux doublets de doublets de faible intensité dus au couplage avec les noyaux ^{119}Sn et ^{117}Sn . Les signaux des protons des contre-ions TBA intègrent pour quatre cations, ce qui indique que l'hybride est isolé sous la forme d'un sel pur.

I.2.2 - Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La position des bandes IR des POMs à base de molybdène sont situées à des nombres d'ondes légèrement inférieures à celles de leurs homologues tungstiques. Toutefois la symétrie des molécules étant identique, une signature IR similaire est attendue. En effet nous retrouvons deux bandes d'élongation $\nu_{\text{P-O}}$ à 1061 et 1035 cm^{-1} , le dédoublement de la bande étant significatif de la perte de symétrie liée au remplacement d'un atome de molybdène par l'atome d'étain (Figure 4). Cinq bandes à 943 cm^{-1} ($\nu_{\text{Mo-O}}$), 866, 806, 785 cm^{-1} ($\nu_{\text{Mo-O-Mo}}$) et 385 cm^{-1} ($\delta_{\text{Mo-O-Mo}}$) complètent la signature de la partie inorganique de l'hybride. Dans le spectre de l'homologue tungstique seules deux bandes $\nu_{\text{W-O-W}}$ sont visibles, les deux bandes de plus basse énergie étant confondues.

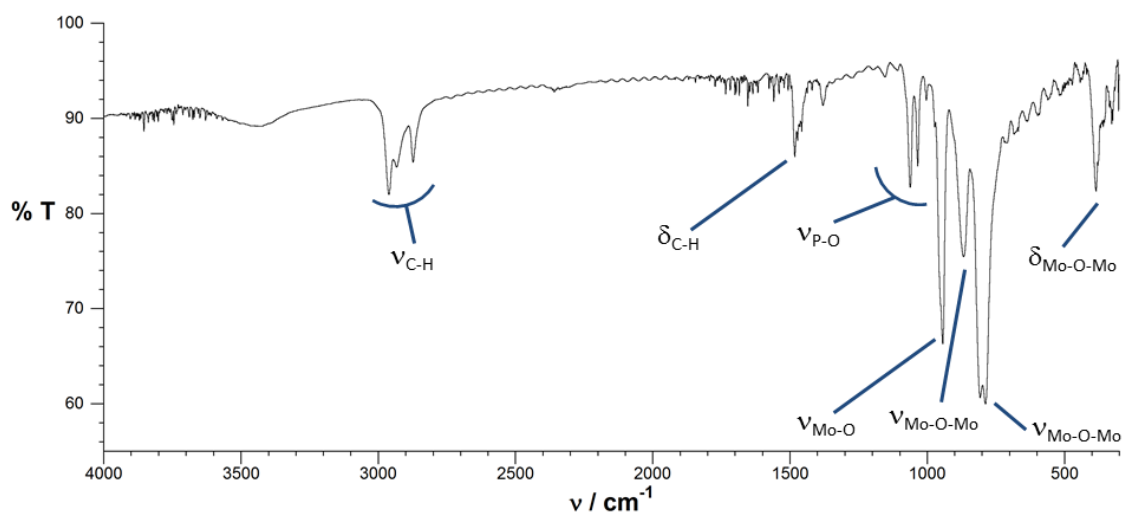


Figure 4 : Spectre infrarouge de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ (pastille de KBr).

I.2.3 - Caractérisation par électrochimie

L'électrochimie de l'hybride $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ dans l'acétonitrile présente deux processus de réduction quasi-réversibles à $E_{1/2} = -0.50$ et -0.92 V/ECS ($\Delta E_p = 83$ et 100 mV respectivement), soit un décalage de l'ordre de $+0.5$ V par rapport à l'homologue tungstique (Figure 5). L'écart théorique entre les pics anodique et cathodique d'une espèce en solution

pour un processus réversible est de $0.06/n$ V, soit 60 mV pour un processus mono-électronique. Dans le cas de l'hybride $K^{Mo}_{Sn}[I]$ cet écart est supérieur, la réversibilité des processus redox est plus faible que celle observé pour les dérivés tungstiques analogues, suggérant l'existence de réarrangements structuraux plus importants.

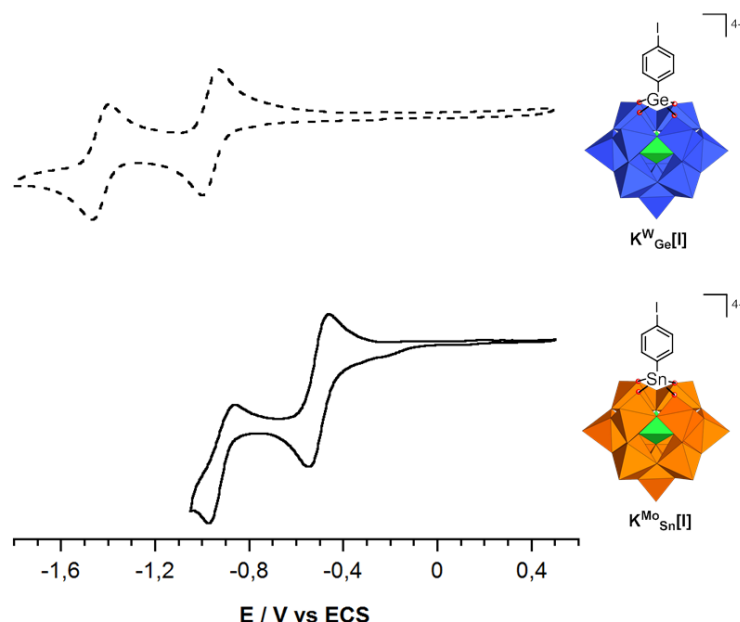


Figure 5 : Voltampérogrammes cycliques à 0.1 V.s^{-1} de $K^{Mo}_{Sn}[I]$ (trait plein) et de $K^W_{Ge}[I]$ (pointillés) à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TBAPF}_6$.

I.3 - Évolution des propriétés redox de l'hybride en présence d'acide

Les propriétés redox des POMs sont connues pour être très dépendantes de la présence de protons dans le milieu. En milieu acide les processus sont généralement bi-électroniques et déplacés vers les potentiels positifs.^[85] Le comportement de l'hybride $K^{Mo}_{Sn}[I]$ en fonction de la quantité d'acide a été étudié.

I.3.1 - Stabilité de l'hybride $K^{Mo}_{Sn}[I]$ en milieu acide

L'ajout de HCl a dans un premier temps été effectué. Cependant le suivi par RMN ^1H et ^{31}P lors de l'addition de solutions diluées de HCl aqueux dans l'acétonitrile montre une dégradation de l'hybride, probablement par hydrolyse de la fonction stannylée (Figure 6). La présence de molécules d'eau en quantité importante combinée à l'acidification de la solution est donc à éviter.

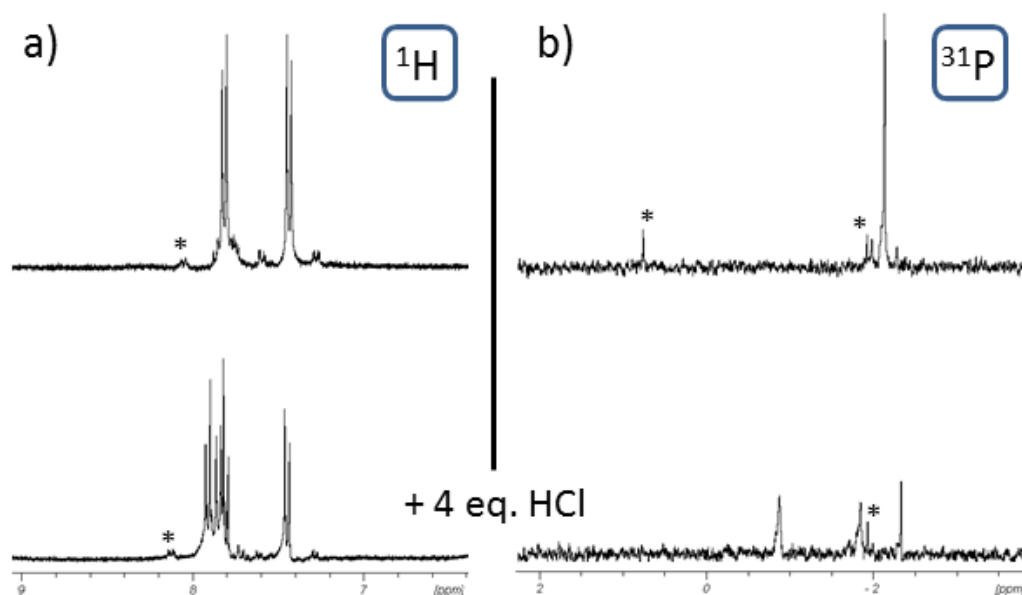


Figure 6 : Spectres RMN ^1H (a) et ^{31}P (b) de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ dans CD_3CN avant (haut) et après (bas) addition de 4 équivalents de HCl . L'étude a été faite sur un échantillon contenant des impuretés indiquées par des astérisques.

Au contraire, l'addition d'acide trifluoroacétique (TFA), acide anhydre, ne provoque aucune dégradation de l'hybride. Un décalage progressif des déplacements chimiques avec l'addition de TFA est observé en RMN ^1H et ^{31}P dû à la modification de l'environnement chimique de l'hybride (Figure 7). Après addition de 100 équivalents de TFA, soit une concentration de l'ordre de 0.3 mol.L^{-1} , la structure de l'hybride est intacte.

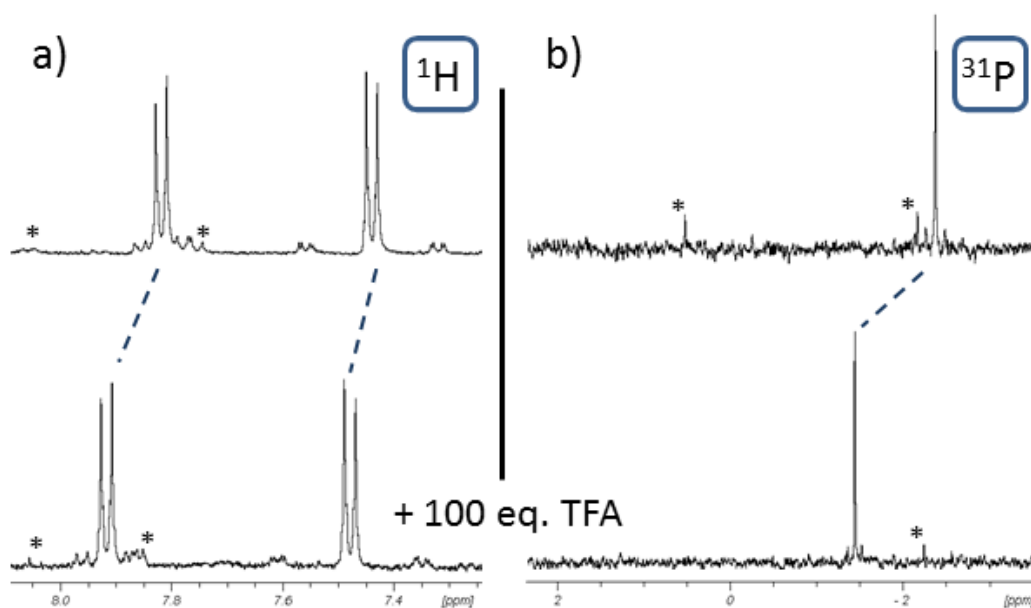


Figure 7 : Spectres RMN ^1H (a) et ^{31}P (b) de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ dans CD_3CN avant (haut) et après (bas) addition de 100 équivalents de TFA. L'étude a été faite sur un échantillon contenant des impuretés indiquées par des astérisques.

La conservation de la signature IR du composé après addition de 100 équivalents de TFA confirme que la structure chimique de l'hybride n'est pas altérée.

I.3.2 - Étude des propriétés redox de $K^{Mo}_{Sn}[I]$ en milieu acide

Comme attendu l'ajout d'acide provoque un décalage progressif des processus redox du POM vers les potentiels positifs. Après ajout d'une faible quantité de protons (moins de 10 équivalents d'acide par POM), les vagues de l'hybride deviennent mal définies du fait de la présence de contre-cations différents en quantité comparables et échangeables. Ce comportement est similaire à celui observé précédemment sur les espèces tungstiques (cf. Chapitre II, partie II). Lors de l'ajout de quantités supplémentaires de TFA les vagues redox du POM se précisent et se décalent progressivement vers les potentiels positifs (Figure 8). Dans une solution à 0.125 mol.L^{-1} en TFA (125 équivalents d'acide par POM), les deux premiers processus de réduction sont très proches à $E_{1/2} = +0.42$ et $+0.31 \text{ V/ECS}$ ($\Delta E_p = 74$ et 64 mV respectivement). Un troisième processus est observé à $E_{1/2} = +0.05 \text{ V/ECS}$ ($\Delta E_p = 62 \text{ mV}$).

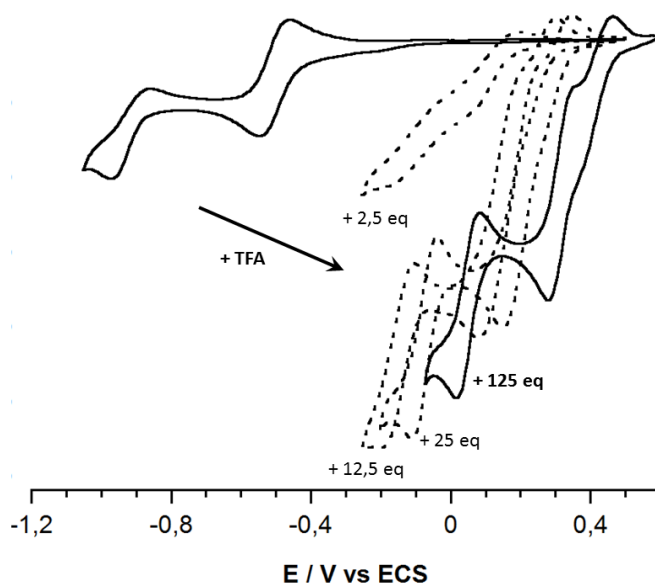


Figure 8 : Voltampérogrammes cycliques à 0.02 V.s^{-1} de $K^{Mo}_{Sn}[I]$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans CH_3CN + 0.1 mol.L^{-1} TBAPF_6 avec des concentrations croissantes de TFA ($0, 2.5, 12.5, 25, 125 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

En plus du décalage des processus redox vers les potentiels positifs, l'écart entre les pics anodique et cathodique diminue et l'intensité des vagues augmente avec l'ajout d'acide, suggérant un passage à des processus bi-électroniques, comme cela est observé sur l'espèce complète $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.^[44, 92] L'écart théorique entre les pics anodique et cathodique d'une

espèce en solution est de 30 mV pour un processus bi-électronique réversible. Cependant dans le cas présent, les processus n'étant pas parfaitement réversibles, l'écart entre les pics est supérieur à cette valeur. La voltampérométrie cyclique ne permet donc pas de trancher sur le nombre d'électrons transférés ici. Afin de le déterminer, l'introduction covalente d'un groupement ferrocényle sur l'hybride comme sonde électrochimique a été effectuée.

II - Post-fonctionnalisation de la plateforme $K^{Mo}_{Sn}[I]$ par un groupement ferrocényle

L'ajout d'un groupement ferrocényle sur l'hybride $K^{Mo}_{Sn}[I]$ est motivé par plusieurs raisons : ce groupement très proche du ferrocène possède comme ce dernier des propriétés redox qui sont très peu dépendantes du milieu et serviront donc de référence pour étudier les propriétés redox de l'hybride en présence de TFA. De plus la HOMO du composé obtenu est située sur le groupement ferrocényle, facilement oxydable, la LUMO étant située sur le squelette inorganique du POM. Le contrôle du positionnement de la LUMO par la quantité d'acide en solution permet un contrôle de l'écart HOMO-LUMO, ce qui est intéressant pour des applications en ingénierie moléculaire.

II.1 - Synthèse et caractérisation chimique

La plateforme $K^{Mo}_{Sn}[I]$ réagit avec l'éthynylferrocène dans les conditions de couplage de Sonogashira développées sur les analogues tungstiques pour former quantitativement l'hybride $[PMo_{11}O_{39}\{Sn(C_6H_4)C\equiv CFc\}]^{4-}$ $K^{Mo}_{Sn}[Fc]$ (Schéma 2).

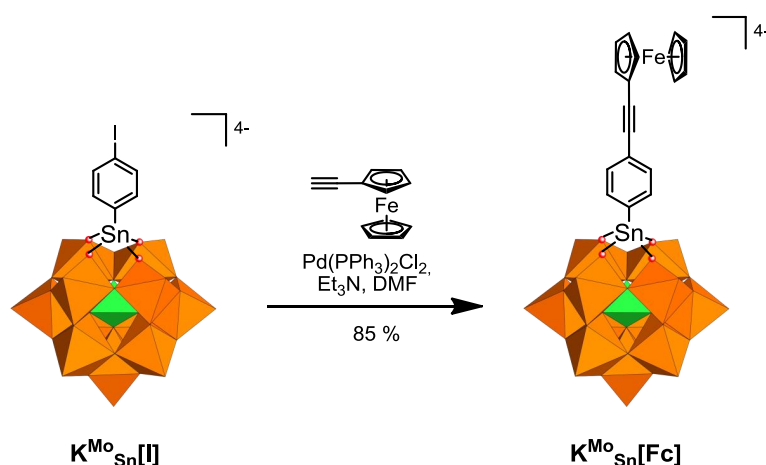


Schéma 2 : Synthèse de $K^{Mo}_{Sn}[Fc]$ à partir de $K^{Mo}_{Sn}[I]$.

Les analyses RMN ^1H , ^{31}P et ^{119}Sn confirment l'obtention de l'hybride $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$ en sel de TBA (Figure 9). En particulier deux triplets à 4.56 et 4.33 ppm ainsi qu'un singulet à 4.29 ppm correspondant aux protons du noyau ferrocényle sont observés en RMN ^1H .

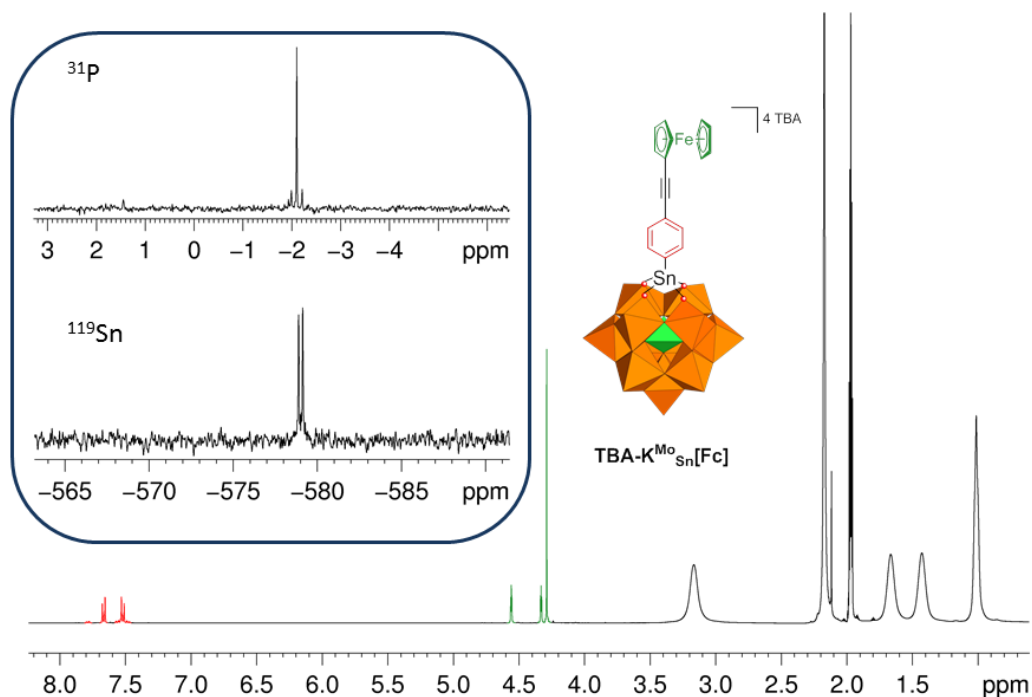


Figure 9 : Spectres RMN ^1H , ^{31}P et ^{119}Sn de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$ dans CD_3CN .

La conservation de la signature IR de la structure inorganique est une preuve supplémentaire de la résistance de l'hybride phosphomolybdique aux conditions de couplage de Sonogashira utilisées.

II.2 - Caractérisation électrochimique

En plus des deux processus de réduction monoélectroniques du squelette inorganique à $E_{1/2} = -0.50$ et -0.93 V/ECS ($\Delta E_p = 78$ et 117 mV respectivement) le composé $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$ présente une vague d'oxydation monoélectronique quasi-réversible à $E_{1/2} = +0.50$ V/ECS ($\Delta E_p = 55$ mV) attribuée à l'oxydation du noyau ferrocényle (Figure 10). De même que cela avait été observé sur les composés phosphotungstiques, les propriétés électroniques du squelette inorganique et de la chaîne organique sont découplées, les processus redox de chaque partie n'étant pas modifiés suite au couplage.

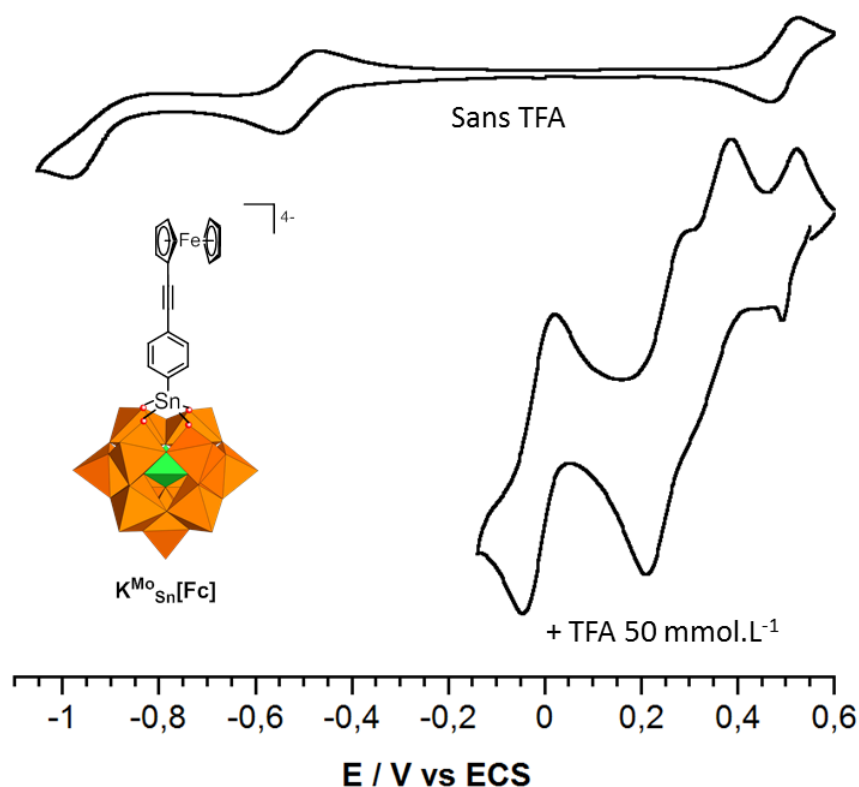


Figure 10 : Voltampérogrammes cycliques à 0.02 V.s^{-1} de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TBAPF}_6$ en l'absence (haut) et en présence (bas) de TFA (0.05 mol.L^{-1}).

Le comportement électrochimique de l'hybride $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$ suite à l'addition de TFA est similaire à celui du composé $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$. Dans une solution à $50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en TFA (50 équivalents d'acide par POM) la quantité de charge transférée lors de chacun des processus redox à $E_{1/2} = +0.35$, $+0.25$ et -0.09 V/ECS centrés sur le POM est approximativement deux fois plus importante que celle transférée lors de l'oxydation du noyau ferrocényle, ce qui montre que les processus redox du POM sont alors bi-électroniques. Pour des concentrations en TFA supérieures à 0.1 mol.L^{-1} , six électrons peuvent être stockés dans le POM réversiblement à des potentiels supérieurs à l'ECS, ce qui met en évidence les propriétés de réservoirs d'électrons des hybrides molybdiques. L'addition de quantités supplémentaires de TFA conduit progressivement au chevauchement des vagues de la première réduction du POM et de l'oxydation du noyau ferrocényle puis à leur superposition après ajout de 250 équivalents (solution à 0.25 mol.L^{-1} en TFA). L'écart HOMO-LUMO de l'hybride est alors quasi nul.

III - Greffage covalent d'un hybride à base de molybdène sur carbone vitreux

III.1 - Synthèse d'un hybride à terminaison diazonium pour le greffage covalent

L'étape suivante vers le greffage de l'hybride polyoxomolybdique sur surface est la synthèse d'un dérivé portant une fonction d'ancrage. Le couplage de Sonogashira de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ avec l'alcyne portant une fonction triazène $\text{Ar-N}_3\text{Et}_2$ utilisé précédemment conduit quantitativement au produit $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_3\text{Et}_2\}]^{4-} \text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ (Schéma 3). De même, la réaction de couplage avec l'éthynylaniline conduit au composé $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2\}]^{4-} \text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$ avec un rendement plus modeste. La composition et la pureté de ces deux produits isolés en sels de TBA est attestée par RMN ^1H et ^{31}P ainsi que par spectroscopie IR, spectrométrie de masse et analyse élémentaire (cf. partie expérimentale en annexes).

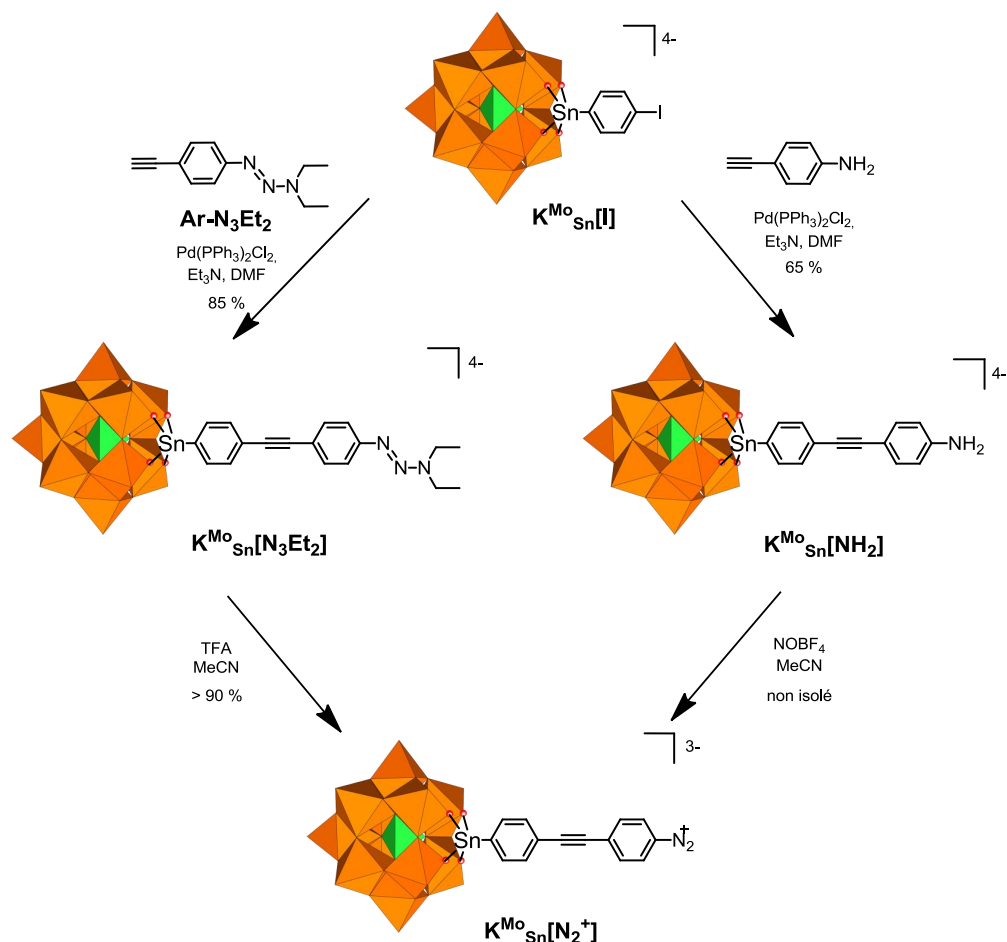


Schéma 3 : Synthèse du POM à terminaison diazonium $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$.

Les hybrides phosphomolybdiques n'étant pas stables lors de l'ajout d'acide chlorhydrique, la formation de l'hybride à terminaison diazonium $K^{Mo}_{Sn}[N_2^+]$ à partir de $K^{Mo}_{Sn}[N_3Et_2]$ a été effectuée par addition de 10 équivalents de TFA. Comme attendu les signaux RMN des protons aromatiques du produit obtenu sont plus déblindés que ceux de l'espèce triazène de départ, du fait de la présence du groupement diazonium électroattracteur (Figure 11).

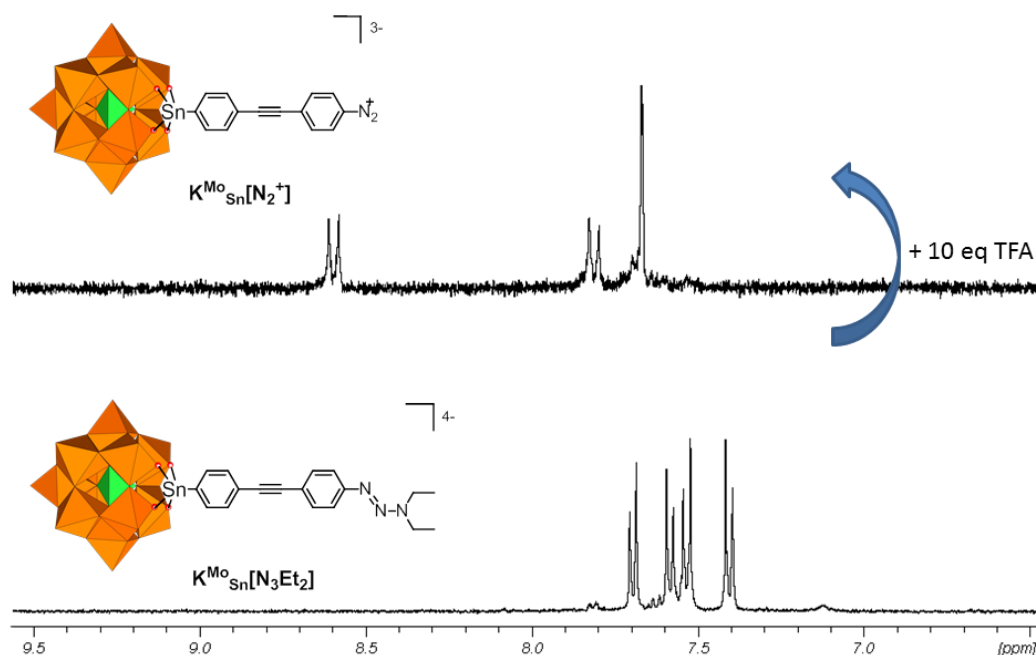


Figure 11 : Spectres RMN ^1H dans CD_3CN de l'hybride à terminaison diazonium $K^{Mo}_{Sn}[N_2^+]$ (haut) formé à partir de $K^{Mo}_{Sn}[N_3Et_2]$ (bas) par addition de 10 équivalents de TFA.

La formation de la fonction diazonium est confirmée par IR avec l'apparition d'une bande de vibration $\nu_{N\equiv N}$ à 2253 cm^{-1} .

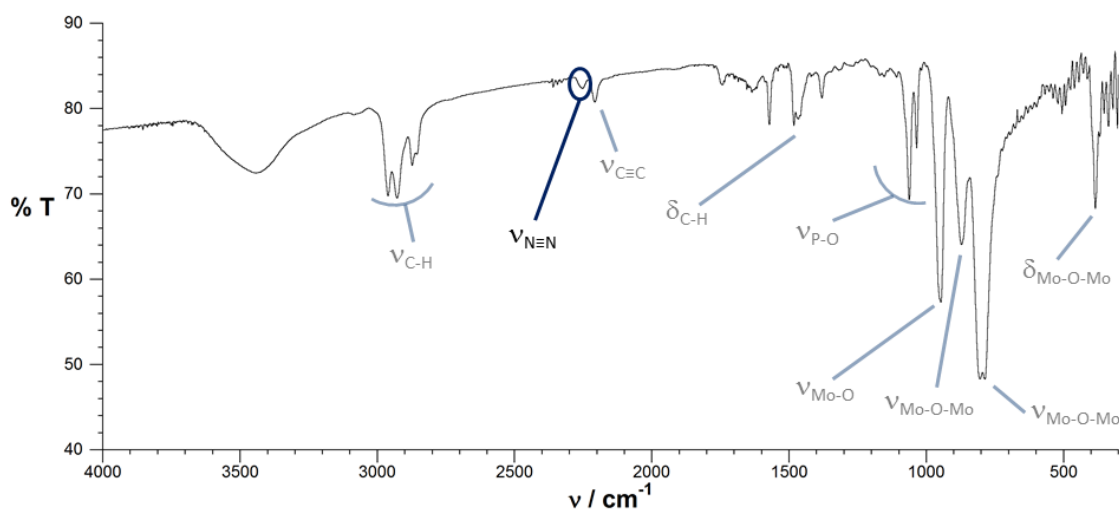


Figure 12 : Spectre infrarouge de $K^{Mo}_{Sn}[N_2^+]$ (pastille de KBr).

Afin de limiter au maximum la présence de protons lors des étapes de greffage et de caractérisation des électrodes un excès de TBAPF₆ est ajouté avant la précipitation du composé par addition d'éther diéthylique.

La synthèse de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$ à partir de l'hybride à terminaison amine $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$ a été suivie par RMN ¹H. L'ajout de 6 équivalents de NOBF₄ permet de convertir l'intégralité de l'amine de départ (Figure 13).

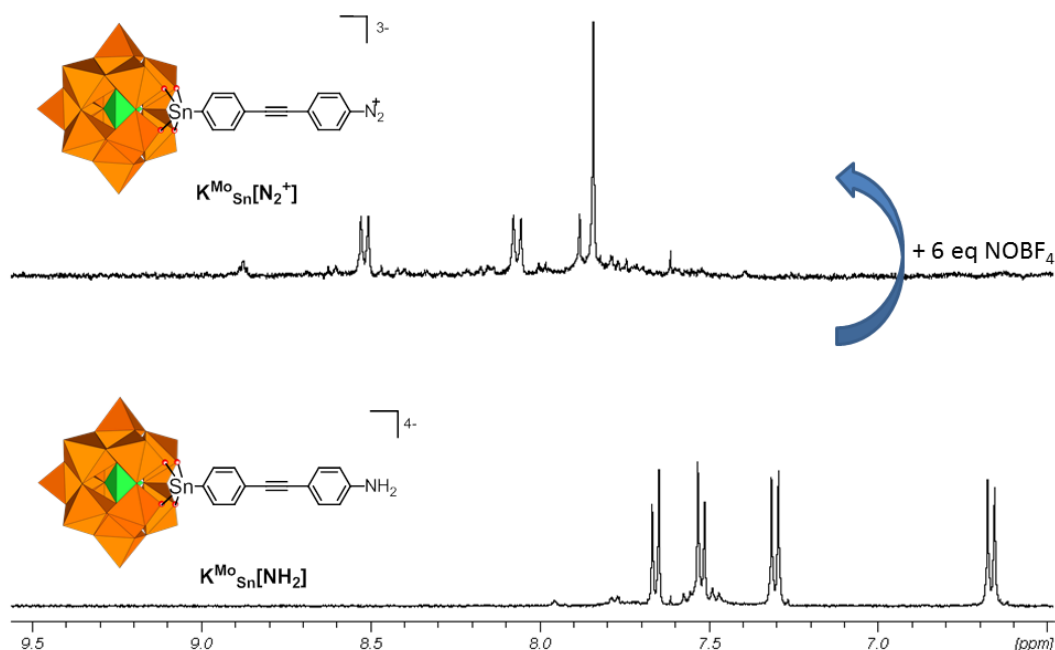


Figure 13 : Spectres RMN ¹H dans CD₃CN de l'hybride à terminaison diazonium $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$ (haut) formé à partir de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$ (bas) par addition de 6 équivalents de NOBF₄.

Cependant cette réaction s'accompagne de la formation d'un précipité en proportions importantes, pouvant être due à la mauvaise solubilité de l'hybride à terminaison diazonium lorsqu'il est entouré de cations tels que NO⁺ ou H⁺, ou à l'apparition d'espèces dégradées insolubles. Quoiqu'il en soit la formation de ce précipité induit nécessairement une baisse de rendement de la réaction, c'est pourquoi la synthèse de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$ à partir de l'hybride $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ est préférée. La terminaison amine est cependant intéressante pour d'autres types de réactions comme le couplage peptidique qui a été utilisé au chapitre précédent.

III.2 - Greffage sur carbone vitreux de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$ par électroréduction de la fonction diazonium

L'hybride $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$ est ensuite greffé sur des électrodes de carbone vitreux par six cycles d'électroréduction de la fonction diazonium dans une solution à 10⁻³ mol.L⁻¹ dans

l'acétonitrile. Après rinçage sous ultrasons dans le DMF puis dans l'acétonitrile (2 fois 5 minutes), l'électrode est caractérisée par électrochimie dans une solution d'acétonitrile contenant 0.1 mol.L^{-1} de TBAPF₆. Les polyoxomolybdates sont particulièrement sensibles à la présence de protons même à l'état de traces, qui influencent fortement leurs propriétés électrochimiques. Malgré nos efforts pour limiter la quantité de protons dans le milieu il n'a pas été possible d'obtenir un voltampérogramme avec deux vagues réversibles bien définies. Toutefois, en se limitant à la première vague, qui n'est que très peu modifiée lorsque les protons sont présents à l'état de traces, il est possible de caractériser le système. Cette vague est située à $E_{1/2} = -0.55 \text{ V/ECS}$ ($\Delta E_p = 72 \text{ mV}$), soit un potentiel proche de celui de la première vague de réduction de l'hybride $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ en solution. Les hybrides molybdiques sont de taille similaire à leurs homologues tungstiques. La concentration surfacique théorique pour une monocouche d'hybrides $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}$ est identique à celle déterminée au chapitre précédent : $\Gamma_{\text{th}} = 9.2 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$. La concentration surfacique déterminée par intégration de la première vague de réduction du POM est de $9.9 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$, en accord avec la formation d'une monocouche compacte.

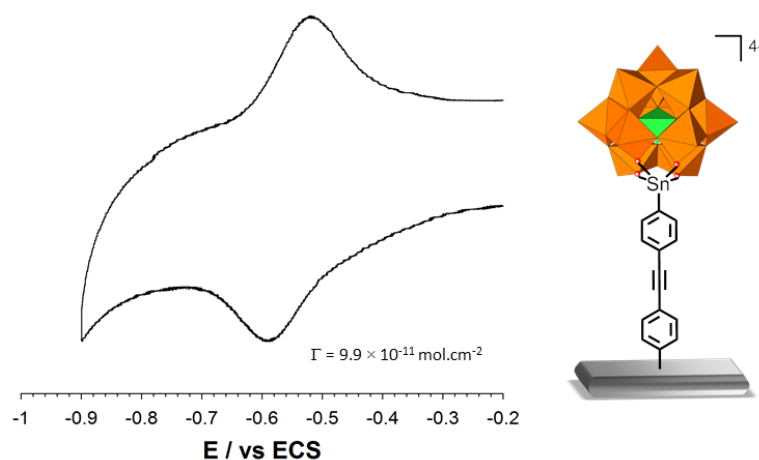


Figure 14 : Voltampérogramme cyclique d'une couche de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}$ greffée sur carbone vitreux à 0.1 V.s^{-1} dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ TBAPF₆.

III.3 - Détermination de la vitesse de transfert électronique

L'étude de la cinétique du transfert électronique a été menée en suivant la méthode de Laviron décrite au chapitre précédent.^[79] Dans le cas du composé molybdique, les processus de transferts électroniques sont plus complexes que dans le cas de l'homologue tungstique. À basse vitesse le premier processus de réduction est situé à $E_{1/2} = -0.55 \text{ V/ECS}$. À partir de $V_b = 1 \text{ V.s}^{-1}$ la vague retour du premier processus de

réduction se dédouble. Un processus plus réversible situé à $E_{1/2} = -0.60$ V/ECS apparaît. La proportion de ce nouveau processus augmente avec V_b (Figure 15a). Ce phénomène est appréhendé comme une réaction en deux étapes de type électrochimique-chimique (EC-C, Schéma 4).

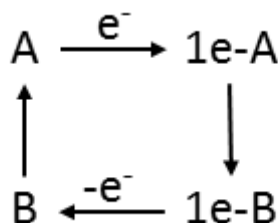


Schéma 4 : Mécanisme réactionnel de type EC-C

À haute vitesse de balayage ($V_b > 10 \text{ V.s}^{-1}$) la réaction chimique n'a pas le temps d'intervenir. Le processus redox observé à $E_{1/2} = -0.60$ V/ECS est alors un processus de réduction quasi réversible du POM oxydé A vers le POM monoréduit 1e-A. La constante de transfert électronique de ce processus déterminée par la méthode décrite par Laviron est de 500 s^{-1} (Figure 15b), du même ordre de grandeur que celle observée sur les monocouches de l'analogue tungstique.

À plus basse vitesse de balayage le POM oxydé A est dans un premier temps réduit à un électron formant l'espèce 1e-A. Cette réduction entraîne une étape chimique cinétiquement déterminante transformant 1e-A en une espèce 1e-B. La réoxydation de 1e-B apparaît à un potentiel plus élevé que celle de 1e-A, ce qui indique que la densité électronique sur le POM a été diminuée lors de l'étape chimique. Cette étape peut correspondre à une isomérisation du POM suite à une réorganisation de la sphère de coordination de l'étain. Une autre hypothèse plus probable implique une étape de protonation du squelette inorganique. Ce type de protonation est couramment observé lors de la réduction bi-électronique de POMs molybdiques en milieu acide.^[85, 92] Dans le cas présent les protons sont certes à l'état de traces, mais leur quantité est suffisante pour perturber la réponse électrochimique de la monocouche de POMs puisque seul le premier processus de réduction est bien défini. Une protonation des POMs est donc plausible. La constante de vitesse apparente du processus EC-C est de l'ordre de 7 s^{-1} . La nature exacte du système n'étant pas connue, cette constante a été déterminée par la méthode décrite par Laviron qui s'applique normalement pour des processus non limités par la diffusion. L'estimation de cette constante ne prend donc probablement pas en compte tous les paramètres du système.

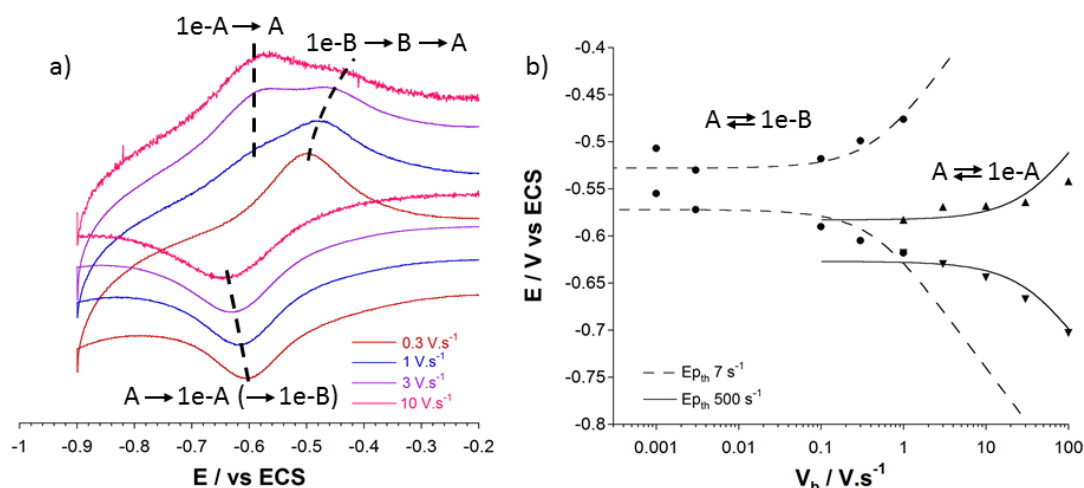


Figure 15 : a) Voltampérogrammes cycliques d'une couche de K^{Mo}_{Sn} greffée sur carbone vitreux à différentes vitesses de balayage (0.3, 3, 1, 10 $V.s^{-1}$) dans $CH_3CN + 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ $TBAPF_6$, l'intensité a été normalisée pour faciliter la comparaison ; b) Variation des potentiels du premier processus de réduction en fonction de la vitesse de balayage. Les courbes représentent la variation théorique pour une constante de vitesse $k_{ET} = 7 \text{ s}^{-1}$ (pointillés) et 500 s^{-1} (traits pleins).

III.3 - Détermination de la vitesse de transfert électronique en milieu acide

La cinétique de transfert électronique du système en présence de TFA à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution d'acétonitrile avec 0.1 mol.L^{-1} de $TBAPF_6$ a ensuite été étudiée. Dans les premières minutes après immersion de l'électrode dans la solution acidifiée, une diminution graduelle de la quantité de courant échangée lors des processus redox est observée, probablement due à une dégradation de la couche suite à l'hydrolyse partielle des POMs par des traces d'eau présentes dans le milieu. Après 30 min de trempage dans la solution les propriétés redox de la couche greffée se stabilisent. Les processus redox étant décalés vers les potentiels positifs, il est possible d'observer jusqu'à 5 processus de réduction quasi réversibles à $E_{1/2} = +0.15$ ($\Delta E_p = 72 \text{ mV}$), $+0.06$ ($\Delta E_p = 73 \text{ mV}$), -0.19 ($\Delta E_p = 55 \text{ mV}$), -0.34 ($\Delta E_p = 57 \text{ mV}$) et -0.45 V/ECS ($\Delta E_p = 60 \text{ mV}$). Les quatre premiers processus sont iso-électroniques et certainement bi-électroniques compte tenu des observations faites sur l'hybride en solution (Figure 16). La concentration surfacique de l'hybride après stabilisation de la couche est de $5.0 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$, soit un taux de couverture de l'ordre de 50 %.

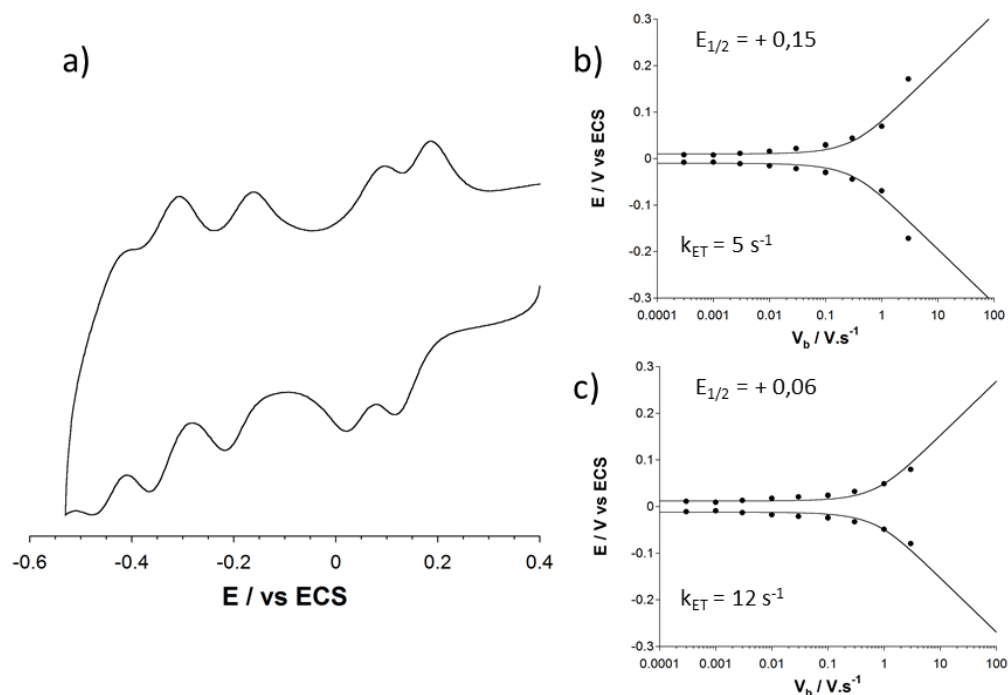


Figure 16 : a) Voltampérogramme cyclique à 0.1 V.s^{-1} d'une couche de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}$ greffée sur carbone vitreux dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TBAPF}_6 + 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ TFA}$; b, c) Variation des potentiels du premier et du deuxième processus de réduction respectivement en fonction de la vitesse de balayage. Les courbes représentent la variation théorique pour une constante de vitesse $k_{ET} = 5 \text{ s}^{-1}$ (b) et 12 s^{-1} (c).

La modélisation des variations des potentiels de pic en fonction de V_b par la méthode décrite par Laviron donne accès à des constantes de vitesse de 5 et 12 s^{-1} pour le premier et le deuxième processus de réduction respectivement. D'après la littérature, la réduction à deux électrons en milieu acide de l'espèce complète $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ s'accompagne d'une double protonation du POM, la charge du composé restant alors constante.^[92] L'existence d'un phénomène similaire sur la couche d'hybrides molybdiques greffée est très probable et expliquerait la faible vitesse apparente du processus EC-C global. Les constantes cinétiques déterminées en milieu acide sont du même ordre de grandeur que celle de 7 s^{-1} déterminée précédemment en milieu neutre pour la réduction accompagnée d'une étape chimique. Cette observation renforce l'hypothèse d'une protonation du composé accompagnant sa réduction. La même étude a été effectuée sur une électrode greffée par l'homologue tungstique. Les espèces tungstiques sont généralement moins basiques que leurs homologues molybdiques.^[93] De plus, contrairement à ce qui est observé pour l'espèce $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ la réduction de l'espèce complète $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ne s'accompagne pas toujours d'une protonation en solution aqueuse fortement acide.^[94] Dans le cas des couches de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}$ sur carbone vitreux, la constante de vitesse du transfert électronique du premier processus de réduction

passé de 800 s^{-1} dans une solution neutre à 1400 s^{-1} dans une solution contenant $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de TFA (Figure 17). Cette fois le proton se limitant au rôle de contre-ion, le transfert électronique est légèrement accéléré, la compensation de la charge étant plus efficace avec des H^+ qu'avec des TBA.

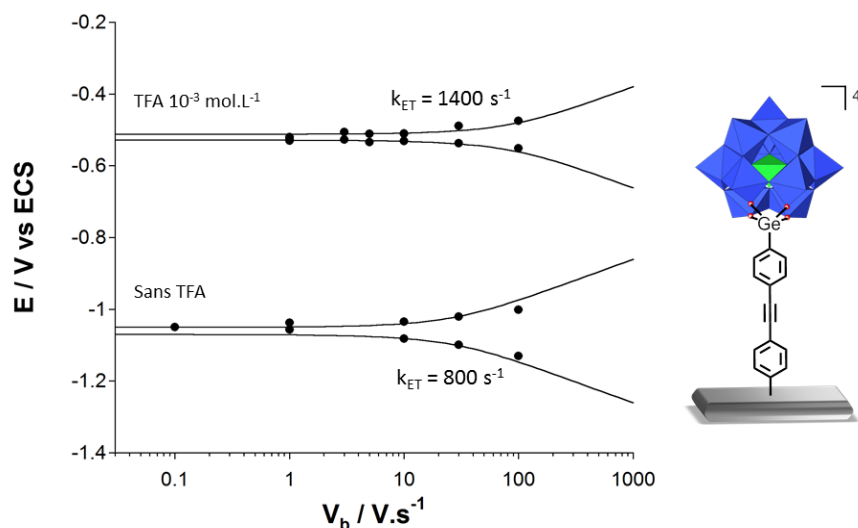


Figure 17 : Variation des potentiels du premier processus de réduction en fonction de la vitesse de balayage d'une couche de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}$ greffée sur carbone vitreux dans $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ TBAPF}_6$ en l'absence (bas) et en présence (haut) de TFA à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les courbes représentent la variation théorique pour une constante de vitesse $k_{\text{ET}} = 800 \text{ s}^{-1}$ (bas) et 1400 s^{-1} (haut).

Selon le métal constituant le POM la nature des processus redox sont extrêmement différents. Alors que dans le cas du composé tungstique les processus sont réversibles en solution, et que la présence de TFA accélère le transfert électronique entre l'électrode et le POM greffé, dans le cas de l'homologue molybdique, des processus plus complexes semblent se produire, rendant le système moins réversible et l'étude cinétique plus difficile.

IV - Greffage de l'hybride à terminaison diazonium sur graphène.

Le graphène attire beaucoup d'attention en électronique moléculaire pour ses propriétés de conduction remarquables.^[95-96] Plusieurs groupes s'intéressent à la fonctionnalisation de feuillets de graphène par des molécules pour modifier leurs propriétés électroniques.^[97-100] Très peu d'exemples d'immobilisation de POMs sur graphène ont été publiés, tous basés sur des interactions électrostatiques.^[101-103] Dans le cadre d'une

collaboration avec Florence Duclairoir travaillant au laboratoire LETI au CEA de Grenoble, l'hybride à terminaison diazonium $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{sn}}[\text{N}_2^+]$ a été greffé sur des nanofeuillets de graphène sur Si-C. Les nanofeuillets, préparés par sublimation du silicium à partir de substrats de Si-C,^[104-105] ont été plongés dans une solution à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{sn}}[\text{N}_2^+]$ dans l'acétonitrile pendant 17 heures. Le greffage de diazonium sur graphène est reporté comme spontané.^[98] Après rinçage des substrats à l'acétonitrile, l'acétone et l'isopropanol, ceux-ci ont été caractérisés par spectroscopies XPS et Raman. Le spectre XPS d'une zone de graphène greffée montre la présence des POMs avec notamment les photopics Mo3d, N1s et O1s (Figure 18). En particulier l'épaule sur le pic O1s à 530,5 eV est attribuée aux atomes d'oxygène des oxydes de molybdène.

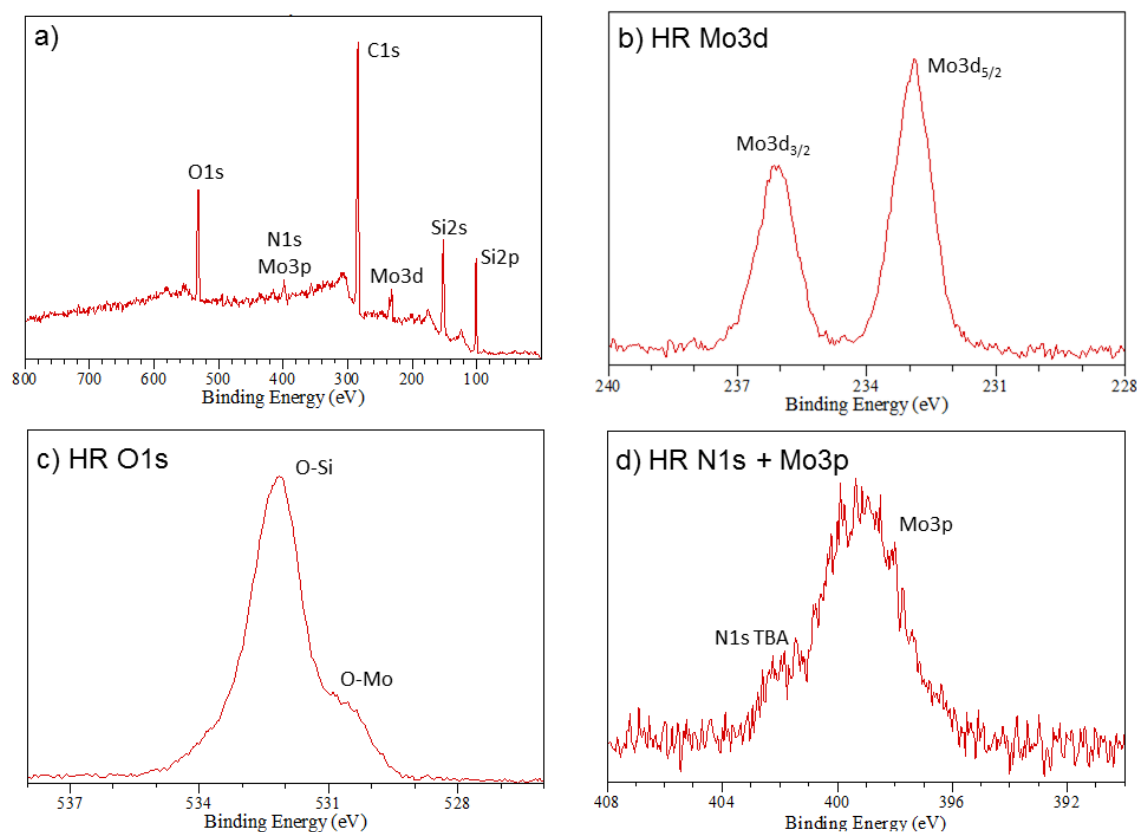


Figure 18 : Spectres XPS d'un feuillet de graphène sur Si-C greffé avec $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{sn}}[\text{N}_2^+]$. Spectre général (a) et spectres haute résolution des photopics de Mo3d (b) O1s (c) et N1s (d).

La spectroscopie Raman ne permet pas de mettre en évidence la présence de POMs, leur signal étant trop faible pour être visible. Cependant l'apparition d'un pic D du graphène à 1360 cm^{-1} est due à une altération du réseau conjugué, confirmant indirectement l'efficacité du greffage covalent (Figure 19). De plus, une bande à 2205 cm^{-1} pouvant

provenir de la liaison alcyne du bras organique de l'hybride apparaît sur le spectre de la zone greffée. La vibration $\nu_{C\equiv C}$ est particulièrement intense en Raman.

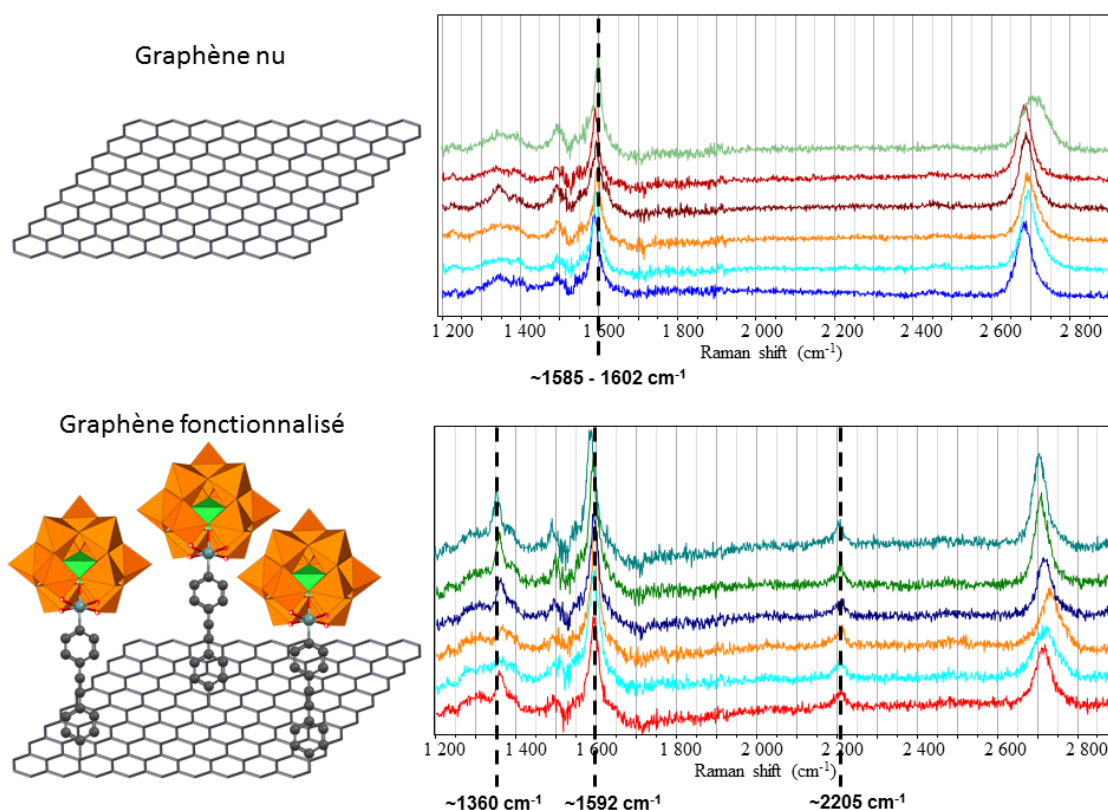


Figure 19 : Spectres Raman d'un échantillon de graphène effectués sur une zone nue (haut) et une zone fonctionnalisée par l'hybride K^{Mo}_{Sn} (bas). Plusieurs mesures ont été effectuées sur chaque zone pour avoir des résultats statistiques.

Ces résultats sont encore préliminaires, des études sont actuellement en cours pour vérifier la reproductibilité du greffage et étudier les propriétés électrochimiques et électriques du graphène modifié par les POMs.

V - Conclusion

Une nouvelle plateforme hybride post-fonctionnalisable à base de molybdène $K^{Mo}_{Sn}[I]$ à été synthétisée, permettant l'accès à une famille d'hybrides tels que $K^{Mo}_{Sn}[Fc]$ portant un groupement ferrocényle ou $K^{Mo}_{Sn}[N_2^+]$ à terminaison diazonium. Les propriétés redox de cette nouvelle famille d'hybrides sont décalées de +0.5 V par rapport à la série homologe à base de tungstène, ce qui rend les composés molybdiques intéressants pour des applications en électronique moléculaire puisque leurs propriétés de réservoirs d'électrons sont

améliorées. Le greffage de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$ par électroréduction de la fonction diazonium conduit à l'immobilisation d'une monocouche compacte sur carbone vitreux. La constante de vitesse du transfert électronique entre l'électrode et le POM de 500 s^{-1} est du même ordre de grandeur que celle déterminée sur les couches de l'analogue tungstique (800 s^{-1}). Le passage en milieu acide induit un décalage des processus redox vers les potentiels positifs. Lorsque la concentration d'acide est suffisante, six électrons peuvent être injectés dans le POM à des potentiels supérieurs à 0 V/ECS, ce qui offre un intérêt pour le développement de dispositifs pour l'électronique moléculaire puisque la densité de charge serait accrue et le processus de charge serait moins coûteux en énergie. L'apparition de phénomènes chimiques complexes sur les couches d'hybrides molybdiques complique la détermination de la constante cinétique du transfert électronique en milieu acide. Dans le cas des analogues tungstiques pour lesquels ces phénomènes chimiques n'ont pas lieu, la constante de vitesse du transfert électronique entre la surface et le POM en milieu acide est de 1400 s^{-1} . La présence de protons, plus mobiles que les TBA, induit une légère accélération du transfert électronique. Des travaux préliminaires d'immobilisation de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$ sur graphène montrent l'efficacité du greffage covalent. Des études sont en cours pour déterminer les propriétés électroniques du graphène modifié. Afin de pouvoir juger de l'intérêt de l'hybride à base de molybdène en électronique moléculaire un greffage sur des surfaces de silicium ainsi que des études en phase solide sont prévus, ce qui permettra de faire le lien avec les homologues tungstiques.

Chapitre IV

Vers un contrôle de la morphologie de la couche greffée

Nous nous sommes jusqu'à présent intéressés aux propriétés électroniques collectives de monocouches de POMs. L'analyse du système à partir de son composant le plus simple, la molécule, peut apporter des informations complémentaires. C'est pourquoi nous avons cherché à isoler des POMs sur des surfaces pour déterminer leurs niveaux électroniques ainsi que l'évolution des propriétés de transport des électrons d'une couche étendue à une molécule unique. Pour être menée à bien, cette étude nécessite l'utilisation de la microscopie à effet tunnel (STM – Scanning Tunneling Microscopy, le même sigle au masculin sera utilisé pour désigner le microscope à effet tunnel). La STM est une technique de microscopie à champ proche mise au point au début des années 1980 est basée sur le transfert d'électrons par effet tunnel entre une pointe métallique et la surface analysée.^[106] La pointe est montée sur un moteur piézoélectrique qui permet un contrôle très fin des déplacements dans les trois directions de l'espace. Un courant et une tension de consigne sont imposés par l'utilisateur, et la hauteur de la pointe est régulée en continu pour faire passer le courant de consigne. Le courant tunnel est exponentiellement dépendant de la distance entre les deux électrodes (pointe et surface) et diminue d'un ordre de grandeur lorsque la distance augmente d'un dixième de nanomètre, c'est pourquoi la quasi-totalité des électrons passera uniquement par l'atome de la pointe le plus proche de la surface, ce qui explique la précision latérale de la technique à l'échelle atomique. En balayant la surface avec la pointe il est possible d'en représenter la hauteur en fonction de sa position et d'obtenir ainsi une image de la surface. Si des objets sont présents sur la surface, la densité électronique sera différente, et la hauteur de la pointe sera modifiée en conséquence. Selon les propriétés électroniques du matériau ou des molécules sous la pointe, la distance requise pour faire passer le courant tunnel peut varier. L'image obtenue n'est pas à proprement parler une image topographique de la surface, mais plutôt une représentation de la densité électronique. Il est d'ailleurs possible de visualiser des orbitales moléculaires grâce à cette technique.^[107] En plus de son application en microscopie à haute résolution, la STM est employée pour sonder les propriétés électroniques des molécules. Des courbes de type $I = f(V)$ peuvent ainsi être obtenues en plaçant la pointe au-dessus de la molécule à étudier et en variant les paramètres de courant et de tension. Le principe même du fonctionnement du STM impose l'emploi de surfaces conductrices. De plus la régulation de la hauteur de la pointe étant très sensible, il est préférable de travailler sur des surfaces très planes pour

optimiser les conditions d'imagerie. Dans ce contexte l'or évaporé sur mica est un substrat de choix car il peut être reconstruit par chauffage pour former des terrasses atomiquement planes de plusieurs centaines de nanomètres carrés.

Pour parvenir à observer des molécules isolées sur une surface il est indispensable de contrôler la structuration de la couche greffée. Cette maîtrise de la structuration est une étape nécessaire vers la formation de dispositifs pour l'électronique moléculaire, puisqu'elle permet de positionner les molécules de façon contrôlée. Nous avons vu que le greffage par la voie diazonium est efficace pour immobiliser des molécules. Cependant il ne permet pas un contrôle précis de la position des espèces greffées les unes par rapport aux autres. A l'inverse, la formation de monocouches auto-assemblées (SAMs – Self Assembled Monolayers) par le biais d'une fonction thiol sur des surfaces métalliques, permet un greffage réversible et donc contrôlable.^[108] Les SAMs de thiols ont principalement été étudiées sur des surfaces d'or, métal inerte pouvant être manipulé à l'air, et avec lequel le soufre a une bonne affinité, ce qui conduit à la formation de monocouches particulièrement stables. La formation de SAMs se fait suivant plusieurs étapes.^[109] Dans un premier temps les molécules vont s'adsorber sur l'ensemble de la surface, les défauts étant des points d'ancrage privilégiés. Cette étape très rapide prend de quelques secondes à quelques minutes selon la concentration des molécules, et conduit à la formation d'un film non organisé (Figure 1, a et b). Les molécules en surface vont ensuite progressivement se redresser et former un film compact au fur et à mesure de l'arrivée de nouvelles espèces. Cette étape qui dure entre quelques heures et plusieurs jours s'accompagne de réorganisations structurales de la couche et conduit *in fine* à l'obtention d'une monocouche dense recouvrant la surface (Figure 1, c et d).

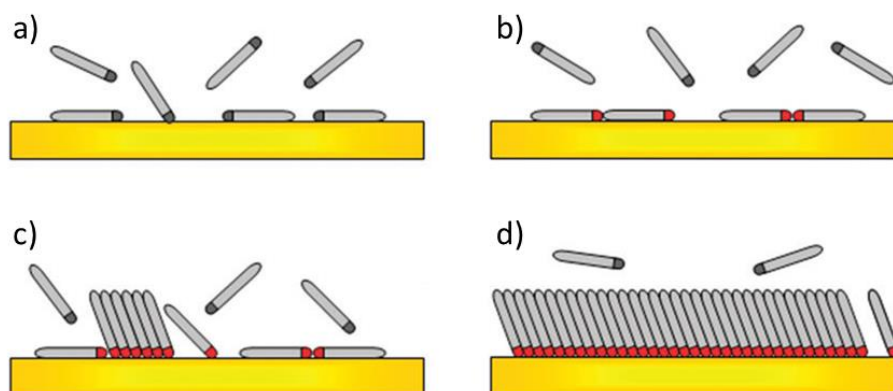


Figure 1 : Les étapes de formation d'une monocouche auto-assemblée.^[109]

Inspirés par ces propriétés nous avons entrepris la synthèse de POMs hybrides portant une fonction organosoufrée dans le but de former des monocouches sur or. En effet, avant de chercher à contrôler la densité de surface, il est nécessaire de maîtriser l'élaboration de monocouches. Ce travail qui avait débuté avant mon arrivée au laboratoire en collaboration avec Tim Mc Cormac et Robert Foster, des électrochimistes du Dundalk Institute of Technology et de l'université de Dublin a constitué un point de départ pour le greffage covalent de POMs sur or et a de plus apporté des informations complémentaires sur les propriétés électroniques des films de POMs.

I - Étude du greffage de POMs hybrides à terminaison thioester

I.1 - Synthèse des hybrides $K^W_{Sn}[C_1SAc]$ et $K^W_{Sn}[C_4SAc]$ et leur greffage sur or

Avant mon arrivée au laboratoire, la synthèse d'un hybride terminé par une fonction thiol avait été tentée afin d'exploiter le potentiel du greffage de thiols sur or. La stratégie de synthèse était basée sur la post-fonctionnalisation de la plateforme $K^W_{Sn}[I]$ présentée au chapitre II par un couplage de Sonogashira. Les composés thiolés ayant tendance à empoisonner les catalyseurs au palladium, ils ne sont pas compatibles avec ce type de couplage. Pour contourner ce problème, un dérivé portant une fonction thioester a été développé. Le couplage de la plateforme $K^W_{Sn}[I]$ avec le thioester propargylique $HC\equiv C(CH_2)SCOCH_3$ C_1SAc conduit à un mélange de produits, probablement à cause de sa faible stabilité. Une synthèse en deux étapes a donc été conçue, passant par la formation préalable de l'hybride à terminaison alcool $[PW_{11}O_{39}\{Sn(C_6H_4)C\equiv C(CH_2)OH\}]^{4-}$ $K^W_{Sn}[C_1OH]$ par couplage de Sonogashira. Cet hybride est ensuite engagé dans une réaction de Mitsunobu avec l'acide thioacétique pour former le produit désiré $[PW_{11}O_{39}\{Sn(C_6H_4)C\equiv C(CH_2)SCOCH_3\}]^{4-}$ $K^W_{Sn}[C_1SAc]$. À mon arrivée au laboratoire j'ai effectué la synthèse de l'homologue $[PW_{11}O_{39}\{Sn(C_6H_4)C\equiv C(CH_2)_4SCOCH_3\}]^{4-}$ $K^W_{Sn}[C_4SAc]$ portant une chaîne carbonée plus longue. Dans ce cas, les deux voies de synthèse permettent la formation de la cible $K^W_{Sn}[C_4SAc]$, le dérivé $HC\equiv C(CH_2)_4SCOCH_3$ C_4SAc qui ne porte pas de fonction thioester propargylique étant plus stable que C_1SAc (Schéma 1).

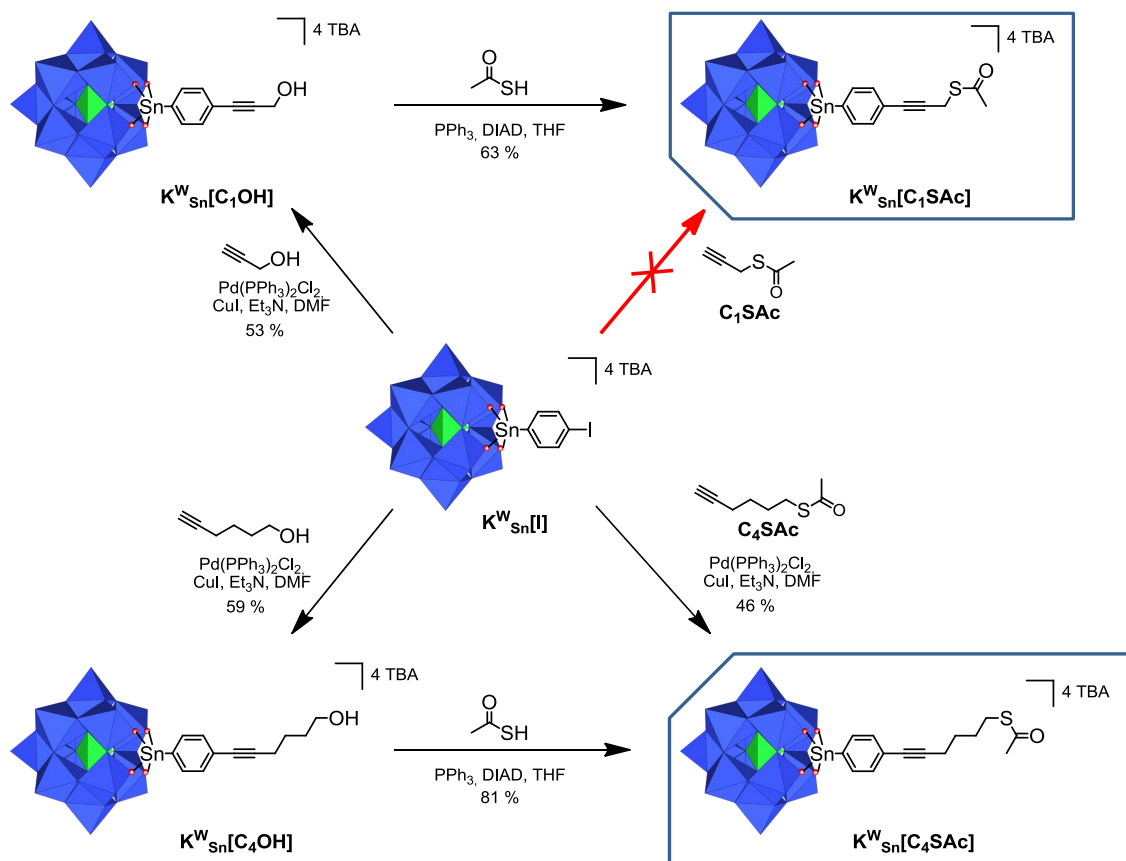


Schéma 1 : Synthèse des hybrides $K^W_{Sn}[C_1SAC]$ et $K^W_{Sn}[C_4SAC]$, DIAD = azodicarboxylate de diisopropyle.

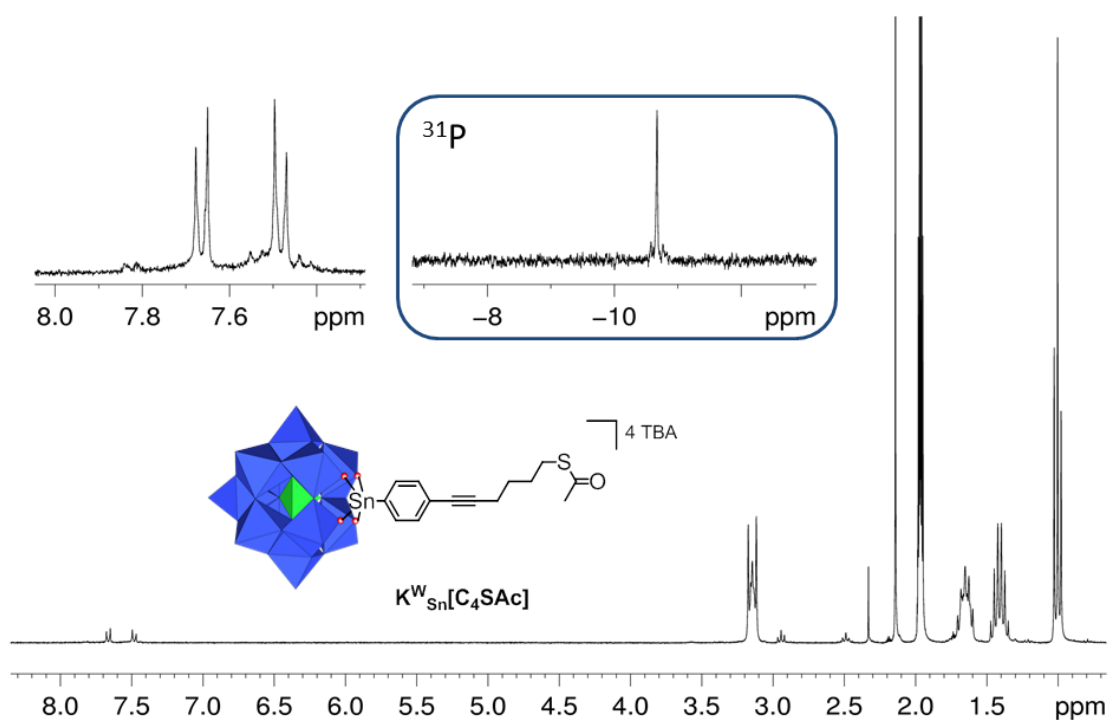


Figure 2 : RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $K^W_{Sn}[C_4SAC]$ dans CD_3CN .

La pureté des produits est vérifiée par RMN. Sur le spectre RMN ^1H du composé $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{C}_4\text{SAc}]$ deux triplets à 2.95 et 2.48 ppm intégrant chacun pour deux protons sont présents, correspondant aux deux groupements CH_2 situés aux extrémités de la chaîne carbonée. Les signaux des deux groupements CH_2 centraux sont superposés à l'un des signaux des protons des cations TBA (1.65 ppm). Les protons de la fonction thioacétate présentent un singulet à 2.33 ppm, montrant l'intégrité de la fonction thioester.

Plusieurs tentatives pour hydrolyser la fonction thioester afin de préparer les hybrides terminés par une fonction thiol ont ensuite été réalisées. Cette hydrolyse se fait généralement en milieu basique ; or, comme nous l'avons vu au chapitre I, les POMs se dégradent dans de telles conditions. Le cyanure de tétrabutylammonium permettant une hydrolyse plus douce a été employé mais sans succès. Les thioesters étant toutefois connus pour se greffer sur des surfaces d'or sans étape de déprotection préalable,^[110-111] la mise au point de la déprotection n'a pas été approfondie. Le greffage de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{C}_1\text{SAc}]$ et $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{C}_4\text{SAc}]$ a été effectué en plongeant des électrodes d'or de 2 mm de diamètre dans des solutions à $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 24 h. Les surfaces ont ensuite été rincées à l'acétonitrile et séchées à l'air. Ce greffage ainsi que les caractérisations qui suivent ont été effectués par nos collaborateurs irlandais.

I.2 - Caractérisation des films par spectroscopie Raman

La présence des POMs sur la surface a été attestée par spectroscopie Raman. L'intensité des bandes Raman est grandement augmentée lorsque les espèces sont proches d'une surface métallique plasmonique si la longueur d'onde d'excitation Raman est identique à la longueur d'onde d'absorption plasmonique de la surface. Ce phénomène est à l'origine de la spectroscopie Raman exaltée de surface, ou SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy). La SERS est en effet très utilisée pour caractériser des monocouches sur or, puisqu'elle permet d'obtenir un signal exploitable malgré le nombre limité de molécules.^[112] Les surfaces d'or sont préalablement traitées pour obtenir une certaine rugosité nécessaire pour que la SERS soit efficace. Les spectres Raman après excitation à 785 nm des couches de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{C}_1\text{SAc}]$ et $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{C}_4\text{SAc}]$ sur or ont été comparés à ceux des hybrides en pastilles de KBr (Figure 3).

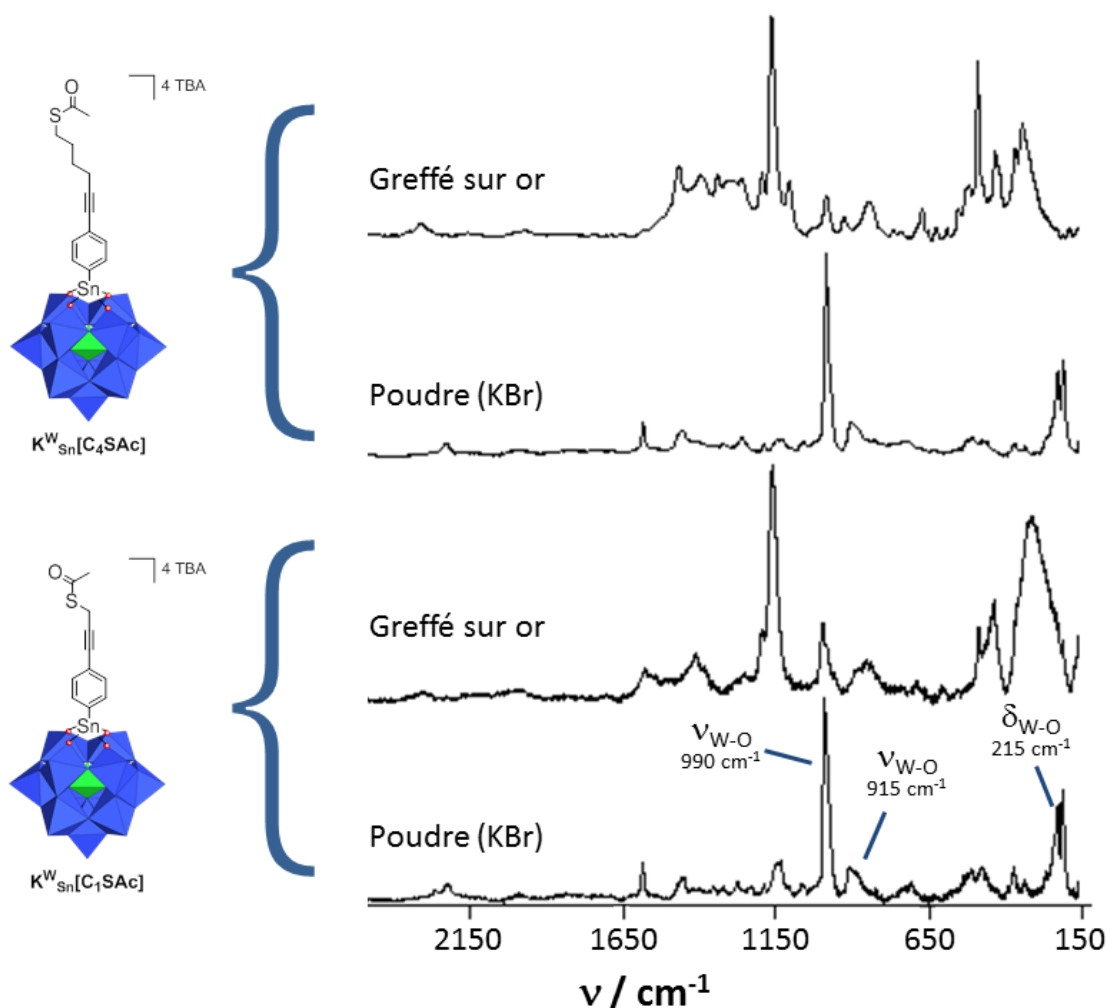


Figure 3 : Spectre Raman des composés $K^W_{Sn}[C_1SAc]$ (bas) et $K^W_{Sn}[C_4SAc]$ (haut) sous forme de poudre et après greffage sur surface d'or ; excitation à 785 nm.

Les spectres des deux poudres sont très similaires et présentent des bandes à 990 cm^{-1} (ν_{W-O}), 915 cm^{-1} (ν_{W-O}) et 215 cm^{-1} (δ_{W-O}) provenant de la charpente inorganique. Une bande de vibration ν_{P-O} de faible intensité est également visible à 1070 cm^{-1} . Les autres bandes des spectres sont attribuées à la chaîne organique des hybrides. On retrouve notamment des bandes de vibration $\nu_{C\equiv C}$ à 2230 et 2270 cm^{-1} et ν_{C-S} ($715\text{-}750\text{ cm}^{-1}$). Les spectres des couches greffées sur or sont également très similaires pour les deux composés. Cependant ils ont une allure très différente de celle des spectres sur poudre. Les modes de vibrations provenant de la chaîne organique, peu visibles sur les spectres sur poudre sont très fortement exaltés du fait de la proximité de la surface au détriment de ceux du squelette inorganique. Deux conclusions peuvent être tirées de ces résultats : les POMs sont bien

présents sur la surface dans les deux cas et le greffage est bien effectué via le lien organique.

I.3 - Caractérisation des films par électrochimie

Les films de $K^W_{sn}[C_1SAC]$ et $K^W_{sn}[C_4SAC]$ ont été étudiés par voltampérométrie cyclique. La réponse électrochimique des POMs sur or est souvent peu réversible et difficilement exploitable. Comme nous l'avons mentionné aux chapitre II et III, l'influence du milieu est très importante sur les propriétés électrochimiques des POMs. Dans le cas des couches de $K^W_{sn}[C_1SAC]$ et $K^W_{sn}[C_4SAC]$ aucun signal n'était visible lors de l'électrochimie dans l'acétonitrile. Nos collaborateurs ont donc effectué l'étude dans le liquide ionique $[BMIM][BF_4]$ (tétrafluoroborate de butylméthyl imidazolium). Dans ces conditions, un signal a pu être observé, les deux processus de réduction des POMs greffés se situant à des potentiels identiques à ceux des espèces en solution (Figure 4). L'utilisation d'un liquide ionique comme solvant pour l'électrochimie nécessite l'emploi d'une référence stable pour pouvoir comparer les résultats de différentes expériences.^[113] Le potentiel d'oxydoréduction du couple cobaltocénium/cobaltocène (Cc^+/Cc) $E_{1/2} = -1.3$ V/ECS est très peu dépendant du solvant, ce qui permet d'utiliser ce couple redox pour calibrer l'électrode de référence.^[114]

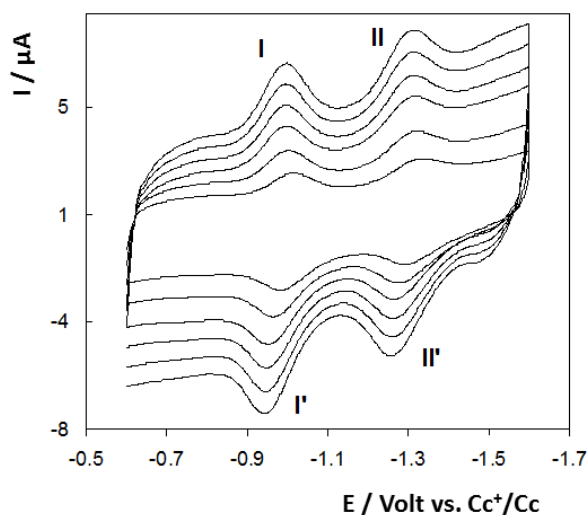


Figure 4 : Cyclovoltammogramme d'un film de $K^W_{sn}[C_1SAC]$ sur or dans $[BMIM][BF_4]$ à différentes vitesses de balayage (2, 3, 4, 5, 6 et 7 $V.s^{-1}$).

L'intensité des vagues présente une variation linéaire avec la vitesse de balayage, ce qui montre que le système est bien confiné à la surface. Des concentrations surfaciques de

$1.2 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ et $3.7 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$ pour les couches de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{C}_1\text{SAC}]$ et $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{C}_4\text{SAC}]$ respectivement ont pu être estimées à partir de la quantité de courant transféré. Ces concentrations surfaciques sont plus faibles que celles obtenues aux chapitres II et III et que celle attendue pour des monocouches denses (de l'ordre de $9.2 \times 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-2}$). Si le greffage est poursuivi plus longtemps aucun changement n'est observé sur le taux de couverture. Cette limite est donc intrinsèque au système sans que les raisons n'aient pu être éclaircies. Elle pourrait provenir d'une dégradation de la fonction thioester avant le greffage, conduisant à une physisorption (plutôt qu'un greffage covalent) d'une partie des espèces éliminées au rinçage. Grâce à l'équation de Butler-Volmer il est possible de modéliser l'allure des vagues d'oxydoréduction du système à une vitesse de balayage donnée. En adaptant la constante de vitesse de transfert électronique du modèle pour reproduire au mieux les courbes expérimentales il est possible d'estimer cette constante (Figure 5). Pour les couches de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{C}_1\text{SAC}]$, des valeurs de k_{ET} de 170 et 150 s^{-1} ont été estimées pour le premier et le deuxième processus de réduction respectivement. Dans le cas de couches de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{C}_4\text{SAC}]$ ces valeurs sont de 140 et 100 s^{-1} .

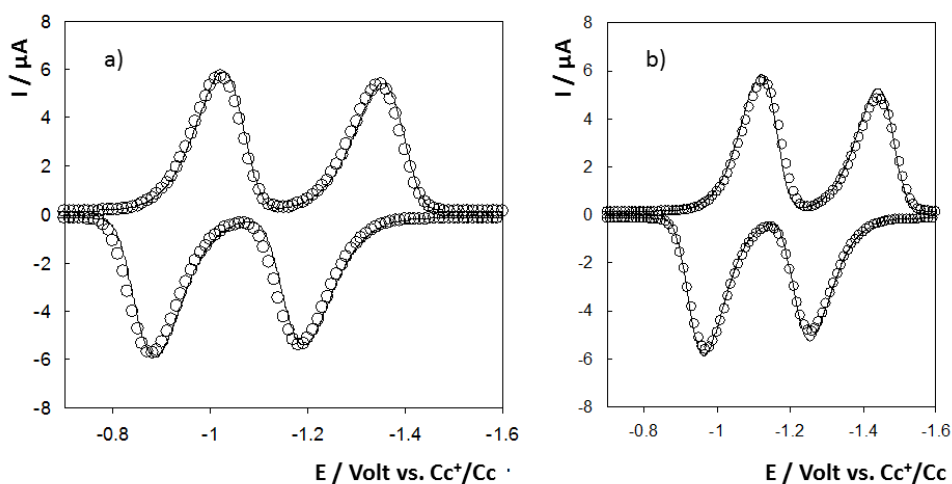


Figure 5 : Cyclovoltammogrammes des films de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{C}_1\text{SAC}]$ (a) et de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{C}_4\text{SAC}]$ (b) sur or dans $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, $V_b = 30 \text{ V.s}^{-1}$. Les cercles représentent les vagues de courant théorique pour des vitesses de 170 et 150 s^{-1} (a) et 140 et 100 s^{-1} (b) pour les systèmes à -1.0 et -1.3 $\text{V/Cc}^+/\text{Cc}^-$ respectivement.

Bien que la longueur du lien covalent ainsi que la densité de greffage soient différentes pour les deux systèmes, les valeurs de k_{ET} estimées sont très proches. La nature du bras organique semble donc avoir peu d'influence sur le transfert électronique. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le cas du greffage d'hybrides à terminaison diazonium sur carbone vitreux, quoique plus faible.

L'efficacité du greffage de ces composés sur or étant loin d'être optimale et contrôlée, nous nous sommes orientés vers l'élaboration de composés à fonction disulfure conduisant à des greffages plus stables par formation de deux liaisons covalentes Au-S, ce qui devrait permettre un meilleur contrôle de la structuration de la couche greffée.

II - Greffage d'un hybride à terminaison disulfure

Le greffage de molécules sur or se fait généralement par le moyen d'alkyles thiols qui vont s'auto-organiser en monocouches denses stabilisées par des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles. Dans le cas des POMs hybrides, l'encombrement stérique provenant du squelette inorganique va limiter les interactions stabilisantes entre les chaînes carbonées. Une source de stabilisation alternative est le greffage via plusieurs liaisons covalentes en utilisant par exemple une fonction disulfure. Les composés possédant une fonction disulfure sont connus pour se greffer spontanément sur or.^[115] Des dérivés de l'acide thioctique sont généralement employés du fait du faible coût de ce dernier, de sa bonne réactivité dans les conditions de couplage peptidique et de la facilité à le manipuler puisqu'il se présente sous la forme d'une poudre. Il présente de plus deux fonction soufrées reliées par un pont carboné, le composé aura donc deux points d'accroche à la surface ce qui permet l'obtention de couches plus stables (Schéma 2).^[116]

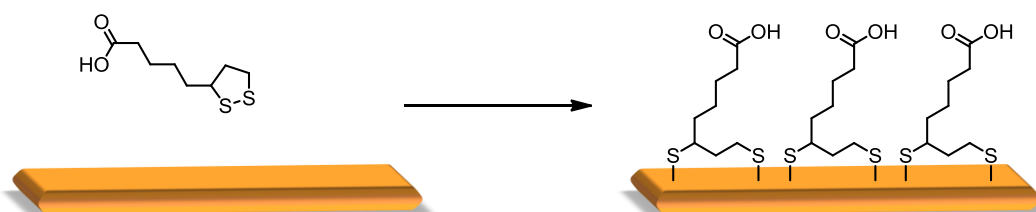


Schéma 2 : Greffage de l'acide thioctique sur surface d'or. La présence de deux sites d'ancrage conduit à la formation de monocouches particulièrement stables.

II.1 - Synthèse de l'hybride à terminaison disulfure $K^W_{Ge}[S-S]$

La réaction de couplage peptidique entre $K^W_{Ge}[NH_2]$ et l'acide thioctique a été effectuée. Après activation de la fonction acide carboxylique par le chloroformiate d'isobutyle, l'ajout de $K^W_{Ge}[NH_2]$ conduit quantitativement au dérivé $[PW_{11}O_{39}\{Ge(C_6H_4)C\equiv C(C_6H_4)NHCO(CH_2)_4C_3H_5S_2\}]^{4-} K^W_{Ge}[S-S]$. (Schéma 3)

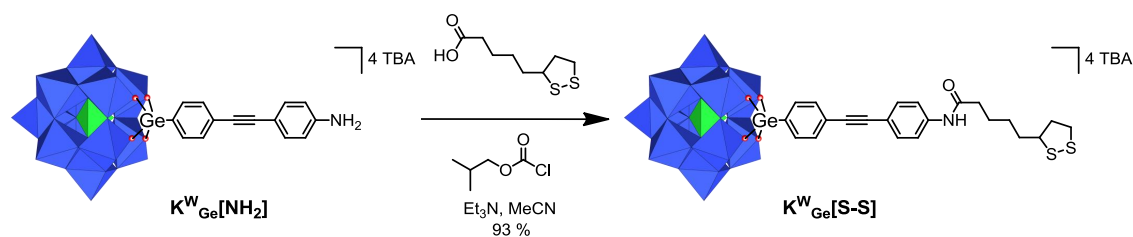


Schéma 3 : Synthèse de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ par couplage peptidique.

La présence d'un pic en RMN ^1H à 8.40 ppm intégrant pour un proton témoin de la formation de la fonction amide. Outre les quatre doublets provenant des protons aromatiques nous retrouvons les signaux des protons de la chaîne carbonnée, certains se trouvant superposés aux signaux des protons des contre-ions TBA (Figure 6).

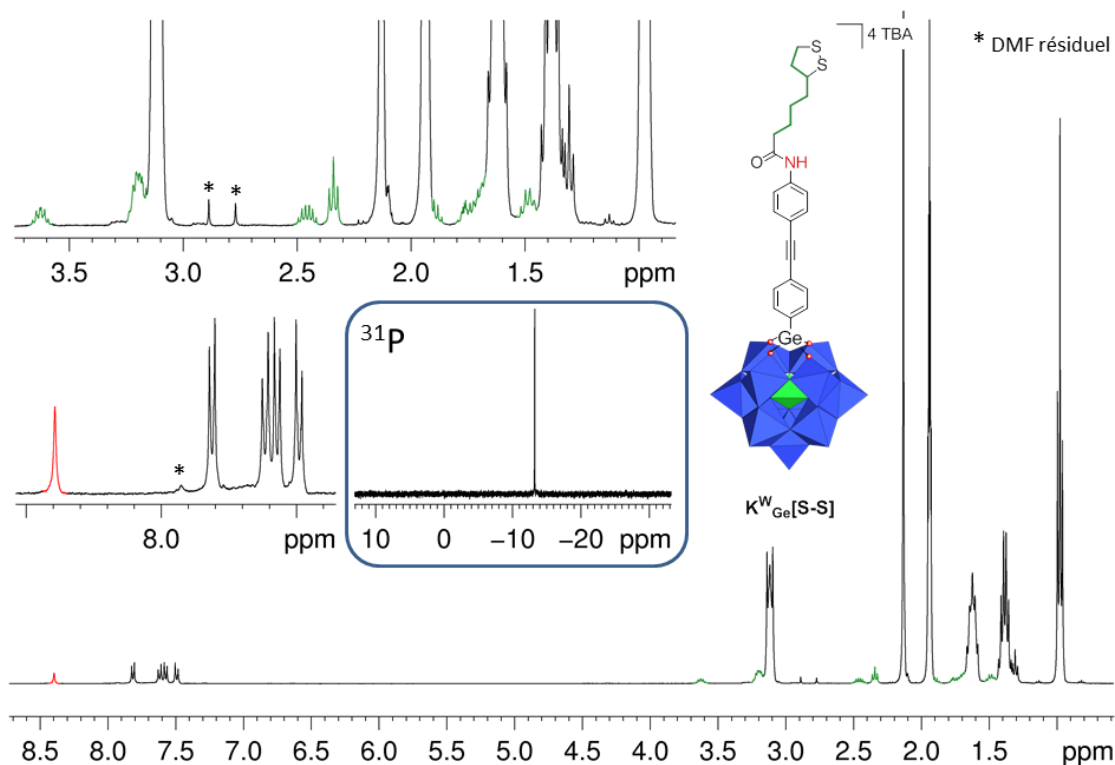


Figure 6 : RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ dans CD_3CN .

L'apparition d'une bande infrarouge à 1685 cm^{-1} attribuée à la fonction amide est en accord avec l'obtention de l'hybride $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$. De plus l'observation d'un unique signal en RMN ^{31}P confirme la formation d'une unique espèce hybride. Malgré la présence d'une longue chaîne carbonnée qui pourrait diminuer sa solubilité, l'hybride $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ est parfaitement soluble dans l'acétonitrile, solvant qui sera utilisé lors du greffage sur des surfaces d'or.

II.2 - Préparation des substrats préalable au greffage

La préparation de surfaces propres est un prérequis avant l'étape de greffage afin de s'affranchir de la présence de toute impureté pouvant perturber le greffage. Deux types de surface d'or ont été utilisés lors de cette étude, en fonction de la méthode de caractérisation employée. Les surfaces d'or évaporé sur silicium, de 100 nm d'épaisseur, sont particulièrement robustes, elles permettent des lavages sous ultrasons et sont adaptées aux caractérisations macroscopiques de type IRRAS et ellipsométrie. Après un lavage sous ultrasons dans l'isopropanol et un traitement UV-ozone les surfaces peuvent être utilisées pour le greffage. Toutefois ces surfaces sont trop rugueuses pour être caractérisées par des méthodes de microscopie à champ proche comme l'AFM et le STM. Pour pouvoir employer ces techniques, des surfaces d'or évaporé sur mica ont été utilisées. Ces surfaces sont beaucoup plus fragiles (la couche d'or ne résiste pas à un lavage sous ultrasons et est particulièrement sensible aux rayures), mais beaucoup plus planes et adaptées à la caractérisation de molécules greffées par microscopie à champ proche. En particulier, pour analyser ces substrats par STM il est indispensable de les chauffer préalablement à la flamme pour reconstruire l'or et obtenir des terrasses atomiquement planes (Figure 7). Ceci permet en outre d'éliminer toutes les molécules organiques éventuellement adsorbées à la surface. En raison de la plus faible résolution de l'AFM, le flammage n'est pas forcément nécessaire : dans ce cas un simple lavage à l'isopropanol suivi d'un séchage sous argon a été employé.

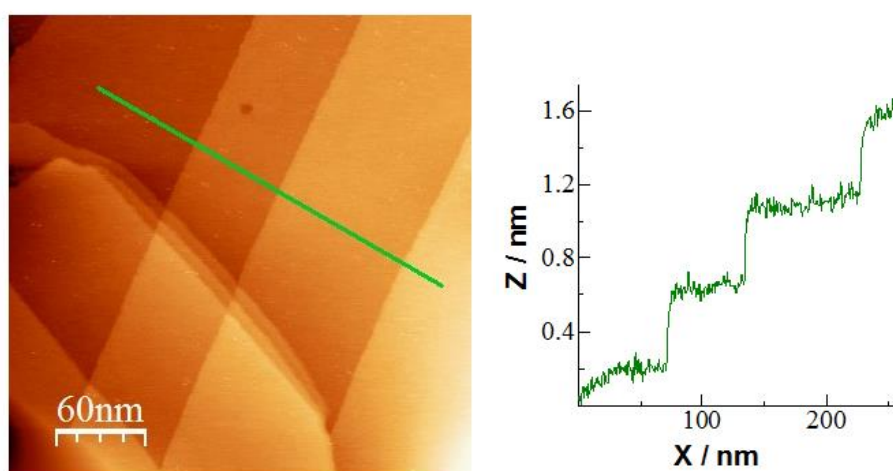


Figure 7 : Image STM (gauche) d'une surface d'or flammée présentant des terrasses atomiquement planes et profil en hauteur (droite) montrant l'augmentation de l'épaisseur à chaque marche atomique entre les terrasses.

II.3 - Greffage de $K^W_{Ge}[S-S]$ sur surface d'or.

Le greffage des dérivés de l'acide thioctique se fait généralement par immersion du substrat d'or dans des solvants peu polaires (éthanol, dichlorométhane), avec des temps de trempage allant de 24 h à plusieurs jours et des concentrations de l'ordre de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. [108] Nous nous sommes inspirés de ces conditions pour greffer le POM hybride, mais celui-ci étant insoluble dans l'éthanol et très peu soluble dans le dichlorométhane, nous avons effectué les greffages dans l'acétonitrile. Après dissolution de l'hybride dans l'acétonitrile, les deux types de substrats (Au sur Si et Au sur mica) sont plongés dans la solution de manière à caractériser pour les mêmes conditions de greffage à la fois l'épaisseur (ellipsométrie), les propriétés spectroscopiques (infrarouge) et l'aspect topographique (AFM) des films de POMs. Un trempage pendant trois jours dans une solution de $K^W_{Ge}[S-S]$ à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ permet l'obtention d'une couche d'une épaisseur de $2.9 \pm 0.6 \text{ nm}$ (mesurée par ellipsométrie), en accord avec la valeur attendue pour une monocouche. En effet selon la conformation de la chaîne la longueur du lien organique est comprise entre 1.5 et 1.9 nm. En prenant en compte la contribution du POM (1 nm) et des cations TBA (0.5 nm), des épaisseurs de l'ordre de 3 à 3.5 nm sont cohérentes avec la formation d'une monocouche.

La présence du POM hybride sur la surface est confirmée par IRRAS (Figure 8b). Les quatre bandes les plus intenses du squelette inorganique à $1076 \text{ (} \nu_{P-O} \text{)}$, $972 \text{ (} \nu_{W-O} \text{)}$, $897 \text{ (} \nu_{W-O-W} \text{)}$ et $822 \text{ (} \nu_{W-O-W} \text{)}$ sont visualisées sur le spectre.

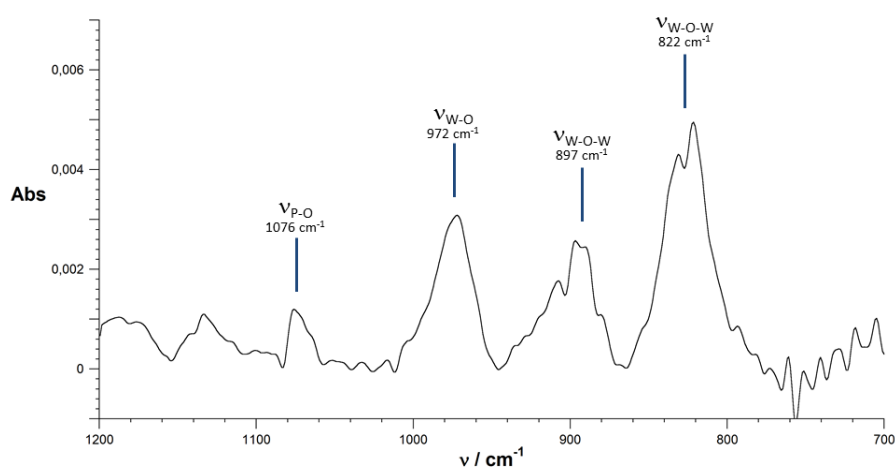


Figure 8 : Spectre IRRAS d'une couche de $K^W_{Ge}[S-S]$ sur or (épaisseur 2.9 nm).

Ces conditions de greffage permettent la formation d'une monocouche sur la surface avec une assez bonne fiabilité. Cependant nous avons dans certains cas observé la formation de multicouches d'une épaisseur de l'ordre de dix nanomètres impossibles à éliminer par diverses méthodes de lavage (ultrasons dans différents solvants principalement). Pour des raisons encore inexpliquées, chaque tentative de formation d'une monocouche sur surface d'or sur mica dans le but d'une caractérisation par AFM a abouti à ces multicouches. La morphologie de la monocouche n'a donc pas pu être observée par microscopie. Par contre nous avons caractérisé par AFM des échantillons préparés à des concentrations plus élevées ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et plus faibles ($2.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), ce qui donne indirectement une information sur l'homogénéité de la monocouche. Dans le cas des concentrations plus élevées, la surface est partiellement couverte d'agrégats de 4 à 6 nm de hauteur et larges de quelques centaines de nanomètres. Ces agrégats résultent probablement d'interactions électrostatiques entre les POMs. Étant donnée l'épaisseur moyenne de la couche de 3.6 nm, ces agrégats sont adsorbés au-dessus d'une monocouche de POMs (Figure 9a). Aux concentrations plus faibles la surface n'est pas couverte de façon homogène d'après l'AFM (Figure 9b), et l'épaisseur moyenne mesurée en ellipsométrie (1.2 nm) est inférieure à celle attendue pour une monocouche compacte. Il est donc raisonnable de penser que les conditions intermédiaires de trempage pendant trois jours dans une solution de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ conduisent à une monocouche compacte.

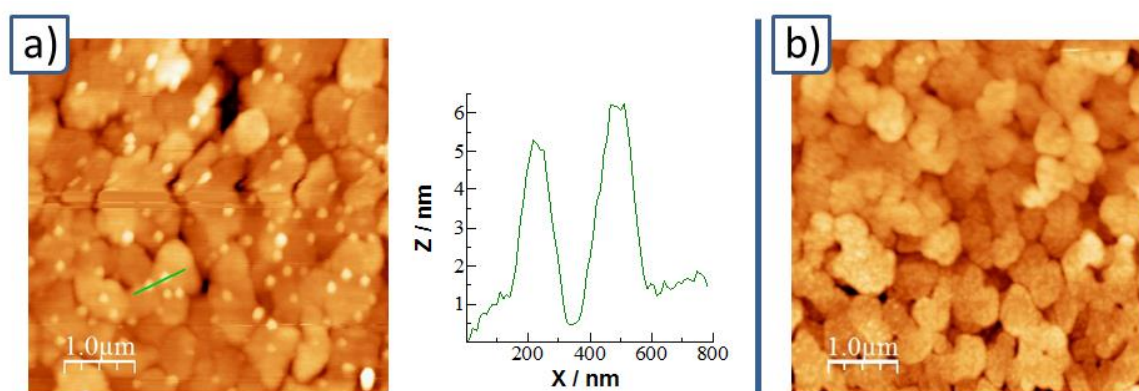


Figure 9 : Images AFM de surface greffées trois jours dans une solution de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (a) et $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (b).

L'échantillon obtenu par greffage dans une solution $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est cependant intéressant à visualiser par STM car cette microscopie étant une sonde encore plus localisée que l'AFM il est possible d'imager les zones entre les agrégats, supposées recouvertes d'une

monocouche. Du fait de la présence de la couche de molécules à la surface, celle-ci n'a plus la même topologie que l'or nu après flammage, elle est beaucoup plus rugueuse et les marches atomiques sont difficiles à distinguer (Figure 10).

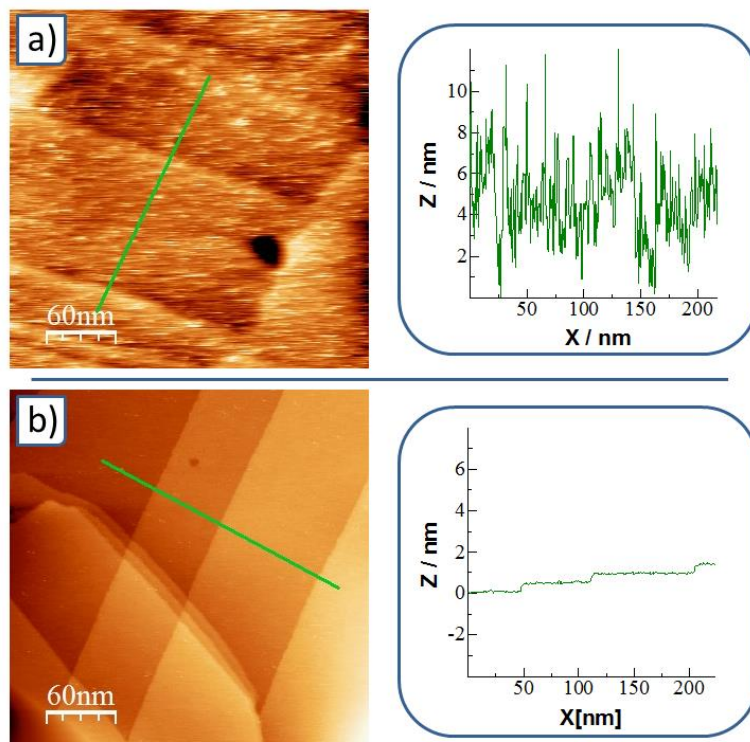


Figure 10 : Images STM d'une surface recouverte d'une monocouche de $K^w_{Ce}[S-S]$ (a), et d'une surface d'or nu (b). Les profils sont représentés à la même échelle pour faciliter la comparaison.

Cependant l'image n'est pas de qualité suffisante pour pouvoir distinguer les POMs. En effet la difficulté principale de l'imagerie par STM est de trouver les conditions expérimentales idéales pour distinguer les molécules. Lorsque les couches ne sont pas organisées, l'interprétation des images est délicate, les molécules pouvant s'orienter de différentes façons. Dans notre cas, la monocouche semble former un film étendu, sans motif de répétition ; par conséquent les molécules sont difficiles à discerner. La préparation de couches diluées permet toutefois de contourner ce problème. Si le greffage se fait de manière dispersée, les molécules isolées se verront plus facilement par contraste avec la surface.

III - Contrôle de la concentration surfacique sans structuration préalable du substrat

III.1 - Effet de la concentration

Au cours de cette thèse nous avons cherché à développer des méthodes permettant de maîtriser le greffage et notamment de disperser au maximum les molécules sur la surface. L'une des méthodes est la modification de la concentration de la solution de greffage. En trempant la surface dans une solution à $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ pendant trois jours l'obtention d'une sub-monocouche est observée. L'épaisseur moyenne de cette couche mesurée par ellipsométrie est de 1.2 nm, soit 40 % de la valeur attendue pour une couche compacte (cf. paragraphe II.3). La présence des POMs est attestée par IRRAS, l'intensité des bandes étant légèrement plus faible que dans le cas de la monocouche, ce qui corrobore la formation d'une couche partielle.

L'observation par AFM de la surface montre la formation d'un film inhomogène. Nous pouvons noter la présence de zones de quelques centaines de nanomètres de large ayant une épaisseur plus importante de 1.5 nm par rapport au plan moyen (Figure 11).

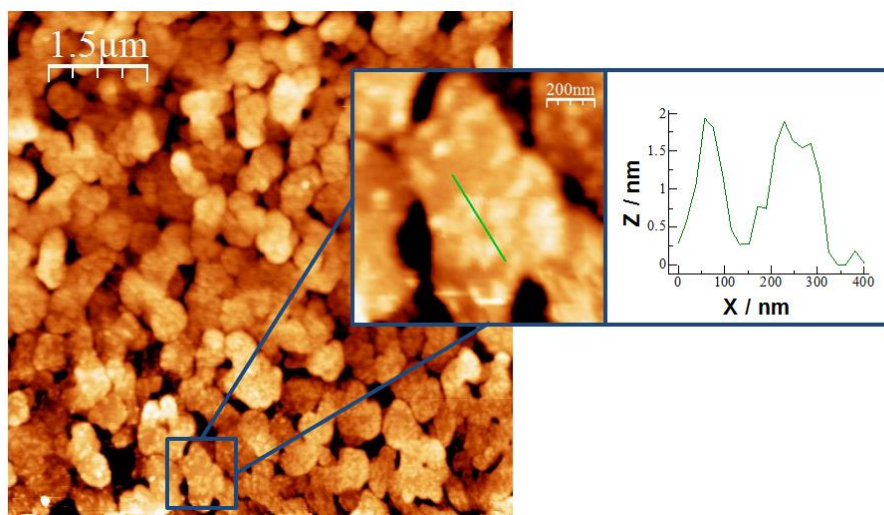


Figure 11 : Image AFM d'une couche partielle de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ sur surface d'or.

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre le greffage de thiols sur or procède par étapes. Après l'étape d'adsorption, les molécules se redressent pour former des couches compactes. Il est probable que dans le cas présent la surface soit dans un état intermédiaire dans lequel les zones moins épaisses sont couvertes de molécules greffées de manière

aléatoire, les ilots étant des zones où les molécules ont commencé à s'organiser et sont donc greffées de manière plus dense (cf. les étapes de formation des SAMs de thiols au début de ce chapitre). Dans ces ilots les molécules se relèvent et vont donc avoir une épaisseur de l'ordre de 3 nm. Le reste est probablement constitué de molécules à plat sur la surface (épaisseur de l'ordre de 1 à 1.5 nm correspondant au diamètre des POMs additionnée de la contribution des TBA). La différence d'épaisseur de 1.5 à 2 nm entre les deux zones est en accord avec cette hypothèse (Figure 12).

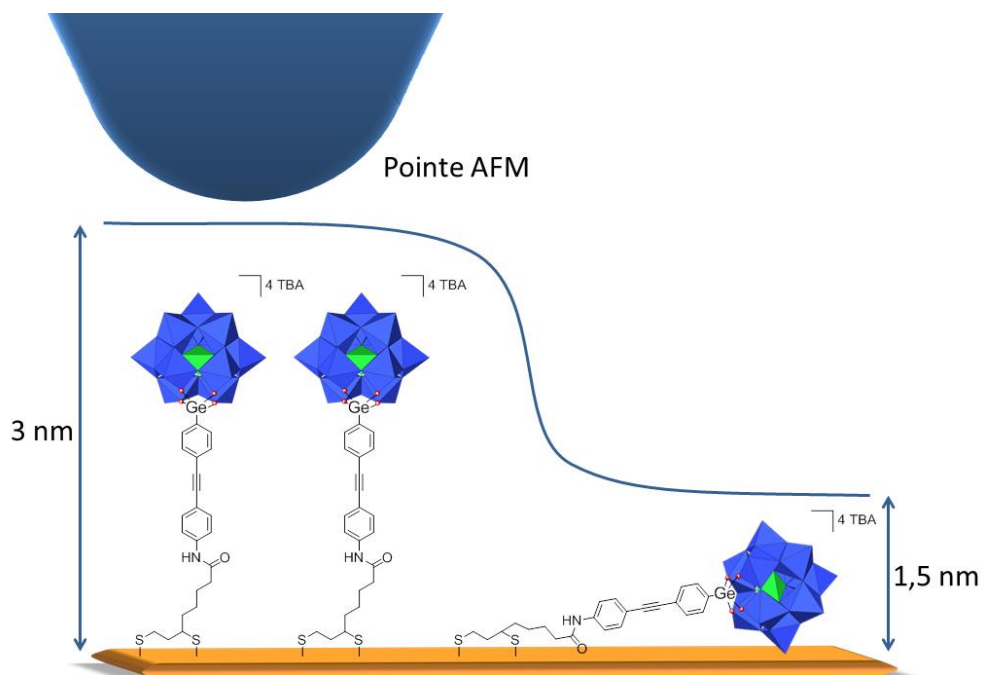


Figure 12 : Représentation schématique de l'orientation hypothétique des POMs sur la surface d'or lors de la formation de sub-monocouches.

L'analyse par STM de ces surfaces moins couvertes ne permet toutefois pas de distinguer des molécules isolées. Bien que conduisant à la formation de couches diluées de POMs ces conditions ne permettent pas d'atteindre notre objectif. L'utilisation d'un solvant plus dissociant comme le DMF qui permettrait de casser les agrégats ne conduit pas non plus au greffage de molécules isolées. Nous avons donc tenté d'autres approches pour disperser les POMs.

III.2 - Dilution dans une couche de thioalcanes

Une autre méthode pour isoler les POMs sur la surface consiste à les disperser dans une couche d'alcanethiols comme le dodécane-thiol C_{12}SH par formation de couches mixtes (Schéma 4).

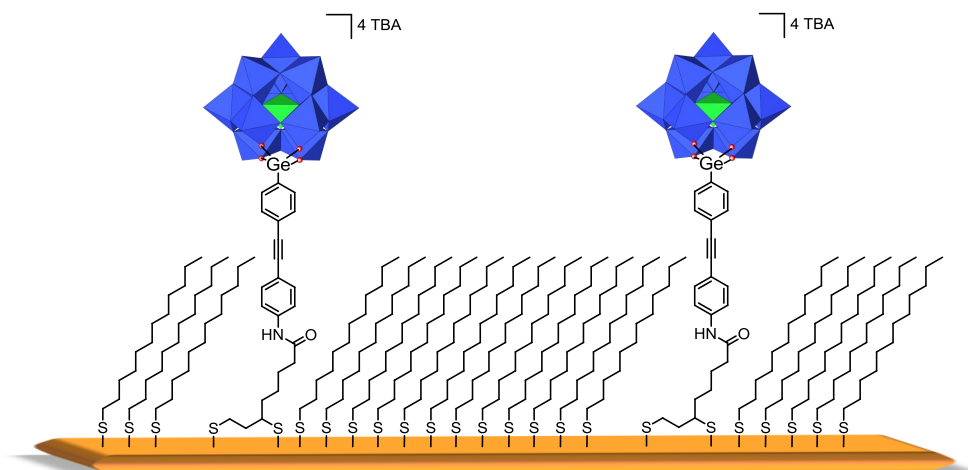


Schéma 4 : Représentation schématique d'une couche mixte $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]/\text{C}_{12}\text{SH}$.

La surface d'or a été plongée dans une solution contenant un mélange de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ et de C_{12}SH dans des proportions fixées. Les POMs étant beaucoup plus larges que les chaînes aliphatiques de C_{12}SH , une molécule de POM occupera une surface environ équivalente à celle occupée par dix chaînes de dodécane-thiol.^[117] Une proportion en POMs supérieure à 10 % devrait donc avoir une influence très faible sur la concentration surfacique des POMs. Le greffage dans des solutions mixtes avec des proportions de POM variant de 0 à 3 % a été entrepris. Cependant les résultats obtenus furent très inhomogènes et peu reproductibles. Les films de POMs caractérisés par ellipsométrie avaient des épaisseurs (4 à 6 nm) bien supérieures aux valeurs attendues pour des couches de POMs diluées (de l'ordre de 1 nm). Ces épaisseurs excessives sont probablement dues à la formation de couches de morphologie complexe suite à des interactions entre les POMs hybrides et les chaînes d'alcanes. La faible reproductibilité des expériences nous a poussés à considérer d'autres approches pour isoler les POMs.

III.3 - Greffage en deux étapes

Le greffage en deux étapes via un couplage peptidique est une autre approche intéressante pour contrôler la densité de POMs en surface.^[62]

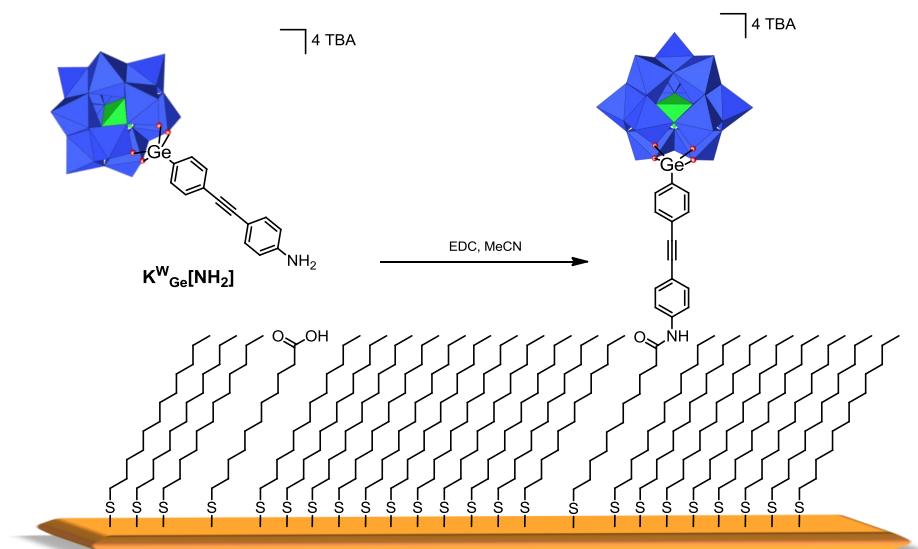


Schéma 5 : Couplage peptidique de $K^W_{Ge}[NH_2]$ sur une surface fonctionnalisée par une couche mixte $C_{12}SH/MUA$.

Dans ce cas c'est la proportion de fonctions de type acide carboxylique initialement présentes en surface qui permet de contrôler la quantité de POMs finale. Des monocouches mixtes constituées d'un mélange de $C_{12}SH$ et d'acide mercapto-undécanoïque **MUA** (Mercapto Undecanoic Acid) ayant des concentrations surfaciques en fonctions acides carboxyliques variant entre 0 et 10 % ont été préparées en suivant un protocole de la littérature.^[118] La présence des couches a été contrôlée par IRRAS et ellipsométrie. Suite à une étape d'activation des fonctions acides carboxyliques par l'EDC, la réaction de couplage peptidique avec le POM $K^W_{Ge}[NH_2]$ conduit à l'immobilisation des POMs sur la surface comme l'atteste l'analyse par IRRAS.

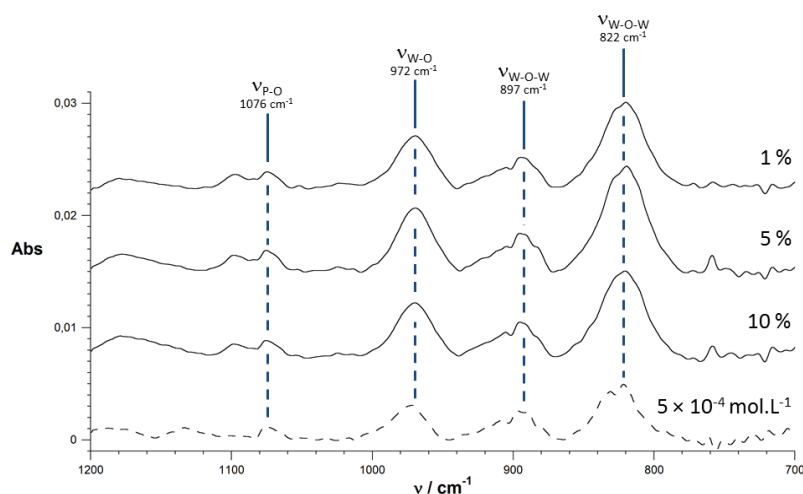


Figure 13 : Spectres IRRAS des couches mixtes $C_{12}SH/MUA$ après couplage peptidique avec $K^W_{Ge}[S-S]$ pour différents pourcentages de MUA. A titre de comparaison, le spectre de la monocouche est rappelé (courbe en pointillés).

Toutefois, de manière surprenante on ne note pas de différence marquante dans l'intensité des bandes du POM après couplage sur des surfaces comportant 1 %, 5 % ou 10 % de fonctions acides carboxyliques (Figure 13).

L'épaisseur des couches mesurée par ellipsométrie révèle que les couches sont inhomogènes (écarts d'épaisseurs pouvant aller jusqu'à 1.5 nm sur un même échantillon) et confirme que la proportion des fonctions acide carboxylique influe peu sur l'épaisseur moyenne (comprise entre trois et quatre nanomètres, avec de grandes disparités). Une étude plus poussée serait nécessaire pour comprendre les raisons de ce comportement inattendu. De plus, un travail sur les conditions expérimentales de la réaction de couplage devrait permettre de mettre au point un greffage mieux contrôlé et probablement d'isoler les POMs à la surface. Cependant nous n'avons pas poussé plus loin cette étude car nous avons développé une méthode de dilution qui semble plus prometteuse : la nanostructuration préalable du substrat d'or par un réseau organique supramoléculaire.

IV - Contrôle de la concentration surfacique sur surface d'or préalablement structurée par un gabarit organique

Les méthodes de dilution précédentes n'ayant pas donné les résultats escomptés, une autre approche a été tentée pour isoler les POMs à la surface. Cette méthode consiste à former avant greffage des POMs une couche d'un réseau 2D organique poreux sur la surface d'or.

IV.1 - Principe d'action du gabarit

Le réseau organique forme un gabarit laissant découvertes certaines zones de la surface dont la taille et l'organisation sont définies par les paramètres du réseau. L'immobilisation consécutive de molécules se fera préférentiellement dans les pores du réseau, ce qui permet de contrôler la structuration de la couche de ces molécules, et donc leur dispersion (Figure 14).^[119] Pour que cette méthode soit concluante, il faut que l'interaction de la molécule invitée avec la surface ne soit pas trop importante pour ne pas détruire l'organisation du réseau. On parle de système hôte/invité pour désigner le réseau 2D et les molécules greffées dans les pores respectivement.

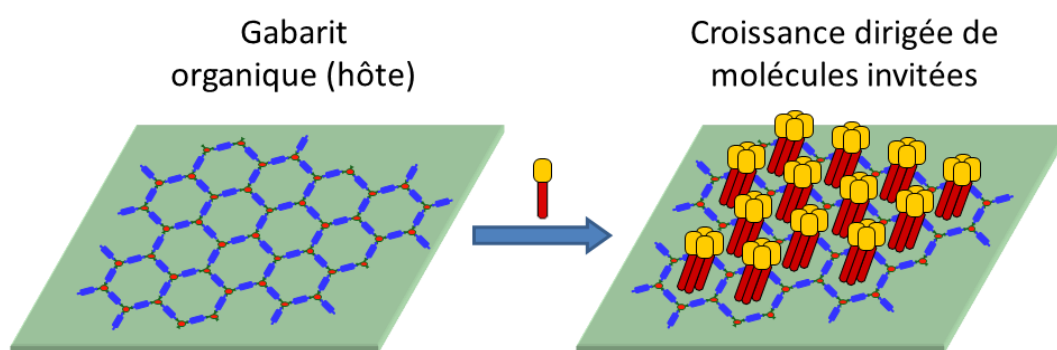


Figure 14 : Contrôle de la structuration de la couche par l'utilisation d'un gabarit organique.

Parmi les travaux de la littérature utilisant cette méthode Charra et Attias ont décrit le dépôt contrôlé de molécules conjuguées planes de type coronène et hexabenzocoronène (HBC) en utilisant un réseau poreux formé par un dérivé du 1,3,5-tristyrylbenzène, **TSB35** (Figure 15a).^[120] Le réseau est déposé dans un premier temps par immersion d'une plaque de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) dans une solution de **TSB35** dans le toluène. L'ajout d'un excès de la molécule invitée dans la solution conduit au remplissage des pores par celle-ci (Figure 15d et e).

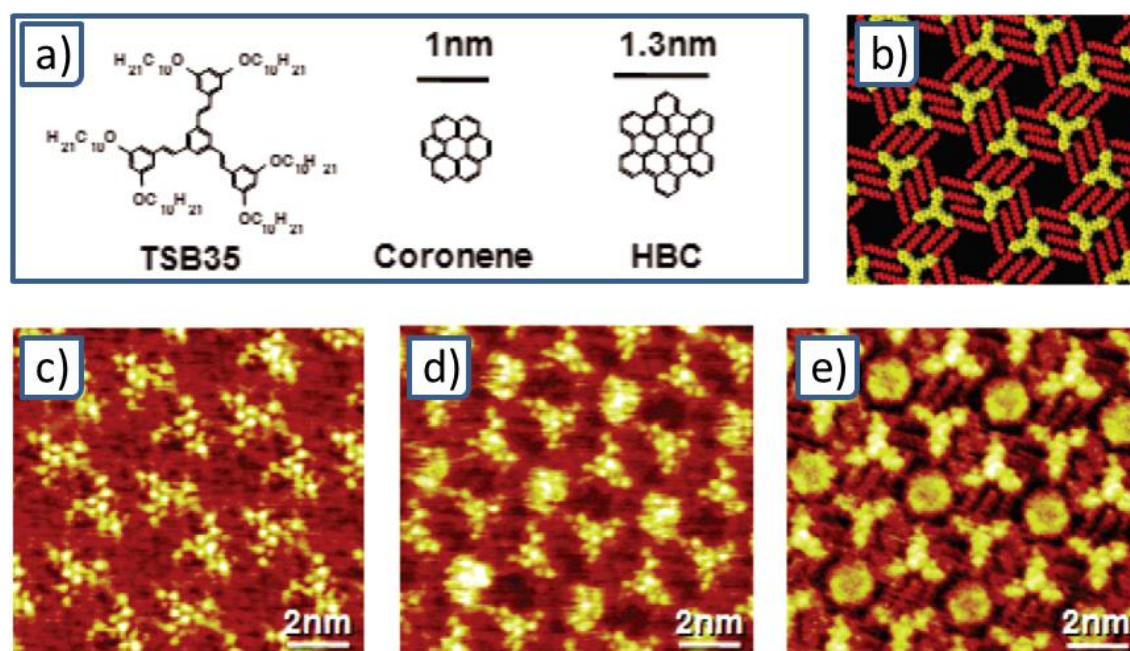


Figure 15 : a) Structures moléculaires de l'hôte TSB35 et des invités coronène et HBC. b) Modèle et c) image STM du réseau poreux formé par l'autoassemblage de TSB35. Images STM du réseau après ajout de coronène (d) et de HBC (e).

De nombreuses équipes de recherche ont utilisé cette approche pour disperser de manière contrôlée des fullerènes de type C_{60} sur différents types de surface. Par exemple,

l'équipe de Fichou a tiré parti de l'affinité du C_{60} pour les pores d'un réseau d'oligothiophènes évaporé sur des surfaces de HOPG dans le but d'obtenir des étendues nanostructurées de type donneur-accepteur ayant des applications en photovoltaïque (Figure 16a).^[121] Les équipes de Diederich et Spillmann ont de leur côté incorporé les C_{60} dans des réseaux 2D de porphyrines formés par évaporation sur des surfaces d'argent (Figure 16b).^[122]

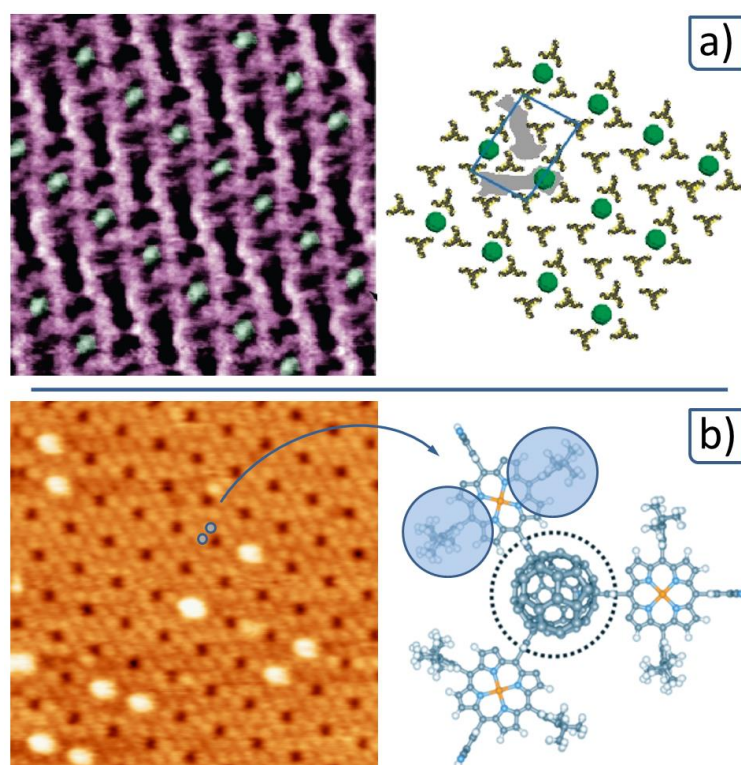


Figure 16 : Images STM (gauche) et modèles (droite) de l'insertion de C_{60} dans un réseau à base d'oligothiophènes (a)^[121] et de porphyrines (b).^[122]

Un autre type de réseau a été utilisé par l'équipe de Beton pour disperser ces C_{60} : il résulte d'interactions de type liaisons hydrogènes entre la mélamine (Figure 17a) et le perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-diimide (PTCDI, Figure 17b). Ces deux molécules ont des sites de reconnaissance complémentaires qui vont conduire à la formation de réseaux 2D poreux à structure hexagonale (Figure 17d). Les pores de ces réseaux peuvent accueillir sept molécules de C_{60} (Figure 17e).^[123]

Les réseaux présentés précédemment sont généralement formés sur les surfaces par évaporation sous vide des briques moléculaires, ce qui nécessite des appareillages complexes et onéreux. Récemment l'équipe de Buck a mis au point une méthode d'élaboration du réseau mélamine/PTCDI par voie liquide en immergeant des surfaces d'or dans une solution contenant les deux molécules constitutives du réseau dans des

proportions bien contrôlées.^[124] Cette avancée rend la méthode beaucoup plus accessible puisqu'aucun appareillage d'évaporation n'est nécessaire. Les auteurs ont en outre montré que ces réseaux sur or peuvent servir de gabarit pour circonscrire le greffage de thiols à l'intérieur des pores du réseau (Figure 17f).

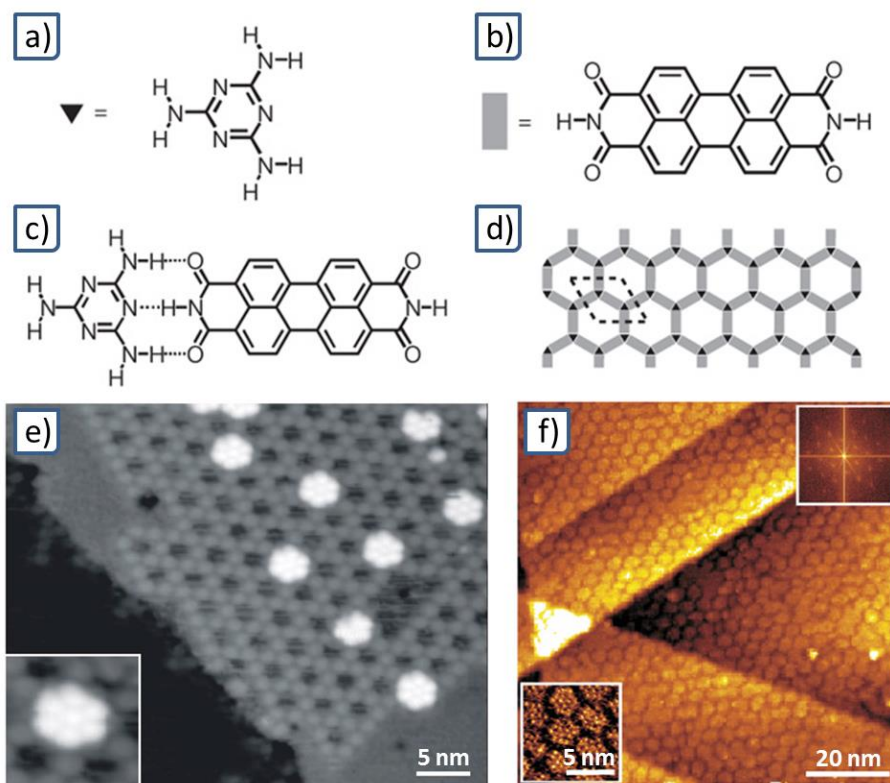


Figure 17 : Représentation de la mélamine (a), du PTCDI (b), des liaisons hydrogènes contrôlant leur assemblage (c) et de la structure hexagonale des réseaux poreux formé par leur auto-assemblage (d). Ces réseaux peuvent accueillir des molécules de type C_{60} (e)^[123] ou structurer le greffage d'adamantanethiol (f).^[124]

Les pores du réseau mélamine/PTCDI ont un diamètre de 2.4 nm et la distance entre le centre de deux pores est de 3.5 nm. Les POMs ayant un diamètre de 1 nm (similaire à celui du fullerène C_{60}) auquel il convient d'ajouter les cations TBA (0.5 à 1 nm par cation), deux molécules suffiraient pour remplir une cavité. En prenant en considération la flexibilité de la chaîne organique de l'hybride $K^W_{Ge}[S-S]$ l'insertion d'une à deux molécules supplémentaires est envisageable. Le greffage de POMs confinés dans ce type de réseau devrait permettre de les isoler de manière régulière sur la surface. L'équipe de Philippe Lang a développé une expertise dans la formation de ce type de réseaux et le greffage contrôlé de molécules dans les pores.^[125] Nous avons donc travaillé conjointement dans le but d'immobiliser des POMs dans ces réseaux.

IV.2 - Étude du greffage de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ dans un réseau mixte mélamine/PTCDI

La formation des réseaux de type mélamine/PTCDI a été effectuée par Andrés Lombana, doctorant à l'ITODYS dans l'équipe du Dr Philippe Lang, sur des surfaces d'or sur mica en reproduisant les conditions de la littérature.^[124] Bien que les conditions expérimentales permettant l'obtention de réseaux étendus sur Au(111) soient précisément définies, leur mise en place n'est pas toujours triviale. En effet les proportions de chaque molécule doivent être précisément contrôlées pour garder la stœchiométrie du réseau. Malgré cela, la qualité du réseau n'est pas toujours optimale. Il arrive par exemple que seule une fraction de la surface soit couverte, ce qui est problématique car l'analyse des surfaces après insertion de la molécule invitée par STM sera alors plus complexe. La STM étant une technique d'analyse très locale, il sera difficile de retrouver les zones préalablement recouvertes du réseau. Dans d'autres cas un réseau 2D ne comprenant que du PTCDI est formé. Ce réseau n'étant pas poreux, il est inutile pour la nanostructuration de couches de POMs. Par conséquent il est indispensable de s'assurer de la présence du réseau par STM en plusieurs points de la surface avant de procéder au greffage.

Nous avons greffé le POM hybride $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ en trempant les surfaces d'or couvertes par le réseau mélamine/PTCDI dans des solutions du POM dans l'acétonitrile. Après greffage les surfaces ont systématiquement été rincées par immersion dans l'acétonitrile pendant une heure. Le lavage des substrats sous ultrasons a été évité en raison de la fragilité de l'or sur mica. Après un temps d'immersion de deux minutes dans une solution à $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$, la surface semble couverte d'objets aux contours bien définis, comme le montre la microscopie STM (Figure 18a). A l'inverse des résultats montrés par l'équipe de Buck nous ne retrouvons pas la périodicité du réseau après greffage. Une hypothèse permettant d'expliquer cette différence est que les POMs étant au bout d'une chaîne flexible, ils vont avoir tendance à bouger sous la pointe STM, et se présenteront donc de manière désordonnée. Une deuxième hypothèse est que le greffage ne se fait pas exclusivement dans les pores, et que les POMs déplacent les molécules du réseau. Toutefois, le greffage des POMs dans les mêmes conditions sur des plaques d'or nues donne des résultats très différents, ce qui atteste d'un effet du réseau sur le greffage (Figure 18b). Nous avons en effet montré précédemment qu'en l'absence de réseau la surface est couverte d'une couche de molécules désorganisées que l'on ne parvient pas à distinguer.

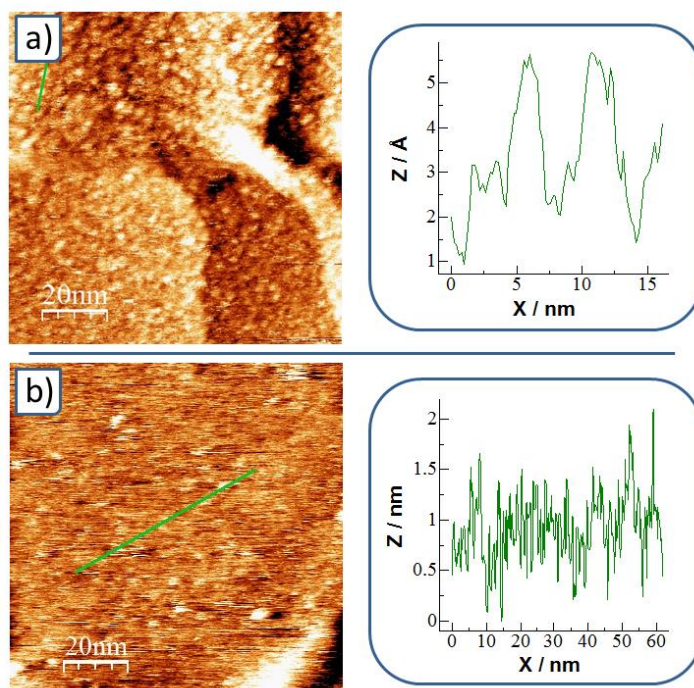


Figure 18 : Images STM d'une surface recouverte d'une couche de $K^W_{Ge}[S-S]$ greffé dans un réseau mélamine/PTCDI (a) et greffé sur de l'or nu (b).

Des greffages dans des solutions plus diluées ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) ou avec des temps de trempage plus court (20 secondes, une minute) ont été effectués pour essayer d'améliorer la dispersion des POMs. Toutefois la qualité des images STM obtenues ne permet pas de conclure sur l'effet de ces paramètres.

L'analyse par IRRAS avec modulation de polarisation (PM-IRRAS) confirme la présence des POMs sur la surface (Figure 19).

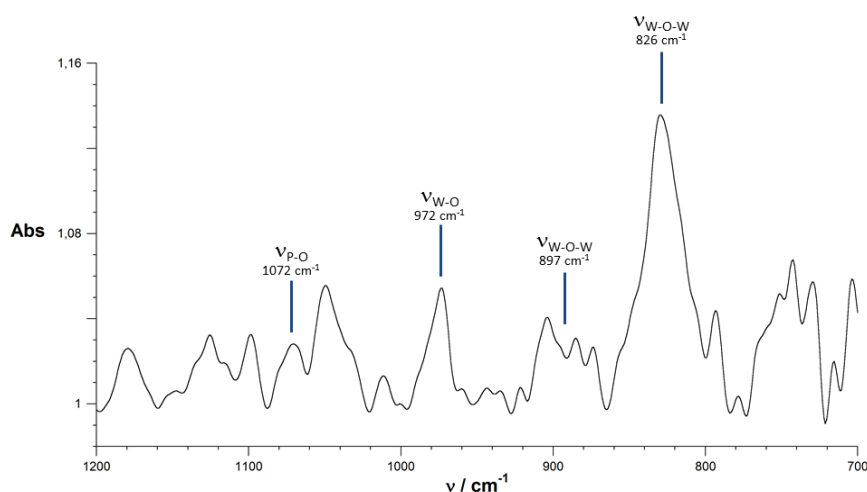


Figure 19 : Spectre PM-IRRAS d'une surfaces d'or couverte d'une couche de $K^W_{Ge}[S-S]$ greffé dans un réseau mélamine/PTCDI. La présence des pics est parfois difficile à discerner du bruit de fond.

Elle est confortée par l'analyse XPS qui montre la présence de photopics du tungstène, du germanium, de l'azote et du soufre. La position des photopics des électrons $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du soufre à 161.8 et 163.2 eV correspond à l'énergie de liaison observée pour un atome de soufre lié à un atome métallique tel que l'or, ce qui démontre la formation de la liaison Au-S et donc l'efficacité du greffage. Aucun signal n'est observé vers 164 eV, énergie de liaison d'un atome de soufre uniquement lié à des fragments organiques. Tous les POMs sont donc greffés de manière covalente par les deux atomes de soufre sur le substrat d'or nanostructuré.

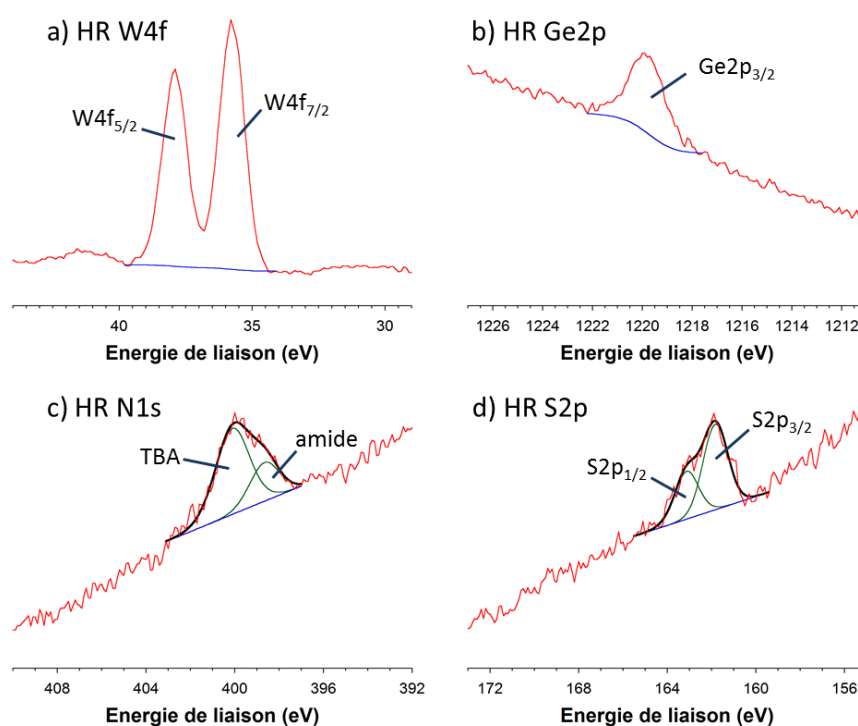


Figure 20 : Spectres XPS haute résolution d'une surface d'or couverte d'une couche de $K^W_{Ge}[S-S]$ greffé dans un réseau mélamine/PTCDI. Photopics de W4f (a), Ge2p (b), N1s (c) et S2p (d).

Toutefois, au vu des résultats obtenus par l'équipe de Beton lors de l'insertion de C_{60} dans le réseau mélamine/PTCDI, il est légitime de remettre en question la nécessité du lien covalent pour immobiliser les POMs dans le réseau. Nous avons tenté le greffage du POM non fonctionnalisé $TBA_3[PW_{12}O_{40}]$, parent de l'hybride $K^W_{Ge}[S-S]$ en plongeant une surface recouverte du réseau dans une solution de POM à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pendant 15 minutes. L'imagerie par STM de la surface après rinçage montre le réseau inaltéré et vide (Figure 21). L'absence des bandes du POM sur le spectre PM-IRRAS de la surface corrobore cette conclusion. Ceci montre la nécessité du bras organique pour greffer les POMs dans ces conditions.

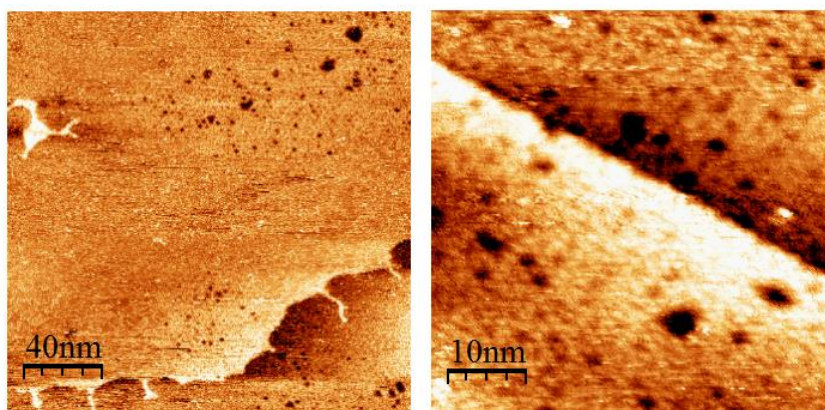


Figure 21 : Images STM d'une surface recouverte d'un réseau mélamine/PTCDI après immersion pendant 15 min dans une solution de $\text{TBA}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ à $5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à deux échelles différentes.

Ces études montrent qu'il est possible de greffer les POMs hybrides via la fonction disulfure sur les couches nanostructurées. La présence du réseau a un impact notable sur la structuration de la couche de POMs. Cependant des études complémentaires sont nécessaires pour vérifier si le greffage des POMs se fait dans les pores du réseau, ou si l'interaction des fonctions disulfures avec la surface provoque la destruction du réseau. La STM à basse température pourrait apporter des informations pour discriminer ces hypothèses. Une diminution de la température permettrait en effet de figer le système et de mieux visualiser les POMs.^[126]

V - Conclusion

Notre expérience en synthèse de polyoxométallates hybrides nous a permis de préparer des POMs hybrides à terminaison thioester et disulfure. La caractérisation de films d'hybrides présentant une fonction thioester a fourni des informations sur les constantes de transfert électroniques qui sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors du greffage d'hybrides à terminaison diazonium sur carbone vitreux. Toutefois, le greffage de ces composés est limité et n'apporte donc pas un contrôle suffisant sur la structuration de la couche. Par conséquent nous nous sommes focalisés sur le greffage d'hybrides via la réduction de fonction disulfures. De nombreuses méthodes ont été testées pour contrôler la dispersion des POMs. Celle qui s'avère la plus encourageante est l'utilisation d'un gabarit organique qui nous a permis de structurer la couche formée. Des études sont à présent en cours pour étudier les propriétés électriques des différentes couches obtenues pour mettre

en évidence une éventuelle influence de l'interaction entre les POMs. Des résultats très préliminaires de mesure $I = f(V)$ par AFM conducteur effectuées par Stéphane Lenfant et Dominique Vuillaume travaillant au sein de l'IEMN à Lille indiquent une diminution de la conductivité liée au réseau organique lors du dépôt de POMs.

Conclusion Générale

Au cours de cette thèse nous avons cherché à évaluer le potentiel que représentent les POMs pour le développement de dispositifs pour l'électronique moléculaire. Inspirés de l'étude complète effectuée par Lindsey et Bocian sur les couches de porphyrines préalablement à l'élaboration de dispositifs fonctionnels, nous nous sommes attachés tout au long de ces travaux à étudier les cinétiques de transfert électronique entre la surface et les POMs greffés.

La première étape vers l'immobilisation covalente de POMs est la synthèse d'hybrides portant une fonction d'ancrage. Dans un premier temps des polyoxotungstates à structure de Keggin, dont la synthèse et la manipulation sont maîtrisés au laboratoire, ont servi de base à notre étude. Les expériences menées sur des hybrides originaux à terminaison diazonium ont montré que cette fonction permettait le greffage de monocouches denses sur des surfaces de carbone vitreux, d'or et de silicium. L'étude des couches greffées par électrochimie a montré que les cinétiques de transfert d'électrons entre la surface et le POM sont modestes (800 s^{-1} sur carbone vitreux, 5 s^{-1} sur silicium) comparées aux systèmes à base de ferrocène ou de porphyrines les plus performants (10^4 - 10^5 s^{-1}). Il ressort de cette première étude que la densité des couches greffées a peu d'influence sur la cinétique du transfert électronique contrairement à ce qui est observé avec les porphyrines. En revanche la nature du lien covalent et du substrat joue un rôle important sur ce transfert d'électrons. Toutefois, même avec un lien entièrement conjugué le transfert électronique entre la surface et le POM ne suit pas un comportement idéal parfaitement réversible. Il est probable que la réduction du polyanion oxydé soit ralentie par des répulsions électrostatiques dues à la charge intrinsèque de la molécule.

Les propriétés de réservoir d'électrons du système tungstique étant limitées, nous avons dans un deuxième temps développé un hybride à base de molybdène dont les processus de réduction sont décalés vers les potentiels plus positifs. La synthèse des polyoxomolybdates étant plus complexe que celle des analogues polyoxotungstate, la mise en place d'outils synthétiques et le développement d'une expertise dans la chimie de ces systèmes a été nécessaire. Les hybrides molybdiques ont été greffés sur carbone vitreux et les cinétiques de transfert électronique entre le POM et la surface ont été mesurées. Elles sont comparables à celles des systèmes tungstiques (500 s^{-1}). En milieu acide, les propriétés de réservoirs d'électrons de ces hybrides sont encore améliorées, il est possible d'injecter six

électrons par POM à des potentiels positifs par rapport à l'ECS. Cependant la réduction en milieu acide s'accompagne d'une protonation de la molécule qui rend la caractérisation du système plus délicate. Le greffage de ces hybrides à base de molybdène sur graphène est en cours, l'objectif étant de modifier les propriétés de transport électronique de ce matériau.

La dernière partie de cette thèse concerne la dispersion contrôlée des POMs hybrides sur la surface afin de pouvoir mesurer des propriétés complémentaires de ces molécules comme leurs niveaux électroniques, ainsi que d'étudier l'influence des interactions intermoléculaires au sein d'une couche. Dans ce but la synthèse de composés à terminaison thioester et disulfure pour un greffage sur or a été effectuée. Le greffage des thioesters a été étudié par électrochimie. Cependant cette fonction ne permet pas une couverture totale de la surface, et le greffage n'est pas maîtrisé. En revanche, la formation de monocouches à partir des POMs à terminaison disulfure est possible. Plusieurs méthodes pour diluer les POMs à la surface ont été testées à partir de cet hybride. La plus prometteuse est l'utilisation d'un gabarit organique pour structurer la surface préalablement au greffage.

Au cours de ces travaux une expertise sur le greffage de POMs sur des surfaces par le biais d'un lien covalent a été développée. Cette expertise a été mise à profit pour étudier le potentiel des POMs en vue d'une intégration en électronique moléculaire. Ces travaux constituent un point de départ pour l'équipe dans ce domaine. Ils sont actuellement poursuivis par des études de mesures électriques des couches à l'état solide avant une incorporation dans des dispositifs réels qui nécessitera sans doute une collaboration avec des électroniciens. De nombreux autres POMs vont pouvoir être greffés grâce aux méthodes développées et leurs propriétés testées.

Enfin, la maîtrise du greffage et des méthodes de caractérisation des surfaces est un point important vers l'élaboration de dispositifs fonctionnels et peut être utilisée dans d'autres domaines d'application des POMs comme la catalyse d'oxydation avec le développement de matériaux pour la catalyse hétérogène. De même, les propriétés de réservoirs d'électrons et d'électrocatalyseurs des POMs peuvent être combinées à des propriétés de photoréduction de complexes photosensibles dans la conception de matériaux actifs dans le domaine de la production d'hydrogène. Enfin, l'électrochimie des POMs étant très sensible aux cations présents dans le milieu même à l'état de traces, des applications comme capteurs pour la détection de certains cations sont envisageables.

Bibliographie

- [1] <http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/Home2013.htm>.
- [2] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378.
- [3] D. L. Feldheim, C. D. Keating, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 1.
- [4] R. J. Luyken, F. Hofmann, *Nanotechnology* **2003**, 14, 273.
- [5] S. Chiras, D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 6302.
- [6] J. R. Heath, M. A. Ratner, *Physics Today* **2003**, 56, 43.
- [7] M. T. Bohr, *IEEE Trans. Nanotechnol.* **2002**, 1, 56.
- [8] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277.
- [9] R. Yamada, H. Kumazawa, T. Noutoshi, S. Tanaka, H. Tada, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1237.
- [10] G. Sedghi, V. M. Garcia-Suarez, L. J. Esdaile, H. L. Anderson, C. J. Lambert, S. Martin, D. Bethell, S. J. Higgins, M. Elliott, N. Bennett, J. E. Macdonald, R. J. Nichols, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 517.
- [11] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. M. Lieber, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, 53, 201.
- [12] F. Zamora, M. Pilar Amo-Ochoa, P. J. Sanz Miguel, O. Castillo, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 691.
- [13] N. C. Seeman, *Nature* **2003**, 421, 427.
- [14] D. James, J. Tour, in *Molecular Wires and Electronics*, Vol. 257, Springer Berlin Heidelberg, **2005**, pp. 33.
- [15] F. Paul, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178–180, Part 1, 431.
- [16] J.-F. Halet, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1584.
- [17] R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 810.
- [18] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 791.
- [19] N. Robertson, C. A. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 96.
- [20] R. M. Metzger, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3803.
- [21] S. H. Kawai, S. L. Gilat, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1011.
- [22] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685.
- [23] S. Fraysse, C. Coudret, J.-P. Launay, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000, 1581.
- [24] E. Orgiu, N. Crivillers, M. Herder, L. Grubert, M. Pätz, J. Frisch, E. Pavlica, D. T. Duong, G. Bratina, A. Salleo, N. Koch, S. Hecht, P. Samorì, *Nature Chem.* **2012**, 4, 675.
- [25] E. H. van Dijk, D. J. T. Myles, M. H. van der Veen, J. C. Hummelen, *Org. Lett.* **2006**, 8, 2333.
- [26] Y. Luo, C. P. Collier, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, E. DeIonno, G. Ho, J. Perkins, H.-R. Tseng, T. Yamamoto, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 519.
- [27] J. E. Green, J. Wook Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. Shik Shin, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Nature* **2007**, 445, 414.
- [28] R. F. Service, *Science* **2001**, 293, 782.
- [29] N. Weibel, S. Grunder, M. Mayor, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 2343.
- [30] N. Fuentes, A. Martin-Lasanta, L. Alvarez de Cienfuegos, M. Ribagorda, A. Parra, J. M. Cuerva, *Nanoscale* **2011**, 3, 4003.
- [31] B. Fabre, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1509.
- [32] M. Mas-Torrent, C. Rovira, J. Veciana, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2013**, 25, 462.

- [33] C. Li, W. Fan, B. Lei, D. Zhang, S. Han, T. Tang, X. Liu, Z. Liu, S. Asano, M. Meyyappan, J. Han, C. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1949.
- [34] C. Simão, M. Mas-Torrent, J. Casado-Montenegro, F. Otón, J. Veciana, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13256.
- [35] G. Yzambart, B. Fabre, F. Camerel, T. Roisnel, D. Lorcy, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12093.
- [36] W. G. Kuhr, A. R. Gallo, R. W. Manning, C. W. Rhodine, *MRS Bull.* **2004**, *29*, 838.
- [37] J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 638.
- [38] J. Jiao, E. Nordlund, J. S. Lindsey, D. F. Bocian, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6173.
- [39] H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4918.
- [40] L. Vilà-Nadal, S. G. Mitchell, S. Markov, C. Busche, V. Georgiev, A. Asenov, L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16502.
- [41] M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates*, Springer-Verlag, **1983**.
- [42] C. L. Hill, Guest Ed. *Thematic issue on polyoxometalates*, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1.
- [43] J. F. Keggin, *Nature* **1933**, *132*, 351.
- [44] S. Himeno, M. Takamoto, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *528*, 170.
- [45] J. Zhang, A. M. Bond, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. M. Pringle, A. W. A. Mariotti, A. F. Glowinski, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5123.
- [46] J. P. Launay, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 807.
- [47] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3194.
- [48] M. Kozik, C. F. Hammer, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2748.
- [49] J. M. Poblet, X. Lopez, C. Bo, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 297.
- [50] A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7605.
- [51] A. Dolbecq, C. Mellot-Draznieks, P. Mialane, J. Marrot, G. Férey, F. Sécheresse, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3009.
- [52] K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara, S. Yamanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7625.
- [53] P. Gómez-Romero, K. Cuentas-Gallegos, M. Lira-Cantú, N. Casañ-Pastor, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 1423.
- [54] D. G. Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, H. Cölfen, M. J. Koop, A. Müller, A. Du Chesne, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 385.
- [55] H. Li, H. Sun, W. Qi, M. Xu, L. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1300.
- [56] M. Clemente-León, C. Mingotaud, B. Agricole, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaès, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1114.
- [57] B. Wang, R. N. Vyas, S. Shaik, *Langmuir* **2007**, *23*, 11120.
- [58] S. Liu, Z. Tang, *Nano Today* **2010**, *5*, 267.
- [59] A. Kuhn, F. C. Anson, *Langmuir* **1996**, *12*, 5481.
- [60] A. M. Douvas, E. Makarona, N. Glezos, P. Argitis, J. A. Mielczarski, E. Mielczarski, *ACS Nano* **2008**, *2*, 733.
- [61] R. J. Errington, S. S. Petkar, B. R. Horrocks, A. Houlton, L. H. Lie, S. N. Patole, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1254.
- [62] Y.-F. Song, N. McMillan, D.-L. Long, S. Kane, J. Malm, M. O. Riehle, C. P. Pradeep, N. Gadegaard, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1340.
- [63] C. R. Mayer, S. Neveu, V. Cabuil, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 501.
- [64] M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuinness, D. L. Allara, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *126*, 370.

- [65] M. Lu, W. M. Nolte, T. He, D. A. Corley, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 442.
- [66] T. He, J. He, M. Lu, B. Chen, H. Pang, W. F. Reus, W. M. Nolte, D. P. Nackashi, P. D. Franzon, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14537.
- [67] N. Joo, S. Renaudineau, G. Delapierre, G. Bidan, L. M. Chamoreau, R. Thouvenot, P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5043.
- [68] A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837.
- [69] V. Duffort, R. Thouvenot, C. Afonso, G. Izzet, A. Proust, *Chem. Commun.* **2009**, 6062.
- [70] B. Matt, J. Moussa, L. M. Chamoreau, C. Afonso, A. Proust, H. Amouri, G. Izzet, *Organometallics* **2012**, *31*, 35.
- [71] M. M. Lorion, B. Matt, S. Alves, A. Proust, G. Poli, J. Oble, G. Izzet, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12607.
- [72] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, *J. Chem. Res.* **1977**, 46.
- [73] J. Pinson, in *Aryl Diazonium Salts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**, pp. 1.
- [74] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- [75] C. Yvon, A. Macdonell, S. Buchwald, A. J. Surman, N. Follet, J. Alex, D.-L. Long, L. Cronin, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3810.
- [76] B. Matt, X. Xiang, A. L. Kaledin, N. Han, J. Moussa, H. Amouri, S. Alves, C. L. Hill, T. Lian, D. G. Musaev, G. Izzet, A. Proust, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1737.
- [77] B. Keita, L. Nadj, D. Belanger, C. P. Wilde, M. Hilaire, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *384*, 155.
- [78] Y. R. Leroux, H. Fei, J. M. Noel, C. Roux, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039.
- [79] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 19.
- [80] T. Morita, S. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8732.
- [81] F. Hauquier, J. Ghilane, B. Fabre, P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2748.
- [82] Q. Li, C. Batchelor-McAuley, N. S. Lawrence, R. S. Hartshorne, R. G. Compton, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 2462.
- [83] G. Liu, T. Böcking, J. J. Gooding, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *600*, 335.
- [84] K. Rajeshwar, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2007**.
- [85] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 219.
- [86] L. Pettersson, I. Andersson, L. O. Oehman, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4726.
- [87] G. B. McGarvey, J. B. Moffat, *J. Mol. Catal.* **1991**, *69*, 137.
- [88] L. A. Combs-Walker, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4016.
- [89] R. Neumann, M. Dahan, *Polyhedron* **1998**, *17*, 3557.
- [90] M. Rusu, L. Muresan, A. R. Tomsa, D. Rusuc, G. Marcua, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **2000**, *30*, 499.
- [91] D. M. Fernandes, L. Cunha-Silva, R. A. S. Ferreira, S. S. Balula, L. D. Carlos, B. de Castro, C. Freire, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16697.
- [92] K. Maeda, S. Himeno, T. Osakai, A. Saito, T. Hori, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *364*, 149.
- [93] J.-i. Nambu, T. Ueda, S.-X. Guo, J. F. Boas, A. M. Bond, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7364.
- [94] S. Himeno, M. Takamoto, T. Ueda, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *465*, 129.
- [95] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
- [96] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109.

- [97] E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1336.
- [98] A. Sinitskii, A. Dimiev, D. A. Corley, A. A. Fursina, D. V. Kosynkin, J. M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1949.
- [99] R. D. Costa, J. Malig, W. Brenner, N. Jux, D. M. Guldi, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2013**, *25*, 2600.
- [100] S. Seo, M. Min, S. M. Lee, H. Lee, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1920.
- [101] J.-P. Tessonier, S. Goubert-Renaudin, S. Alia, Y. Yan, M. A. Barteau, *Langmuir* **2012**, *29*, 393.
- [102] X. Ke, S. Turner, M. Quintana, C. Hadad, A. Montellano-López, M. Carraro, A. Sartorel, M. Bonchio, M. Prato, C. Bittencourt, G. Van Tendeloo, *Small* **2013**, *9*, 3922.
- [103] K. Kume, N. Kawasaki, H. Wang, T. Yamada, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 3801.
- [104] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19912.
- [105] W. A. de Heer, C. Berger, M. Ruan, M. Sprinkle, X. Li, Y. Hu, B. Zhang, J. Hankinson, E. Conrad, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2011**, *108*, 16900.
- [106] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- [107] L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke, M. Persson, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 086101.
- [108] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- [109] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805.
- [110] J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. Atre, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529.
- [111] H. Valkenier, E. H. Huisman, P. A. van Hal, D. M. de Leeuw, R. C. Chiechi, J. C. Hummelen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4930.
- [112] C. A. Szafranski, W. Tanner, P. E. Laibinis, R. L. Garrell, *Langmuir* **1998**, *14*, 3570.
- [113] R. S. Stojanovic, A. M. Bond, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 56.
- [114] E. I. Rogers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2729.
- [115] S. Zhang, C. M. Cardona, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **2006**, 4461.
- [116] T. M. Willey, A. L. Vance, C. Bostedt, T. van Buuren, R. W. Meulenbergh, L. J. Terminello, C. S. Fadley, *Langmuir* **2004**, *20*, 4939.
- [117] D. Mercier, S. Boujday, C. Annabi, R. Villanneau, C.-M. Pradier, A. Proust, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13217.
- [118] T. Kakiuchi, M. Iida, N. Gon, D. Hobara, S.-i. Imabayashi, K. Niki, *Langmuir* **2001**, *17*, 1599.
- [119] T. Kudernac, S. Lei, J. A. A. W. Elemans, S. De Feyter, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 402.
- [120] G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A.-J. Attias, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1360.
- [121] L. Piot, F. Silly, L. Tortech, Y. Nicolas, P. Blanchard, J. Roncali, D. Fichou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12864.

- [122] H. Spillmann, A. Kiebele, M. Stöhr, T. A. Jung, D. Bonifazi, F. Cheng, F. Diederich, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2006**, *18*, 275.
- [123] J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nature* **2003**, *424*, 1029.
- [124] R. Madueno, M. T. Räsänen, C. Silien, M. Buck, *Nature* **2008**, *454*, 618.
- [125] J. Teyssandier, N. Battaglini, M. Seydou, G. Anquetin, B. Diawara, X. Sun, F. Maurel, P. Lang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8737.
- [126] D. Zhong, F. L. Sousa, A. Müller, L. Chi, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7156.

Annexes

Table des Annexes

Annexe A - Partie expérimentale..... 143

I - Matériels et Méthodes.....	143
I.1 - Produits Chimiques	143
I.2 - Méthodes de Caractérisations.....	143
II - Synthèses et caractérisations	145
Ar-N ₃ Et ₂	145
C ₄ Sac.....	146
Cl ₃ GeC ₆ H ₄ I	147
Cl ₃ SnC ₆ H ₄ I.....	148
K ^{Mo} _∅	149
K ^{Mo} _{Sn} [Fc].....	150
K ^{Mo} _{Sn} [I]	152
K ^{Mo} _{Sn} [N ₂ ⁺]	154
K ^{Mo} _{Sn} [N ₃ Et ₂].....	156
K ^{Mo} _{Sn} [NH ₂]	158
K ^W _∅	160
K ^W _{Ge} [I]	162
K ^W _{Ge} [N ₂ ⁺].....	164
K ^W _{Ge} [N ₃]	166
K ^W _{Ge} [N ₃ Et ₂]	168
K ^W _{Ge} [NH ₂]	170
K ^W _{Ge} [S-S].....	172
K ^W _{Sn} [C ₁ OH]	174
K ^W _{Sn} [C ₁ Sac]	176
K ^W _{Sn} [C ₄ OH]	178
K ^W _{Sn} [C ₄ Sac]	180

Annexe B : Microscopies à champ proche..... 183

Microscope à effet tunnel - STM.....	183
Microscope à force atomique - AFM	184

Annexe C : Détermination de k_{ET} 187

Annexe A - Partie expérimentale

I - Matériels et Méthodes

I.1 - Produits Chimiques

Tous les réactifs employés sont commerciaux et ont été achetés auprès de Alfa-Aesar, Aldrich ou Acros pour les produits chimiques, Fisher, VWR-Prolabo ou Acros pour les solvants. Sauf mention particulière, tous ces produits sont utilisés directement. Lorsque cela est nécessaire, l'acétonitrile et le dichlorométhane sont distillés sur hydrure de calcium, le tétrahydrofurane et l'éther diéthylique sur sodium/benzophénone.

I.2 - Méthodes de Caractérisations

I.2.1 - Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouge sont enregistrés sur des composés solides dilués à environ 2 % en masse dans le KBr. La gamme d'enregistrement est de 4000 à 250 cm^{-1} sur un spectromètre Bio-Rad WinIR FTS 165 FT-IR. La résolution digitale est de 4 cm^{-1} . Chaque spectre résulte de la combinaison de 16 ou 32 acquisitions.

I.2.2 - Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^1H , ^{31}P et ^{119}Sn , ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker (Avance II 300 MHz, équipé d'une sonde QNP, Avance III 300 et 400 MHz Nanobay, équipé d'une sonde BBFO, Avance III 600 MHz, équipé d'une sonde BBFO), avec des tubes de 5 mm de diamètre.

Les spectres RMN ^1H sont référencés par rapport au signal du tétraméthylsilane. Le signal du solvant est utilisé comme référence interne. Pour la RMN ^{31}P , la référence est l'acide phosphorique à 85 %, mesurée par la méthode de substitution. Pour la RMN ^{119}Sn les déplacements sont référencés par rapport au tétraméthylétain. La calibration a été faite sur du chlorure de tributylétain ($\delta=0.3$ ppm).

I.2.3 - Électrochimie

Les cyclovoltampérogrammes ont été enregistrés en utilisant un système CH660 (CH Instrument) ou un Autolab PGSTAT 100 (Metrohm).

Le montage employé est un montage standard à trois électrodes avec une contre électrode de platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS) équipée d'une embase. Les mesures d'espèces en solution ont été effectuées avec une électrode de travail en carbone vitreux. Pour les mesures des surfaces modifiées (carbone vitreux, or, silicium), l'échantillon servait d'électrode de travail.

I.2.4 - Analyses Élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées par l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ICSN), à Gif-sur-Yvette.

I.2.5 - Spectrométrie de masse

Les spectres de masse à ionisation électrospray (ESI-MS) ont été enregistrés sur un spectromètre à piège à ions Bruker Esquire 3000 équipé avec une source ESI orthogonale opérant dans le mode des ions négatifs. Le potentiel du capillaire est fixé à 3500 V. Les tensions en sortie du capillaire, le cône 1 et le cône 2 d'échantillonnage sont généralement fixées à -40, -10, et -6 V, respectivement, dans le but de minimiser la décomposition, in situ, des solutions. Les échantillons ($10 \text{ pmol} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) sont introduits sous forme d'une solution $10 \text{ pmol} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ dans l'acétonitrile, avec un débit de $120 \mu\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ contrôlé par un pousse-seringue.

I.2.6 - Micro-onde

Les synthèses assistées par micro-ondes (MILESTONE START S) ont été réalisées dans des réacteurs sous pression atmosphérique équipés d'un contrôleur de température (dans des conditions opératoires d'environ 40W)

I.2.7 - STM

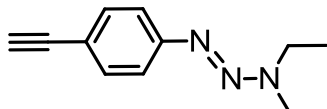
Les images STM ont été mesurées sur un microscope PicoSPM (Molecular Imaging, Agilent technologies) avec des pointes découpées dans un fil en alliage platine/iridium.

I.2.8 - AFM

Les images AFM ont été enregistrées avec un microscope Pico-LE (Molecular Imaging, Agilent technologies) avec des pointes de silicium recouvertes d'un alliage platine/iridium.

II - Synthèses et caractérisations

3,3-diéthyl-1-(4-éthynylphenyl)triazène

Ar-N₃Et₂C₁₂H₁₅N₃201.27 g.mol⁻¹

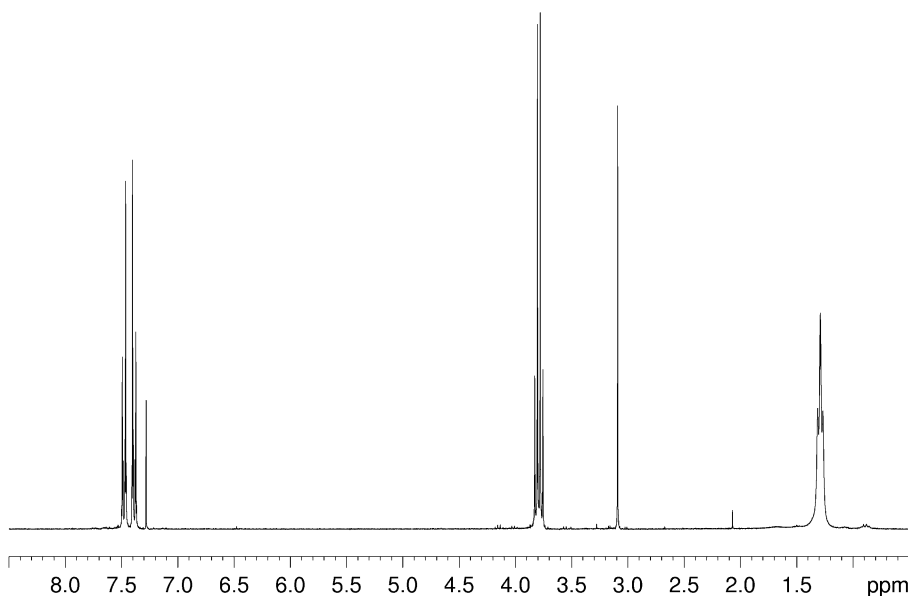
huile orangée

Mode opératoire

Ce produit a été synthétisé en adaptant une procédure de la littérature.¹ 1.17 g d'éthynylaniline (10.0 mmol) sont suspendus dans 30.0 mL d'HCl 10 % (m/m) aqueux. La suspension est refroidie à -10 °C et une solution de 0.69 g de nitrite de sodium (10.0 mmol) dans 20.0 mL d'eau est ajoutée goutte à goutte. La solution est agitée 15 min à -10 °C puis 11.0 mL de diéthylamine (7.8 g, 0.1 mol) sont ajoutés goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH basique. Le produit est extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur MgSO₄ et évaporée pour donner 2.0 g d'une huile orangée (99 %).

Analyses

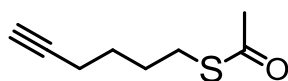
RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ=7.48 (dt, ³J_{H,H}=8.5 Hz, ⁴J_{H,H}=2.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (dt, ³J_{H,H}=8.5 Hz, ⁴J_{H,H}=2.0 Hz, 2H, Ar-H), 3.79 (q, ³J_{H,H}=7.0 Hz, 4H, CH₂-CH₃), 3.09 (s, 1H, C≡CH), 1.29 (t, ³J_{H,H}=7.0 Hz, 6H, CH₂-CH₃)



Spectre RMN ¹H de Ar-N₃Et₂ dans CDCl₃.

¹ G. Li, X. Wang, J. Li, X. Zhao, F. Wang, *Tetrahedron* **2006**, 62, 2576

Thioacétate de 5-hexynyle

C₄SAcC₈H₁₂OS156.25 g.mol⁻¹

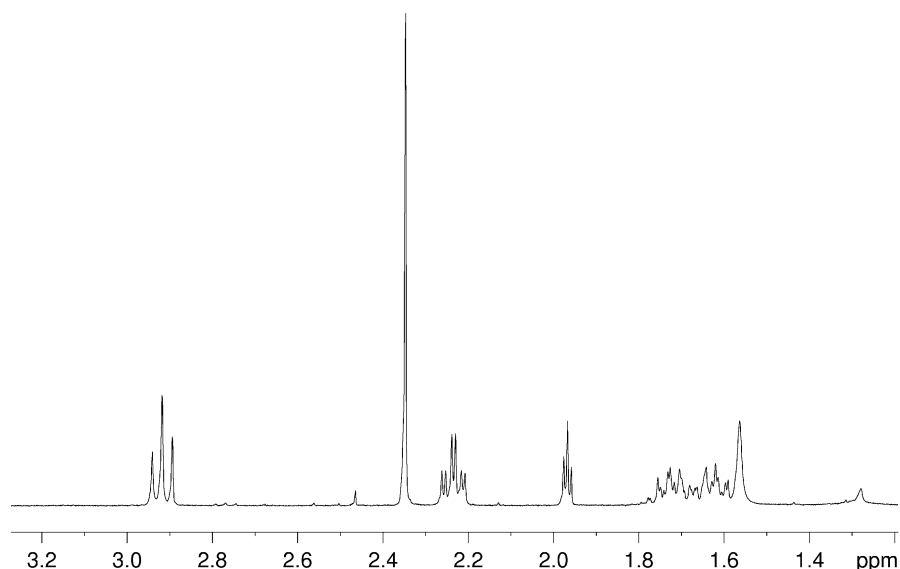
huile incolore

Mode opératoire

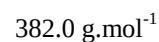
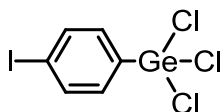
Ce produit a été synthétisé en adaptant une procédure de la littérature.¹ Dans un shlenk bien sec sous argon, 0.79 g de triphénylphosphine (3.0 mmol) sont dissous dans 3.0 mL de THF fraîchement distillé. La solution est refroidie à 0°C, puis 0.59 mL d'azodicarboxylate de diisopropyle (0.61 g, 3.0 mmol) sont ajoutés. Après 15 min d'agitation à 0°C, une solution de 0.23 mL de 5-hexyn-1-ol (0.20 g, 2.0 mmol) et 0.21 mL d'acide thioacétique (0.23 g, 3.0 mmol) dans 2.0 mL de THF distillé sous argon refroidie à 0°C est ajoutée goutte à goutte. Le mélange est lentement réchauffé jusqu'à température ambiante et agité pendant 3 h. 10.0 mL de méthanol sont ajoutés et la solution est agitée 5 h pour quencher la réaction. Les solvants sont évaporés au rotavap, puis le résidu est filtré, et le solide lavé à l'éther de pétrole pour récupérer le produit. Le filtrat est évaporé au rotavap pour donner une huile jaune. Le produit est purifié par chromatographie sur silice (éluant pentane/DCM 8:2) pour donner 220 mg d'une huile incolore (70 %).

Analyses

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ=2.92 (t, ³J_{H,H}=7.0 Hz, 2H, S-CH₂-CH₂), 2.35 (s, 3H, CH₃), 2.23 (dt, ³J_{H,H}=7.0 Hz, ⁴J_{H,H}=2.5 Hz, 2H, CH₂-C≡CH), 1.97 (t, ⁴J_{H,H}=2.5 Hz, 1H, CH₂-C≡CH), 1.68 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

Spectre RMN ¹H de C₄SAc dans CDCl₃.

¹ H. A. Held, A. Roychowdhury, S. A. Benner, *Nucleosides, Nucleotides Nucleic Acids* **2003**, 22, 391.

Trichloro(4-iodophenyl)germane

huile incolore

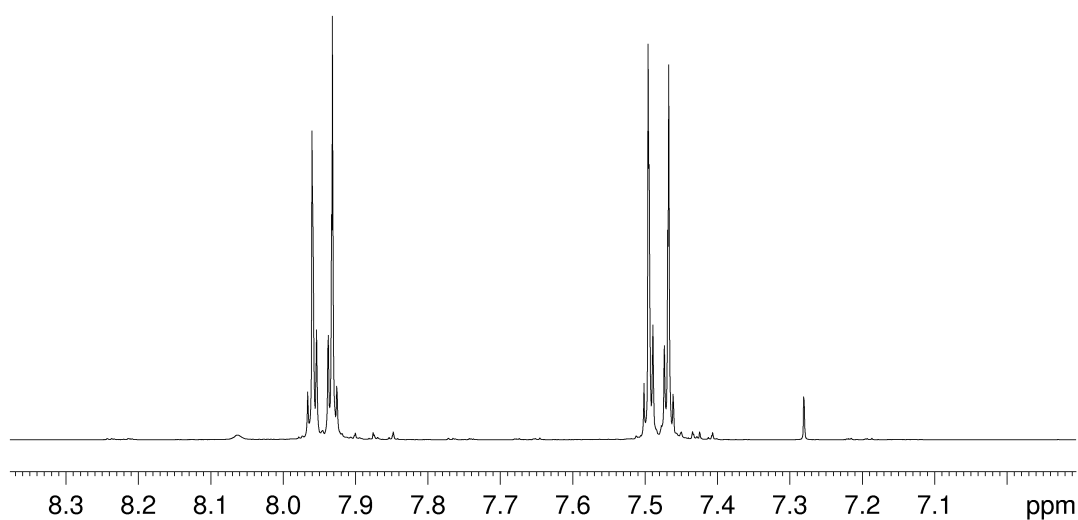
Mode opératoire

Dans un shlenk bien sec sous argon, 5.0 g de 1,4-diiodobenzène (15.2 mmol) sont dissous dans 30 mL de THF fraîchement distillé. La solution est refroidie à -30°C , puis 9.1 mL d'une solution de chlorure d'isopropylmagnésium 2 mol.L^{-1} dans le THF (18.2 mmol, 1.2 eq) sont ajoutés. Après 3 h d'agitation à -30°C , la solution est cannulée dans une solution de 3.47 mL de chlorure de germanium(IV) (6.5 g, 30.4 mmol) dans 20 mL de THF distillé sous argon, refroidie à -30°C . Le mélange est lentement réchauffé jusqu'à température ambiante et agité pendant 24 h. Le THF est alors évaporé, puis le résidu est distillé sous pression réduite à l'aide d'un four à boules (130°C) pour obtenir 1.5 g d'une huile incolore (26 %).

Analyses

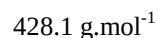
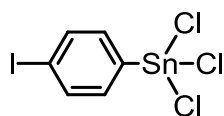
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) : $\delta=7.95$ (dt, $^3J_{\text{H,H}}=8.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}}=2.0 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.48 (dt, $^3J_{\text{H,H}}=8.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}}=2.0 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H)

AE : calc pour $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{GeI}$ (%) : C 18.87, H 1.06 ; exp : C 19.12, H 1.06



Spectre RMN ^1H de $\text{Cl}_3\text{GeC}_6\text{H}_4\text{I}$ dans CDCl_3 .

Trichloro(4-iodophenyl)stannane



solide blanc

Mode opératoire

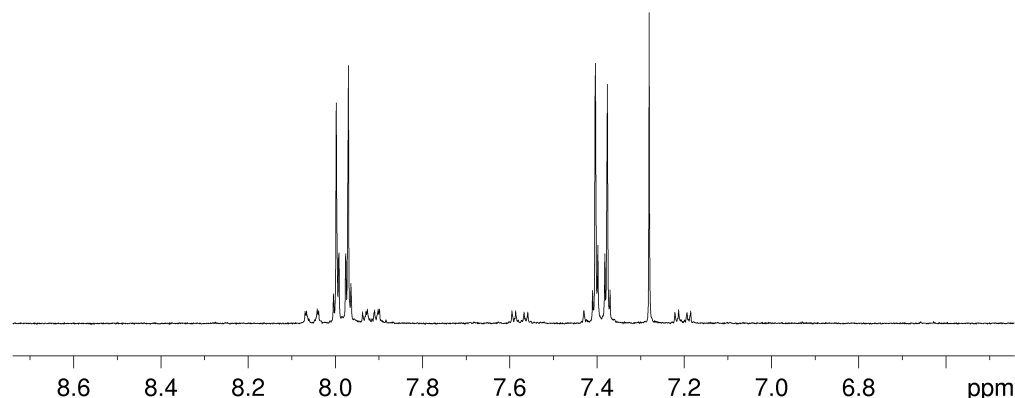
Ce produit a été synthétisé en adaptant une procédure de la littérature.¹

Étape 1, synthèse du triméthyl(4-iodophenyl)stannane : Dans un shlenk bien sec sous argon, 13.63 g de 1,4-diiodobenzène (41 mmol) sont dissous dans 80 mL de THF fraîchement distillé. La solution est refroidie à -30 °C, puis 25 mL d'une solution de chlorure d'isopropylmagnésium 2.0 mol.L⁻¹ dans le THF (50 mmol) sont ajoutés goutte à goutte. Après 5 h d'agitation à -30 °C, la solution est cannulée dans une solution de chlorure de triméthylstannane (9.1 g, 45.5 mmol) dans 50 mL de THF distillé sous argon, refroidie à -30 °C. Après une heure sous agitation à -30 °C le mélange est lentement réchauffé jusqu'à température ambiante et agité pendant 24 h. Le THF est alors évaporé, puis le résidu est solubilisé dans l'éther. Après trois lavages par une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et deux lavages à l'eau, la phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et concentrée pour obtenir un produit brut qui est purifié par distillation sous vide à l'aide d'un four à boules (120 °C) pour donner 12.0 g d'un solide blanc (80 %).

Étape 2, synthèse du trichloro(4-iodophenyl)stannane : Le triméthyl(4-iodophenyl)stannane (6.0 g, 16.3 mmol) est placé dans un réacteur scellé en présence de tétrachlorure d'étain (15.4 mL, 131 mmol) sous argon. Le mélange est chauffé à 120 °C sous irradiation micro-onde pendant 70 min. Après retour à température ambiante, le brut de réaction est évaporé sous pression réduite pour éliminer les coproduits à base de dérivés d'étain. Le solide brun obtenu (5.6 g, 90 %) est utilisé sans autre purification.

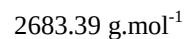
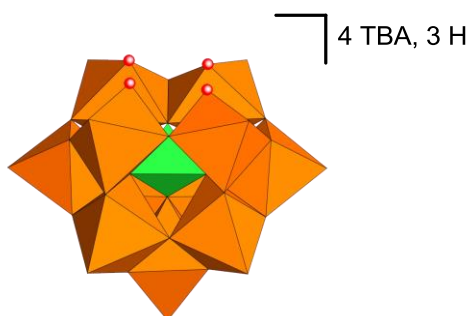
Analyses

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) : δ=7.98 (d+dd, ³J_{H,H}=8.0 Hz, ⁴J_{Sn,H}=42.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.39 (d+dd, ³J_{H,H}=8.0 Hz, ³J_{Sn,H}=112.0 Hz, 2H, Ar-H)



Spectre RMN ¹H de Cl₃SnC₆H₄I dans CDCl₃.

¹ B. Matt, J. Moussa, L. M. Chamoreau, C. Afonso, A. Proust, H. Amouri, G. Izzet, *Organometallics* **2012**, 31, 35.



solide jaune

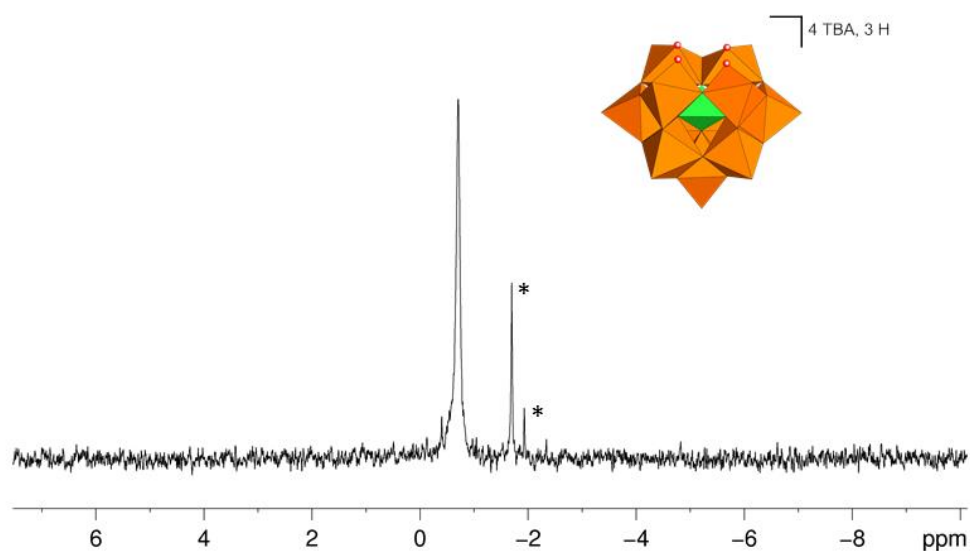
Mode opératoire

Ce produit a été synthétisé en adaptant une procédure de la littérature.¹ 7.3 g de $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (4.0 mmol) sont dissous dans 100 mL d'eau distillée. Li_2CO_3 est ajouté par portions jusqu'à ce que le pH de la solution atteigne 4.3, puis 18.0 g de TBABr sont ajoutés pour précipiter le produit. Le solide est solubilisé dans un minimum d'acétonitrile et recristallisé par évaporation pour obtenir 7.5 g d'un solide jaune (70 %).

Analyses

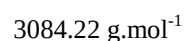
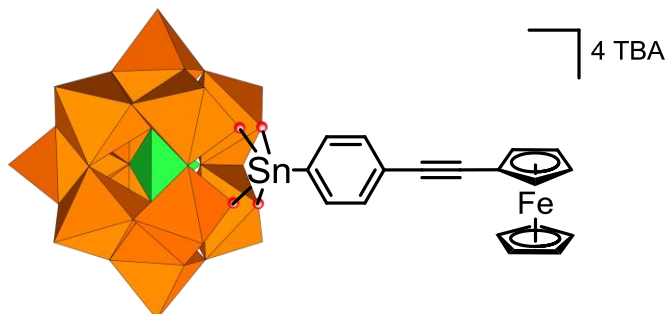
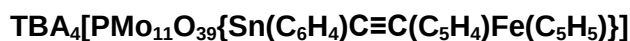
RMN ^{31}P (121 MHz, CD_3CN) : $\delta = -0.71$

IR (KBr) : 2961 (m), 2937 (m), 2874 (m), 1484 (m), 1382 (w), 1068 (m), 1044 (m), 937 (s), 892 (m), 824 (vs), 753 (vs), 375 (m)



Spectre RMN ^{31}P de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\emptyset}$ dans CD_3CN . Les astérisques indiquent des impuretés liées à d'autres espèces lacunaires.

¹ L. A. Combs-Walker, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4016.



solide marron-vert

Mode opératoire

$\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ (0.44 g, 0.14 mmol), l'éthynylferrocène (92.0 mg, 0.44 mmol), et $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (15.4 mg, 21.9 μmol) sont placés dans un shlenk bien sec sous argon. 7.5 mL de DMF sec sont ajoutés, et la solution est dégazée par bullage à l'argon pendant 10 min. 0.41 mL de triéthylamine fraîchement distillée (0.30 g, 2.9 mmol) sont ajoutés, et la solution est dégazée pendant 1 min, puis laissée sous agitation pendant 24 h. 0.5 g de TBABr (1.6 mmol) sont ajoutés, l'insoluble est retiré par centrifugation puis un excès d'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit. Le solide est séparé par centrifugation, dissous dans un minimum d'acétonitrile et précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est séparé par centrifugation puis lavé à l'éthanol (2 $\times$ 50 mL) et à l'éther diéthylique (2 $\times$ 50 mL) pour donner 0.41 g de solide marron-vert (93 %).

Analyses

RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN) : δ =7.67 (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.0 Hz, $^3J_{\text{Sn,H}}$ =95.5 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.52 (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.0 Hz, $^3J_{\text{Sn,H}}$ =33.0 Hz, 2H, Ar-*H*), 4.56 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ =3.5 Hz, 2H, Cp-*H*), 4.33 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ =3.5 Hz, 2H, Cp-*H*), 4.29 (s, 5H, Cp-*H*), 3.17 (s, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.66 (s, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.43 (s, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) 1.02 (s, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

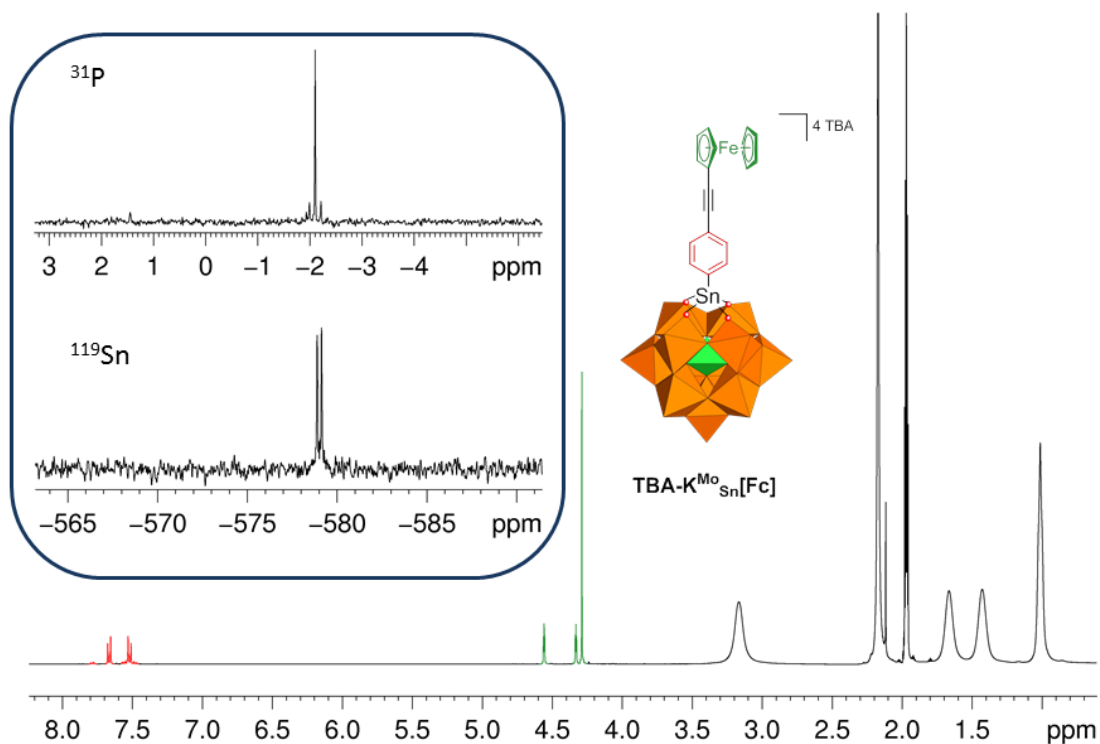
RMN ^{31}P (162 MHz, CD_3CN) : δ =-2.10 (s+d, $^2J_{\text{Sn,P}}$ =35.0 Hz)

RMN ^{119}Sn (149 MHz, CD_3CN) : δ =-579.0 (d, $^2J_{\text{Sn,P}}$ =36.5 Hz)

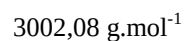
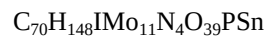
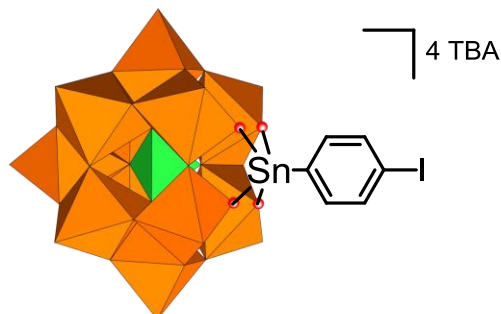
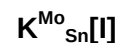
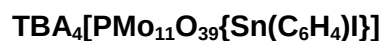
Masse (ESI-), m/z (%) : 1178.5 (100) $[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^{2-}$ calc 1178.9, 1299.1 (44) $[\text{M}+2\text{TBA}]^{2-}$ calc 1299.6

IR (KBr) : 2960 (m), 2935 (m), 2872 (m), 2202 (w), 1482 (m), 1380 (w), 1061 (m), 1035 (m), 943 (s), 867 (m), 802 (vs), 787 (vs), 383 (m)

AE : calc pour $C_{82}H_{157}FeMo_{11}N_4O_{39}PSn$ (%) : C 31.94, H 5.13, N 1.81 ; exp : C 31.74, H 5.24, N 1.93



Spectre RMN ^1H , ^{31}P (encadré haut) et ^{119}Sn (encadré bas) de $K^{Mo}_{Sn}[Fc]$ dans CD_3CN .



solide jaune

Mode opératoire

$\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$ (0.5 g, 0.19 mmol) est dissous dans 12.5 mL d'acétonitrile. 52 μL de triéthylamine (37.8 mg, 0.37 mmol) sont ajoutés à la solution. Une solution de trichloro(4-iodophenyl)stannane (0.12 g, 0.28 mmol) dans 2.5 mL d'acétonitrile est ajoutée, et le mélange trouble est agité pendant 15 minutes à température ambiante. 0.18 g de TBABr (0.56 mmol) sont ajoutés et la solution est filtrée pour éliminer l'insoluble. 50 mL d'un mélange THF/éther diéthylique (1:1) sont ajoutés pour précipiter le produit. Le solide est lavé à l'eau (50 mL) et au THF (50 mL) pour donner 370 mg d'un solide jaune (66 %).

Analyses

RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN) : $\delta=7.81$ (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Hz, $^3J_{\text{Sn,H}}=30.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.43 (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Hz, $^3J_{\text{Sn,H}}=94.5$ Hz, 2H, Ar-H), 3.17 (m, 32H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.66 (m, 32H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.43 (sex, $^3J_{\text{H,H}}=7.0$ Hz, 32H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3) 1.02 (t, $^3J_{\text{H,H}}=7.0$ Hz, 48H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3)

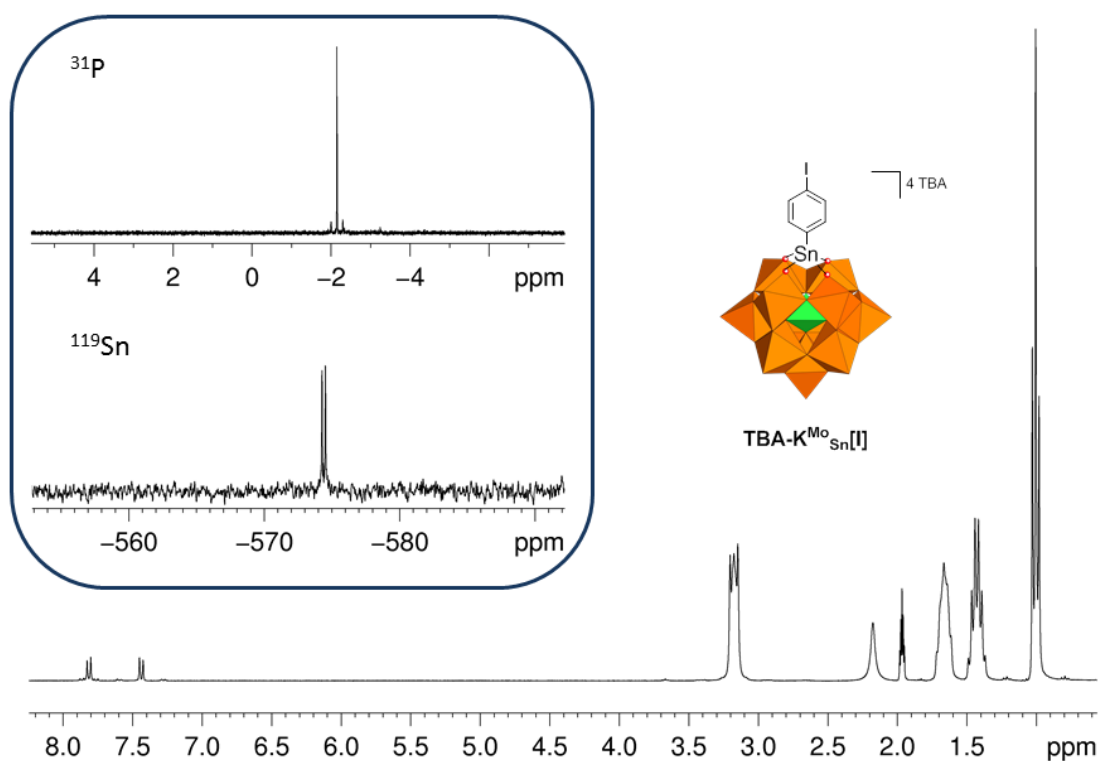
RMN ^{31}P (121 MHz, CD_3CN) : $\delta=-2.15$ (s+d, $^2J_{\text{Sn,P}}=36.0$ Hz)

RMN ^{119}Sn (149 MHz, CD_3CN) : $\delta=-574.4$ (d, $^2J_{\text{Sn,P}}=37.0$ Hz)

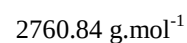
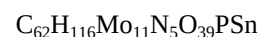
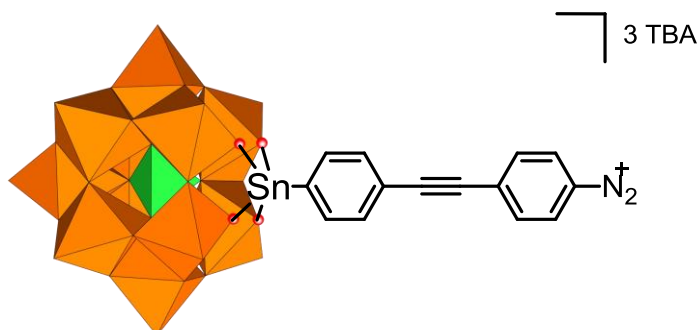
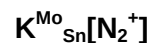
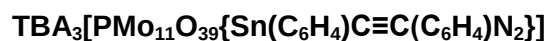
Masse (ESI-), m/z (%) : 1135.4 (69) $[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^{2-}$ calc 1137.3, 1259.1 (100) $[\text{M}+2\text{TBA}]^{2-}$ calc 1258.6

IR (KBr) : 2959 (m), 2931 (m), 2872 (m), 1482 (m), 1380 (w), 1061 (m), 1035 (m), 943 (s), 866 (m), 806 (vs), 785 (vs), 385 (m)

AE : calc pour $C_{70}H_{148}IMo_{11}N_4O_{39}PSn$ (%) : C 28.01, H 4.97, N 1.87 ; exp : C 28.01, H 5.21, N 1.82



Spectre RMN ^1H , ^{31}P (encadré haut) et ^{119}Sn (encadré bas) de $K^{Mo}_{Sn}[I]$ dans CD_3CN .



solide verdâtre

Mode opératoire

45.0 mg de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ (15.0 μmol) sont dissous dans 2.0 mL d'acétonitrile. 1.5 mL de TFA 0.1 mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile (150.0 μmol) sont ajoutés goutte à goutte et la solution est agitée pendant 15 min à température ambiante. 150.0 mg de TBAPF₆ (0.4 mmol) sont ajoutés et le produit est précipité par addition d'éther diéthylique en excès. On obtient 147 mg d'un solide jaune contenant un excès de TBAPF₆ impossible à enlever sans dégrader le produit.

Analyses

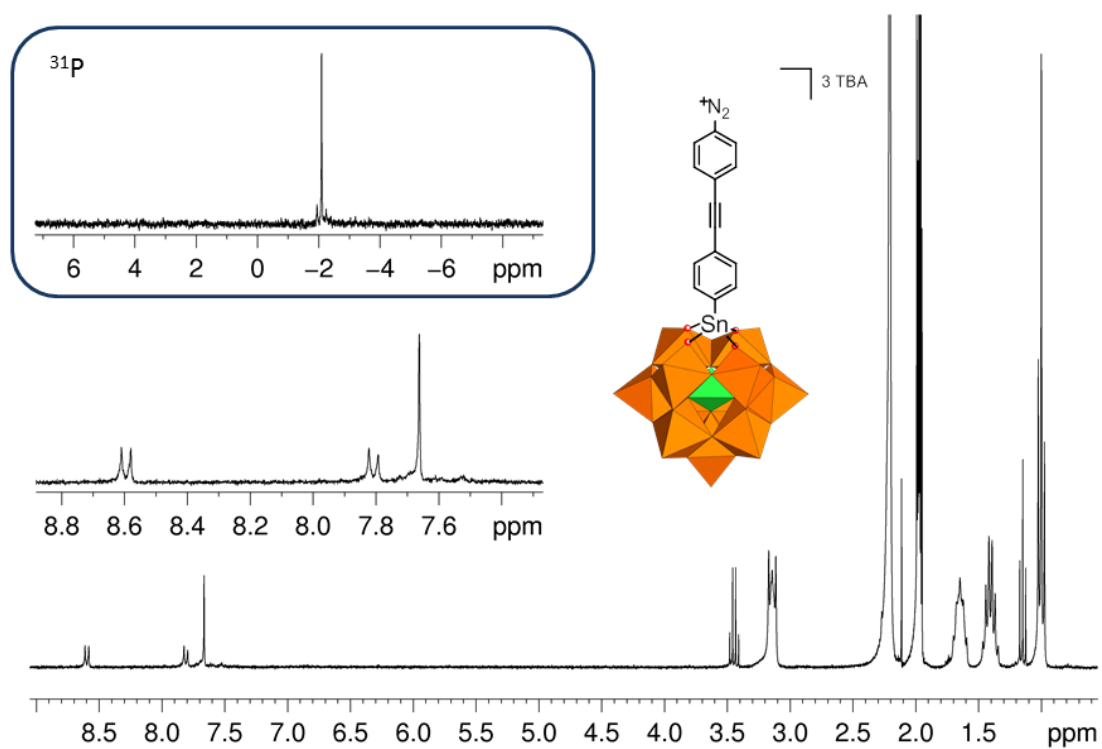
RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN) : δ =8.60 (d, ³J_{H,H}=9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.81 (d, ³J_{H,H}=9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (s, 4H, Ar-H), 3.14 (m, 30H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.64 (s, 30H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.40 (s, 30H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃) 1.00 (s, 45H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

RMN ³¹P : δ =-2.09 (s+d, ²J_{Sn,P}=36.0 Hz)

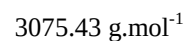
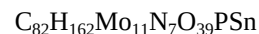
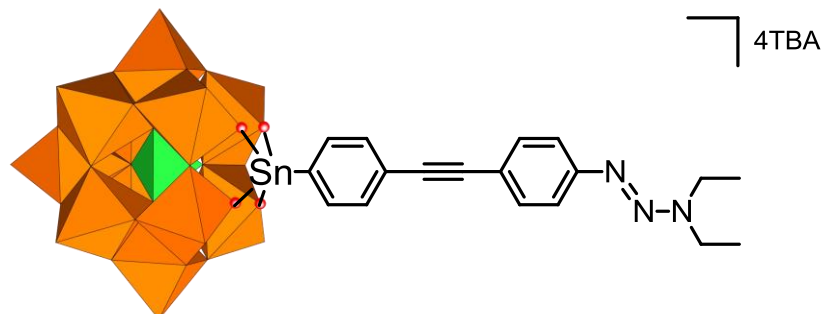
Masse : le produit se dégrade

IR (KBr) : 2960 (m), 2927 (m), 2872 (m), 2253 (w), 2207 (w), 1571 (m), 1482 (m), 1379 (w), 1062 (m), 1035 (m), 946 (s), 872 (s), 801 (vs), 786 (vs), 384 (m)

AE : le produit se dégrade trop rapidement



Spectre RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$ dans CD_3CN .



solide beige

Mode opératoire

$\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ (0.20 g, 66.6 μmol), $\text{Ar-N}_3\text{Et}_2$ (40.2 mg, 0.2 mmol), et $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (7.0 mg, 10.0 μmol) sont placés dans un shlenk bien sec sous argon. 3.0 mL de DMF sec sont ajoutés et la solution est dégazée par bullage à l'argon pendant 10 min. 0.19 mL de triéthylamine fraîchement distillée (0.14 g, 1.3 mmol) sont ajoutés et la solution est dégazée pendant 1 min, puis laissée sous agitation pendant 24 h. 0.5 g de TBABr (1.6 mmol) sont ajoutés, l'insoluble est retiré par centrifugation puis un excès d'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit. Le solide est séparé par centrifugation, puis dissous dans un minimum d'acétonitrile, et précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est à nouveau séparé par centrifugation, puis lavé à l'éthanol ($2 \times 50 \text{ mL}$) et à l'éther diéthylique ($2 \times 50 \text{ mL}$) pour donner 153 mg de solide beige (77 %).

Analyses

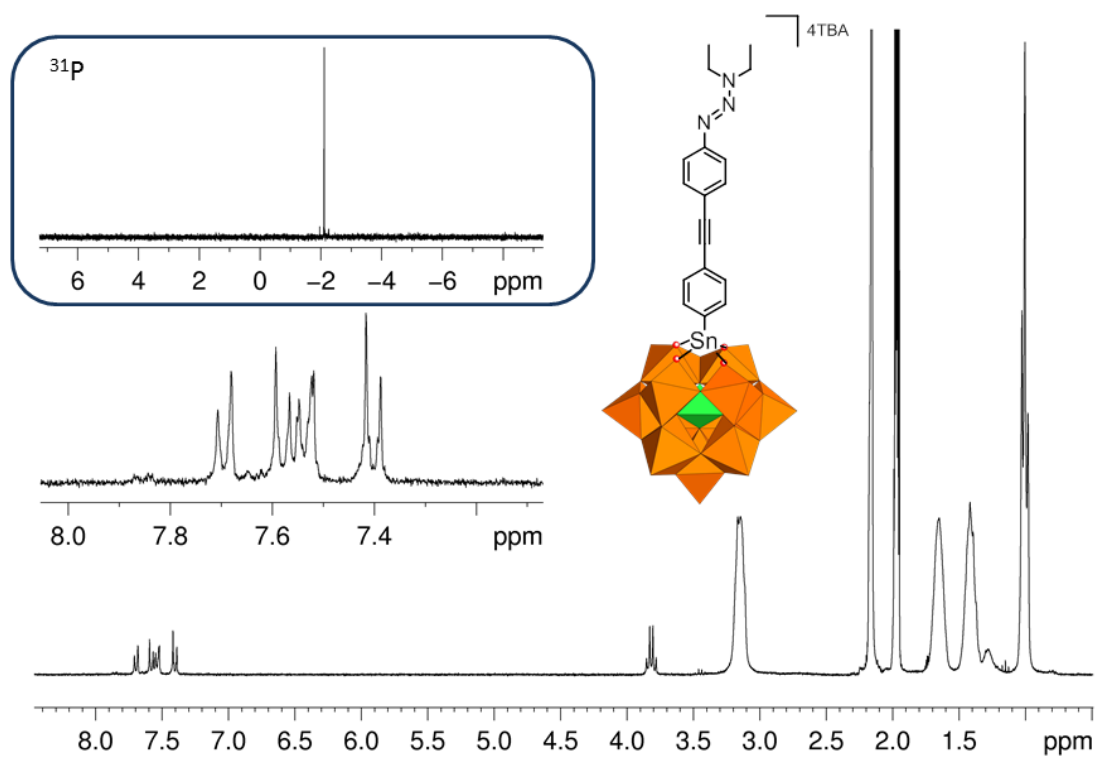
RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN) : $\delta=7.69$ (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}=8.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{Sn,H}}=95.0 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.58 (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}=8.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{Sn,H}}=32.0 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.53 (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.40 (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 3.81 (q, $^3J_{\text{H,H}}=7.0 \text{ Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.15 (s, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.65 (s, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.40 (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.28 (s, 6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.00 (t, $^3J_{\text{H,H}}=7.0 \text{ Hz}$, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

RMN ^{31}P (121 MHz, CD_3CN) : $\delta=-2.11$ (s+d, $^2J_{\text{Sn,P}}=36.5 \text{ Hz}$)

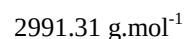
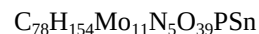
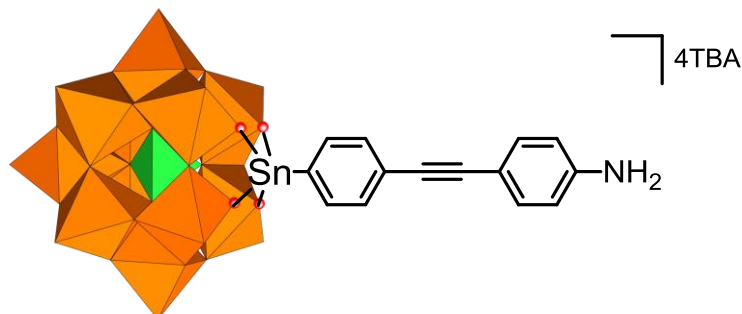
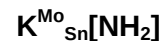
Masse (ESI-), m/z (%) : 701.93 (46) $[\text{M}+\text{H}]^{3-}$ calc 702.52, 1174.54 (16) $[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^{2-}$ calc 1174.52

IR (KBr) : 2961 (m), 2931 (m), 2873 (m), 1483 (m), 1383 (w), 1338 (w), 1240 (w), 1062 (m), 1035 (m), 944 (s), 866 (m), 807 (vs), 789 (vs), 386 (m)

AE : calc pour $C_{82}H_{157}FeMo_{11}N_4O_{39}PSn$ (%) : C 32.02, H 5.31, N 3.19 ; exp : C 31.83, H 5.12, N 3.20



Spectre RMN ^1H , ^{31}P (encadré) de $K^{Mo}_{Sn}[N_3Et_2]$ dans CD_3CN .



solide verdâtre

Mode opératoire

$\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ (0.10 g, 33 μmol), 4-éthynylaniline (8.8 mg, 75 μmol), et $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (2.6 mg, 3.8 μmol) sont placés dans un shlenk bien sec sous argon. 2.0 mL de DMF sec sont ajoutés, et la solution est dégazée par bullage à l'argon pendant 5 min. 70 μL de triéthylamine fraîchement distillée (51 mg, 0.5 mmol) sont ajoutés, et la solution est dégazée pendant 1 min, puis laissée sous agitation pendant 24 h. 0.5 g de TBABr (1.6 mmol) sont alors ajoutés, l'insoluble est retiré par centrifugation puis un excès d'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit. Le solide est séparé par centrifugation, puis dissous dans un minimum d'acétonitrile, et précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est séparé par centrifugation, puis lavé à l'éthanol ($2 \times 50 \text{ mL}$) et à l'éther diéthylique ($2 \times 50 \text{ mL}$) pour donner 60 mg de solide beige (60 %).

Analyses

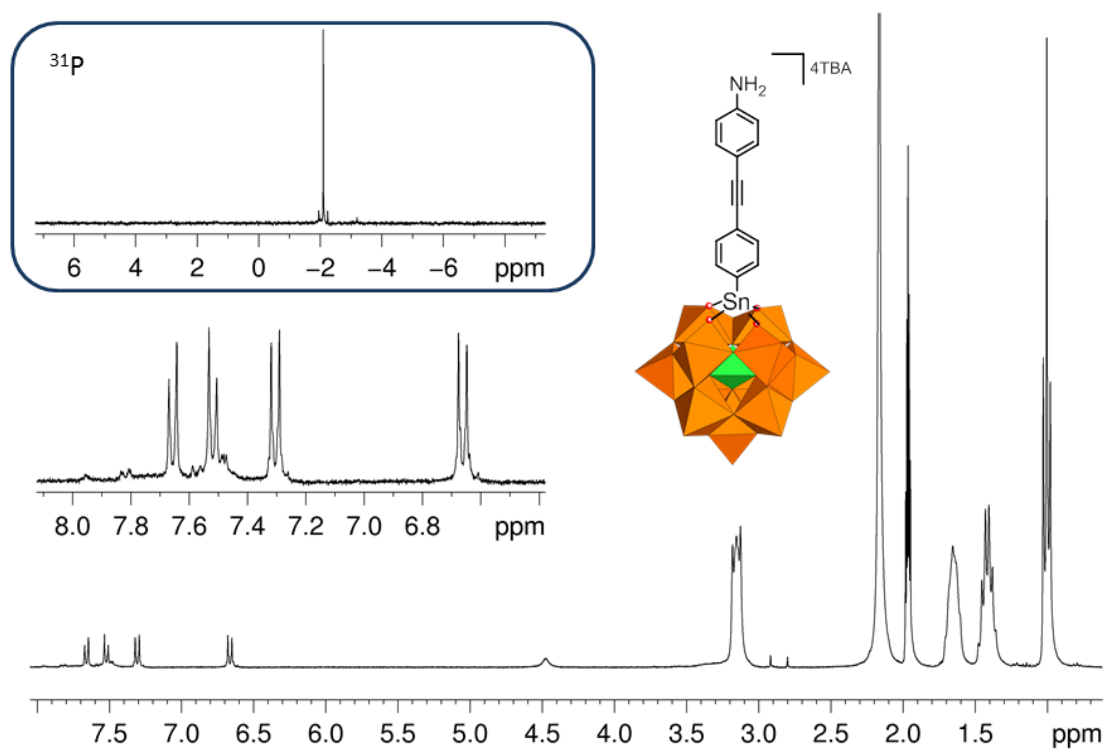
RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN) : $\delta=7.66$ (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}=8.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{Sn,H}}=95.0 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.52 (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}=8.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{Sn,H}}=33.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 7.30 (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 6.66 (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.5 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 4.48 (s, 2H, CH_2), 3.15 (m, 32H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.65 (m, 32H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.42 (sex, $^3J_{\text{H,H}}=7.0 \text{ Hz}$, 32H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3) 1.00 (t, $^3J_{\text{H,H}}=7.0 \text{ Hz}$, 48H, N- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3)

RMN ^{31}P (162 MHz, CD_3CN) : $\delta=-2.10$ (s+d, $^2J_{\text{Sn,P}}=35.0 \text{ Hz}$)

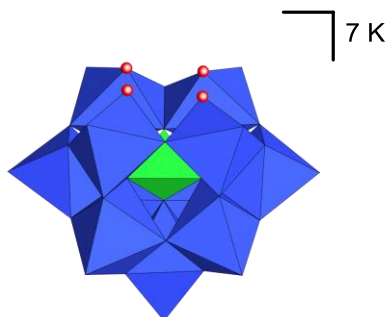
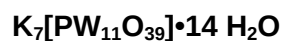
Masse (ESI-), m/z (%) : 673.58 (49) $[\text{M}+\text{H}]^+$ calc 674.15, 1131.51 (14) $[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^+$ calc 1131.96

IR (KBr) : 2960 (m), 2932 (m), 2872 (m), 2206 (w), 1621 (w), 1605 (w), 1582 (w), 1516 (w), 1482 (m), 1380 (w), 1062 (m), 1035 (m), 944 (s), 867 (s), 802 (vs), 786 (vs), 384 (m)

AE : calc pour $\text{C}_{82}\text{H}_{157}\text{FeMo}_{11}\text{N}_4\text{O}_{39}\text{PSn}$ (%) : C 31.32, H 5.19, N 2.34 ; exp : C 30.63, H 4.99, N 2.18



Spectre RMN ^1H , ^{31}P (encadré) de $K^{Mo}_{Sn}[NH_2]$ dans CD_3CN .



$\text{H}_{28}\text{K}_7\text{O}_{53}\text{PW}_{11}$
3203.09 g.mol⁻¹
solide blanc

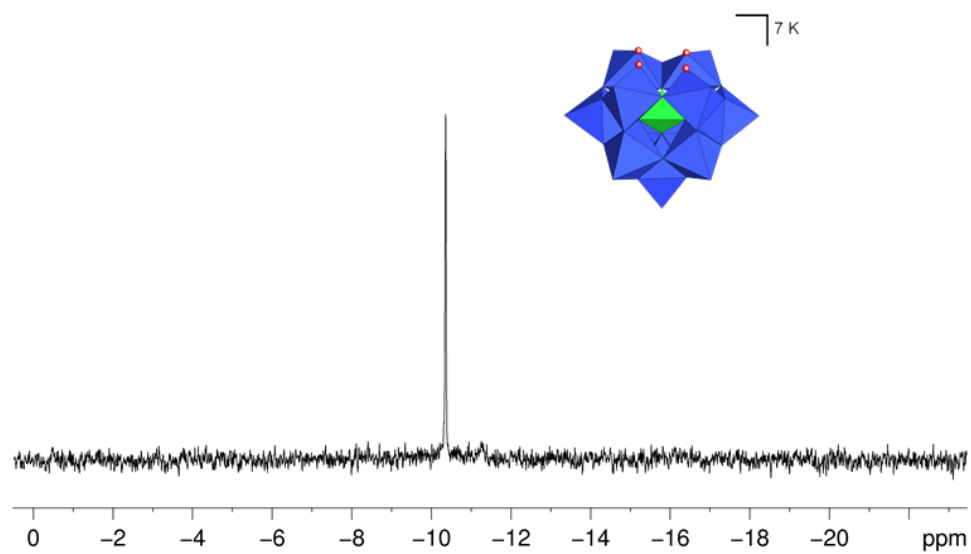
Mode opératoire

Ce produit a été synthétisé par une méthode couramment utilisée au laboratoire. À une solution de $\text{Na}_2[\text{WO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (181.5 g, 0.55 mol) dans 300 mL d'eau distillée, 50 mL d'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 1 mol.L⁻¹ dans l'eau (50 mmol) puis 88 mL d'acide acétique glacial sont progressivement ajoutés. La solution est portée à reflux pendant 1 h. Après addition de 60 g de KCl (0.81 mol), un fin précipité blanc se dépose lors du retour à température ambiante. Le précipité est filtré sur fritté puis lavé à l'éthanol froid et à l'éther diéthylique. Le solide est solubilisé dans un minimum d'eau et précipité par ajout de 28 g de KCl. Le solide blanc obtenu est filtré sur fritté, lavé à l'éthanol froid, puis séché à l'éther diéthylique, pour donner 140 g de solide blanc (87%).

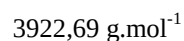
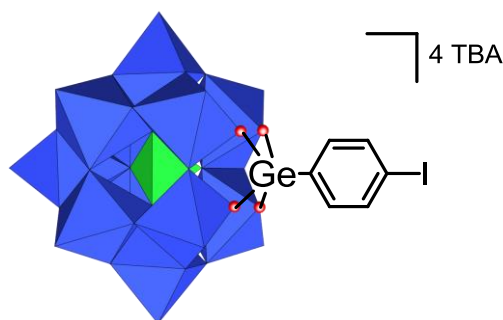
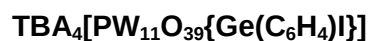
Analyses

RMN ³¹P (121 MHz, D₂O) : δ=-10.36

IR (KBr) : 1084 (m), 1041 (m), 950 (s), 899 (m), 860 (s), 808 (s), 755 (sh), 736 (s), 628 (sh), 592 (w), 510 (w), 409 (w), 352 (m), 327 (sh), 302 (w)



Spectre RMN ^{31}P de K_0^{W} dans D_2O .



solide blanc

Mode opératoire

$\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g, 0.3 mmol) est dissous dans 10 mL d'eau distillée. Une solution de trichloro(4-iodophenyl)germane (0.18 g, 0.47 mmol) dans 10 mL de DMF est ajoutée, et le mélange est agité jusqu'à devenir limpide (environ 1 h). La solution est filtrée et 0.5 g de TBABr (1.6 mmol) sont ajoutés au filtrat. Le précipité résultant est filtré et lavé à l'éthanol (2×20 mL) et à l'éther diéthylique (2×20 mL) pour obtenir 1.1 g de poudre blanche (92 %).

Analyses

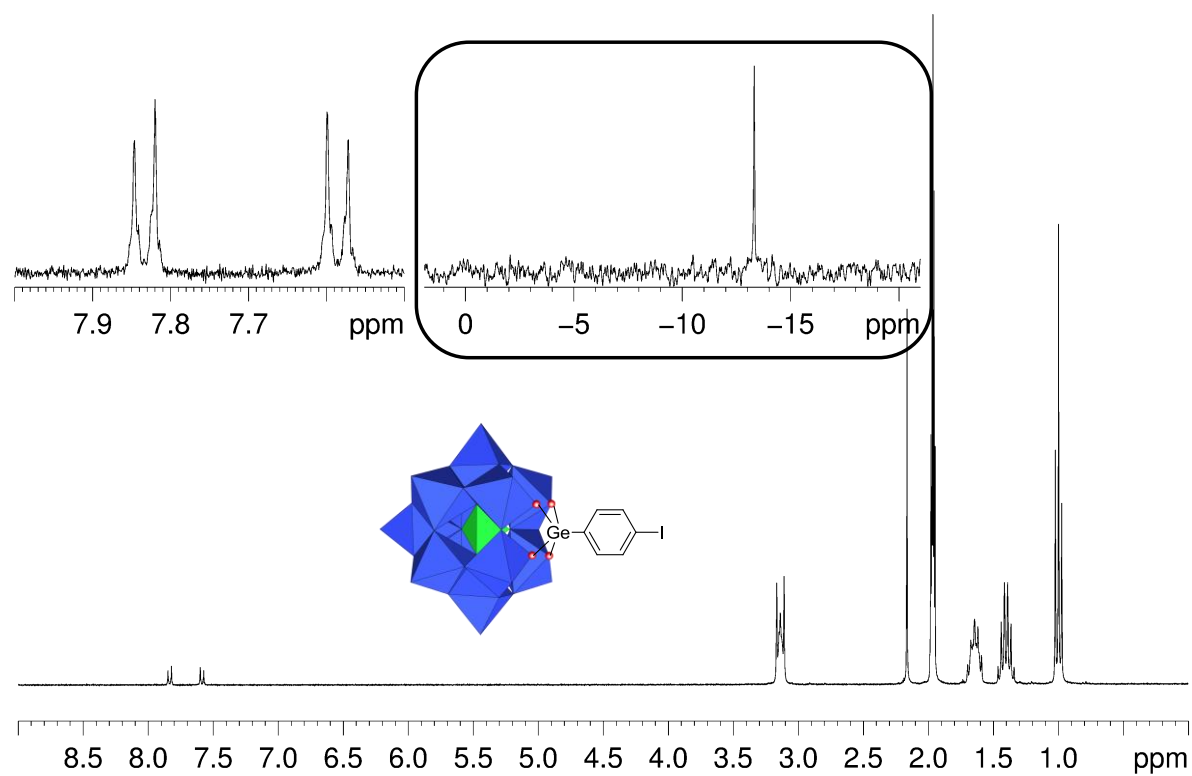
RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN) : $\delta=7.85$ (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 3.17 (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.67 (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.43 (sex, $^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Hz, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) 1.02 (t, $^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Hz, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

RMN ^{31}P (121 MHz, CD_3CN) : $\delta=-13.33$

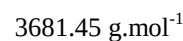
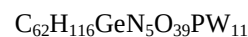
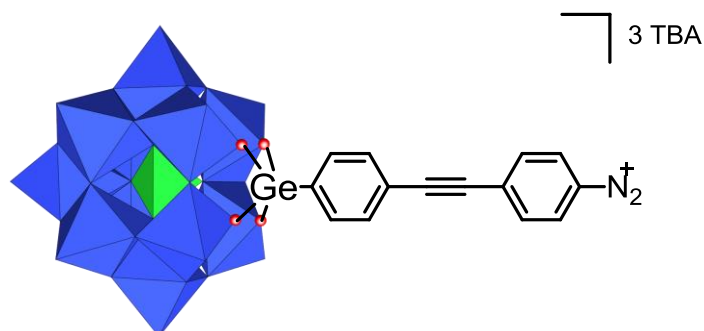
Masse (ESI-), m/z (%) : 738.3 (42) $[\text{M}]^{4-}$ calc 738.8, 984.7 (100) $[\text{M}+\text{H}]^{3-}$ calc 985.0, 1468.5 (13) $[\text{M}-\text{O}]^{2-}$ calc 1469.0, 1597.7 (13) $[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^{2-}$ calc 1598.6

IR (KBr) : 2962 (m), 2935 (m), 2874 (m), 1483 (m), 1380 (w), 1095 (m), 1074 (m), 964 (s), 887 (m), 811 (vs), 390 (m)

AE : calc pour $\text{C}_{70}\text{H}_{148}\text{GeIN}_4\text{O}_{39}\text{PW}_{11}$ (%) : C 21.43, H 3.80, N 1.43 ; exp : C 21.13, H 3.79, N 1.46



Spectre RMN ^1H , ^{31}P (encadré) de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ dans CD_3CN .



solide jaune

Mode opératoire

À partir de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$: 40.0 mg de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ (10.0 μmol) sont dissous dans 2.0 mL d'acétonitrile. 0.5 mL d'HCl 0.1 mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile (50.0 μmol) sont ajoutés et la solution est agitée pendant 5 min. 80.0 mg de TBAPF₆ (0.2 mmol) sont ajoutés et le produit est précipité par addition d'éther diéthylique en excès. On obtient 120 mg d'un solide jaune pâle contenant un léger excès de TBAPF₆ impossible à enlever sans dégrader le produit.

À partir de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{NH}_2]$: 60.0 mg de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{NH}_2]$ (15.3 μmol) sont dissous dans 3.0 mL de DMF. 16.1 mg de NOBF₄ (0.14 mmol) sont ajoutés et la solution est agitée pendant 15 min. 80.0 mg de TBABr (0.2 mmol) sont ajoutés, et le produit est précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est séparé par centrifugation, puis lavé à l'éthanol et à l'éther diéthylique pour obtenir 40.0 mg de poudre jaune (67 %).

Analyses

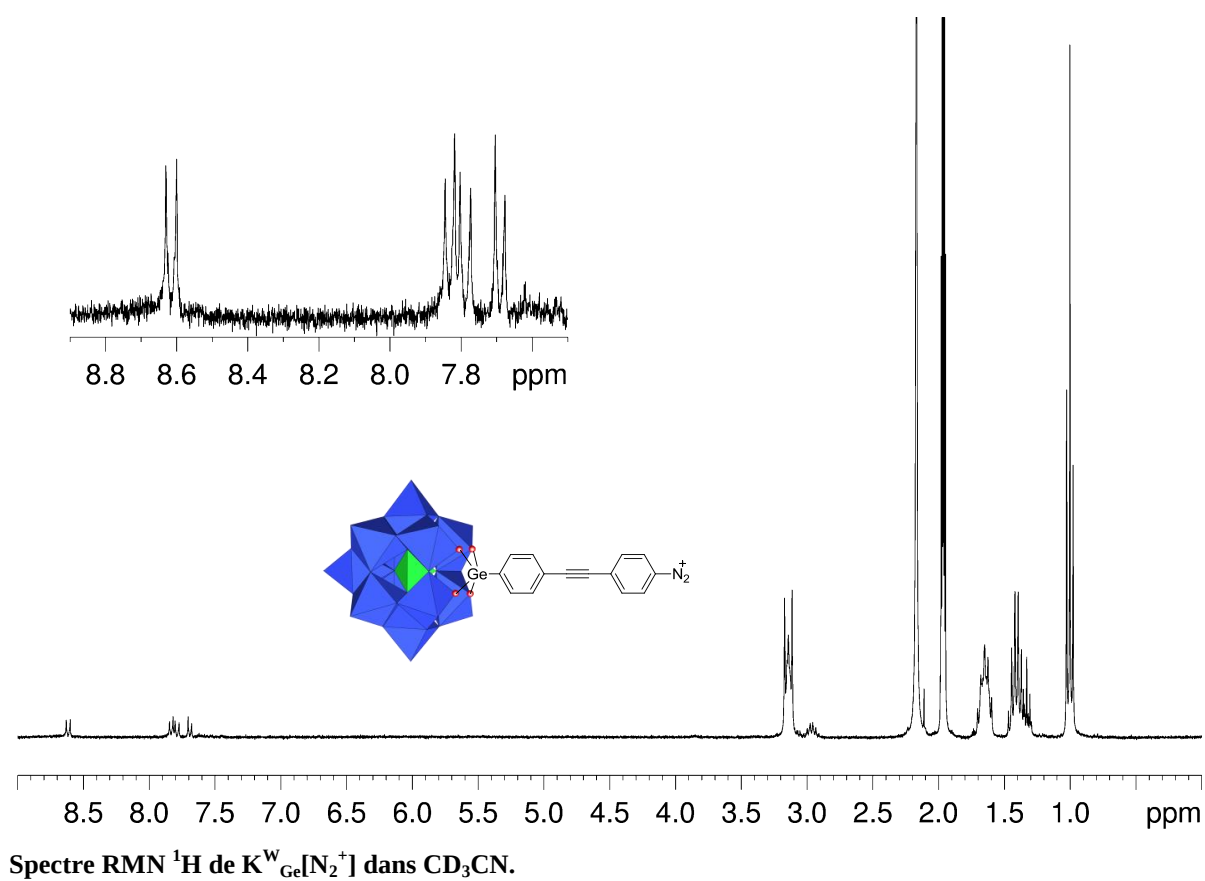
RMN ¹H (300 MHz, CD₃CN) : δ =8.62 (d, ³J_{H,H}=8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.83 (d, ³J_{H,H}=8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.79 (d, ³J_{H,H}=8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.69 (d, ³J_{H,H}=8.5 Hz, 2H, Ar-H), 3.14 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.65 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.41 (sex, ³J_{H,H}=7.5 Hz, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.00 (t, ³J_{H,H}=7.5 Hz, 48H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

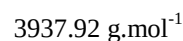
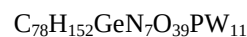
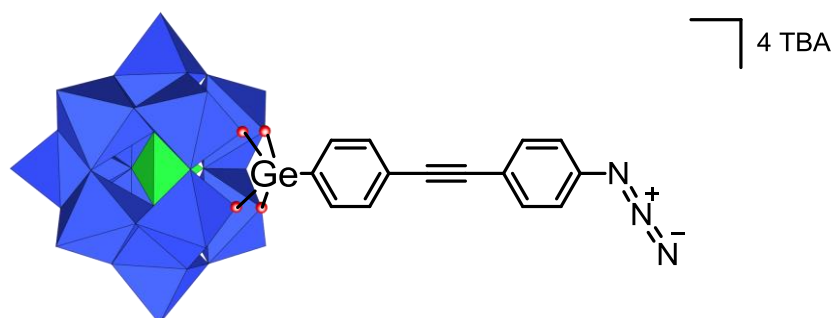
RMN ³¹P : le produit se dégrade trop rapidement pour enregistrer un spectre

Masse : le produit se dégrade

IR (KBr) : 2962 (m), 2934 (m), 2874 (w), 2256 (w), 2208 (w), 1573 (m), 1483 (m), 1381 (w), 1093 (m), 1074 (s), 965 (s), 887 (s), 806 (vs), 390 (s)

AE : le produit se dégrade trop rapidement





solide beige

Mode opératoire

60.0 mg de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ (15.0 μmol) sont dissous dans 2.5 mL d'acétonitrile. 0.75 mL d'HCl 0.1 mol.L⁻¹ dans l'acétonitrile (75.0 μmol) sont ajoutés et la solution est agitée pendant 5 min. 0.3 mL d'une solution d'azoture de sodium 0.1 mol.L⁻¹ dans le méthanol (30.0 μmol) sont ajoutés et la solution est agitée pendant 5 min. Le produit est précipité par addition d'éther diéthylique en excès, puis lavé à l'éthanol. On obtient 50 mg d'un solide beige (85 %).

Analyses

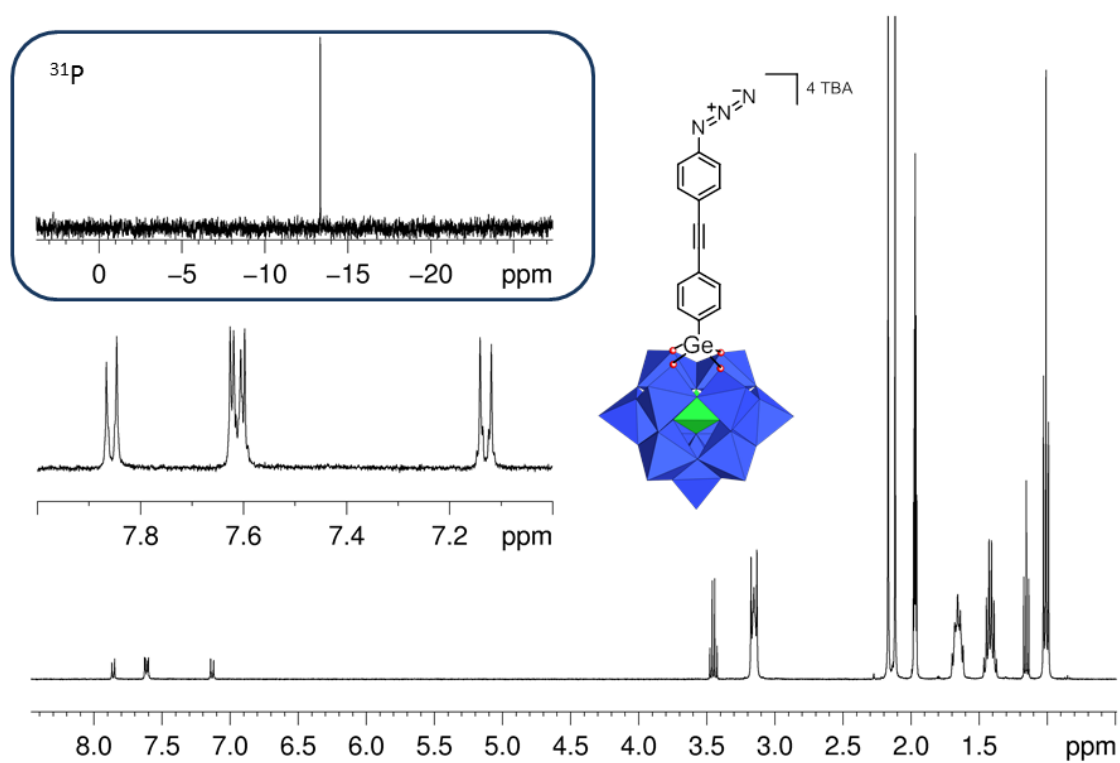
RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN) : δ =7.86 (d, ³J_{H,H}=8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d, ³J_{H,H}=8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (d, ³J_{H,H}=9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, ³J_{H,H}=9.0 Hz, 2H, Ar-H), 3.15 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.66 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.42 (sex, ³J_{H,H}=7.5 Hz, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.01 (t, ³J_{H,H}=7.5 Hz, 48H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

RMN ³¹P (161 MHz, CD₃CN) : δ =-14.76

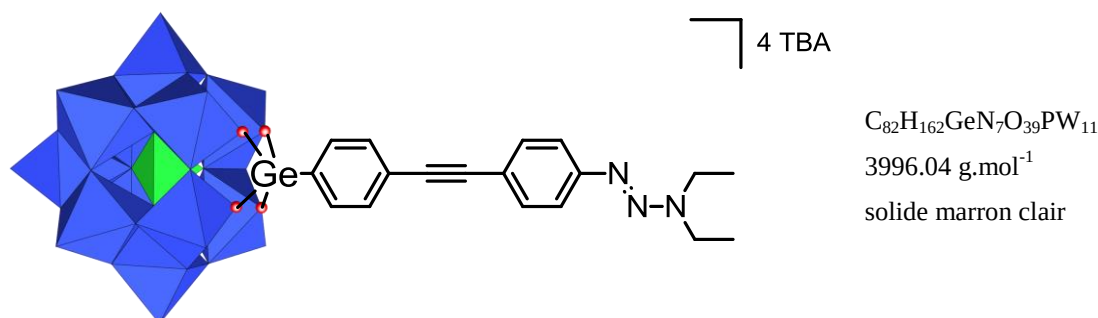
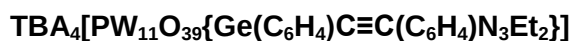
Masse (ESI-), m/z (%) : 742.1 (100) [M]⁴⁻ calc 742.0, 831.4 (z=4, 41 %, non défini), 1069.8 (36) [M+TBA]³⁻ calc 1070.2

IR (KBr) : 2962 (m), 2930 (m), 2874 (m), 2118 (m), 1483 (m), 1382 (w), 1094 (m), 1073 (m), 964 (s), 887 (m), 808 (vs), 390 (m)

AE : calc pour C₇₈H₁₅₂GeN₇O₃₉PW₁₁ (%) : C 23.79, H 3.89, N 2.49 ; exp : C 23.91, H 3.71, N 2.58



Spectre RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_3]$ dans CD_3CN .



Mode opératoire

$\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$ (0.6 g, 0.15 mmol), $\text{Ar-N}_3\text{Et}_2$ (62.0 mg, 0.3 mmol), et $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (16.0 mg, 23.0 μmol) sont placés dans un shlenk bien sec sous argon. 16.0 mL de DMF sec sont ajoutés, et la solution est dégazée par bullage à l'argon pendant 2 min. 0.42 mL de triéthylamine fraîchement distillée sont ajoutés, et la solution est dégazée pendant 1 min, puis laissée sous agitation pendant 24 h. 0.5 g de TBABr (1.5 mmol) sont alors ajoutés, puis un excès d'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit. Le solide est séparé par centrifugation, puis dissous dans un minimum d'acétonitrile, et précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est séparé par centrifugation, puis lavé à l'éthanol (50 mL) et à l'éther diéthylique (50 mL) pour donner 0.52 g de solide marron clair (85 %).

Analyses

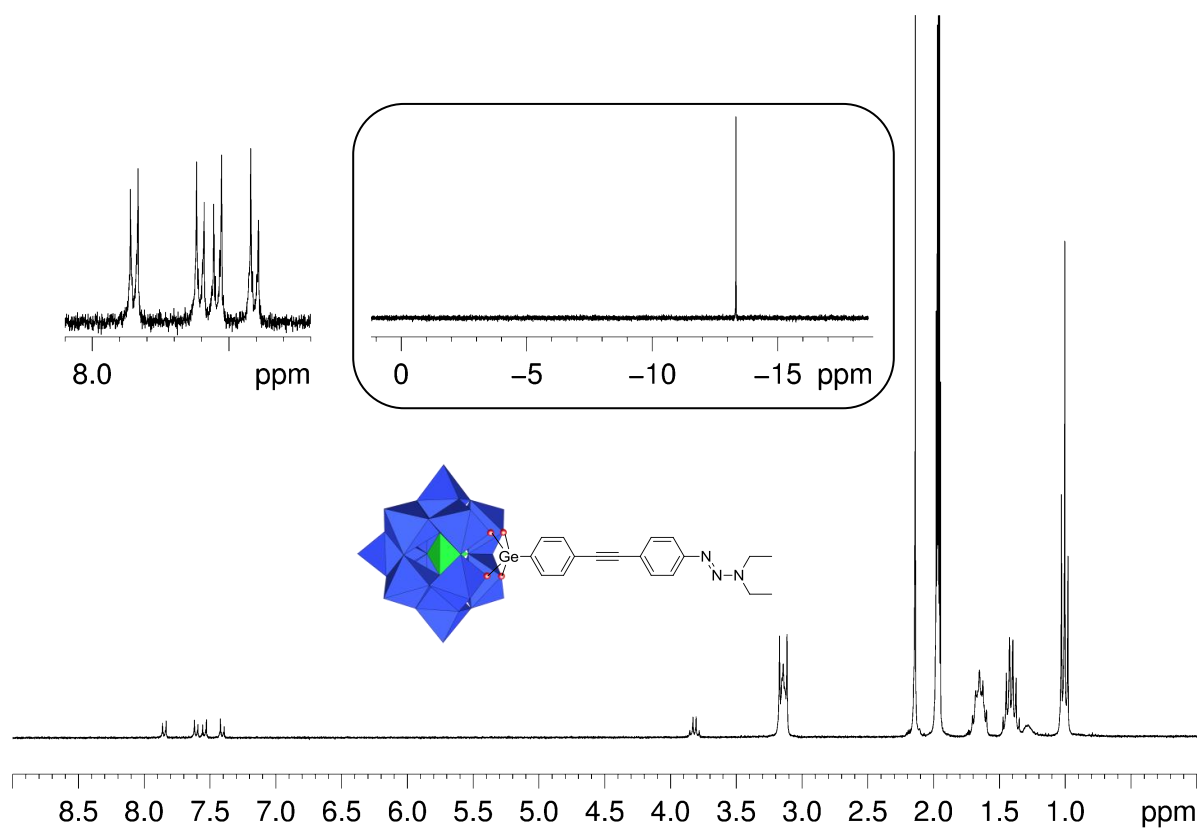
RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN) : δ =7.84 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.5 Hz, 2H, Ar-H), 3.82 (q, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.5 Hz, 4H, N-CH₂-CH₃), 3.14 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.65 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.41 (sex, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.28 (s, 6H, N-CH₂-CH₃), 1.00 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 48H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

RMN ^{31}P (121 MHz, CD_3CN) : δ =-13.34

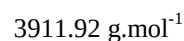
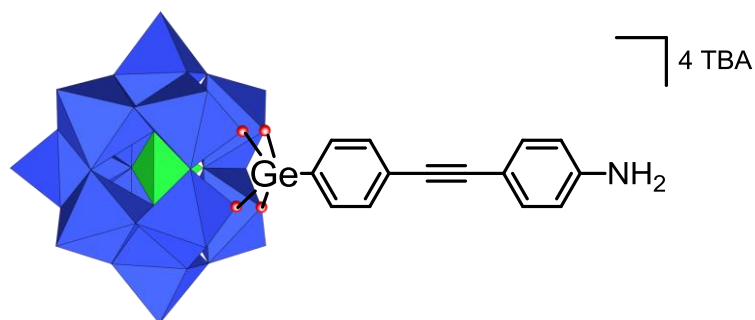
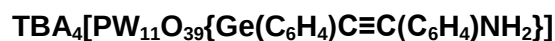
Masse (ESI-), m/z (%) : 756.6 (100) $[\text{M}]^{4-}$ calc 756.5, 922.4 (25) $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{GeOH}+\text{H}]^{3-}$ calc 922.0, 1009.1 (79) $[\text{M}+\text{H}]^{3-}$ calc 1009.0, 1089.5 (40) $[\text{M}+\text{TBA}]^{3-}$ calc 1089.5, 1505.1 (11) $[\text{M}-\text{O}]^{2-}$ calc 1505.1, 1634.8 (20) $[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^{2-}$ calc 1634.3, 1755.9 (8) $[\text{M}+2\text{TBA}]^{2-}$ calc 1755.4

IR (KBr) : 2962 (m), 2936 (m), 2874 (m), 1483 (m), 1382 (w), 1339 (w), 1240 (w), 1093 (m), 1074 (m), 964 (s), 887 (m), 809 (vs), 391 (m)

AE : calc pour $C_{82}H_{162}GeN_7O_{39}PW_{11}$ (%) : C 24.65, H 4.09, N 2.45 ; exp : C 24.50, H 3.96, N 2.54



Spectre RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $K^+Ge[N_3Et_2]$ dans CD_3CN .



solide marron clair

Mode opératoire

$\text{K}_{\text{Ge}}[\text{II}]$ (0.2 g, 51.0 μmol), 4-ethynylaniline (12.0 mg, 0.1 mmol), et $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (5.4 mg, 7.64 μmol) sont placés dans un shlenk bien sec sous argon. 5.0 mL de DMF sec sont ajoutés, et la solution est dégazée par bullage à l'argon pendant 2 min. 0.14 mL de triéthylamine fraîchement distillée sont ajoutés, et la solution est dégazée pendant 1 min, puis laissée sous agitation pendant 24 h. 0.2 g de TBABr (0.6 mmol) sont alors ajoutés, puis un excès d'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit. Le solide est séparé par centrifugation, puis dissous dans un minimum d'acétonitrile, et précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est séparé par centrifugation, puis lavé à l'éthanol (50 mL) et à l'éther diéthylique (50 mL). Après séchage on obtient 0.19 g de solide marron clair (95 %).

Analyses

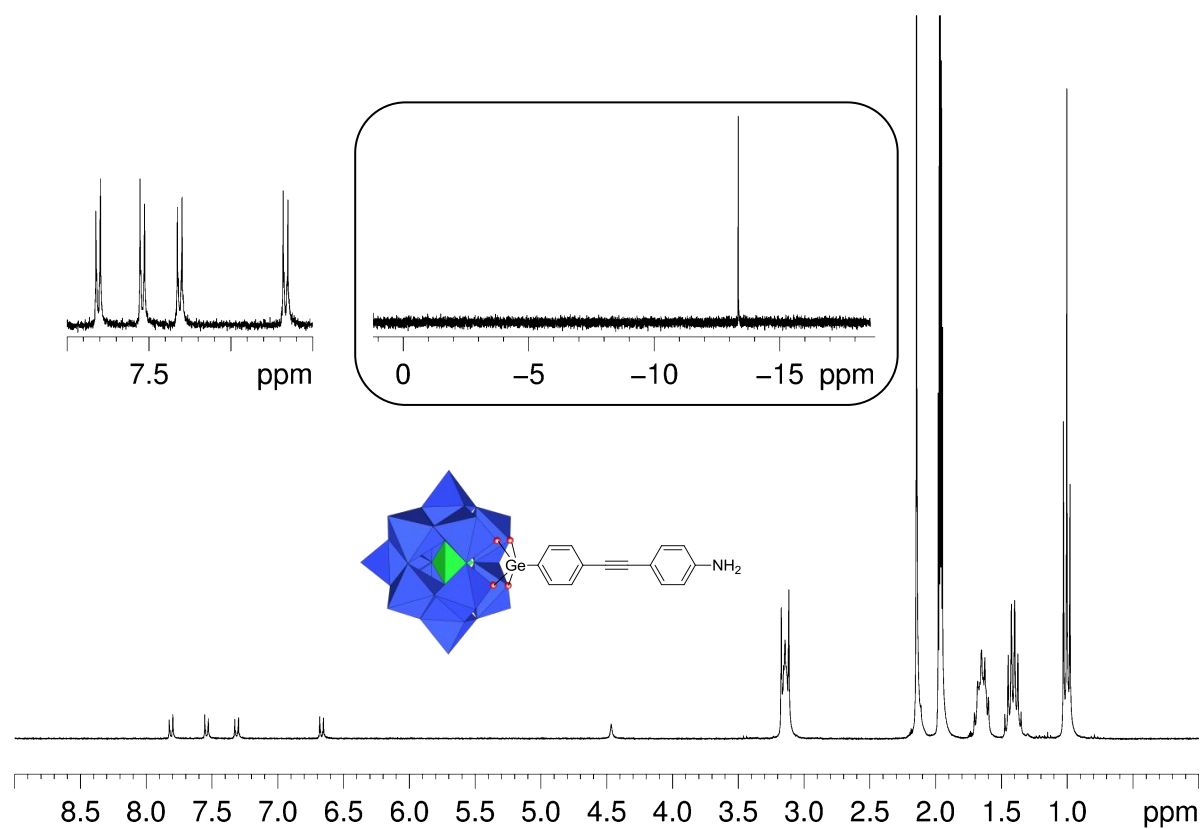
RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN) : $\delta=7.81$ (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.5$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.54 (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.5$ Hz, 2H, Ar-*H*), 7.31 (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.5$ Hz, 2H, Ar-*H*), 6.67 (d, $^3J_{\text{H,H}}=8.5$ Hz, 2H, Ar-*H*), 4.47 (s, 2H, NH_2), 3.14 (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.65 (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.41 (sex, $^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Hz, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.00 (t, $^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Hz, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

RMN ^{31}P (121 MHz, CD_3CN) : $\delta=-13.35$

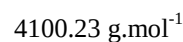
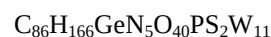
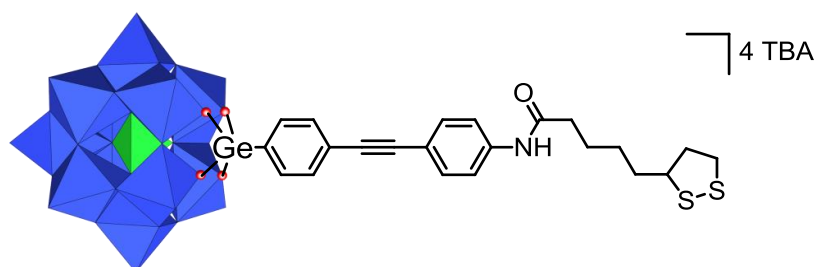
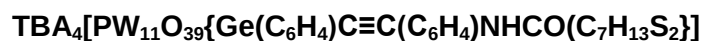
Masse (ESI-), m/z (%) : 735.3 (34) $[\text{M}]^{4-}$ calc 735.5, 980.7 (100) $[\text{M}+\text{H}]^{3-}$ calc 981.0, 1462.6 (58) $[\text{M}-\text{O}]^{2-}$ calc 1463.0, 1592.2 (21) $[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^{2-}$ calc 1592.2

IR (KBr) : 3365 (w), 2962 (m), 2934 (m), 2874 (w), 2206 (w), 1623 (w), 1607 (w), 1590 (w), 1518 (w), 1483 (m), 1380 (w), 1094 (m), 1073 (m), 964 (s), 887 (m), 807 (vs), 390 (m)

AE : calc pour $\text{C}_{78}\text{H}_{154}\text{GeN}_5\text{O}_{39}\text{PW}_{11}$ (%) : C 23.95, H 3.97, N 1.79 ; exp : C 24.34, H 3.93, N 1.95



Spectre RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{NH}_2]$ dans CD_3CN .



solide marron clair

Mode opératoire

De l'acide thiocétique (111.4 mg, 0.54 mmol) est dissout dans 6.0 mL d'acétonitrile. 50.2 μL de triéthylamine fraîchement distillée (0.36 mmol) sont ajoutés et le mélange est refroidi dans un bain de glace. 47 μL de chloroformate d'isobutyl (0.36 mmol) sont ajoutés et la solution est agitée 30 min à 0 °C. $\text{K}_{\text{Ge}}^{\text{W}}[\text{NH}_2]$ (80 mg, 20 μmol) est ajouté, le bain de glace est retiré et la solution est agitée une nuit à température ambiante. 200 mL d'éthanol sont ajoutés pour précipiter le produit. Le solide est filtré, lavé à l'éther et séché pour obtenir 76 mg de poudre marron clair (93 %).

Analyses

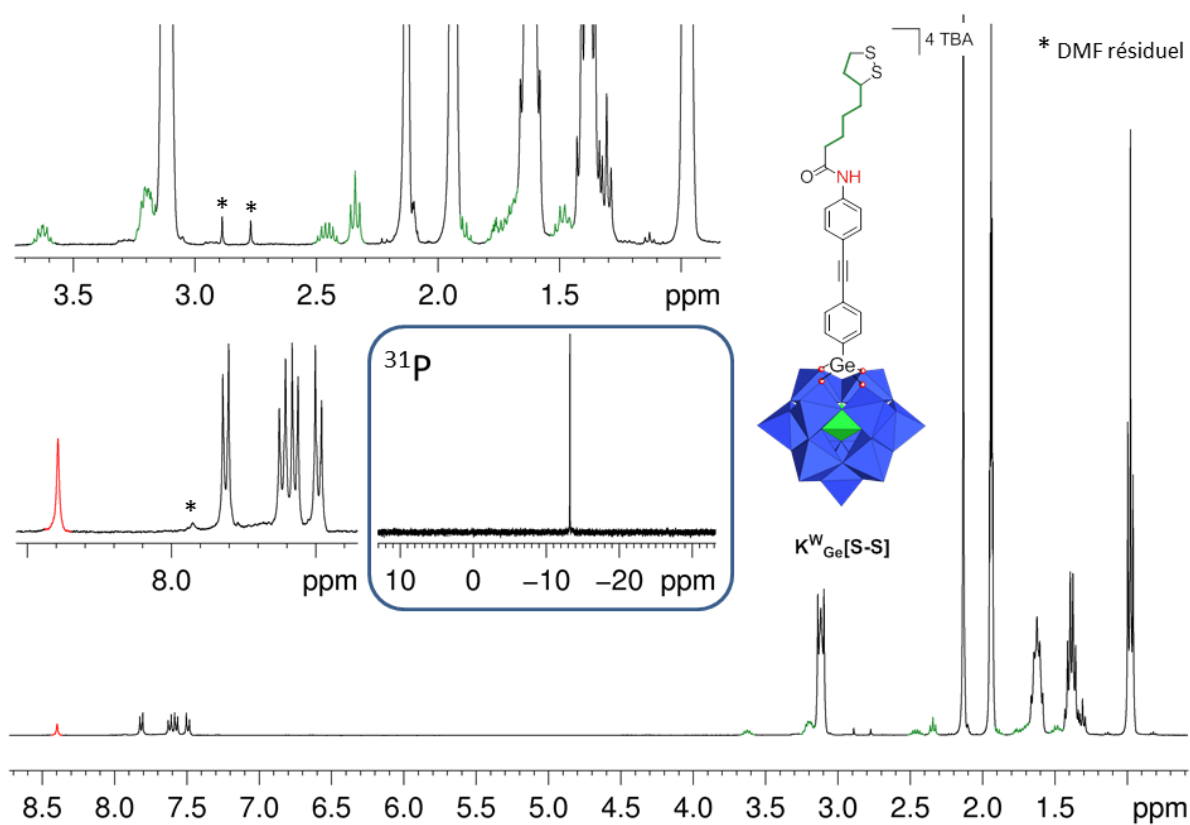
RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN) : δ =8.40 (s, 1H, NH-CO), 7.81 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.5 Hz, 2H, Ar-H), 3.62 (m, 1H, S-CH-CH₂), 3.16 (m, 2H, S-CH₂-CH₂), 3.12 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 2.45 (sex, $^3J_{\text{H,H}}$ =6.5 Hz, 1H, S-CH₂-CH₂), 2.34 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 2H, CO-CH₂), 1.91 (sex, $^3J_{\text{H,H}}$ =6.5 Hz, 1H, S-CH₂-CH₂), 1.79-1.57 (m, 4H, CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 1.62 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.49 (m, 2H, CO-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 1.38 (sex, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 0.98 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 48H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

RMN ^{31}P (121.5 MHz, CD_3CN) : δ =-13.25

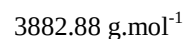
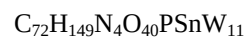
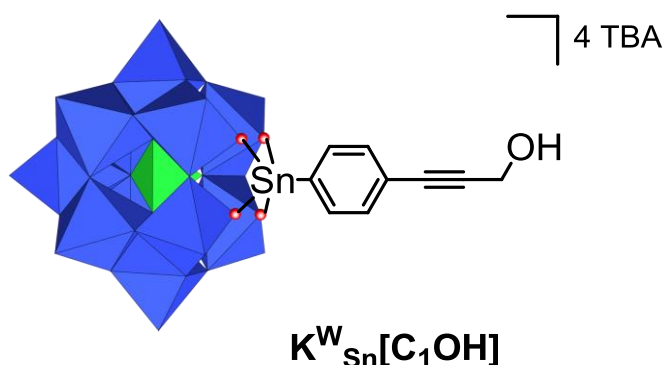
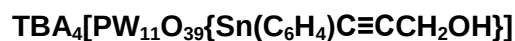
Masse (ESI-), m/z (%) : 760.6 (100) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2]^4-$ calc 760.1, 782.6 (45) $[\text{M}]^4-$ calc 782.6

IR (KBr) : 2962 (m), 2934 (m), 2874 (w), 1685 (w), 1588 (w), 1517 (w), 1483 (m), 1381 (w), 1094 (m), 1073 (m), 965 (s), 887 (m), 807 (vs), 390 (m)

AE : calc pour $\text{C}_{86}\text{H}_{166}\text{GeN}_5\text{O}_{40}\text{PS}_2\text{W}_{11}$ (%) : C 25.19, H 4.08, N 1.71 ; exp : C 24.33, H 3.78, N 1.70



Spectre RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{S-S}]$ dans CD_3CN .



solide marron clair

Mode opératoire

$\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ (1 g, 0.25 mmol), CuI (1 mg, 15 μmol) et $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (10.5 mg, 15 μmol) sont placés dans un shlenk bien sec sous argon. 29 μL d'alcool propargylique (28 mg, 0.5 mmol) et 15 mL de DMF sec sont ajoutés, et la solution est dégazée par bullage à l'argon pendant 2 min. 0.7 mL de triéthylamine fraîchement distillée (506.0 mg, 5 mmol) sont ajoutés, et la solution est dégazée pendant 1 min, puis laissée sous agitation pendant 24 h. 0.5 g de TBABr (1.5 mmol) sont alors ajoutés, puis un excès d'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit. Le produit huileux est séparé par centrifugation, puis dissous dans un minimum d'acétonitrile. Un excès de TBABr (1g) est ajouté et le produit est précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est séparé par centrifugation, puis lavé à l'éthanol et à l'éther diéthylique pour donner 530 mg de solide marron clair (53 %).

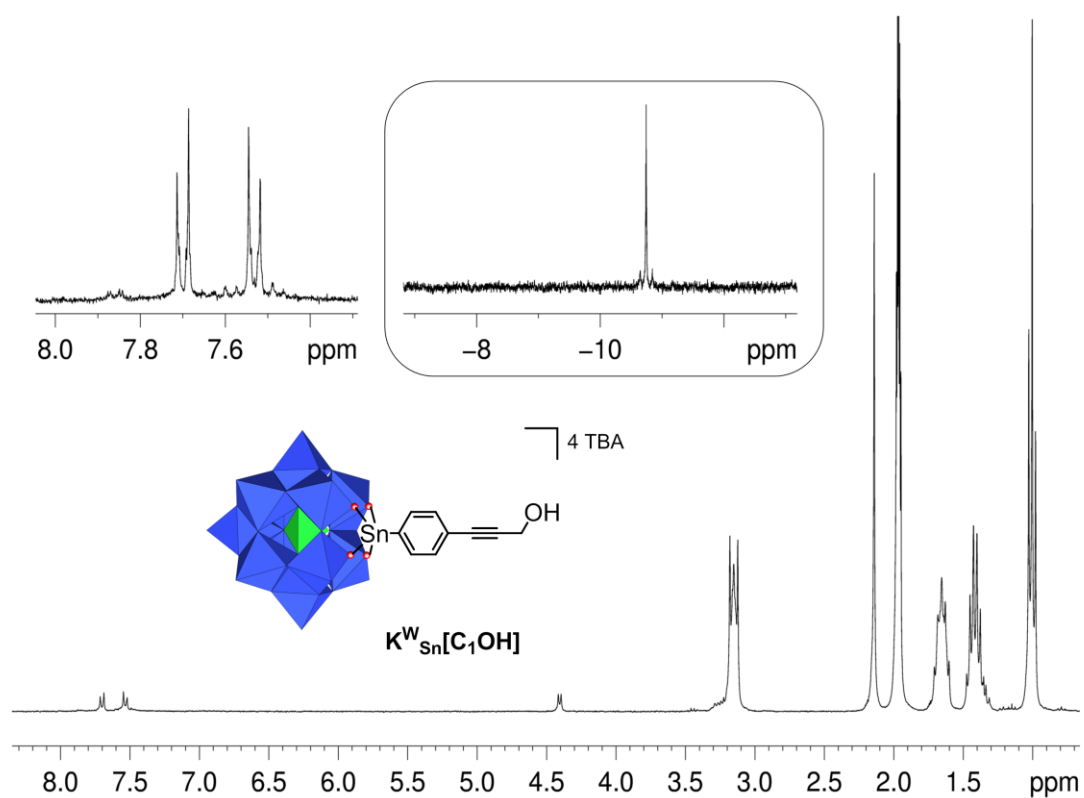
Analyses

RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN) : $\delta=7.70$ (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}=8.5$ Hz, $^3J_{\text{Sn,H}}=96.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.53 (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}=8.5$ Hz, $^4J_{\text{Sn,H}}=34.0$ Hz, 2H, Ar-H), 4.40 (d, $^3J_{\text{H,H}}=5.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 3.16 (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.65 (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.43 (sex, $^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Hz, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.00 (t, $^3J_{\text{H,H}}=7.5$ Hz, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

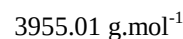
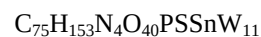
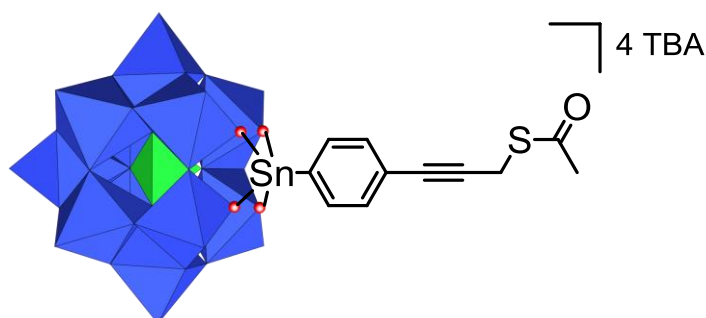
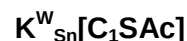
RMN ^{31}P (121.5 MHz, CD_3CN) : $\delta=-10.75$ (s+d, $^2J_{\text{Sn,P}}=24.0$ Hz)

IR (KBr) : 2962 (m), 2934 (m), 2874 (w), 1483 (m), 1381 (w), 1069 (m), 1030 (m), 963 (s), 886 (m), 813 (vs), 515 (m), 381 (m), 333 (w)

AE : calc pour $\text{C}_{73}\text{H}_{151}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{PSnW}_{11}$ (%) : C 22.50, H 3.91, N 1.44 ; exp : C 21.82, H 3.77, N 1.47



Spectre RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $\text{K}^{10}\text{Sn}[\text{C}_{10}\text{H}]$ dans CD_3CN .



solide marron clair



Mode opératoire

20.2 mg d'azodicarboxylate de diisopropyle (DIAD) (0.1 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à une solution de triphénylphosphine (26.2 mg, 0.1 mmol) dans le THF (1 mL) à 0 °C sous argon. Après 30 min d'agitation à 0 °C, la solution est cannulée dans une solution d'acide thioacétique (7.6 mg, 0.1 mmol) et de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{C}_1\text{OH}]$ (100 mg, 0.025 mmol) dans le DMF (0.5 mL) refroidie à 0 °C sous argon et sous forte agitation. Le mélange réactionnel est agité pendant deux jours à température ambiante sous argon puis un excès d'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit. Le produit huileux est trituré dans l'éther diéthylique, séparé par centrifugation, puis dissous dans un minimum d'acétonitrile. Un excès de TBABr (1 g) est ajouté et le produit est précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est séparé par centrifugation, puis lavé à l'éthanol (50 mL) et à l'éther diéthylique (50 mL) pour donner 63 mg de solide marron clair (63 %).

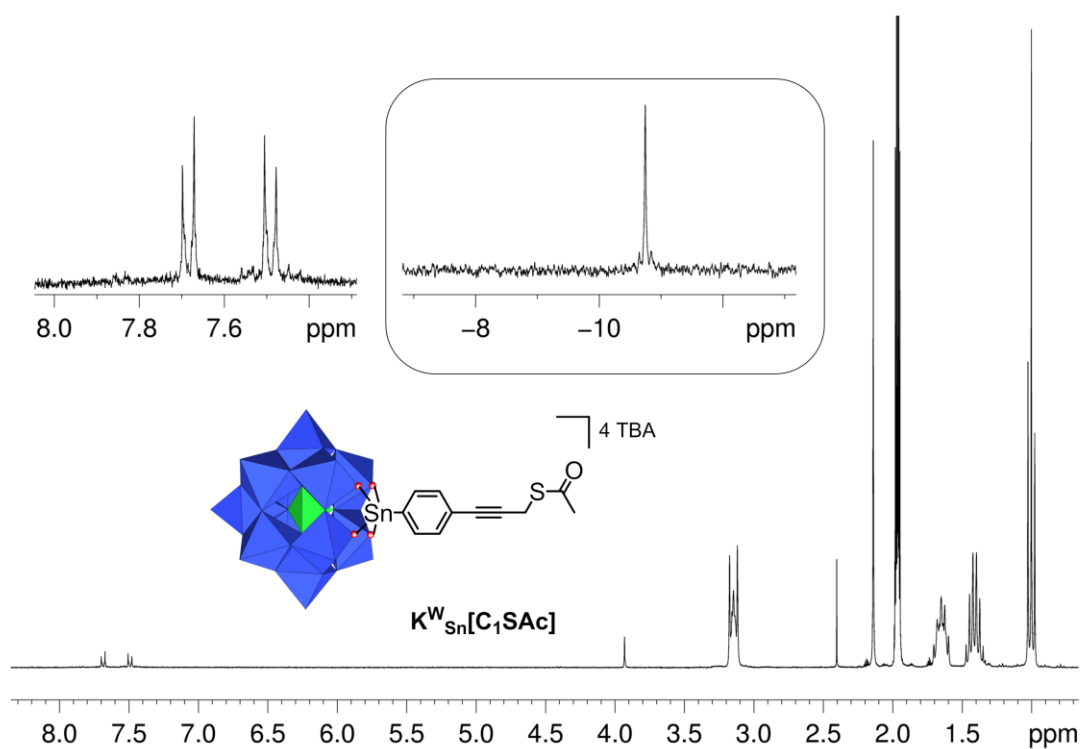
Analyses

RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN) : δ =7.68 (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.0 Hz, $^3J_{\text{Sn,H}}$ =96.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.0 Hz, $^4J_{\text{Sn,H}}$ =34.0 Hz, 2H, Ar-H), 3.93 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-S}$), 3.14 (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2.40 (s, 3H, CO- CH_3), 1.65 (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.43 (sex, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 1.00 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

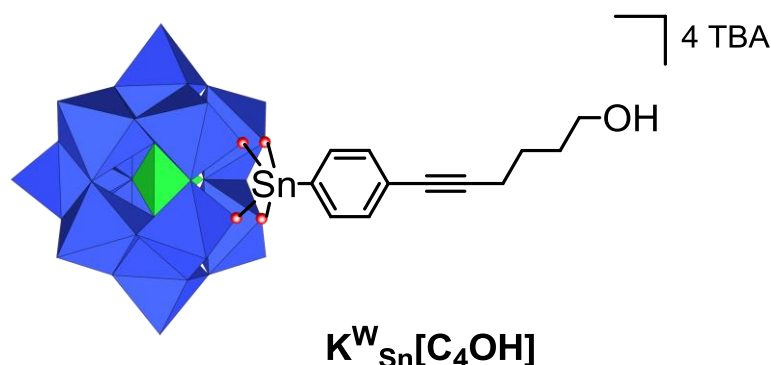
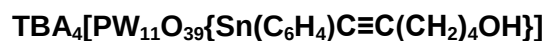
RMN ^{31}P (121.5 MHz, CD_3CN) : δ =-10.75 (s+d, $^2J_{\text{Sn,P}}$ =24.0 Hz)

IR (KBr) : 2962 (m), 2935 (m), 2874 (w), 1694 (w), 1483 (m), 1380 (w), 1070 (m), 1030 (m), 963 (s), 886 (m), 813 (vs), 662 (w), 514 (m), 381 (m), 333 (w)

AE : calc pour $\text{C}_{75}\text{H}_{153}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{PSSnW}_{11}$ (%) : C 22.78, H 3.90, N 1.42 ; exp : C 22.66, H 3.82, N 1.46



Spectre RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{C}_1\text{SAC}]$ dans CD_3CN .



$\text{C}_{76}\text{H}_{157}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{PSnW}_{11}$
 3938.99 g.mol⁻¹
 solide marron clair

Mode opératoire

$\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ (100 mg, 25 μmol), 5-hexyn-1-ol (8.4 μL , 7.4 mg, 75 μmol), CuI (0.7 mg, 3.7 μmol) et $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (2.6 mg, 3.7 μmol) sont placés dans un shlenk bien sec sous argon. 1.5 mL de DMF sec sont ajoutés, et la solution est dégazée par bullage à l'argon pendant 2 min. 70 μL de triéthylamine fraîchement distillée (51.0 mg, 0.5 mmol) sont ajoutés, et la solution est dégazée pendant 1 min, puis laissée sous agitation pendant 24 h. 0.5 g de TBABr (1.5 mmol) sont alors ajoutés, puis un excès d'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit. Le produit huileux est séparé par centrifugation, puis dissous dans un minimum d'acétonitrile, et précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est séparé par centrifugation, puis lavé à l'éthanol (50 mL) et à l'éther diéthylique (50 mL) pour donner 59 mg de solide marron clair (59 %).

Analyses

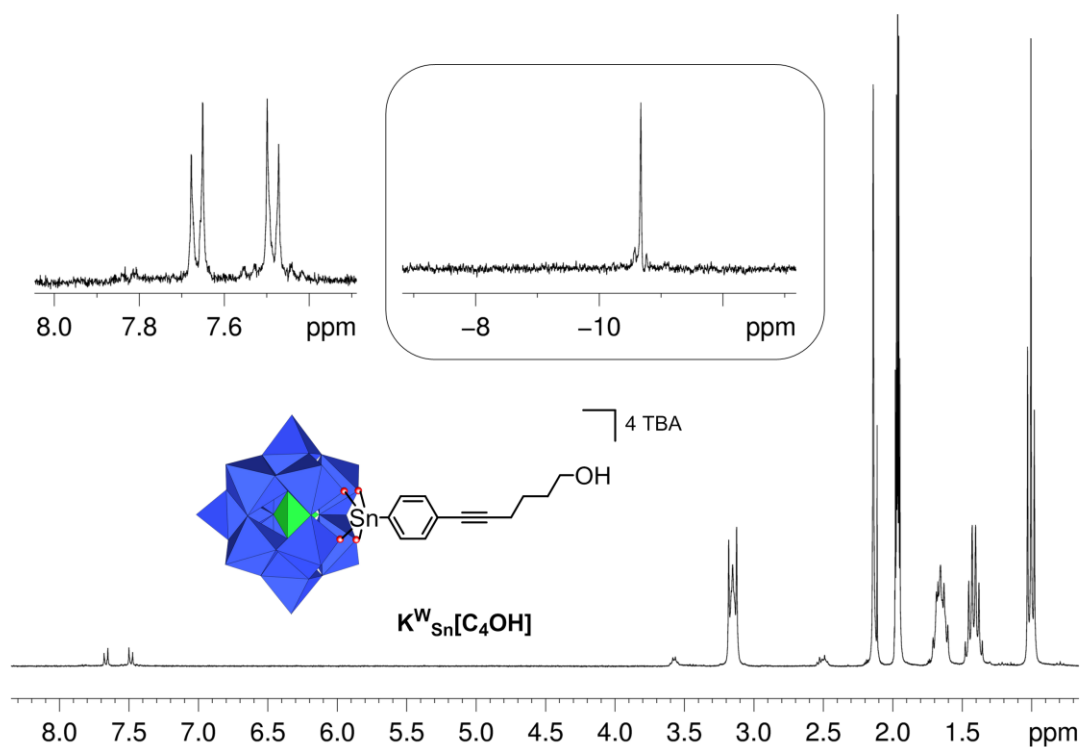
RMN ¹H (300 MHz, CD₃CN) : δ =7.66 (d+dd, ³ $J_{\text{H,H}}$ =8.0 Hz, ³ $J_{\text{Sn,H}}$ =96.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d+dd, ³ $J_{\text{H,H}}$ =8.0 Hz, ⁴ $J_{\text{Sn,H}}$ =34.0 Hz, 2H, Ar-H), 3.57 (d, ³ $J_{\text{H,H}}$ =5.5 Hz, 2H, CH₂-OH), 3.16 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 2.53 (t, ³ $J_{\text{H,H}}$ =5.5 Hz, 1H, CH₂-OH), 2.49 (m, 2H, C $\equiv$ C-CH₂), 1.65 (m, 36H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ + CH₂-CH₂), 1.43 (sex, ³ $J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 1.00 (t, ³ $J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 48H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

RMN ³¹P (121.5 MHz, CD₃CN) : δ =-10.75 (s+d, ² $J_{\text{Sn,P}}$ =24.0 Hz)

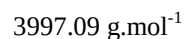
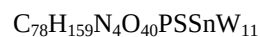
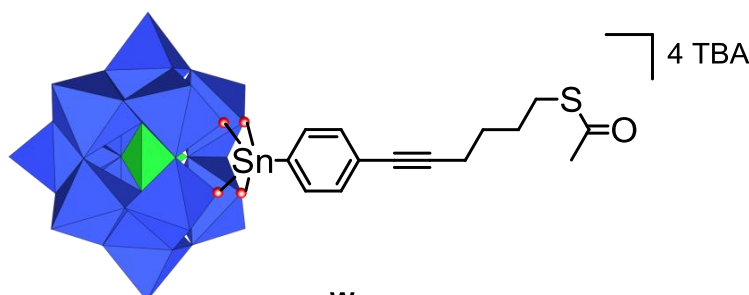
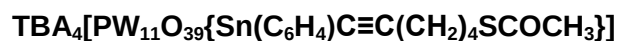
Masse (ESI-), m/z (%) : 742.3 (100) $[\text{M}]^{4-}$ calc 742.3, 990.1 (51) $[\text{M}+\text{H}]^{3-}$ calc 990.0, 1070.5 (16) $[\text{M}+\text{TBA}]^{3-}$ calc 1070.5

IR (KBr) : 2962 (m), 2936 (m), 2874 (w), 1483 (m), 1380 (w), 1069 (m), 1030 (m), 963 (s), 886 (m), 813 (vs), 515 (m), 380 (m), 333 (w)

AE : calc pour $C_{76}H_{157}N_4O_{40}PSnW_{11}$ (%) : C 23.17, H 4.02, N 1.42 ; exp : C 22.68, H 3.83, N 1.47



Spectre RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $K^W_{Sn}[C_4OH]$ dans CD_3CN .



solide marron clair



Mode opératoire

À partir de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$: $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ (150 mg, 38 μmol), C_4SAc (17.7 mg, 110 μmol), CuI (1.1 mg, 5.7 μmol) et $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (4.0 mg, 5.7 μmol) sont placés dans un shlenk bien sec sous argon. 3.0 mL de DMF sec sont ajoutés, et la solution est dégazée par bullage à l'argon pendant 2 min. 105 μL de triéthylamine fraîchement distillée (76.0 mg, 0.76 mmol) sont ajoutés, et la solution est dégazée pendant 1 min, puis laissée sous agitation pendant 24 h. 0.5 g de TBABr (1.5 mmol) sont alors ajoutés, puis un excès d'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit. Le produit huileux est séparé par centrifugation, puis dissous dans un minimum d'acétonitrile, et précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est séparé par centrifugation, puis lavé à l'éthanol (50 mL) et à l'éther diéthylique (50 mL) pour donner 120 mg de solide marron clair (79 %).

À partir de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{C}_4\text{OH}]$: 40.4 mg d'azodicarboxylate de diisopropyle (DIAD) (0.2 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à une solution de triphénylphosphine (42.5 mg, 0.2 mmol) dans le THF (1 mL) à 0 °C sous argon. Après 30 min d'agitation à 0 °C, une solution d'acide thioacétique (15.2 mg, 0.2 mmol) et de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{C}_4\text{OH}]$ (200 mg, 0.05 mmol) dans le DMF (0.5 mL) à 0 °C sous argon est cannulée goutte à goutte dans la solution de DIAD sous forte agitation. Le mélange réactionnel est agité pendant deux jours à température ambiante sous argon puis un excès d'éther diéthylique est ajouté pour faire précipiter le produit. Le solide est séparé par centrifugation, puis dissous dans un minimum d'acétonitrile, et précipité par addition d'éthanol en excès. Le solide est séparé par centrifugation, puis lavé à l'éthanol (50 mL) et à l'éther diéthylique (50 mL) pour donner 161 mg de solide marron clair (81 %).

Analyses

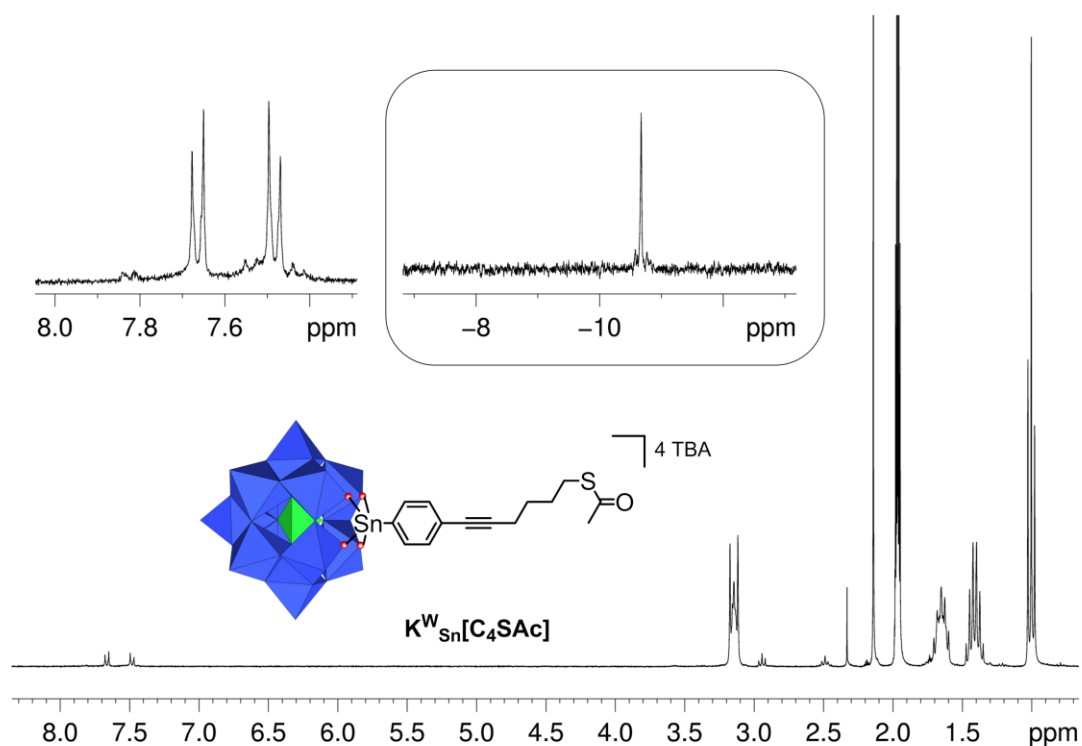
RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN) : δ =7.66 (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.0 Hz, $^3J_{\text{Sn,H}}$ =96.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d+dd, $^3J_{\text{H,H}}$ =8.0 Hz, $^4J_{\text{Sn,H}}$ =34.0 Hz, 2H, Ar-H), 3.16 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 2.95 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.0 Hz, 2H, CH₂-S), 2.48 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.0 Hz, 2H, C $\equiv$ C-CH₂), 2.33 (s, 3H, CO-CH₃), 1.65 (m, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.43 (sex, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 32H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 1.00 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ =7.5 Hz, 48H, N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)

RMN ^{31}P (121.5 MHz, CD_3CN) : $\delta = -10.75$ (s+d, $^2J_{\text{Sn,P}} = 24.0$ Hz)

Masse (ESI-), m/z (%) : 756.8 (19) $[\text{M}]^{4-}$ calc 756.8, 938.7 (14) $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{SnOH}+\text{H}]^{3-}$ calc 938.3, 1009.4 (100) $[\text{M}+\text{H}]^{3-}$ calc 1009.0, 1514.6 (33) $[\text{M}+2\text{H}]^{2-}$ calc 1513.5, 1633.7 (8) $[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^{2-}$ calc 1634.6

IR (KBr) : 2962 (m), 2935 (m), 2874 (w), 1686 (w), 1483 (m), 1380 (w), 1069 (m), 1030 (m), 963 (s), 886 (m), 813 (vs), 514 (m), 391 (m), 333 (w)

AE : calc pour $\text{C}_{78}\text{H}_{159}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{PSSnW}_{11}$ (%) : C 23.44, H 4.01, N 1.40 ; exp : C 23.47, H 3.97, N 1.49



Spectre RMN ^1H et ^{31}P (encadré) de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{C}_4\text{SAc}]$ dans CD_3CN .

Annexe B : Microscopies à champ proche

Microscope à effet tunnel - STM

La microscopie à effet tunnel est basée sur le transfert d'électrons par effet tunnel entre une pointe et la surface étudiée. Lorsqu'une tension est appliquée entre deux électrodes séparées par un isolant, du fait de la nature quantique des électrons, il existe une probabilité non nulle pour que ces derniers traversent la barrière énergétique même si leur énergie est inférieure au minimum requis. Ainsi une partie des électrons traverse la barrière, c'est l'effet tunnel. L'intensité du courant tunnel s'exprime par une équation du type :

$$I = a \times V_t \times e^{-b\sqrt{\Phi \times d}},$$

avec V_t la tension appliquée entre les électrodes, Φ le travail de sortie moyen des électrodes et d la distance séparant les deux électrodes. Pour une tension donnée, l'intensité du courant tunnel diminue donc de façon exponentielle avec la distance. Dans un microscope à effet tunnel, une pointe métallique dont la position est contrôlée par des moteurs piézoélectriques se déplace sur la surface étudiée. Une tension constante est appliquée entre la pointe et la surface. La hauteur de la pointe est réglée de manière à ce que le courant tunnel circulant entre la pointe et la surface soit égal à une valeur consigne (Figure 1).

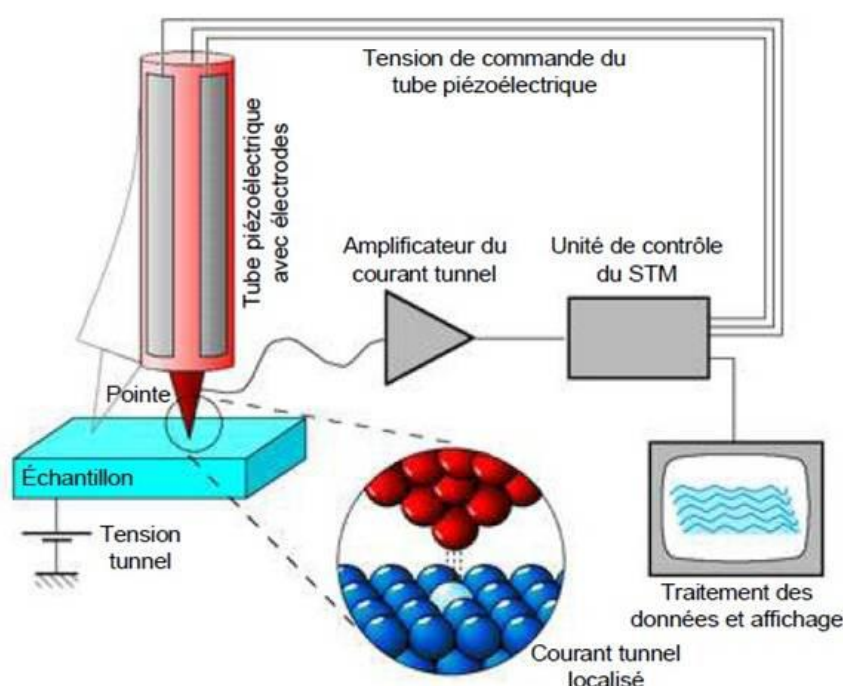


Figure 1 : Représentation schématique du fonctionnement d'un microscope à effet tunnel (STM). Adapté d'une image de M. Schmid.¹

¹ http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/stm_schematic.

Selon la topographie de la surface, mais également la densité des états électroniques du matériau ou des molécules sous la pointe la distance d varie. La représentation de la hauteur de la pointe en fonction de sa position fournit une image de la surface. Le courant tunnel décroît exponentiellement avec la distance entre la pointe et la surface à raison d'un ordre de grandeur par dixième de nanomètre. Par conséquent, la majeure partie du courant tunnel transite par l'atome de la pointe le plus proche de la surface, ce qui permet une résolution inférieure au nanomètre. Selon les propriétés électroniques du matériau ou des molécules sous la pointe, la distance requise pour faire passer le courant tunnel de consigne varie. L'image obtenue représente la densité électronique de la surface plutôt que sa topographie. Puisqu'elle est basée sur le passage d'un courant, l'utilisation de la STM nécessite de travailler avec des échantillons conducteurs, ce qui limite le champ d'application dans certains cas.

Microscope à force atomique - AFM

Le fonctionnement du microscope à force atomique est proche de celui du STM. Une pointe très fine dont la position est contrôlée par des moteurs piézoélectriques balaye la surface étudiée, la représentation de la hauteur de la pointe en fonction de sa position permettant de faire une image.

La sonde AFM est constituée d'une pointe microscopique de quelques nanomètres de rayon de courbure fixée à l'extrémité d'un levier (Figure 2).

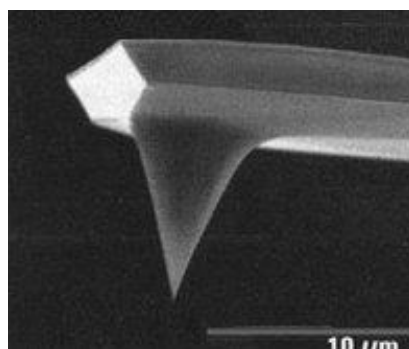


Figure 2 : Cliché de microscope électronique à balayage d'une pointe d'AFM au bout de son levier.

Lorsque la pointe est approchée de la surface, des interactions stériques ont lieu, avec pour conséquence la torsion du levier. Deux modes d'imagerie sont principalement utilisés. En mode contact, la pointe est approchée de l'échantillon et une force est appliquée sur celle-ci jusqu'à ce que la répulsion stérique avec les atomes de la surface imposent une certaine torsion au levier. La position du levier est détectée par le réfléchissement d'un rayon laser. Une fois la pointe en contact avec l'échantillon, elle parcourt sa surface. La position en hauteur de la pointe est régulée pour garder une torsion du levier constante. Ainsi la pointe suivra les aspérités de la surface (Figure 3). Le deuxième mode appelé tapping consiste à faire entrer en résonance le levier support de la pointe. À l'approche de la surface, la fréquence de résonance change. La hauteur de la pointe est régulée pour garder une fréquence de résonance constante.

Dans les deux cas la représentation de la hauteur de la pointe en fonction de sa position fournit une image topographique de la surface. La résolution latérale de l'image dépend du rayon de courbure de la pointe, généralement de 10 nm. Certaines pointes très fines permettent une résolution de l'ordre du nanomètre.

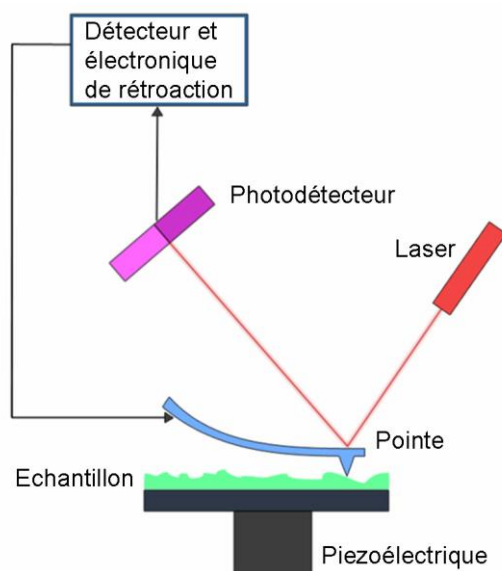
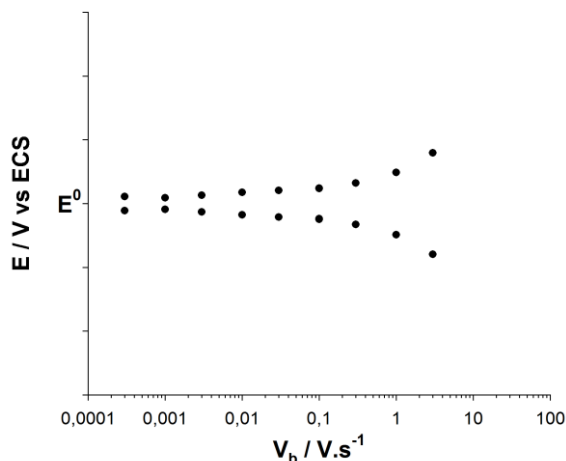


Figure 3 : Schéma de fonctionnement d'un AFM en mode contact.

Annexe C : Détermination de k_{ET}

La constante de transfert électronique k_{ET} a été déterminée sur les couches greffées par électrochimie en suivant une méthode décrite par Laviron.⁶ Des voltampérogrammes cycliques de l'électrode modifiée sont mesurés dans une solution d'électrolyte support à différentes vitesses de balayage (V_b). Les potentiels de pic cathodique (E_{pc}) et anodique (E_{pa}) expérimentaux sont relevés pour chaque V_b .



Pour un système électrochimique confiné à l'électrode, l'expression du potentiel des pics cathodique (E_{pc}) et anodique (E_{pa}) en fonction de la vitesse de balayage est donnée par les équations :

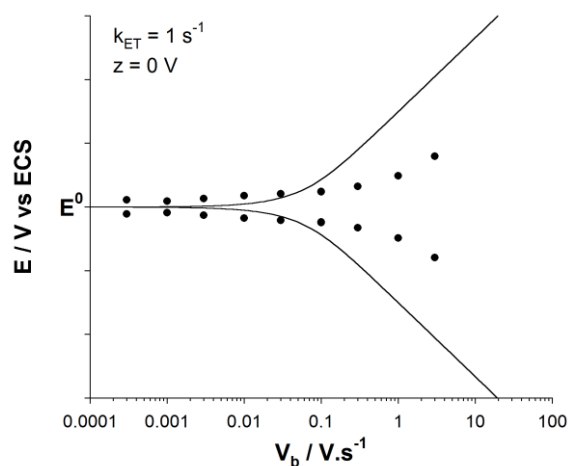
$$E_{pc} = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{\alpha nF} \right) \ln \left(\frac{\alpha}{m} \right)$$

$$\text{et } E_{pa} = E^{\circ} + \left[\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \right] \ln \left(\frac{1-\alpha}{m} \right)$$

$$\text{avec : } m = \frac{RT}{F} \times \frac{k_{ET}}{nV_b}$$

En pratique, les valeurs E_{pc} et E_{pa} théoriques sont calculées en fonction de m pour une large gamme de valeurs de m ($10^{-3} < m < 10^8$). Par ailleurs, une valeur V_b apparente est calculée pour cette même gamme de valeurs de m . Les courbes $E_p = f(V_b)$ sont représentées sur le graphique comprenant les points expérimentaux.

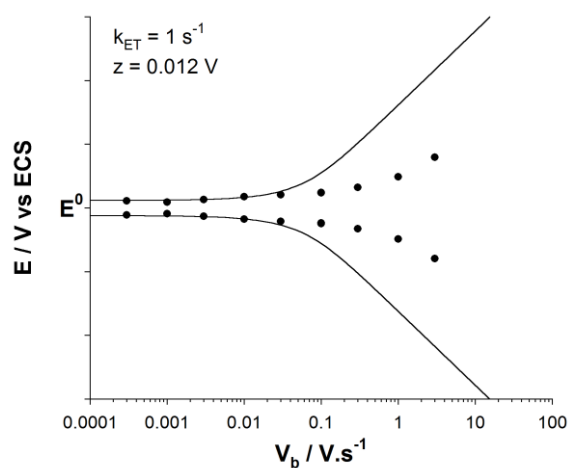
⁶ E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 101, 19



En théorie, lorsque le processus redox est rapide par rapport à V_b (m grand, processus réversible), on a :

$$E_{pa} \approx E_{pc} \approx E^\circ, \text{ et donc } \Delta_{E_p} = 0$$

Expérimentalement, $\Delta_{E_p} \neq 0$. Pour prendre en compte cet écart, une constante (z) est ajoutée (soustraite) à la valeur théorique de E_{pa} (E_{pc}).



La valeur de k_{ET} utilisée pour le calcul de V_b apparente est ensuite modifiée pour ajuster au mieux la courbe théorique sur les points expérimentaux.

