



**HAL**  
open science

# Synthèse d'hybrides de polyoxométallates : greffage contrôlé sur électrodes pour l'étude de jonctions moléculaires

Maxime Laurans

## ► To cite this version:

Maxime Laurans. Synthèse d'hybrides de polyoxométallates : greffage contrôlé sur électrodes pour l'étude de jonctions moléculaires. Chimie inorganique. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS198 . tel-02355861

**HAL Id: tel-02355861**

**<https://theses.hal.science/tel-02355861>**

Submitted on 8 Nov 2019

**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.

# Sorbonne Université

École doctorale de Chimie Moléculaire de Paris Centre – ED 406

Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Équipe Édifices PolyMétalliques

## **Synthèse d'Hybrides de Polyoxométallates : Greffage Contrôlé sur Électrodes pour l'Étude de Jonctions Moléculaires**

Par Maxime Laurans

Thèse de doctorat de Chimie

Dirigée par Anna Proust

Présentée et soutenue publiquement le 28 septembre 2018

Devant un jury composé de :

|  |                          |                       |
|--|--------------------------|-----------------------|
| Pierre MIALANE, Professeur               | Université de Versailles | Rapporteur            |
| Vincent DERYCKE, Chercheur               | CEA Saclay               | Rapporteur            |
| Olivier PLUCHERY, Professeur             | Sorbonne Université      | Examineur             |
| Stéphane RIGAUT, Professeur              | Université de Rennes I   | Examineur             |
| Anna PROUST, Professeur                  | Sorbonne Université      | Directrice de thèse   |
| Florence VOLATRON, Maître de conférences | Sorbonne Université      | Co-encadrante         |
| Guillaume IZZET, Chargé de Recherche     | Sorbonne Université      | Co-encadrant - Invité |



À Salomé, mes parents, mes grands-parents



# Remerciements

Je souhaite remercier les membres du jury : MM Pierre Mialane et Vincent Derycke d'avoir accepté la tâche de rapporteur et MM Olivier Pluchery et Stéphane Rigaut d'y avoir participé en tant qu'examineur.

Je désire remercier Mme Anna Proust d'avoir accepté la direction de ces travaux de thèse au sein de l'équipe EPOM de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire. Son exigence et son goût de la transmission ont été un réel moteur de ma progression professionnelle et personnelle.

Je remercie également Mme Florence Volatron pour son encadrement attentif et bienveillant m'ouvrant ainsi une nouvelle discipline qui m'était inconnue. J'ai pu apprendre la relativité inhérente à la chimie de surface grâce à toute la pédagogie dont elle a su faire preuve.

Je souhaite aussi remercier M Guillaume Izzet pour son encadrement et de m'avoir transmis toutes les subtilités de la synthèse d'hybrides de POM à travers son désir de transmission.

Je remercie chaleureusement M Pierre Gouzerh pour les conversations et les échanges que nous avons eu dans le laboratoire et qui, de mon point de vue, ont été passionnants et ont fortement nourri mes réflexions professionnelles et personnelles.

Les collaborateurs sont essentiels pour mener à bien un tel projet multidisciplinaire, c'est pourquoi je les remercie d'avoir consacré un temps précieux à me transmettre une partie de leur connaissance et de s'être mis à mon niveau afin que j'aborde chaque discipline avec sérénité et plaisir :

- MM Dominique Vuillaume, Stéphane Lenfant et David Guérin de L'IEMN de Lille pour leur accueil chaleureux et leurs conversations nourries

- MM Vincent Humblot et Christophe Méthivier du LRS de Sorbonne Université de m'avoir accueilli et pour leurs conseils avertis

- M Emmanuel Maisonhaute et Mme Laure Fillaud du LISE de Sorbonne Université pour les mesures électrochimiques d'électrodes modifiées et pour les échanges toujours intéressants

La vie de laboratoire est intimement liée aux personnes qui composent l'équipe, c'est ainsi que je remercie tous les membres permanents de l'équipe EPOM pour l'atmosphère quotidienne agréable : Séverine, Geoffroy, Sébastien, Richard, Ludovic, Valérie et Bernard.

Les étudiants participent aussi très fortement à cette vie commune agréable, je remercie chacun d'entre eux pour leur bonne humeur. Cela a conduit à des amitiés et je pense notamment à Rania avec qui j'ai découvert Paris, Madeleine pour le soutien pendant la rédaction de ce manuscrit et Amina pour tous les échanges riches et très passionnants que nous avons eu.

Je remercie aussi l'équipe ERMES qui participe aussi à la bonne ambiance quotidienne.

Je désire remercier Philippe Scholhammer et surtout Catherine Elleouet (CEMCA - UBO). Vous m'avez donné le goût de la chimie et de la recherche.

Je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien sans faille et le bonheur qu'ils m'apportent depuis toujours.

Enfin je remercie toutes les personnes que j'ai pu côtoyer et qui ont rendu ces trois années fort agréables. Merci à tous.

# Table des Matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CHAPITRE 1 - INTRODUCTION</b> .....  | <b>1</b>  |
| I. INTRODUCTION .....   | 3         |
| II. LES POLYOXOMETALLATES .....   | 4         |
| 1. Définition .....   | 4         |
| 2. Les propriétés redox des POMs. ....  | 5         |
| i. Les phosphotungstates .....  | 6         |
| ii. Les phosphomolybdates .....   | 7         |
| III. LES HYBRIDES DE POM .....  | 9         |
| 1. Les espèces lacunaires .....   | 9         |
| i. Les phosphotungstates .....  | 9         |
| ii. Les phosphomolybdates .....   | 10        |
| 2. Des POMs lacunaires complétés aux hybrides de POM.....   | 11        |
| 3. Conclusion .....   | 14        |
| IV. ASSOCIATION POMS-SURFACE/ELECTRODE DANS LE DOMAINE DE L'ENERGIE .....   | 15        |
| 1. <i>La conversion de l'énergie lumineuse - Apport du POM</i> .....  | 15        |
| 2. <i>La catalyse d'oxydation de l'eau – Apport du matériau d'accueil</i> .....   | 18        |
| 3. Influence de la nature des interfaces POMS-Matériaux pour le stockage de charges .....                                     | 20        |
| V. OBJECTIFS DES TRAVAUX DE THESE .....   | 24        |
| VI. BIBLIOGRAPHIE .....   | 26        |
| <br>  |           |
| <b>CHAPITRE 2 – GREFFAGE EN UNE ETAPE DE POMS SUR SUBSTRATS DE SILICIUM :<br/>VERS L'INTEGRATION DANS UN DISPOSITIF</b> ..... | <b>31</b> |
| I. INTRODUCTION AUX MEMOIRES .....  | 35        |
| 1. Classifications succincte des mémoires <sup>3,4</sup> .....  | 35        |
| i. Les DRAMs et les SRAMs : mémoires volatiles .....  | 36        |
| ii. Autres RAMs: mémoires non-volatiles principales .....   | 37        |
| 2. Mémoires moléculaires, miniaturisation jusqu'à la molécule unique comme unité mémorielle ? .....                           | 41        |
| i. Les nanoparticules dans les mémoires Flash.....  | 41        |
| ii. Les molécules dans les mémoires .....   | 42        |
| iii. Les polyoxométallates pour les mémoires .....  | 46        |
| II. GREFFAGE DE $K_{Sn}^M[N_2^+]$ SUR DES SURFACES DE SILICIUM HYDROGENE.....   | 51        |
| 1. Introduction .....   | 51        |
| 2. Synthèses et caractérisations des <i>sels d'aryldiazonium</i> .....  | 55        |
| i. L'hybride $K_{Sn}^W[N_3Et_2]$ .....  | 56        |
| ii. L'hybride $K_{Sn}^W[N_2^+]$ .....   | 57        |
| 3. Formation de monocouches moléculaires des hybrides de POM sur silicium hydrogéné .....                                     | 58        |
| i. Préparation de la surface de silicium et greffage .....  | 58        |
| ii. Mesure de l'épaisseur par ellipsométrie.....  | 59        |
| iii. Caractérisation de la topographie par AFM .....  | 62        |
| iv. Caractérisation XPS.....  | 63        |
| v. Etude électrochimique des surfaces modifiées.....  | 67        |
| vi. Caractérisation électrique des monocouches de POMS.....   | 73        |
| 4. Conclusion .....   | 78        |
| III. GREFFAGE DE $K_{Sn}^W[COOH]$ ET $K_{Si}^W[Sat.COOH]$ SUR OXYDE DE SILICIUM .....   | 79        |
| 1. Introduction .....   | 79        |
| i. Les silanes et les siloxanes.....  | 80        |
| ii. Les phosphonates.....   | 82        |
| iii. Les acides carboxyliques-carboxylates .....  | 83        |
| 2. Synthèse et description des hybrides de POM à terminaison COOH .....   | 90        |
| i. Description de $TBA_3[PW_{11}O_{39}\{O(SiCH_2CH_2COOH)_2\}]$ .....   | 90        |
| ii. Synthèse et caractérisations de $TBA_4[PW_{11}O_{39}\{SnC_6H_4CC\equiv C_6H_4COOH\}]$ .....                               | 90        |
| 3. Étude électrochimique de $K_{Sn}^W[COOH]$ et de $K_{Si}^W[sat.COOH]$ en solution .....                                     | 94        |
| 4. Greffage sur oxyde de silicium natif .....   | 98        |

|  |   |            |
|--|---|------------|
| i.   | Méthodologie de caractérisation .....   | 98         |
| ii.  | Immobilisation des hybrides de POM.....   | 99         |
| iii.   | Caractérisation topographique par AFM.....  | 102        |
| iv.  | Caractérisation par spectroscopie XPS .....   | 103        |
| v.   | Mesures de transport de charges à l'état solide.....  | 108        |
| 5.   | Conclusion .....  | 109        |
| IV.  | CONCLUSION.....   | 110        |
| V.   | BIBLIOGRAPHIE .....   | 111        |
| <b>CHAPITRE 3 - UN GREFFAGE EN DEUX ETAPES : VERS UNE DILUTION SURFACIQUE DES POMS .....</b>   |   | <b>117</b> |
| I.   | INTRODUCTION.....   | 119        |
| II.  | METHODOLOGIE.....   | 122        |
| 1.   | Choix du substrat .....   | 122        |
| 2.   | Formation de monocouches auto-assemblées .....  | 123        |
| III.   | COUPLAGE DE $K_{Sn}^W[NH_2]$ SUR UNE SAM A TERMINAISON COOH .....   | 124        |
| 1.   | Introduction/Contextualisation .....  | 124        |
| 2.   | Synthèse et caractérisation de $TBA_4[PW_{11}O_{39}\{SnC_6H_4C\equiv CC_6H_4NH_2\}]$ .....                      | 126        |
| 3.   | Préparation de la SAM-COOH - Activation par EDC/NHS .....   | 127        |
| i.   | Préparation de la SAM-COOH.....   | 127        |
| ii.  | Activation de la SAM-COOH, la SAM-NHS.....  | 131        |
| 4.   | Couplage peptidique - Greffage de $K_{Sn}^W[NH_2]$ sur la SAM-NHS .....   | 134        |
| 5.   | Greffage de $K_{Sn}^W[NH_2]$ sur une SAM-COOH diluée.....   | 139        |
| 6.   | Conclusion .....  | 143        |
| IV.  | COUPLAGE DE $K_{Sn}^W[COOH]$ SUR UNE SAM A TERMINAISON $NH_2$ .....   | 144        |
| 1.   | Introduction / Contextualisation .....  | 144        |
| 2.   | Couplage en solution.....   | 146        |
| 3.   | Couplage de $K_{Sn}^W[(CO_2)_2C_4H_9]$ avec une amine .....   | 148        |
| 4.   | Préparation de la SAM- $NH_2$ .....   | 151        |
| 5.   | Greffage de $K_{Sn}^W[(CO_2)_2C_4H_9]$ sur une SAM- $NH_2$ .....  | 156        |
| 6.   | <i>Suivi de l'évolution de <math>K_{Sn}^W[(CO_2)_2C_4H_9]</math> en solution par RMN <math>^1H</math></i> ..... | 159        |
| 7.   | Comparaison avec un dépôt électrostatique .....   | 161        |
| V.   | VERS LA VALORISATION DU DEPOT DE POMS PAR VOIE ELECTROSTATIQUE .....  | 163        |
| 1.   | Couplage entre une SAM-PDITC et $K_{Sn}^W[NH_2]$ .....  | 163        |
| 2.   | <i>Étude de la réactivité d'une SAM-Ar-<math>NH_2</math> et de <math>K_{Sn}^W[(CO_2)_2C_4H_9]</math></i> .....  | 165        |
| 3.   | Immobilisation du POM géant $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$ sur une SAM ammonium préformée .....                | 167        |
| VI.  | CONCLUSION.....   | 170        |
| VII.   | BIBLIOGRAPHIE.....  | 171        |
| <b>CHAPITRE 4 - VERS LA DIVERSIFICATION DES HYBRIDES DE POLYOXOMETALLATES : ALLIER ROBUSTESSE ET ACCESSIBILITE DES POTENTIELS ELECTROCHIMIQUES .....</b> |   | <b>175</b> |
| I.   | INTRODUCTION.....   | 177        |
| II.  | SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE LA PLATEFORME HYBRIDE $TBA_4[PW_9Mo_2O_{39}\{SNC_6H_4I\}]$ .....                | 179        |
| 1.   | Synthèse de $K_{Sn}^{W9Mo2}[I]$ .....   | 179        |
| 2.   | Caractérisation par spectroscopie RMN.....  | 181        |
| 3.   | Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....  | 183        |
| 4.   | Caractérisation par spectrométrie de masse et analyse élémentaire.....  | 184        |
| III.   | SYNTHESE ET CARACTERISATION DE $TBA_4K_{Sn}^{W9Mo2}[FC]$ , CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES .....              | 186        |
| 1.   | Préparation et caractérisations .....   | 187        |
| 2.   | Caractérisation par voltampérométrie cyclique de $K_{Sn}^{W9Mo2}[Fc]$ .....                                     | 188        |
| 3.   | Comportement électrochimique de $K_{Sn}^{W9Mo2}[I]$ en présence de protons .....                                | 192        |
| IV.  | SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE $K_{Sn}^{W9Mo2}[N_2^+]$ , VERS UN GREFFAGE SUR SUBSTRAT .....                   | 195        |
| 1.   | <i>Synthèse et caractérisations de l'hybride <math>K_{Sn}^{W9Mo2}[N_3Et_2]</math></i> .....                     | 195        |
| 2.   | <i>Synthèse et caractérisations de l'hybride <math>K_{Sn}^{W9Mo2}[N_2^+]</math></i> .....                       | 197        |
| 3.   | Greffage de $K_{Sn}^{W9Mo2}[N_2^+]$ sur carbone vitreux et caractérisation électrochimique.....                 | 199        |
| V.   | PREPARATION DE $D_{Sn}^{W15Mo2}[I]$ ET DE $D_{Sn}^{W15Mo2}[FC]$ .....   | 202        |
| 1.   | Synthèse de $D_{Sn}^{W15Mo2}[I]$ et caractérisations .....  | 203        |

|  |            |
|--|------------|
| 2. Synthèse et caractérisations de $D^{W15Mo2}_{Sn}[Fc]$ ..... | 207        |
| VI. CONCLUSION.....  | 210        |
| VII. BIBLIOGRAPHIE .....                                       | 212        |
| <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>                                | <b>215</b> |
| <b>ANNEXES .....</b>   | <b>219</b> |

# Liste des abréviations

|                 |  |
|-----------------|--|
| <b>AFM</b>      | : Atomic Force Microscopy (Microscopie à Force Atomique)                           |
| <b>APTES</b>    | : Amino-PropylTriEthoxySilane  |
| <b>ATR</b>      | : Attenuated Total Reflectance (Réflectance Totale Atténuée)                       |
| <b>BDD</b>      | : Boron Doped Diamond  |
| <b>CMOS</b>     | : Complementary Metal Oxide Semiconductor  |
| <b>CVL</b>      | : Crystal Violet Latone  |
| <b>DFT</b>      | : Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)            |
| <b>DIC</b>      | : DiIsopropylCarbodiimide  |
| <b>DIPEA</b>    | : DiIsopropylEthylamine  |
| <b>DMF</b>      | : DiMéthylFormamide  |
| <b>DRAM</b>     | : Dynamic RAM  |
| <b>ECS</b>      | : Electrode au Calomel Saturé  |
| <b>EDC/NHS</b>  | : 1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide / N-hydroxysuccinimide             |
| <b>EMOS</b>     | : Electrolyte-Molécule-Oxyde-Silicium  |
| <b>ESI</b>      | : ElectroSpray Ionisation  |
| <b>FeRAM</b>    | : Ferroelectric RAM  |
| <b>FET</b>      | : Field Effect Transistor (Transistor à effet de champ)                            |
| <b>GF</b>       | : Grille Flottante   |
| <b>IPA</b>      | : IsoPenthyIAmine  |
| <b>ITO</b>      | : Indium Tin Oxide   |
| <b>LbL</b>      | : Layer by Layer (Couche par couche)   |
| <b>LUMO</b>     | : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbitale Moléculaire la plus basse vacante) |
| <b>MIM</b>      | : Métal Insolant Métal   |
| <b>MOF</b>      | : Metal Organic Framework  |
| <b>MOSFET</b>   | : Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor                                |
| <b>MRAM</b>     | : Magnetic RAM   |
| <b>MSD</b>      | : Mass Storage Device (Mémoire morte)  |
| <b>OTS</b>      | : n-OctadecylTrichloroSilane   |
| <b>PBS</b>      | : Phosphate Buffer Saline (Tampon Phosphate Salin)                                 |
| <b>PCM</b>      | : Phase Change Memory (Mémoire à Changement de Phase)                              |
| <b>PDITC</b>    | : p-phénylène di-isothiocyanate  |
| <b>PEI</b>      | : PolyEthylèneImine  |
| <b>PM-IRRAS</b> | : Polarisation Modulation-InfraRed Reflection Adsorption Spectroscopy              |
| <b>POM</b>      | : PolyOxoMétallates  |
| <b>RAM</b>      | : Random Acces Memory (Mémoire vive)   |
| <b>RMN</b>      | : Résonance Magnétique Nucléaire   |
| <b>RMS</b>      | : Root Mean Square (moyenne quadratique)   |
| <b>RPE</b>      | : Résonance Paramagnétique Electronique  |
| <b>RRAM</b>     | : Resistive RAM  |
| <b>SAM</b>      | : Self-Assembled Monolayer (Monocouche Auto-assemblée)                             |
| <b>SECM</b>     | : Scanning electrochemical microscopy (Microscopie Electrochimique)                |
| <b>SIMM</b>     | : Semi-conducteur / Isolant / Molécules / Métal                                    |
| <b>SMM</b>      | : Semi-conducteur / Molécules / Méta   |

|                 |  |
|-----------------|--|
| <b>SOI</b>      | : Silicium On Insulator (silicium sur isolant)   |
| <b>SRAM</b>     | : Static RAM   |
| <b>TBA</b>      | : Tétrabutylammonium   |
| <b>TEM</b>      | : Transmission electron microscopy   |
| <b>TEPA</b>     | : Tétréthylènepentamine  |
| <b>TFA</b>      | : Acide trifluoroacétique  |
| <b>THF</b>      | : Tétrahydrofurane   |
| <b>TMSP</b>     | : Transition Metal Substituted POM (POM substitué par un métal de transition)                        |
| <b>TOF-SIMS</b> | : Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry<br>(Spectrométrie de masse à ionisation secondaire) |
| <b>US</b>       | : UltraSons  |
| <b>USB</b>      | : Universal Serial Bus   |
| <b>WOC</b>      | : Water Oxydation Catalyst (Catalyseur de l'oxydation de l'eau)                                      |
| <b>XPS</b>      | : X-Ray Photoelectron Spectrometry (Spectrométrie Photoélectronique X)                               |



# *Chapitre 1 - Introduction*



## **I. Introduction**

Ce chapitre introductif a pour vocation de mettre en avant l'apport des polyoxométallates (POMs) dans une association molécule-matériau.

Pour cela, une description des polyoxométallates et de leurs propriétés redox précèdera la description de l'obtention d'hybrides de POM organiques-inorganiques.

Nous tenterons ensuite de montrer l'influence de la présence du POM, l'influence du matériau d'accueil choisi et l'influence de la nature de l'association POM-matériau sur les propriétés finales du matériau nanocomposite obtenu en les illustrant à travers des exemples pour la conversion ou le stockage de l'énergie.

## II. Les polyoxométallates

### 1. Définition

Les polyoxométallates sont des oxydes moléculaires de métaux de transition à haut degré d'oxydation ( $W^{VI}$ ,  $Mo^{VI}$ ,  $V^V$  et plus rarement  $Nb^V$  et  $Ta^V$ ) dont la cohésion des structures est basée sur des octaèdres  $MO_6$  partageant des arêtes ou des sommets. L'élucidation des structures cristallines a conduit à une classification selon différentes familles : Lindqvist ( $[M_6O_{19}]^{n-}$ ), Keggin ( $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ), Wells-Dawson ( $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ ), Anderson ( $[XM_6O_{24}]^{n-}$ ) et les POMs géants qui comprennent notamment la roue de Bielefeld (Figure 1).

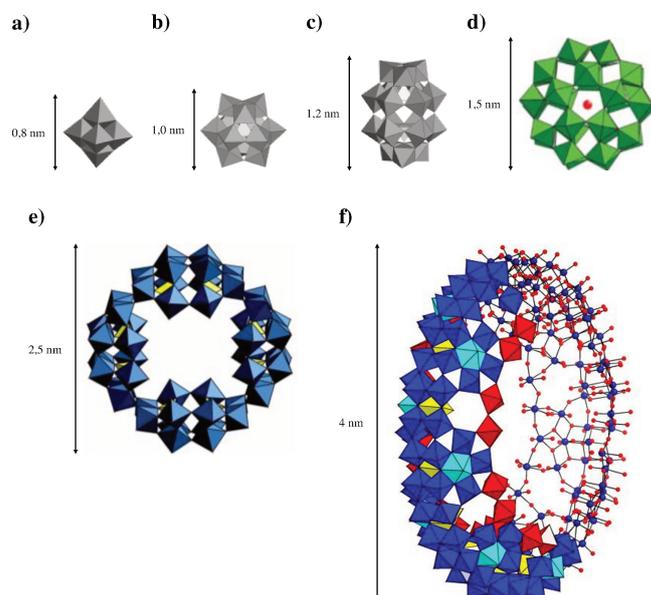


Figure 1 - Représentation de famille polyoxométallates par ordre croissant de taille : a) Lindqvist, b) Keggin, c) Wells-Dawson, d) Preyssler  $[P_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ , e)  $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$  et f)  $[Mo^{VI}_{126}Mo^V_{28}O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]^{14-}$  la roue de Bielefeld. *L'école de Bielefeld est pionnière de l'élucidation des structures de polyoxomolybdates géants tels que la roue de Bielefeld composée de 154 atomes de molybdène aux degrés d'oxydation VI et V d'un diamètre de 4 nm.<sup>1,2</sup> Les atomes d'oxygène se trouvent au sommet des polyèdres et les atomes métalliques en leur centre*

Certaines structures contiennent un ou plusieurs hétéro-élément(s) et sont plus généralement nommées hétéropolyanions, à l'inverse des isopolyanions. Leur taille varie du nanomètre à quelques nanomètres.<sup>1,3</sup>

Il s'agit d'oxydes anioniques solubles dont la synthèse, en milieu aqueux, est dictée principalement par le contrôle du pH, la stœchiométrie des oxydes précurseurs et de l'hétéro-élément lorsqu'il est présent. Le pH est un paramètre déterminant pour la formation de l'espèce souhaitée.<sup>4</sup> Il est possible d'isoler des espèces incomplètes ou

lacunaires dans une gamme de pH choisie. C'est particulièrement le cas des familles Keggin et Wells-Dawson sur lesquelles nous allons nous concentrer (Schéma 1-b et c). De plus, ces structures lacunaires peuvent conduire à l'obtention d'hybrides moléculaires organiques-inorganiques via la coordination/insertion d'un ou plusieurs fragments organométalliques.

En outre l'hétéroatome central influe sur la charge globale de l'anion et modifie notamment les propriétés redox, cette influence sera plus détaillée dans la suite. Pour une question de cohérence et de facilité de caractérisation, nous avons choisi d'utiliser des dérivés portant un atome de phosphore qui présente l'avantage d'une caractérisation simple des molécules obtenues par spectroscopie de RMN  $^{31}\text{P}$ . L'étude présentée dans ce manuscrit repose sur la comparaison des dérivés molybdates et tungstates au sein d'une même famille. Dans la suite, les espèces molybdates seront représentées en orange et les espèces tungstates en bleu.

## 2. Les propriétés redox des POMs.

Les polyoxométallates ont des propriétés redox qui sont très généralement mises en évidence par voltampérométrie cyclique. Les polyoxométallates de type Keggin et Wells-Dawson présentent en solution des systèmes redox réversibles et successifs généralement monoélectroniques en solution aqueuse à pH neutre ou en solvant organique aprotique.<sup>5-7</sup> Lorsque le POM est composé d'un seul type d'atomes métalliques alors l'électron injecté lors de la première réduction est délocalisé sur l'ensemble des centres métalliques grâce à un effet de « hopping » rapide qui se manifeste à température ambiante.<sup>5</sup> La réduction d'un POM signifie l'augmentation globale de la charge de l'anion et l'augmentation du caractère basique de l'espèce réduite. Très souvent, lorsque l'anion se trouve en milieu protique, les processus de réduction sont accompagnés d'étapes de protonation généralement révélées par des processus multiélectroniques à des valeurs de potentiel plus élevées que celles observées en milieu neutre (Figure 2-a).

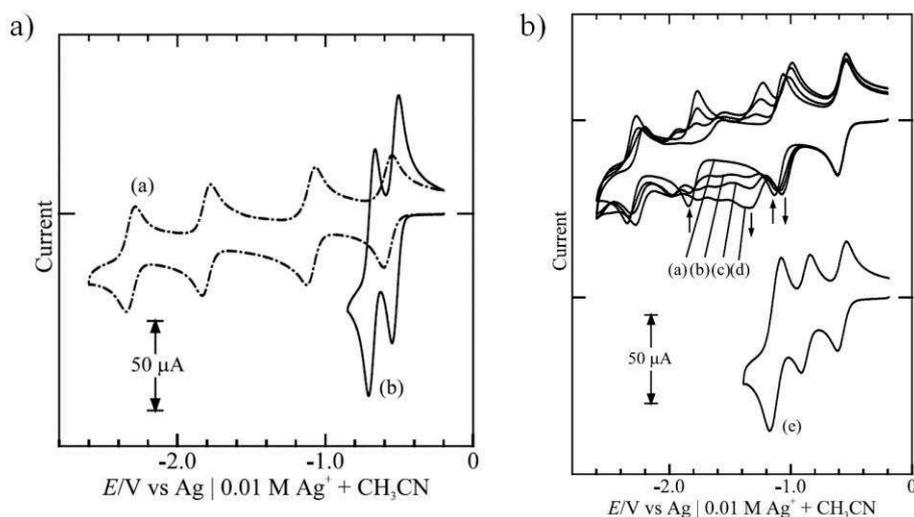


Figure 2 - Voltampérogrammes cycliques de  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  à  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L dans une solution électrolytique  $0,1$  M  $TBAClO_4/CH_3CN$ , a) : (a) seul et (b) en présence de  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de  $CF_3SO_3H$  et b) : en présence de  $LiClO_4$  (a)  $0$  (b)  $0,3$  (c)  $0,6$  (d)  $1$  et (e)  $100$  mM. Electrode de référence :  $Ag/0,01$  M  $Ag^+ CH_3CN$ , vitesse de balayage :  $100$  mV/s<sup>6</sup>

Prenons le cas d'un hétérotungstate de type Keggin  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ . La charge globale de l'anion varie lorsque X varie ( $X=P, Ge, Si, Fe, B, Co, H_2, Cu$ ). La valeur du potentiel de demi-vague de la première réduction déterminée par voltampérométrie cyclique en solution aprotique neutre varie de  $-0,18V$  par charge supplémentaire. Autrement dit, plus l'anion est chargé et plus le coût énergétique est important pour injecter un ou plusieurs électrons.<sup>5</sup>

Par souci de clarté, nous allons présenter le comportement redox des phosphotungstates et des phosphomolybdates sur lesquels portent les études exposées dans la suite du manuscrit.

### i. Les phosphotungstates

Comportement en milieu organique

En milieu aprotique acétonitrile ( $TBAClO_4$   $0,1$  mol/L),  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  montre 4 processus de réduction successifs réversibles et monoélectroniques. En présence de protons, les phénomènes monoélectroniques fusionnent deux à deux en deux phénomènes biélectroniques réversibles à des potentiels légèrement plus élevés. En présence de cations lithium, les troisième et quatrième réductions fusionnent en un processus biélectronique à une valeur de potentiel plus positive, la deuxième est décalée de la même façon et demeure monoélectronique et enfin la première n'est pas influencée (Figure 2-b).<sup>6</sup>

## Comportement en milieu aqueux

Dans une solution acide aqueuse à  $\text{pH} = 0$ , zone de stabilité de  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , 5 processus de réduction bien définis dont les premiers sont réversibles et les 2 derniers sont irréversibles ont été reportés à  $-0,020$ ,  $-0,275$ ,  $-0,590$ ,  $-0,755$  et  $-0,850$  V (vs ECS). Les produits de réduction sont stables dans une gamme de pH qui s'étend au-delà de 1,5, limite haute du domaine de stabilité de l'anion totalement oxydé. Les deux premières réductions sont monoélectroniques tandis que la troisième est biélectronique.<sup>5</sup>

A  $\text{pH} = 0$ ,  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  présentent 4 vagues de réduction successives et réversibles. Les deux premières vagues sont monoélectroniques et réversibles et les deux dernières sont biélectroniques. Les deux processus biélectroniques sont tous deux accompagnés d'étapes de protonation. Lorsque la concentration en acide est augmentée, les deux premières réductions fusionnent en un unique phénomène biélectronique aux alentours du potentiel de première réduction monoélectronique. Enfin les deux réductions biélectroniques sont déplacées vers des potentiels plus positifs.<sup>5</sup>

**ii. Les phosphomolybdates.**

Le caractère plus labile des atomes de molybdène en solution est reflété par la difficulté d'obtenir des réponses électrochimiques bien définies en milieu aqueux du fait de l'hydrolyse de  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ .<sup>5</sup> Afin de faciliter l'exposé, nous allons nous concentrer sur les études qui ont été menées en solution organique.<sup>6</sup>

En solution organique de  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  dans acétonitrile ( $\text{TBAClO}_4$  0,1 mol/L), 3 processus distincts monoélectroniques et réversibles sont observables. L'ajout de protons engage des phénomènes de protonation des anions  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  ayant pour conséquence de modifier significativement les processus redox observés en milieu neutre. Ainsi les trois phénomènes demeurent réversibles et successifs mais ils sont biélectroniques et leurs potentiels de demi-vague sont déplacés vers des valeurs plus positives. L'écart des potentiels entre chaque vague n'est pas conservé et ils se regroupent dans une gamme plus élevée. Les premières vagues de réduction en l'absence et en présence de proton sont décalées de 400 mV. En présence de cations lithium, la forte association de ces derniers avec l'anion réduit une fois  $[\text{PMo}^{(\text{V})}\text{Mo}^{(\text{VI})}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$  se traduit par la fusion des deux premières vagues, monoélectroniques en milieu neutre, en un seul phénomène biélectronique réversible (Figure 3).

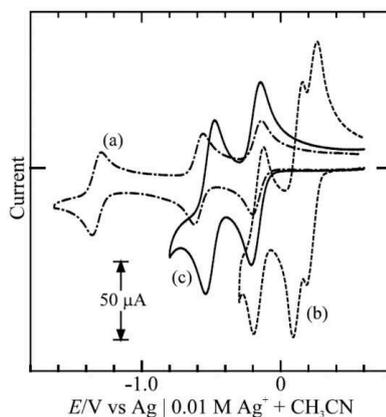


Figure 3 - Voltampérogrammes cycliques de  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  à  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L dans a) une solution électrolytique 0,1 M TBAClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN b) en présence de  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L de CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H et c) en présence de 0,1 M LiClO<sub>4</sub>. Electrode de référence : Ag/0.01 M Ag<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>CN, vitesse de balayage : 100 mV/s<sup>6</sup>

En milieu organique acétonitrile, le sel de tétrabutylammonium est en partie protoné du fait de la charge importante de l'anion.<sup>8</sup> Pour compenser les effets de traces de protons sur les comportements redox, TBAOH est ajouté pour neutraliser le sel  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$  sans le détériorer. Le sel aprotique présente alors deux processus de réduction réversibles et monoélectroniques.<sup>5</sup>

Nous venons d'exposer les propriétés redox en solution des POMs phosphotungstates et phosphomolybdates des familles Keggin et Wells-Dawson. Une tendance émerge de cette comparaison : les phosphopolymolybdates sont réduits à des potentiels plus élevés que leurs analogues phosphotungstates dans les mêmes conditions de mesure. En outre la nature des cations qui les accompagnent peut avoir un rôle déterminant sur le potentiel de réduction du POM.<sup>9,10</sup>

En plus des propriétés redox des POMs qui sont modifiables par le contrôle de leur environnement, il est possible de former des hybrides de POM à des fins variées et qui peuvent être classés en plusieurs groupes.<sup>11</sup> Dans le point suivant nous allons nous intéresser uniquement aux hybrides de POM de classe II pour lesquels l'interaction entre la partie oxométallate et le bras fonctionnel est une interaction forte, ici elle sera covalente. Nous traiterons de la formation des précurseurs polyoxométallates lacunaires jusqu'à la formation des hybrides.<sup>12-15</sup>

### III. Les hybrides de POM

#### 1. Les espèces lacunaires

L'augmentation du pH d'une solution de  $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  conduit à la formation de  $[\text{PM}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  puis à l'obtention d'une espèce trilacunaire  $[\text{PM}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  (Schéma 1). De la même façon un POM de type Wells-Dawson  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  conduit à la formation de  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  puis  $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$  par l'augmentation du pH d'une solution de précurseur. Aucun POM lacunaire de type Wells-Dawson molybdate n'a été isolé à ce jour isolé.

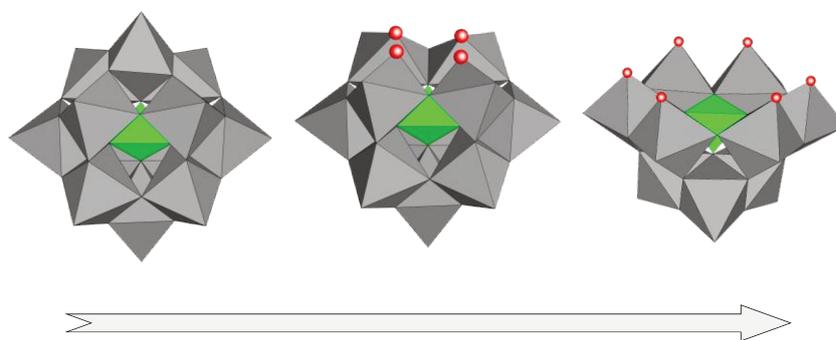


Schéma 1 - Formation de lacunes dans un composé de la famille Keggin en fonction de l'augmentation du pH représenté par une flèche

#### i. Les phosphotungstates

$[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  s'obtient directement sous forme d'un sel mixte  $\text{K}_{7-x}\text{Na}_x[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$  par chauffage d'une solution de  $\text{Na}_2[\text{WO}_4]$  en présence d'acide orthophosphorique (Schéma 2-a).<sup>16</sup>

A contrario,  $\text{A-}\alpha\text{-}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  est obtenu par la dégradation du précurseur  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  placé en solution aqueuse via l'ajout d'une base jusqu'à l'obtention de l'espèce souhaitée (Schéma 2-b). Le contrôle des isomères A/B- $\alpha/\beta$  obtenus est explicité en annexe.<sup>16</sup>

De la même manière, l'obtention de  $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  se fait par dégradation du précurseur complet  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  en présence d'hydrogénocarbonate de potassium alors que la dégradation en présence de carbonate de sodium conduit au dérivé trivacant  $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$  (Schéma 2-c).<sup>4</sup>

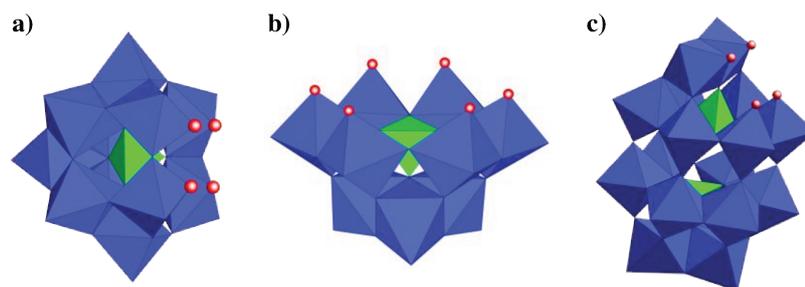


Schéma 2 - Représentation de a)  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ , b)  $A-\alpha-[PW_9O_{34}]^{9-}$  et c)  $[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$

## ii. Les phosphomolybdates

Les espèces molybdates sont plus labiles que leurs analogues tungstate et l'isolation de dérivés lacunaires est plus délicate. Cependant Hill a reporté en 1991 l'isolation du sel mixte  $TBA_4H_3[PMo_{11}O_{39}]$  par addition de carbonate de lithium à une solution de  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ . Par recristallisation dans l'acétonitrile, limitant les réarrangements car aprotique, le produit a pu être isolé selon une excellente pureté. Les tentatives d'isolation en milieu aqueux échouent et conduisent à l'obtention de  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  et  $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$  suite à un réarrangement rapide.<sup>17</sup>

En outre, Stranberg a décrit plus tôt l'obtention de  $[PMo_9O_{34}]^{9-}$  par cristallisation lente à température ambiante d'un mélange de solutions aqueuses des précurseurs  $MoO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ , en milieu perchlorate  $HClO_4$ .<sup>18</sup>

Les POMs lacunaires présentent un intérêt particulier car la lacune peut accueillir un(des) cation(s) métallique(s) pour compléter la structure et former des POMs TMSP (Transition Metal Substituted POM). C'est ainsi que ce sont développées des voies de synthèse d'hybrides organique-inorganiques à base de POMs par l'insertion de bras organique ou organométallique dans la lacune grâce au caractère nucléophile des atomes d'oxygène terminaux.

## 2. Des POMs lacunaires complétés aux hybrides de POM

Les premiers exemples d'insertion d'ions métalliques dans des POMs lacunaires remontent aux années 1960 et un éventail de dérivés TMSPs ont été caractérisés.<sup>15,19,20</sup>

Les POMs à structure complète sont mis en présence de cations métalliques de transition, le dérivé monolacunaire est formé transitoirement et réagit immédiatement par l'insertion d'un cation métallique de transition en formant à nouveau une structure complétée.

Ainsi la structure  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  a été complétée par l'insertion de Co(II), de Co(III) ou de Ni(II).<sup>20</sup> L'atome central peut également être modulé et des dérivés similaires ont été préparés avec un atome central de phosphore ou de germanium. Les structures (I)  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co(III)}]^{5-}$ , (II)  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni(II)}]^{6-}$ , (III)  $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co(II)}]^{6-}$ , (IV)  $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co(III)}]^{5-}$ , (V)  $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni(II)}]^{6-}$ , (VI)  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ni(II)}]^{5-}$  ont notamment été synthétisées. Notons que la mise en présence d'un large excès de cations métalliques mène seulement à la formation de composé substitué par un seul cation.<sup>20</sup> En milieu très acide, les métaux de transitions des produits (III), (IV), (V) et (VI) sont relégués dans le milieu et les structures ne sont pas conservées. Par ailleurs un dérivé de molybdène a été préparé  $[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Co(II)}]^{6-}$  mais il est moins stable en solution et des tentatives de synthèse d'analogues avec un hétéroatome de cobalt ou de germanium ont échoué.  $[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Co(II)}]^{6-}$  est stable dans un domaine de pH restreint et il se dégrade à des valeurs de pH inférieures à 4,5 ou supérieures à 6. Cet exemple met en avant le caractère plus labile des espèces molybdates qui conduit plus facilement à des réarrangements et rend donc difficile leur isolation sous forme de sels purs.

Il est aussi possible d'insérer des cations métalliques de la première série de transition par réarrangement d'un POM de type Wells-Dawson  $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$  en  $[\text{X}_2\text{W}_{17}\text{MO}_{62}\text{H}_2]^{n-}$  avec  $\text{X} = \text{P}$  ou  $\text{As}$  et  $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ou  $\text{Zn}$ .<sup>21,22</sup>

La formation de ces dérivés métallique TMSPs a encouragé la recherche vers l'insertion de fonctions organométalliques ou organiques portant une fonction terminale choisie.

La synthèse de dérivés de type  $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{MR}]^{n-}$  et  $[\text{X}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{MR}]^{n-}$  avec ( $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{B}, \text{Ge}, \text{P}, \text{As}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{n-Bu}, \text{Ph}$  et  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ) par réaction en solution aqueuse de POMs lacunaires avec des fragments organostannates ou organogermanates ont émergé à la fin des années 70.<sup>23</sup> Ensuite, Judenstein, Nadjo et coll. ont étudié au début des années 90 l'insertion de dérivés totalement organiques triéthoxysilane  $(\text{OEt})_3\text{SiR}$  dans un dérivé silicotungstate de type Keggin  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$  conduisant à une variété d'hybrides

organiques-inorganiques bifonctionnalisés  $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{O}(\text{SiR})_2\}]^{4-}$ .<sup>24</sup> Ces dérivés ont particulièrement été étudiés, par la suite, au laboratoire par R. Thouvenot.<sup>13</sup>

Note : dans ce manuscrit, un hybride de POM sera un POM lacunaire complété par un fragment totalement organique, comme un fragment siloxane, ou par un fragment organométallique, comme un fragment organostannate.

Les hybrides de POM qui portent des fragments organométalliques avec des fonctions terminales réactives ont mené à des réactions de post-fonctionnalisation qui ouvrent la voie à l'obtention de toute une diversité de fonctions terminales.

Au début des années 2000, deux exemples de synthèse d'hybrides de POM par insertion d'un fragment organostannate et organogermanate dans un précurseur monolacunaire ont été publiés.<sup>25,26</sup> L'insertion de  $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  dans  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$  conduit à la formation de  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}\}]^{7-}$  qui porte une fonction terminale réactive avec laquelle des réactions de post-fonctionnalisation par couplage peptidique ont été développées.<sup>25</sup> Suite aux essais d'activation, des dérivés activés ont été isolés ainsi que leurs produits de couplage avec une amine.<sup>27</sup>

L'équipe de Pope a également montré l'incorporation de différents dérivés organostannates et organogermanates dans un POM monolacunaire tungstate  $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{11-}$  (X = Ge, Ga et Si). Les fragments incorporés portent des fonctions réactives à leur extrémité qui ont permis de les post-fonctionnaliser par couplage peptidique notamment.<sup>26</sup>

Plus tard, la fonctionnalisation de  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  par un dérivé siloxane qui présente deux terminaisons iodoaryle a permis l'étude de réactions de post-fonctionnalisation via un couplage de Sonogashira avec un alcyne vrai (Figure 4).<sup>28</sup>

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons abondamment utilisé cette réaction de post-fonctionnalisation qui sera plus amplement décrite dans le chapitre 2.II.

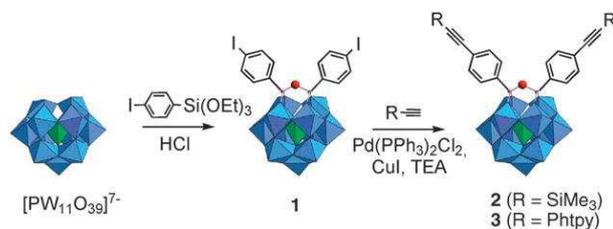


Figure 4 - Représentation de la voie de synthèse de  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{O}(\text{SiR})_2\}]^{3-}$  via un couplage de Sonogashira<sup>28</sup>

En s'inspirant des travaux menés sur les dérivés organostannates et germanates, Izzet et coll. ont développé la synthèse d'un dérivé hybride qui présente une seule fonction terminale iodoaryle grâce à l'insertion d'un fragment organométallique  $-\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}$  dans  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ .<sup>29</sup> La plateforme obtenue  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}\}]^{4-}$  (abrégé  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\mathbf{I}]$ ) a été post-fonctionnalisée par couplage de Sonogashira avec un complexe d'iridium portant un alcyne vrai (Figure 5).

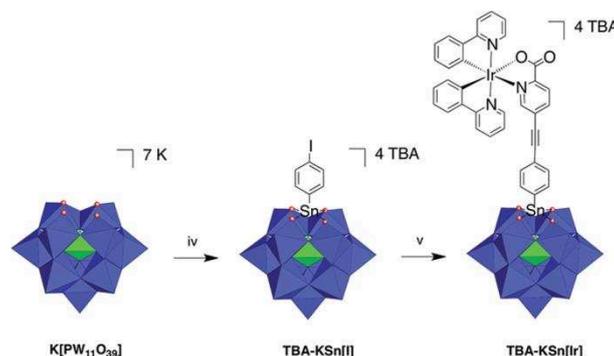


Figure 5 - Représentation d'un post-couplage de Sonogashira sur la plateforme  $\text{TBA-K}_{\text{Sn}}[\mathbf{I}]$ <sup>29</sup>

Cette réaction de fonctionnalisation unidirectionnelle a aussi été menée avec des dérivés organométalliques germanates et a conduit à l'obtention de la plateforme précurseur  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{GeC}_6\text{H}_4\text{I}\}]^{4-}$  (abrégé  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\mathbf{I}]$ ).<sup>30</sup> Dès lors, tout un axe de réaction de fonctionnalisation et de post-fonctionnalisation avec des POMs monolacunaires de type Wells-Dawson  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ , de type Keggin  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  et  $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  s'est ouvert pour introduire d'autres fonctions terminales réactives.<sup>14,31-33</sup>

### 3. Conclusion

L'équipe a développé une chimie de fonctionnalisation unidirectionnelle de POMs lacunaires isolables via l'insertion d'un bras organométallique stannate ou germanate conduisant à des plateformes réactives à terminaison iodoaryle. Ces plateformes, modifiées par réaction de post-fonctionnalisation, ont permis l'obtention d'hybrides organiques-inorganiques à terminaisons variées et adaptées à l'objectif global dans lequel ces hybrides s'insèrent, notamment pour des greffages sur substrats.<sup>30,33,34</sup>

Les caractéristiques redox, précédemment présentées pour des POMs complets, sont maintenues pour les plateformes hybrides  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\mathbf{I}]$  et  $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}\}]^{4-}$  (abrégé  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\mathbf{I}]$ ).<sup>30,32</sup> Dans chacun des deux cas,  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\mathbf{I}]$  et  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\mathbf{I}]$  et leurs produits de post-fonctionnalisation présentent, dans l'acétonitrile, deux vagues réversibles monoélectroniques séparées de 500 mV comme leurs analogues complets  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  et  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  mais à des potentiels plus négatifs du fait de leur charge plus élevée.

La conservation des propriétés électroniques des hybrides post-fonctionnalisés portant une fonction réactive permet d'envisager ces derniers comme briques élémentaires de la fabrication « bottom-up » (littéralement du bas vers le haut) de matériaux moléculaires.

Au contraire de matériaux obtenus via une incorporation de POMs par interaction électrostatique, la réaction de la fonction terminale de l'hybride de POM avec le substrat conduira à une incorporation par un lien covalent des hybrides de POM. Ce lien devrait mener à un meilleur contrôle de la stœchiométrie finale du matériau et une robustesse supérieure grâce à laquelle des espèces physisorbées pourront être mieux éliminées sans dénaturer le matériau nanocomposite final.

Les hybrides de POM peuvent être incorporés dans différents matériaux comme les matériaux mésoporeux<sup>35</sup>, les matrices polymériques<sup>36</sup> ou encore sur des surfaces planes.<sup>30,33,37,38</sup>

Nous allons aborder dans le point suivant quelques exemples de la littérature pour tenter de démontrer l'influence de la surface et du POM et de la nature de l'association surface-POMs dans des architectures de matériaux nanocomposites. Nous cadrerons ces exemples dans le domaine de la conversion d'énergie, celui de l'électronique moléculaire étant abordé dans le chapitre 2.

## IV. Association POMs-surface/électrode dans le domaine de l'énergie

Nous venons d'aborder les propriétés redox des polyoxométallates qui apparaissent comme des caractéristiques avantageuses pour répondre à plusieurs défis liés à la conversion ou au stockage d'énergie.<sup>39-41</sup> A travers quelques exemples de la littérature dans lesquels le POM se trouve sur une surface, nous allons essayer de mettre en avant son influence sur les propriétés de l'architecture finale du matériau nanocomposite. De fait, les POMs piégés dans les matrices polymériques ou dans des MOFs (Metal Organic Framework) ne seront pas abordés mais nous garderons à l'esprit qu'il s'agit aussi d'architectures très prometteuses pour lesquelles les caractéristiques des polymères ou des MOFs peuvent être additionnées aux propriétés des POMs.<sup>42-44</sup>

Nous allons donc aborder d'abord l'influence du POM sur le matériau final dans le cadre de la conversion de l'énergie lumineuse. Puis à travers des exemples de l'électrocatalyse d'oxydation de l'eau, l'influence du matériau d'accueil des POMs sera décrite. Enfin, l'influence de la nature du type de l'interaction entre le matériau d'accueil et le POM clôturera cette partie.

### 1. La conversion de l'énergie lumineuse - Apport du POM

La conversion de l'énergie lumineuse est basée sur l'excitation lumineuse d'un chromophore dont l'état excité permet de transférer un électron soit par la génération d'un état oxydé soit par la génération d'un état réduit (génération de paires trous-électrons dans les matériaux).<sup>2</sup> Comme nous venons de montrer dans le point précédent, les POMs sont de bons accepteurs d'électrons et donc ils peuvent jouer le rôle de relais électroniques. Lors de l'excitation d'un chromophore, un état excité est généré et le POM peut accueillir l'électron photo-excité via sa réduction. Cela permet de maintenir plus longtemps un état photo-excité avant sa recombinaison.

L'intérêt des POMs pour la génération de photo-courants dans des cellules photo-électrochimiques n'est pas récent. Cependant, les couches covalentes de POMs sur surface pour la génération de photo-courant sont rares et la majorité des exemples que nous citons ci-dessous présentent des dépôts de POMs par chimisorption ou par interaction électrostatique.<sup>2</sup>

En 2009, Loh et coll ont greffé le chromophore qui porte une fonction pyridinium terminale sur une surface de diamant.<sup>45</sup> Le POM ( $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ) a ensuite été déposé par voie électrostatique aboutissant à une couche mince (Figure 6-a). Un courant de  $0,5 \mu\text{Acm}^{-2}$  est généré par irradiation de l'architecture à 350 nm.<sup>45</sup> Sans immobilisation de POMs, le photo-courant généré par le chromophore est l'opposé de celui généré en présence de POM. Une explication proposée est que la position de la LUMO du POM est plus basse en énergie que celle du chromophore ce qui implique que les électrons proviennent du conducteur ionique vers le POM puis vers la surface de diamant. A l'inverse, en l'absence de POM, les électrons sont transférés depuis le chromophore vers le conducteur ionique (Figure 6-b). Il s'agit d'un bon exemple de la possibilité de contrôler le sens d'un courant photo-généré par la présence d'un POM dans l'architecture de l'électrode modifiée.

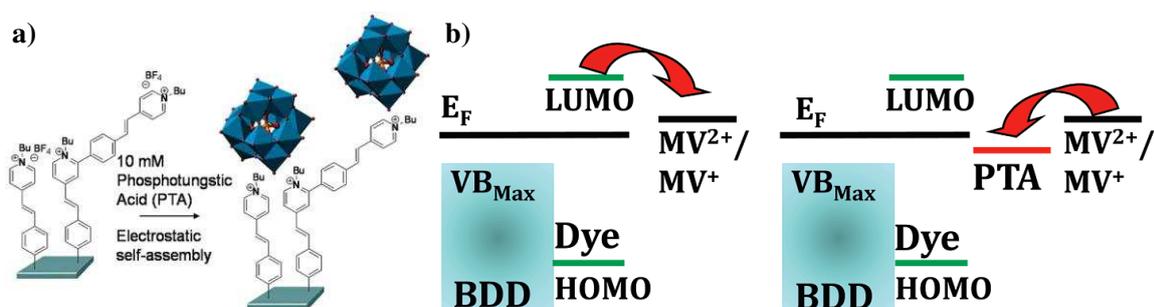


Figure 6 - Représentation a) d'une surface de diamant (BDD Boron Doped Diamond) fonctionnalisée par un chromophore cationique en interaction avec  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  et b) diagramme de bandes de l'interface en absence et en présence de  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  (PTA), chromophore (Dye) et d'un conducteur ionique ( $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+$ )<sup>45</sup>

Des phosphotungstates modifiés de type Wells-Dawson ont été associés de façon covalente ou par interaction électrostatique avec des porphyrines comme chromophores.<sup>46,47</sup> Ces produits ont été déposés sur substrat d'ITO et les couches résultantes ont été sondées par chronoampérométrie. Le dimère covalent est composé d'un cycle porphyrinique au zinc lié à un POM de type Wells-Dawson mixte de squelette  $[\text{P}_2\text{V}_3\text{W}_{15}\text{O}_{62}]^{6-}$  (Figure 7). Le dimère électrostatique est composé d'un POM Wells-Dawson  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{FeO}_{62}]^{7-}$  et d'une porphyrine non-métallique. Les surfaces modifiées par la paire covalente POM-porphyrine génèrent des densités de photo-courant environ 3 fois plus importantes que celles modifiées par une paire électrostatique. La nature des adduits de POM-Porphyrine influe donc sur la génération de photo-courant. Cela met en avant que la nature covalente du lien POM-porphyrine et la présence d'atome de vanadium (V)

plus facilement réductibles<sup>48</sup> avantagent la production de photo-courant sous irradiation lumineuse.

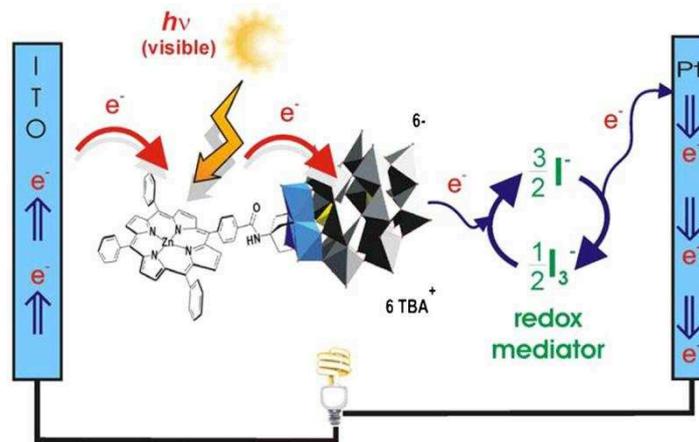


Figure 7 - Représentation de la structure de l'architecture de type cellule photo-électrochimique incluant la paire covalente porphyrine- $[P_2V_3W_{15}O_{62}]^{6-}$  déposée sur une électrode d'ITO (Indium Tin Oxide)<sup>46</sup>

D'autres matériaux incorporent des POMs par interaction électrostatique pour la génération de photo-courant comme ceux à base de nanoparticules d'oxyde de titane et présentant une multicouche alternée de POMs ( $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ) et de nanoparticules sur une électrode d'ITO. La bande de conduction des nanoparticules de  $TiO_2$  se trouve à plus haute énergie que l'orbitale LUMO des POMs.<sup>49</sup> Lors de la génération de paires électrons-trous par irradiation des nanoparticules de  $TiO_2$ , un transfert d'électron a lieu entre cette dernière et le POM à proximité, maintenant plus longtemps un état de séparation de charge électron-trou et donc limitant un retour à l'état initial. Cette durabilité de l'état électron-trou grâce à la présence de POMs permet d'améliorer la densité de photo-courant.

Enfin très récemment, des hybrides de POM de type Lindqvist ont été co-greffés avec des chromophores sur une photo-cathode d'oxyde de nickel pour la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique.<sup>50</sup> Lorsque le transfert de charge est faible entre le chromophore et le conducteur ionique de la cellule alors l'association d'un hybride de POM adapté permet d'augmenter l'efficacité de ce transport notamment grâce au piégeage d'électrons par le POM évitant la recombinaison de l'état excité et augmentant le photo-courant produit.

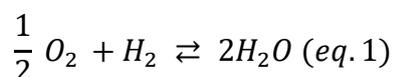
Ces quelques exemples montrent que la présence de POMs dans les matériaux finaux favorise la production de photo-courant en comparaison des matériaux d'accueil sans

POMs. Ces derniers jouent le rôle de relais électroniques tout en conservant une charge suffisamment longtemps qui évite la recombinaison trop rapide de l'état photo-excité.

Nous allons maintenant essayer de dépeindre l'importance du choix du matériau d'accueil des POMs sur les propriétés finales du matériau nanocomposite dans le domaine de la catalyse d'oxydation de l'eau.

## 2. La catalyse d'oxydation de l'eau – Apport du matériau d'accueil

Dans le cadre d'une pile à hydrogène, qui transforme l'énergie chimique de la réduction de O<sub>2</sub> et de l'oxydation de H<sub>2</sub> en énergie électrique, l'obtention des deux combustibles O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> de façon durable est un point essentiel (Équation 1).<sup>51</sup> L'oxydation de l'eau, pour obtenir du dioxygène, est donc une réaction qui a le potentiel de devenir une ressource durable d'énergie mais elle présente une cinétique lente et nécessite des catalyseurs pour augmenter son efficacité. Des catalyseurs de l'oxydation de l'eau à base de POMs (POM-WOC : POM Water Oxydation Catalyst) ont été proposés pour répondre à cette problématique.<sup>52</sup>



Équation 1 - Réaction de la formation d'eau à partir de dihydrogène et de dioxygène

La plupart des POMs développés pour la catalyse d'oxydation de l'eau (POM-WOCs) sont des POMs modifiés par des métaux de transition, principalement le Ru, Co et Ni qui sont le siège de la catalyse.<sup>39</sup> Nous allons nous concentrer sur le type d'immobilisation le plus fréquent des POMs, l'immobilisation électrostatique, restreint au cadre de l'électrocatalyse de l'oxydation de l'eau. Par ailleurs, la catalyse photo-induite de l'oxydation de l'eau est aussi répandue.<sup>53-55</sup>

Les matériaux carbonés offrent une excellente conductivité et une robustesse physique avantageuse qui ont conduit à l'immobilisation de POMs sur des nanotubes de carbone et du graphène en tant que WOC.<sup>56-59</sup>

Des nanotubes de carbone ont été fonctionnalisés de manière covalente ou par interaction  $\pi$  avec un groupement terminal ammonium ou un dendrimère cationique. Ce dernier a permis l'ancrage électrostatique d'un POM-WOC  $\{Ru^{IV}_4(\mu-OH)_2(\mu-O)_4(H_2O)_4[\gamma-$

$\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{10-}$  (Figure 8). Une électrode plane d'ITO a été modifiée par dépôt de goutte des nanotubes de carbone fonctionnalisés par des POM-WOCs. Cette dernière a été étudiée par chronoampérométrie et SECM (Scanning ElectroChemical Microscopy) mettant en évidence un courant électrocatalytique attribué à l'oxydation de l'eau.

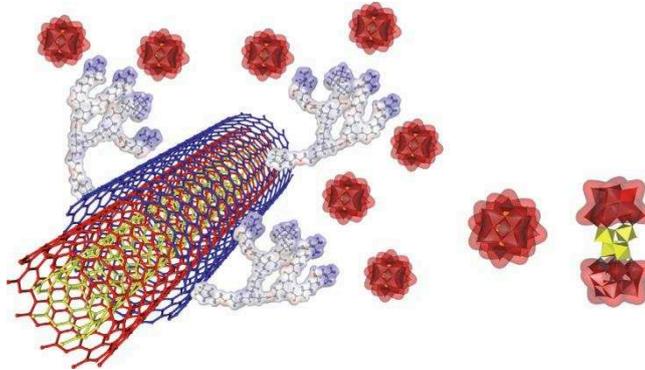


Figure 8 - Représentation de l'immobilisation de  $\{\text{Ru}^{\text{IV}}_4(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})_4(\text{H}_2\text{O})_4[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]\}^{10-}$  sur des nanotubes de carbone<sup>57</sup>

Le graphène est aussi un substrat à fort potentiel pour la formation d'électrode modifiée et c'est dans ce sens que le même POM a été déposé sur une électrode de graphène formée sur carbone vitreux ou sur ITO.<sup>58</sup> Le POM interagit suffisamment fortement avec le graphène pour y être déposé sans fonctionnalisation préalable. Le matériau nanocomposite généré par l'adsorption de POMs sur graphène déposé sur ITO est 80 fois plus actif que l'exemple précédent des nanotubes de carbone fonctionnalisés par les mêmes POMs. Cela démontre bien l'importance du choix des matériaux d'accueil pour l'immobilisation des POMs.

Ces architectures à base de POMs sur graphène présentent des activités catalytiques proches de celles reportées pour des matériaux à base d'oxyde d'iridium, meilleur catalyseur de l'oxydation de l'eau connu jusqu'alors.<sup>56-58</sup>

Très récemment un POM a été synthétisé et son étude a montré que sa capacité à oxyder l'eau était même supérieure à celle reportée pour les nanoparticules de  $\text{IrO}_2$ .<sup>60</sup> De manière générale, les POMs fonctionnalisés par du cobalt ont émergé comme de bons candidats à tenir le rôle de catalyseur de l'oxydation de l'eau.<sup>39</sup>  $[\text{Co}_9(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$  (ou POM-Co) a été mêlé à une pâte de carbone commerciale dans le but de sonder la propriété du matériau à catalyser l'oxydation de l'eau en milieu acide. L'entité POM-Co montre un courant électrocatalytique supérieur à une référence contenant le même pourcentage en masse de nanoparticules de  $\text{IrO}_2$ . Cela

révèle ainsi toute l'efficacité du matériau à base de POM. Les auteurs ont choisi de comparer leur matériau nanocomposite à base de POM-Co à une référence à base de nanoparticules de IrO<sub>2</sub> mêlées dans une pâte de carbone selon la même procédure d'immobilisation du POM-Co. Cette référence ne montre pas une activité catalytique aussi importante que les meilleures électrodes modifiées par IrO<sub>2</sub> mais permet de faire une comparaison relative avec le matériau nanocomposite à base de POM-Co.<sup>61,62</sup>

Ces exemples mettent en avant l'influence du matériau d'accueil sur les propriétés finales du matériau nanocomposite. De plus, la dégradation des matériaux nanocomposites à base de POMs est généralement due au relargage de POMs en solution dans le cas d'électrodes modifiées telles que nous venons de les évoquer.<sup>63</sup>

Dans la partie suivante, nous allons donc essayer d'illustrer l'impact de la nature de l'immobilisation des POMs dans les matériaux nanocomposites. Les exemples choisis seront circonscrits au domaine du stockage de l'énergie.

### **3. Influence de la nature des interfaces POMs-Matériaux pour le stockage de charges**

Du fait de leur caractère potentiel de réservoir d'électrons, les POMs sont au centre d'études visant à développer des matériaux nanocomposites pour le stockage de charges, notamment le stockage des électrons.<sup>40,42,63</sup>

La conception d'électrodes modifiées pour le stockage d'énergie conduit au choix d'un substrat qui présente une excellente conductivité ainsi qu'une stabilité physique et chimique. De fait, les matrices polymériques et les matériaux carbone se distinguent et remplissent ces prérequis. Le carbone est particulièrement adapté car il présente une grande variété de formes allotropiques dont certaines offrent une conductivité proche de celle d'un métal.<sup>42</sup> Afin de nous focaliser sur des ensembles inorganiques, nous allons évoquer seulement l'incorporation de POMs dans des matériaux à base de carbone pour le stockage de l'énergie. Nous pouvons noter que l'utilisation de matrices polymériques permet de combiner les propriétés de conduction des polymères constitutifs de la matrice et celles des POMs introduits dans le réseau matriciel.<sup>42,64</sup>

La nature de l'interaction voulue, électrostatique ou covalente par exemple, entre les POMs et le matériaux d'accueil dicte la mise en forme des matériaux nanocomposites carbone-POMs finaux. De plus, l'interaction POM-substrat est essentielle pour permettre

un transfert électronique efficace à chaque POM lié au matériau. Du fait de la faible conductivité des sels de POMs, il est essentiel que chacun d'entre eux soit en interaction forte avec le substrat et donc il est préférable d'éviter la formation d'agrégats.<sup>63,65</sup> Par ailleurs, les deux classes principales d'application des matériaux pour le stockage d'énergie sont les condensateurs électrochimiques et les batteries aux ions lithium.<sup>40</sup> Afin d'évaluer l'influence de la présence des POMs, la capacité des matériaux est mesurée avant et après fonctionnalisation par des POMs. Pour une batterie au lithium une capacité spécifique est mesurée en A.h.kg<sup>-1</sup>, et pour les condensateurs électrochimiques la capacitance est mesurée en F.g<sup>-1</sup>. Plus elles sont importantes en présence de POMs dans les mêmes conditions de détermination que le substrat nu et plus cela traduit l'influence des POMs sur le stockage de charges. Notons que ce sont des systèmes qui fonctionnent la plupart du temps en présence d'une solution électrolytique. En outre, le nombre de cycles de charge et décharge a de l'importance pour les condensateurs électrochimiques pour lesquels un grand nombre de cycles sans perte des propriétés est requis. Nous donnerons des valeurs de capacité spécifique ou de capacitance pour un même nombre de cycles avant et après fonctionnalisation du substrat par des POMs pour illustrer de manière qualitative l'influence positive de ces derniers.

Les exemples d'immobilisation de POMs, par physisorption ou chimisorption telles que les interactions électrostatiques ou interactions  $\pi$ , sur des matériaux carbonés, des nanotubes de carbone ou du graphène par exemple, sont courants et ils ont démontré le bénéfice de la présence des POMs.<sup>66-70</sup> Le caractère de condensateur moléculaire du POM grâce à sa réduction est à l'origine de l'augmentation d'efficacité des matériaux nanocomposites pour le stockage de l'énergie.<sup>66</sup> En général, les auteurs s'attachent à comparer les performances du matériaux d'accueil avec celles des matériaux nanocomposites à base de POMs mais peu d'entre eux sondent l'influence de la nature de l'interaction du POM avec le matériau d'accueil. Par exemple, des POMs TBA<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] adsorbés sur graphène font passer la capacité spécifique du matériau de 30 à 140 A.h.kg<sup>-1</sup>, illustrant ainsi le bénéfice de la présence des POMs.<sup>68</sup>

Cependant quelques publications comparent l'efficacité du matériau nanocomposite en fonction des différents modes d'interaction POM-Matériau d'accueil. Nous allons présenter cette influence à travers deux exemples qui illustreront notre propos.

La voie d'ancrage covalent a été explorée par greffage d'un dérivé de type Keggin [SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{O(SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>}]<sup>4-</sup> à terminaison amine via une acylation sur des

nanotubes de carbone fonctionnalisés par des terminaisons chlorure d'acyle (Figure 9).<sup>71</sup> En comparaison d'une capacité spécifique de 400-450 A.h.kg<sup>-1</sup> des nanotubes de carbone seuls, ceux fonctionnalisés par les hybrides de POM présentent, après 100 cycles de décharge, une capacité spécifique de 650 A.h.kg<sup>-1</sup>. Un mélange du précurseur lacunaire [SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup> et de nanotubes de carbone présente quant à lui une capacité spécifique de 300 A.h.kg<sup>-1</sup>. Le matériau nanocomposite, avec des hybrides de POM immobilisés par des liaisons covalentes présente une capacité spécifique plus élevée que celui avec des POMs immobilisés par physisorption. Cela montre donc le bénéfice de l'immobilisation covalente de l'hybride de POM sur le matériau nanocomposite.

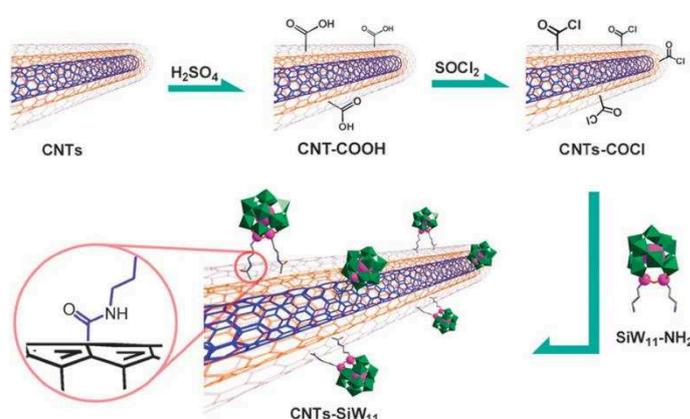


Figure 9 - Représentation de l'immobilisation covalente d'un hybride de POM de type Keggin sur des nanotubes de carbone<sup>71</sup>

Ji et al ont par ailleurs greffé de la même façon un hybride de POM de type Anderson à terminaison amine [MnMo<sub>6</sub>O<sub>18</sub>{(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> via une acylation sur des nanotubes de carbone modifiés à terminaison chlorure (Figure 10). La capacité spécifique du matériau atteint une valeur stable après 30 cycles à 932 A.h.kg<sup>-1</sup>. Pour évaluer les performances du matériau nanocomposite obtenu, les auteurs ont mesuré les capacités spécifiques des nanotubes de carbone seuls, de l'hybride de POM seul et d'un mélange de nanotubes de carbone et de l'hybride de POM physisorbé. Ainsi, les nanotubes nus atteignent une valeur stable de 310 A.h.kg<sup>-1</sup> après 10 cycles, le POM seul atteint une valeur stable de 280 A.h.kg<sup>-1</sup> après 5 cycles et le mélange nanotubes/POM atteint une valeur stable de 406,6 A.h.kg<sup>-1</sup> après 5 cycles. Ce second exemple met en avant l'influence bénéfique d'un lien covalent entre le POM et le matériau.<sup>72</sup>

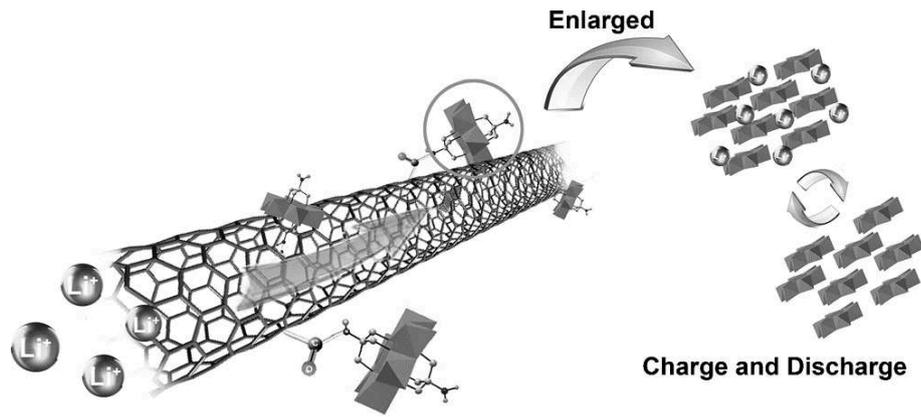


Figure 10 - Représentation de l'immobilisation covalente d'un hybride de POM de type Keggin sur des nanotubes de carbone<sup>72</sup>

Nous venons d'illustrer à travers ces quelques exemples, l'apport bénéfique des POMs dans des matériaux nanocomposites pour le stockage de charges. Par ailleurs, la nature covalente de l'interaction semble augmenter l'efficacité du matériau et pourrait être une solution à la dégradation par relargage des POMs dans l'environnement de ce dernier.

La robustesse très probable apportée par la nature covalente du lien et l'augmentation des propriétés de stockage de charges de ces matériaux hybrides placent les POMs, et plus particulièrement les hybrides de POM, comme des candidats à fort potentiel pour le stockage non-volatile de l'information. Leur forte potentialité dans le cadre des mémoires moléculaires sera présentée dans le chapitre 2.

## V. Objectifs des travaux de thèse

Nous venons d'illustrer le bénéfice de l'apport des propriétés redox des POMs à l'efficacité de matériaux pour la conversion et le stockage de l'énergie. De plus, nous avons mis en avant l'importance du matériau d'accueil et la nature de l'interaction du POM avec ce dernier sur les propriétés finales du matériau nanocomposite.

L'électronique moléculaire, et en particulier les mémoires moléculaires, est basée sur les propriétés de transport de charges des molécules, c'est-à-dire leurs propriétés redox.

C'est dans ce contexte que le travail de cette thèse a été conduit. Nous désirons contrôler l'intégration de POMs sur différents matériaux d'accueil plans et sonder les propriétés de transport de charges de ces matériaux nanocomposites à base de POMs. Pour cela, nous avons choisi de travailler sur l'intégration covalente entre l'hybride de POM et le matériau d'accueil. Cela suppose une meilleure robustesse finale du matériau nanocomposite qui autorise des traitements plus drastiques et donc l'élimination de POMs, par exemple physisorbés. Cela conduirait ainsi à un meilleur contrôle de l'immobilisation finale des POMs.

Pour tendre à cela, le développement de deux grands axes est nécessaire : (i) la synthèse des hybrides de POM, portant une fonction d'ancrage covalent adaptée au matériau d'accueil et (ii) la mise au point de l'étape de greffage afin d'obtenir une monocouche moléculaire ordonnée sur un matériau plan. Enfin lorsque ces premiers objectifs ont été atteints, l'investigation des propriétés de transport de charges à travers les monocouches moléculaires a été conduite.

Le premier chapitre contextualise le travail par une présentation succincte des types de mémoires et l'apport des molécules redox actives dont les POMs. Il sera consacré au développement d'hybrides de POMs et à leur immobilisation sur des surfaces à base de silicium, hydrogénées et oxydées, pour un greffage en une seule étape et la formation d'une monocouche complète. Des mesures de transport de charges de ces couches seront présentées.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'immobilisation d'hybrides de POM sur une monocouche moléculaire déjà formée sur une surface d'or et qui porte des fonctions terminales réactives complémentaires de celle de l'hybride de POM choisi. L'objectif de ce travail est de contrôler la dilution surfacique des hybrides de POMs dans le contexte des mémoires moléculaires.

Enfin le troisième chapitre est consacré à la synthèse d'hybrides de POM nouveaux, contenant des métaux de nature différente au sein du cœur polyoxométallate, pour un meilleur contrôle de leur environnement cationique et une conservation des propriétés redox d'intérêt en vue de futurs greffages sur des substrats plans.

## VI. Bibliographie

- (1) Gouzerh, P.; Che, M. De Scheele et Berzelius à Müller : Les Polyoxométallates (POMs) Revisités et Le Chaînon Manquant Entre Les Approches « bottom up » et « top down » - *L'Actualité Chimique*. *L'Actualité Chimique* **2006**, 298, 9–22.
- (2) Walsh, J. J.; Bond, A. M.; Forster, R. J.; Keyes, T. E. Hybrid Polyoxometalate Materials for Photo(Electro-) Chemical Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, 306, 217–234.
- (3) Pope, M. T.; Müller, A. Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, 30 (1), 34–48.
- (4) *Inorganic Syntheses*, Volume 27, Wiley.; Alvin P. Ginsberg, 1990; Vol. 27.
- (5) Sadakane, M.; Steckhan, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 219–238.
- (6) Himeno, S.; Takamoto, M. Difference in Voltammetric Properties between the Keggin-Type [XW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]N<sup>-</sup> and [XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]N<sup>-</sup> Complexes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 528 (1–2), 170–174.
- (7) Ueda, T. Electrochemistry of Polyoxometalates: From Fundamental Aspects to Applications. *ChemElectroChem* **2018**, 5 (6), 823–838.
- (8) Baoxing, W.; Shaojun, D. Electrochemical Study of Isopoly and Heteropoly Oxometalate Film Modified Microelectrodes: Part 5. Preparation and Electrochemical Behaviour of a 2:18-Molybdodiphosphate Anion Monolayer Modified Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, 328 (1), 245–257.
- (9) Chen, B.; Neumann, R. On the Effect of Ion Pairing of Keggin Type Polyanions with Quaternary Ammonium Cations on Redox Potentials in Organic Solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (32), 22487–22493.
- (10) Grigoriev, V. A.; Hill, C. L.; Weinstock, I. A. Role of Cation Size in the Energy of Electron Transfer to 1:1 Polyoxometalate Ion Pairs {(M<sup>+</sup>)(X<sub>n</sub>VW<sub>11</sub>O<sub>40</sub>)}(8-n)- (M = Li, Na, K). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (14), 3544–3545.
- (11) Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. Hybrid Organic–Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (10), 6009–6048.
- (12) Proust, A.; Matt, B.; Villanneau, R.; Guillemot, G.; Gouzerh, P.; Izzet, G. Functionalization and Post-Functionalization: A Step towards Polyoxometalate-Based Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (22), 7605–7622.
- (13) Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. Functionalization of Polyoxometalates: Towards Advanced Applications in Catalysis and Materials Science. *Chem. Commun.* **2008**, 0 (16), 1837–1852.
- (14) Izzet, G.; Volatron, F.; Proust, A. Tailor–Made Covalent Organic–Inorganic Polyoxometalate Hybrids: Versatile Platforms for the Elaboration of Functional Molecular Architectures. *Chem. Rec.* **2017**, 17 (2), 250–266.
- (15) Oms, O.; Dolbecq, A.; Mialane, P. Diversity in Structures and Properties of 3d-Incorporating Polyoxotungstates. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (22), 7497–7536.
- (16) Contant, R. Relations Entre Les Tungstophosphates Apparentés à l'anion PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>. Synthèse et Propriétés d'un Nouveau Polyoxotungstophosphate Lacunaire K<sub>10</sub>P<sub>2</sub>W<sub>20</sub>O<sub>70</sub>•24H<sub>2</sub>O. *Can. J. Chem.* **1987**, 65 (3), 568–573.
- (17) Combs-Walker, L. A.; Hill, C. L. Stabilization of the Defect (“lacunary”) Complex Polymolybdophosphate, PMo<sub>11</sub>O<sub>39</sub><sup>7-</sup>. Isolation, Purification, Stability Characteristics, and Metalation Chemistry. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (21), 4016–4026.
- (18) Stranberg, R. Multicomponent Polyanions. VIII. On the Crystal Structure of Na<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Mo<sub>9</sub>PO<sub>34</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>, a Compound Containing Protonized Enneamolybdomonophosphate Anions. *Acta.Chem.Scand.* **1974**, 28A, 217–225.
- (19) Baker, L. C. W.; Baker, V. S.; Eriks, K.; Pope, M. T.; Orville, M. S.; Rollins, W.; Fang, J. H.; Koh, L. L. A New General Structural Category of Heteropolyelectrolytes. Unusual Magnetic and Thermal Contraction Phenomena. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88 (10), 2329–2331.
- (20) Weakley, T. J. R.; Malik, S. A. Heteropolyanions Containing Two Different Heteroatoms—I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, 29 (12), 2935–2944.
- (21) Malik, S. A.; Weakley, T. J. R. Heteropolyanions Related to P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>O<sub>62</sub><sup>6-</sup> Containing Heteroatoms of Two Elements. *Chem. Commun. (London)* **1967**, 0 (21), 1094–1095.
- (22) Malik, S. A.; Weakley, T. J. R. Heteropolyanions Containing Two Different Heteroatoms. Part II. Anions Related to 18-Tungstodiphosphate. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 0 (0), 2647–2650.
- (23) Zonnevillage, F.; Pope, M. T. Attachment of Organic Groups to Heteropoly Oxometalate Anions. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (10), 2731–2732.

- (24) Judeinstein, P.; Deprun, C.; Nadjo, L. Synthesis and Multispectroscopic Characterization of Organically Modified Polyoxometalates. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 0 (8), 1991–1997.
- (25) Bareyt, S.; Piligkos, S.; Hasenknopf, B.; Gouzerh, P.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. Highly Efficient Peptide Bond Formation to Functionalized Wells-Dawson-Type Polyoxotungstates. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42 (29), 3404–3406.
- (26) Sazani, G.; Pope, M. T. Organotin and Organogermanium Linkers for Simple, Direct Functionalization of Polyoxotungstates. *Dalton Trans.* **2004**, No. 13, 1989–1994.
- (27) Boglio, C.; Micoine, K.; Derat, É.; Thouvenot, R.; Hasenknopf, B.; Thorimbert, S.; Lacôte, E.; Malacria, M. Regioselective Activation of Oxo Ligands in Functionalized Dawson Polyoxotungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (13), 4553–4561.
- (28) Duffort, V.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Izzet, G.; Proust, A. Straightforward Synthesis of New Polyoxometalate-Based Hybrids Exemplified by the Covalent Bonding of a Polypyridyl Ligand. *Chem. Commun.* **2009**, 0 (40), 6062–6064.
- (29) Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. Elegant Approach to the Synthesis of a Unique Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III)-Polyoxometalate Conjugate. *Organometallics* **2012**, 31 (1), 35–38.
- (30) Rinfray, C.; Izzet, G.; Pinson, J.; Gam Derouich, S.; Ganem, J.-J.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electrografting of Diazonium-Functionalized Polyoxometalates: Synthesis, Immobilisation and Electron-Transfer Characterisation from Glassy Carbon. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (41), 13838–13846.
- (31) Matt, B.; Xiang, X.; Kaledin, A. L.; Han, N.; Moussa, J.; Amouri, H.; Alves, S.; Hill, C. L.; Lian, T.; Musaev, D. G.; et al. Long Lived Charge Separation in Iridium(III)-Photosensitized Polyoxometalates: Synthesis, Photophysical and Computational Studies of Organometallic-Redox Tunable Oxide Assemblies. *Chem. Sci.* **2013**, 4 (4), 1737–1745.
- (32) Rinfray, C.; Renaudineau, S.; Izzet, G.; Proust, A. A Covalent Polyoxomolybdate-Based Hybrid with Remarkable Electron Reservoir Properties. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (62), 8575–8577.
- (33) Rinfray, C.; Brasiliense, V.; Izzet, G.; Volatron, F.; Alves, S.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electron Transfer to a Phosphomolybdate Monolayer on Glassy Carbon: Ambivalent Effect of Protonation. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (14), 6929–6937.
- (34) Volatron, F.; Noël, J.-M.; Rinfray, C.; Decorse, P.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electron Transfer Properties of a Monolayer of Hybrid Polyoxometalates on Silicon. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (24), 6266–6275.
- (35) Villanneau, R.; Marzouk, A.; Wang, Y.; Djamaa, A. B.; Laugel, G.; Proust, A.; Launay, F. Covalent Grafting of Organic-Inorganic Polyoxometalates Hybrids onto Mesoporous SBA-15: A Key Step for New Anchored Homogeneous Catalysts. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (6), 2958–2965.
- (36) Miao, W.-K.; Yan, Y.-K.; Wang, X.-L.; Xiao, Y.; Ren, L.-J.; Zheng, P.; Wang, C.-H.; Ren, L.-X.; Wang, W. Incorporation of Polyoxometalates into Polymers to Create Linear Poly(Polyoxometalate)s with Catalytic Function. *ACS Macro Lett.* **2014**, 3 (2), 211–215.
- (37) Song, Y.-F.; McMillan, N.; Long, D.-L.; Kane, S.; Malm, J.; Riehle, M. O.; Pradeep, C. P.; Gadegaard, N.; Cronin, L. Micropatterned Surfaces with Covalently Grafted Unsymmetrical Polyoxometalate-Hybrid Clusters Lead to Selective Cell Adhesion. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (4), 1340–1341.
- (38) Mercier, D.; Boujday, S.; Annabi, C.; Villanneau, R.; Pradier, C.-M.; Proust, A. Bifunctional Polyoxometalates for Planar Gold Surface Nanostructuring and Protein Immobilization. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (24), 13217–13224.
- (39) Lauinger, S. M.; Yin, Q.; Geletii, Y. V.; Hill, C. L. Chapter Five - Polyoxometalate Multielectron Catalysts in Solar Fuel Production. In *Advances in Inorganic Chemistry*; van Eldik, R., Cronin, L., Eds.; Polyoxometalate Chemistry; Academic Press, 2017; Vol. 69, pp 117–154.
- (40) Ji, Y.; Huang, L.; Hu, J.; Streb, C.; Song, Y.-F. Polyoxometalate-Functionalized Nanocarbon Materials for Energy Conversion, Energy Storage and Sensor Systems. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8 (3), 776–789.
- (41) Nunes, B. N.; Paula, L. F.; Costa, Í. A.; Machado, A. E. H.; Paterno, L. G.; Patrocínio, A. O. T. Layer-by-Layer Assembled Photocatalysts for Environmental Remediation and Solar Energy Conversion. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2017**, 32, 1–20.
- (42) Genovese, M.; Lian, K. Polyoxometalate Modified Inorganic-Organic Nanocomposite Materials for Energy Storage Applications: A Review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2015**, 19 (2), 126–137.
- (43) Freire, C.; Fernandes, D. M.; Nunes, M.; Abdelkader, V. K. POM & MOF-Based Electrocatalysts for Energy-Related Reactions. *ChemCatChem* **2018**, 10 (8), 1703–1730.

- (44) Nohra, B.; El Moll, H.; Rodriguez Albelo, L. M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Mellot-Draznieks, C.; O’Keeffe, M.; Ngo Biboum, R.; Lemaire, J.; Keita, B.; et al. Polyoxometalate-Based Metal Organic Frameworks (POMOFs): Structural Trends, Energetics, and High Electrocatalytic Efficiency for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (34), 13363–13374.
- (45) Zhong, Y. L.; Ng, W.; Yang, J.-X.; Loh, K. P. Electrostatically Self-Assembled Polyoxometalates on Molecular-Dye-Functionalized Diamond. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (51), 18293–18298.
- (46) Ahmed, I.; Farha, R.; Huo, Z.; Allain, C.; Wang, X.; Xu, H.; Goldmann, M.; Hasenknopf, B.; Ruhlmann, L. Porphyrin–Polyoxometalate Hybrids Connected via a Tris-Alkoxo Linker for the Generation of Photocurrent. *Electrochimica Acta* **2013**, 110, 726–734.
- (47) Ahmed, I.; Farha, R.; Goldmann, M.; Ruhlmann, L. A Molecular Photovoltaic System Based on Dawson Type Polyoxometalate and Porphyrin Formed by Layer-by-Layer Self Assembly. *Chem. Commun.* **2012**, 49 (5), 496–498.
- (48) Cadot, E.; Fournier, M.; Tézé, A.; Hervé, G. Electrochemical Properties and ESR Characterization of Mixed Valence  $\alpha$ -[XMo<sub>3</sub>-XV<sub>x</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>]<sub>n</sub>- Heteropolyanions with X = PV and SiIV, x = 1, 2, or 3. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (2), 282–288.
- (49) Sun, Z.; Xu, L.; Guo, W.; Xu, B.; Liu, S.; Li, F. Enhanced Photoelectrochemical Performance of Nanocomposite Film Fabricated by Self-Assembly of Titanium Dioxide and Polyoxometalates. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (11), 5211–5216.
- (50) Moll, H. E.; Black, F. A.; Wood, C. J.; Al-Yasari, A.; Marri, A. R.; Sazanovich, I. V.; Gibson, E. A.; Fielden, J. Increasing P-Type Dye Sensitised Solar Cell Photovoltages Using Polyoxometalates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (29), 18831–18835.
- (51) Larminie, J.; Dicks, A. Introduction. In *Fuel Cell Systems Explained*; Wiley-Blackwell, 2013; pp 1–24.
- (52) Stracke, J. J.; Finke, R. G. Distinguishing Homogeneous from Heterogeneous Water Oxidation Catalysis When Beginning with Polyoxometalates. *ACS Catal.* **2014**, 4 (3), 909–933.
- (53) Xiang, X.; Fielden, J.; Rodríguez-Córdoba, W.; Huang, Z.; Zhang, N.; Luo, Z.; Musaev, D. G.; Lian, T.; Hill, C. L. Electron Transfer Dynamics in Semiconductor–Chromophore–Polyoxometalate Catalyst Photoanodes. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (2), 918–926.
- (54) Lauinger, S. M.; Piercy, B. D.; Li, W.; Yin, Q.; Collins-Wildman, D. L.; Glass, E. N.; Losego, M. D.; Wang, D.; Geletii, Y. V.; Hill, C. L. Stabilization of Polyoxometalate Water Oxidation Catalysts on Hematite by Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (40), 35048–35056.
- (55) Lauinger, S. M.; Sumliner, J. M.; Yin, Q.; Xu, Z.; Liang, G.; Glass, E. N.; Lian, T.; Hill, C. L. High Stability of Immobilized Polyoxometalates on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Nanoporous Films for Robust, Light-Induced Water Oxidation. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (17), 5886–5891.
- (56) Toma, F. M.; Sartorel, A.; Iurlo, M.; Carraro, M.; Rapino, S.; Hooper-Burkhardt, L.; Da Ros, T.; Marcaccio, M.; Scorrano, G.; Paolucci, F.; et al. Tailored Functionalization of Carbon Nanotubes for Electrocatalytic Water Splitting and Sustainable Energy Applications. *ChemSusChem* **2011**, 4 (10), 1447–1451.
- (57) Toma, F. M.; Sartorel, A.; Iurlo, M.; Carraro, M.; Parisse, P.; Maccato, C.; Rapino, S.; Gonzalez, B. R.; Amenitsch, H.; Ros, T. D.; et al. Efficient Water Oxidation at Carbon Nanotube–Polyoxometalate Electrocatalytic Interfaces. *Nature Chemistry* **2010**, 2 (10), 826–831.
- (58) Guo, S.-X.; Liu, Y.; Lee, C.-Y.; Bond, A. M.; Zhang, J.; Geletii, Y. V.; Hill, C. L. Graphene-Supported [Ru<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]( $\gamma$ -SiW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>)<sub>2</sub>]<sub>10</sub>- for Highly Efficient Electrocatalytic Water Oxidation. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6 (9), 2654–2663.
- (59) Hadad, C.; Ke, X.; Carraro, M.; Sartorel, A.; Bittencourt, C.; Tendeloo, G. V.; Bonchio, M.; Quintana, M.; Prato, M. Positive Graphene by Chemical Design: Tuning Supramolecular Strategies for Functional Surfaces. *Chem. Commun.* **2013**, 50 (7), 885–887.
- (60) Blasco-Ahicart, M.; Soriano-López, J.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M.; Galan-Mascaros, J. R. Polyoxometalate Electrocatalysts Based on Earth-Abundant Metals for Efficient Water Oxidation in Acidic Media. *Nature Chemistry* **2018**, 10 (1), 24–30.
- (61) Ouattara, L.; Fierro, S.; Frey, O.; Koudelka, M.; Comminellis, C. Electrochemical Comparison of IrO<sub>2</sub> Prepared by Anodic Oxidation of Pure Iridium and IrO<sub>2</sub> Prepared by Thermal Decomposition of H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> Precursor Solution. *J Appl Electrochem* **2009**, 39 (8), 1361–1367.
- (62) Seitz, L. C.; Dickens, C. F.; Nishio, K.; Hikita, Y.; Montoya, J.; Doyle, A.; Kirk, C.; Vojvodic, A.; Hwang, H. Y.; Nørskov, J. K.; et al. A Highly Active and Stable IrO<sub>x</sub>/SrIrO<sub>3</sub> Catalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Science* **2016**, 353 (6303), 1011–1014.
- (63) Lin, C.-G.; Hu, J.; Song, Y.-F. Chapter Seven - Polyoxometalate-Functionalized Nanocarbon Materials for Energy Conversion, Energy Storage, and Sensor Systems. In *Advances in Inorganic Chemistry*; van Eldik, R., Cronin, L., Eds.; Polyoxometalate Chemistry; Academic Press, 2017; Vol. 69, pp 181–212.

- (64) Yang, H.; Song, T.; Liu, L.; Devadoss, A.; Xia, F.; Han, H.; Park, H.; Sigmund, W.; Kwon, K.; Paik, U. Polyaniline/Polyoxometalate Hybrid Nanofibers as Cathode for Lithium Ion Batteries with Improved Lithium Storage Capacity. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (34), 17376–17381.
- (65) Tsunashima, R.; Iwamoto, Y.; Baba, Y.; Kato, C.; Ichihashi, K.; Nishihara, S.; Inoue, K.; Ishiguro, K.; Song, Y.-F.; Akutagawa, T. Electrical Network of Single-Crystalline Metal Oxide Nanoclusters Wired by  $\pi$ -Molecules. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53 (42), 11228–11231.
- (66) Wang, H.; Hamanaka, S.; Nishimoto, Y.; Irle, S.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. In Operando X-Ray Absorption Fine Structure Studies of Polyoxometalate Molecular Cluster Batteries: Polyoxometalates as Electron Sponges. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (10), 4918–4924.
- (67) Cuentas-Gallegos, A. K.; Martínez-Rosales, R.; Rincón, M. E.; Hirata, G. A.; Orozco, G. Design of Hybrid Materials Based on Carbon Nanotubes and Polyoxometalates. *Optical Materials* **2006**, 29 (1), 126–133.
- (68) Kume, K.; Kawasaki, N.; Wang, H.; Yamada, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. Enhanced Capacitor Effects in Polyoxometalate/Graphene Nanohybrid Materials: A Synergetic Approach to High Performance Energy Storage. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (11), 3801–3807.
- (69) Kawasaki, N.; Wang, H.; Nakanishi, R.; Hamanaka, S.; Kitaura, R.; Shinohara, H.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. Nanohybridization of Polyoxometalate Clusters and Single-Wall Carbon Nanotubes: Applications in Molecular Cluster Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50 (15), 3471–3474.
- (70) Ma, D.; Liang, L.; Chen, W.; Liu, H.; Song, Y.-F. Covalently Tethered Polyoxometalate–Pyrene Hybrids for Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes as High-Performance Anode Material. *Advanced Functional Materials* **2013**, 23 (48), 6100–6105.
- (71) Chen, W.; Huang, L.; Hu, J.; Li, T.; Jia, F.; Song, Y.-F. Connecting Carbon Nanotubes to Polyoxometalate Clusters for Engineering High-Performance Anode Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (36), 19668–19673.
- (72) Ji, Y.; Hu, J.; Huang, L.; Chen, W.; Streb, C.; Song, Y.-F. Covalent Attachment of Anderson-Type Polyoxometalates to Single-Walled Carbon Nanotubes Gives Enhanced Performance Electrodes for Lithium Ion Batteries. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (17), 6469–6474.



*Chapitre 2 – Greffage en une étape  
de POMs sur substrats de silicium :  
Vers l'intégration dans un dispositif*



Nous venons de montrer à travers quelques exemples, l'apport du POM et de son incorporation par voie covalente pour la formation de matériaux nanocomposites. Les POMs de type Keggin et Wells-Dawson, avec lesquels cette étude a été menée, présentent des propriétés redox leur conférant un fort potentiel pour leur utilisation en électronique moléculaire. A terme, le POM serait le porteur de l'information et l'électron serait l'élément unitaire de l'information.

L'approche actuellement utilisée pour la fabrication des composants électroniques est qualifiée de procédé « top-down », littéralement du haut vers le bas, et consiste en la segmentation des composants de dispositif déjà existant fabriqués à partir de matériaux en volume. Souvent, les matériaux utilisés présentent des défauts qui sont introduits volontairement et permettent de moduler la conductivité des composants qu'ils constituent.

Une autre approche peut être considérée. Elle est nommée « bottom-up », littéralement du bas vers le haut. Elle consiste en la construction de dispositifs à partir de briques élémentaires. Ces briques élémentaires peuvent être des molécules qui jouent le rôle de porteurs intrinsèques de l'information grâce à leurs propriétés. In fine, l'idéal serait d'atteindre un contrôle fin de la construction de dispositifs sans défauts dans lesquels la molécule constituerait l'unité de mémoire et l'électron l'élément unitaire de la mémoire. Cette approche entre dans le cadre de la miniaturisation des dispositifs de mémoire.<sup>1,2</sup>

Afin de contextualiser notre étude, nous allons dans une première partie introductive décrire les principales architectures des dispositifs de mémoire, les mémoires moléculaires et la place des POMs dans ce contexte.

Suivront ensuite deux parties (Schéma 1). La première sera concentrée sur la fonctionnalisation d'une surface de silicium hydrogénée par deux hybrides de POM à terminaison diazonium dont le métal constitutif du cœur polyoxométallate est différent, en série molybdène ou en série tungstène. Nous illustrerons alors l'influence du métal constitutif sur les propriétés électriques des monocouches préparées. La seconde développera la formation d'une couche moléculaire de deux hybrides de POM de type Keggin à terminaison acide carboxylique qui présentent une charge totale différente sur un substrat d'oxyde de silicium. Cela devrait mettre en évidence l'effet de la charge globale de l'hybride de POM sur les propriétés de conduction d'une monocouche moléculaire.

## Chapitre 2 – Greffage en une étape

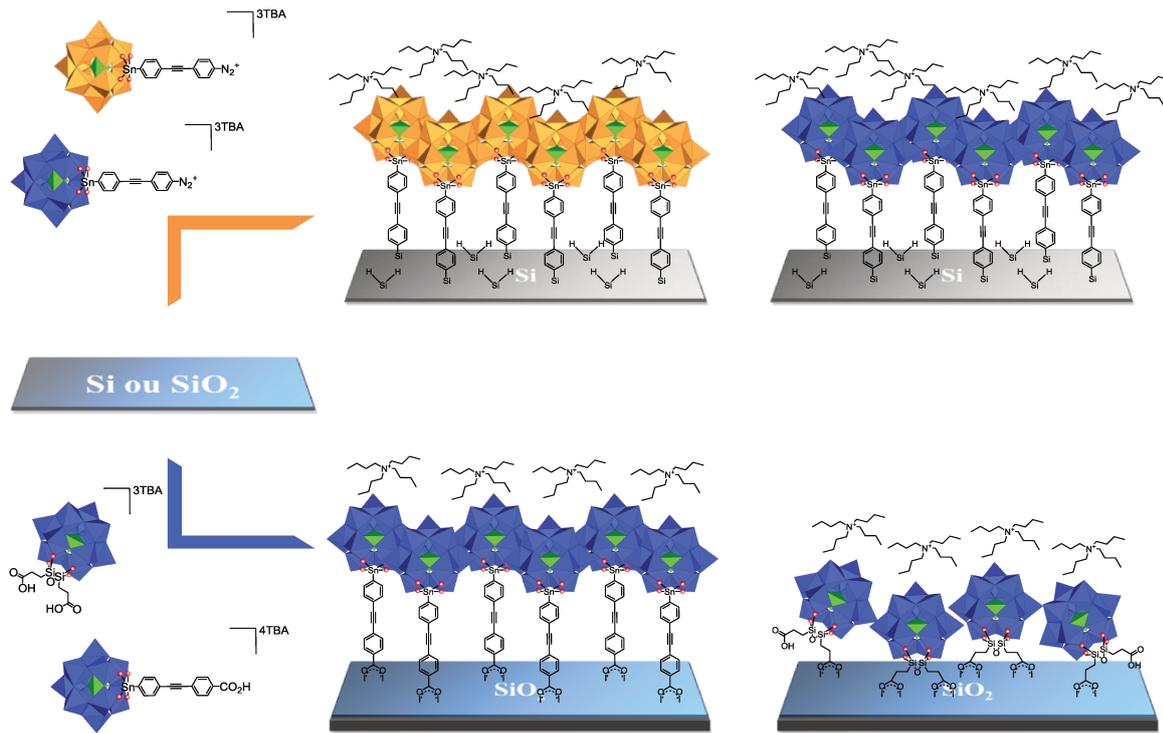


Schéma 1 - Représentation des deux voies de greffage en une étape d'hybrides de POM de la famille Keggin sur des surfaces à base de silicium

## I. Introduction aux mémoires

Les transistors à effet de champ (FET) sont des composants répandus dans les dispositifs de mémoire, particulièrement dans la technologie du silicium où des dispositifs MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor) sont courants. La plupart des dispositifs que nous allons présenter dans la suite intègrent le FET comme composant principal de mémoire. Cet effet de champ est apporté par les propriétés physiques des matériaux constitutifs de l'architecture. Les dispositifs de mémoire peuvent être classés selon leur architecture et leurs caractéristiques finales (Schéma 2).

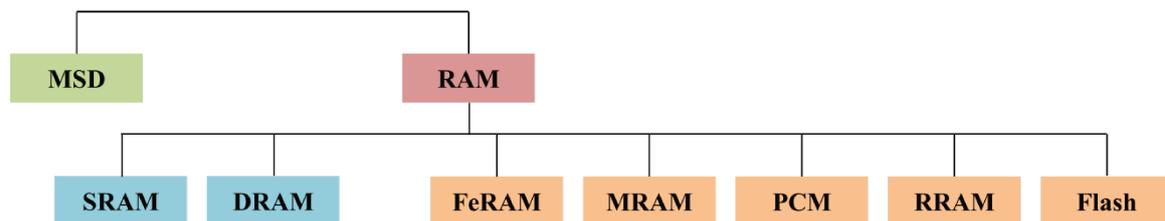


Schéma 2 - Organigramme d'une classification simplifiée de familles de mémoire, en bleu (volatiles) et en orange (non volatiles). S/D/Fe/M/R RAM : Static/Dynamic/Ferroelectric/Magnetic/Resistive RAM. PCM : Phase Change Memory. Flash : transistor à effet de champ (FET : Field Effect transistor)

### 1. Classifications succincte des mémoires<sup>3,4</sup>

Une première distinction peut être faite entre les RAMs (Random Access Memories ou mémoire vive en français) et les MSDs (Mass Storage Devices ou mémoire morte en français). Ces derniers sont des dispositifs qui ont pour but le stockage important de données sur une longue période, par exemple pour de l'archivage. Leur organisation est séquentielle et l'accès à l'information stockée dans un endroit du dispositif demande un temps relativement important. A l'inverse, les RAMs ont une organisation matricielle qui offre une rapidité d'exécution. Les premiers exemples de RAMs ont émergé dans les années 1960 et sont de la famille des MRAMs (Magnetic RAMs) car le magnétisme est la première propriété exploitée. Cela fournit un dispositif dans lequel l'information est effacée à la lecture et nécessite donc une étape indispensable de réécriture pour préserver l'information. En outre, c'est une mémoire classée parmi les mémoires non-volatiles, c'est-à-dire que l'information est conservée même lorsque le dispositif n'est pas alimenté.

L'idée de l'obtention d'un dispositif universel idéal de mémoire doit répondre à trois critères fondamentaux : une rapidité d'exécution, une haute densité d'unité mémorielle et une bonne rétention de l'information.<sup>4</sup>

Les technologies de mémoire sont essentiellement basées sur des dispositifs de type RAM. Il est possible de subdiviser les différentes RAMs en sous-familles. Les trois principales RAMs utilisées sont les SRAMs (Static RAMs) les DRAMs (Dynamic RAMs) et les mémoires Flash. Les deux premières sont classées parmi les mémoires volatiles et nécessitent une alimentation permanente du dispositif pour conserver l'information. Les mémoires Flash sont classées parmi les mémoires non-volatiles et elles conservent l'information même sans alimentation du dispositif.

### **i. Les DRAMs et les SRAMs : mémoires volatiles**

L'unité ou la cellule mémorielle des dispositifs DRAMs est constituée seulement d'un transistor et d'un condensateur, rendant leur fabrication simple et bon marché. Ces dispositifs présentent une densité unitaire plus importante que les SRAMs car leur cellule mémorielle présente une disposition spatiale moins étendue des composants. Leur fonctionnement peu énergivore, les coûts faibles de fabrication et d'utilisation les rendent donc attractifs.

L'unité mémorielle des dispositifs SRAMs est plus complexe que celle des DRAMs. Elle se compose généralement de 6 transistors lorsqu'elle est utilisée dans la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semi Conductor). Cette relative complexité conduit à un dispositif plus consommateur et moins dense que les DRAMs. Cependant les vitesses de fonctionnement des SRAMs sont supérieures à celles des DRAMs et ces dispositifs sont néanmoins très répandus dans la technologie du silicium.

Les DRAMs et les SRAMs sont des mémoires vives qui permettent d'accéder rapidement et de façon temporaire à une information stockée ailleurs dans une mémoire à plus long terme de type MSD par exemple.

## ii. Autres RAMs: mémoires non-volatiles principales

Les principales mémoires non-volatiles de type RAM sont : Ferroelectric Random Access Memory (FeRAM), Magnetic Random Access Memory (MRAM), Phase Change Memory (PCM), Resistive Random Access Memory (RRAM) et les mémoires Flash. Nous allons nous tenir à une description très succincte de ces dispositifs et le lecteur est invité à se référer à la revue complète de Meena et al..<sup>4</sup>

Les FeRAMs ont une architecture proche des DRAMs et sont constituées d'un transistor accompagné d'un condensateur. Ce sont des cellules offrant des étapes de lecture/écriture rapide. La différence majeure avec une cellule de type DRAM tient en la composition du condensateur. Dans un dispositif de type DRAM, le matériau constituant le condensateur est diélectrique et peut être polarisé sous l'action d'un champ électrique. Lorsque ce champ électrique n'est plus appliqué, alors la polarisation du matériau n'est pas maintenue. Cela explique le caractère volatile de la DRAM qui hors tension ne peut conserver la polarisation du condensateur. A l'inverse le matériau qui constitue le condensateur des FeRAMs est ferroélectrique (Schéma 3). Cela signifie que la polarisation de ce dernier par l'application d'un champ électrique présente une hystérèse et offre une plage de champ électrique pour laquelle l'information est conservée dans un état ON ou dans un état OFF. Cependant, c'est un système pour lequel l'étape de lecture, comme pour les DRAM, efface l'information, et cela nécessite un rafraîchissement de l'information après chaque étape de lecture. Outre son caractère non-volatile, il présente des vitesses de fonctionnement rapides et peut endurer un grand nombre de cycles de lecture/écriture ( $10^{14}$ ) en consommant peu d'énergie reflétant ces avantages.

Les MRAMs sont des dispositifs basés sur la propriété magnétique d'un matériau. L'information est conservée par des états magnétiques de polarité différente du matériau et non pas par des états électriques. L'élément de stockage est constitué de deux matériaux magnétiques séparés par une fine couche isolante faisant office de barrière tunnel (Schéma 3). L'un des matériaux possède une polarité magnétique fixe. Le second peut moduler sa polarité par l'application d'un champ magnétique qui va légèrement varier sa résistance électrique. La différence de polarité entre les deux matériaux va induire une différence de conductivité de l'empilement en fonction du champ magnétique appliqué. Lorsque les moments magnétiques des deux matériaux sont parallèles les électrons peuvent traverser la couche isolante par effet tunnel magnétique, l'état est ON,

lorsque les moments magnétiques sont antiparallèles, la cellule devient totalement isolante. Ce sont des dispositifs rapides et peu consommateurs. L'étape majoritairement limitante est l'écriture qui nécessite une isolation complète de chaque cellule des autres pour éviter que, lors de l'application du champ magnétique, l'information conservée sur les cellules voisines soit modifiée.

Les PCMs sont des dispositifs dont l'unité mémorielle est basée sur un changement de phase de matériaux, soit une phase cristalline soit une phase amorphe, sous l'impulsion d'un stimulus extérieur, par exemple un stimulus lumineux (Schéma 3). La phase cristalline présente une faible résistance alors que la phase amorphe présente une haute résistance. Cette résistance modulable fait apparaître deux états distincts, ON et OFF.

Les RRAMs, qui ont conduit à la technologie memristor, s'appuient sur le concept d'un diélectrique isolant qui peut devenir conducteur par application d'une tension suffisamment forte (Schéma 3). Cela résulte en deux états et forme un système binaire. Il s'agit d'une jonction métal-isolant-métal (MIM). La couche isolante, très souvent un oxyde, doit présenter des résistances différentes en fonction d'une tension appliquée à travers la jonction. L'impulsion d'une tension électrique forte  $U$  crée des filaments métalliques conducteurs à travers la couche d'oxyde et change la résistance de la jonction. La formation et la rupture des filaments en fonction de la tension  $U$  appliquée sont à l'origine des états ON et OFF de l'unité mémorielle. Les dispositifs RRAM font partie des architectures les plus prometteuses des nouvelles générations de mémoires. Ils présentent l'avantage de fonctionner par l'application de faibles tensions et donc de consommer peu d'énergie, de rassembler des hautes vitesses de lecture/écriture alliées à une grande fiabilité et enfin d'y associer la non-volatilité d'une mémoire Flash.<sup>5</sup>

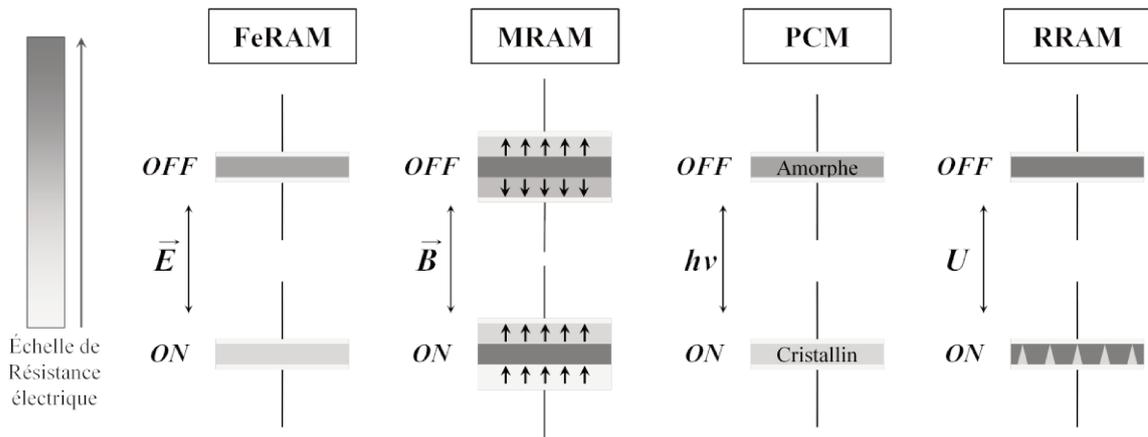


Schéma 3 - Représentation simplifiée du fonctionnement des transistors des mémoires de type FeRAM, MRAM, PCM et RRAM

Les mémoires Flash sont déjà utilisées dans les dispositifs de stockage d'information à base de silicium, par exemple les clefs USB, et cela est donc compatible avec une technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). Leur fabrication est plus complexe que les DRAMs et leur consommation énergétique plus importante mais leur portée n'est pas la même. Le caractère non-volatile d'un tel dispositif est le principal intérêt de son utilisation.

Il s'agit d'un dispositif à architecture orthogonale, la phase d'écriture est orthogonale à la phase de lecture (Schéma 4). Un canal conducteur relie une source et un drain entre lesquels passe le courant de lecture de l'information. Une grille flottante (GF), dont l'état de charge peut être modulé par l'application d'une tension entre la source et la grille de contrôle, se trouve sur un oxyde tunnel. Cet oxyde tunnel surmonte le canal au travers duquel des charges peuvent être transférées à la GF via un effet tunnel. La couche bloquante présente entre la grille de contrôle et la grille flottante prévient les éventuelles fuites de charge de la grille flottante via la grille de contrôle une fois l'opération d'écriture réalisée. L'effet de champ du dispositif est assuré par l'état de charge de la grille flottante.

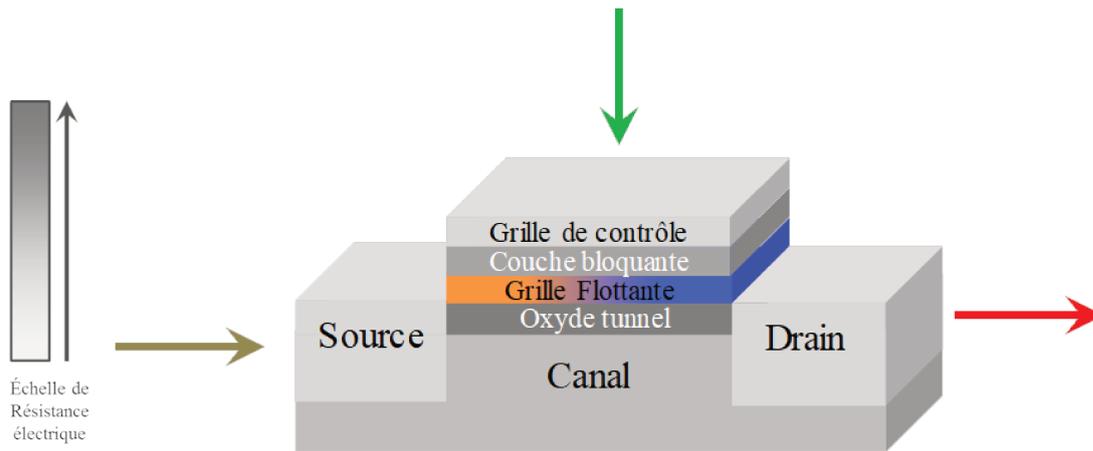


Schéma 4 - Représentation d'une cellule mémoire d'une mémoire Flash. Sens d'écriture : flèche kaki vers la flèche verte ; sens de lecture : flèche kaki vers la flèche rouge

La tension appliquée lors de l'écriture pour charger la GF et la tension appliquée nécessaire à effacer l'opération précédente forment une plage de tension nommée fenêtre mémoire. La tension appliquée lors de l'étape de lecture, entre la source et le drain, devra donc se trouver entre les bornes de la fenêtre mémoire afin de ne pas endommager l'information. Le courant de lecture  $I_{SD}$  (source-drain) sera modulé par un effet de champ grâce aux charges piégées dans la grille flottante et séparées du canal par un oxyde tunnel isolant.

Plusieurs paramètres (stabilité, robustesse, temps d'écriture/lecture par exemple) permettent d'évaluer l'efficacité d'une mémoire Flash, notamment les deux suivants : (i) le premier est la fenêtre mémoire, plus elle sera étendue et plus la tension de lecture pourra être variable sans effacer l'information et (ii) le second est le ratio entre les courants de lecture obtenu en fonction des états de charge de la GF. Plus ce ratio est élevé et plus la lecture de l'information est facilitée.

Les mémoires Flash telles qu'elles sont produites font face à certaines limites pour remplir les trois aspects requis d'une mémoire universelle. Par exemple, augmenter la vitesse de fonctionnement du dispositif passe certainement par la diminution de la couche d'oxyde tunnel entre le canal et la GF. Une couche d'oxyde tunnel fine sera plus sensible au cycle de charge et de décharge mais sa détérioration sera plus rapide rendant le dispositif final moins robuste. La miniaturisation d'un dispositif sera probablement limitée par l'oxyde tunnel et aussi par la relative importance des défauts d'un matériau en volume au fur et à mesure de la diminution de l'échelle. L'épaisseur limite d'oxyde tunnel qui évite les fuites de charges est de 8 nm. Cependant, il est possible d'imaginer

des alternatives et de travailler principalement à rendre la GF plus efficace en termes de rétention de charges, de tension d'écriture et de réécriture, en introduisant des molécules par la méthode « bottom-up » par exemple.

## **2. Les mémoires moléculaires, miniaturisation jusqu'à la molécule unique comme unité mémorielle ?**

Dans le but de réduire la taille des dispositifs, des objets nanométriques et des molécules ont été intégrés à des dispositifs par une approche « bottom-up ». Il est également possible d'envisager qu'à terme la molécule soit l'élément de stockage et que la charge (l'électron ou le trou) soit l'élément unitaire de l'information. Par exemple, des nano-objets comme des nanoparticules ont été piégés dans une matrice polymérique incorporés dans des dispositifs de type flash et des molécules redox actives ont été incluses dans des dispositifs de type DRAM ou Flash.<sup>6</sup>

### **i. Les nanoparticules dans les mémoires Flash**

Pour répondre à ce défi, une des voies explorées est l'utilisation de nanoparticules métalliques incrustées dans une matrice polymérique diélectrique. Cette matrice polymérique décorée de nanoparticules forme la grille flottante de mémoires Flash.

La rétention de charge est conservée grâce à la présence de nanoparticules. Leur dilution dans une matrice suffisamment épaisse atténue les fuites de charges qui peuvent être habituellement dues à des défauts d'interface couche bloquante/nanoparticules. Autrement dit, le caractère discret du piégeage de charge dans les nanoparticules réduit les fuites de charges pouvant se produire à cause de défauts localisés dans la couche diélectrique.

Les caractéristiques de temps de rétention sont affectées par la répartition, la taille et la forme des nanoparticules. Des nanoparticules de petite taille et uniformément réparties forment un dispositif qui présente une densité de charge importante et une fenêtre mémoire étendue par exemple dans le cas des nanoparticules d'or. En revanche, une répartition inhomogène et des tailles plus importantes tendent à un dispositif présentant une fenêtre mémoire plus étroite. C'est le cas avec un dépôt de nanoparticules d'aluminium, moins onéreux que l'or, qui conduit à la formation de dispositifs avec une

fenêtre mémoire étroite, car les nanoparticules déposées ont tendance à s'agréger en particules plus grandes et cela diminue le piégeage de charge.<sup>6</sup>

L'utilisation des nanoparticules d'or est encourageante mais nécessite le contrôle de leur diamètre et de leur répartition homogène lors du dépôt. Ces désavantages sont contournés par méthode LbL (Layer by Layer) ou par l'utilisation de monocouches auto-assemblées SAMs, par dépôt de nanoparticules via des interactions électrostatiques conduisant à la formation d'une couche ou de multicouches. Des dispositifs réalisés selon cette technique avec des nanoparticules d'or ont montré une bonne fenêtre mémoire et des temps de rétention satisfaisants.<sup>7-9</sup>

Pour réduire les coûts liés aux matériaux utilisés des études ont été menées avec des nanoparticules d'oxyde métallique. Par exemple, des nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO sont recouvertes d'un ligand et sont dispersées dans une matrice dihexylsexithiophène. Le temps de rétention d'un dispositif de ce type est seulement de  $10^2$  s et demande à être amélioré.<sup>10</sup> Le dépôt de nanoparticules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  a abouti à un dispositif prometteur présentant une bonne fenêtre mémoire de 74V, de bons temps de rétention et un ratio  $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$  de 3 décades.<sup>11</sup>

Les nanoparticules assemblées forment donc une unité mémorielle présentant des états de charge modulables. Les molécules redox actives sont des objets nanométriques et sub-nanométriques qui présentent aussi des états de charge modulables et discrets. Elles apparaissent dans ce domaine comme des candidats à fort potentiel pour la miniaturisation selon une approche « bottom-up ».

### ii. Les molécules dans les mémoires

Une molécule candidat idéal requiert de présenter des états redox réversibles sans réarrangement structural et dans une gamme plutôt étroite de potentiels.

Il est nécessaire que la couche moléculaire offre une robustesse face aux cycles de charge et de décharge, que les constantes de transfert d'électrons soient suffisamment rapides aboutissant à un fonctionnement rapide de l'appareil final, et que les temps de rétention de charges soient les plus longs possible afin de conserver le plus longtemps possible l'information.

Il est important d'étudier les propriétés des couches moléculaires formées afin de corrélérer ou non les points cités plus haut. Par exemple, pour favoriser la rétention de charge et

former une mémoire non-volatile à long terme, un faible couplage entre la molécule et le substrat est avantageux car cela aboutit à de faibles taux de transfert électronique. Cela se traduit par le fait que les propriétés de transfert de charge observées en solution sont très proches de celles observées à l'état solide dans une couche moléculaire reflétant un faible couplage entre la molécule greffée et le substrat.<sup>12</sup>

### Les porphyrines

Bocian et Lindsey ont incorporé des porphyrines dans des dispositifs mémoires de type DRAM. Les temps de rétention de charge des monocouches de porphyrines varient de la dizaine de seconde à la minute et reflètent ainsi la potentialité de ces molécules pour leur intégration dans un dispositif de mémoire. Par ailleurs les états redox sont modulés grâce à l'introduction de substituants sur les groupes phényles de ces molécules (Figure 1).<sup>13</sup>

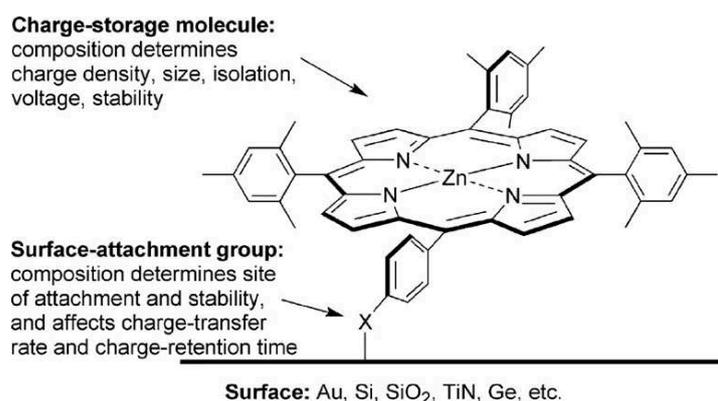


Figure 1 - Représentation de l'ancrage d'un squelette porphyrique sur une surface<sup>13</sup>

Dans l'idée de construire des mémoires multiniveaux, la formation de composés sandwich de lanthanide deckers triples de porphyrines/phtalocyanines pouvant atteindre jusqu'à 8 états a été développée.

Ces objets moléculaires à haute valeur ajoutée, ont ensuite été greffés sur différents substrats en fonction de leur groupe terminal d'ancrage. Plusieurs aspects ont été sondés afin de mesurer la viabilité de ces couches moléculaires pour leur incorporation dans un dispositif.

Une étude par voltampérométrie cyclique a montré que les systèmes redox des objets moléculaires greffés sur silicium (100) dopé p sont préservés après 10<sup>12</sup> cycles de charges/décharges prouvant ainsi la robustesse des couches moléculaires. En outre, après

30 minutes d'exposition des couches moléculaires à une température de 400°C la réponse électrochimique est intacte démontrant la possibilité d'intégrer ces surfaces modifiées dans des architectures à base de semi-conducteurs dont les températures des procédés de fabrication avoisinent 400°C.

Comprendre et contrôler le mode d'ancrage et la géométrie est essentiel, car ces paramètres influent sur la densité de charge de la couche moléculaire et sur la vitesse de transfert d'électron qui est corrélée à la densité de greffage et liée à l'agencement de la couche moléculaire. La forte densité de charge des couches préparées a permis l'élaboration de prototypes DRAM.

En résumé, des monocouches moléculaires robustes à base de porphyrines présentant plusieurs états de charge grâce à la modulation du squelette porphyrique ont été intégrées dans un dispositif de type DRAM et les procédés de fabrication sont compatibles avec les techniques actuelles de fabrication.

#### *Autres molécules redox actives d'intérêt*

La fonctionnalisation de surfaces de silicium hydrogénées par des monocouches à terminaison ferrocényle a conduit à l'obtention d'un prototype de mémoire DRAM les intégrant.<sup>14,15</sup> Il s'agit d'un greffage en deux étapes. Une première monocouche à terminaison acide organique fluorure greffée sur silicium hydrogéné est imprimée par l'application d'un gabarit comportant un dérivé ferrocényle à terminaison amine. Les régions non fonctionnalisées par le gabarit sont complétées par couplage avec la butylamine résultant d'une surface qui présente un motif 2D électroactif (Figure 2).

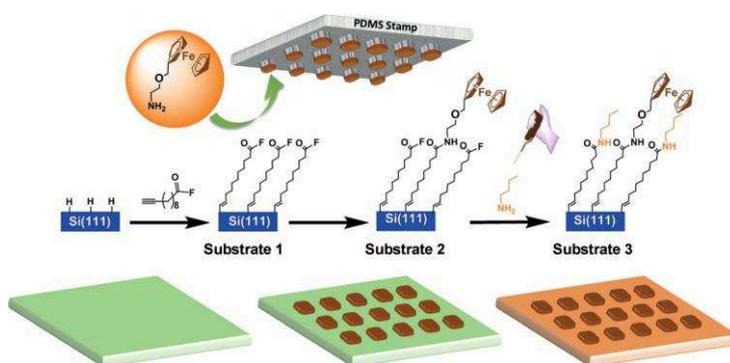


Figure 2 - Représentation schématique de la formation d'un motif à terminaison ferrocényle sur une surface de silicium hydrogéné. Les régions fonctionnalisées s'étendent sur une surface de  $5 \mu\text{m}^2$  séparées de leurs voisines par  $5 \mu\text{m}$ <sup>15</sup>

L'étude de voltampérométrie cyclique des surfaces modifiées ne présente aucune réponse d'oxydation des groupements ferrocényle dans le noir mais sous illumination un signal bien défini de l'oxydation de ces groupements est observé. Le processus redox est activé par la photo-génération de paires trou-électron dans le substrat de silicium dopé n.

L'étude de ces états actif ou inactif en fonction de l'illumination a permis la fabrication d'un prototype de mémoire DRAM qui présente une densité de capacité  $100 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$  concurrentielle de celles reportées à l'époque entre  $50\text{-}100 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ . De plus, le ratio de courant  $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$  de  $10^3$  est tout à fait satisfaisant.

Plus récemment, des molécules redox actives contenant des centres métalliques ont été intégrées dans la grille flottante d'un dispositif de type Flash.<sup>16</sup>

Des nanofils de silicium forment un canal entouré d'une couche d'oxyde de silicium de 6 nm d'épaisseur qui forme l'oxyde tunnel. Deux types de molécules redox actives ont été greffées sur ce dernier, un dérivé du ferrocène et un dimère organométallique de ruthénium (Figure 3-a et b). Une électrode de palladium qui fait office de grille de contrôle est séparée de la couche moléculaire par une couche bloquante d'oxyde d'aluminium. Le dispositif est complété par une source et un drain à chaque extrémité du nanofil (Figure 3-c et d).

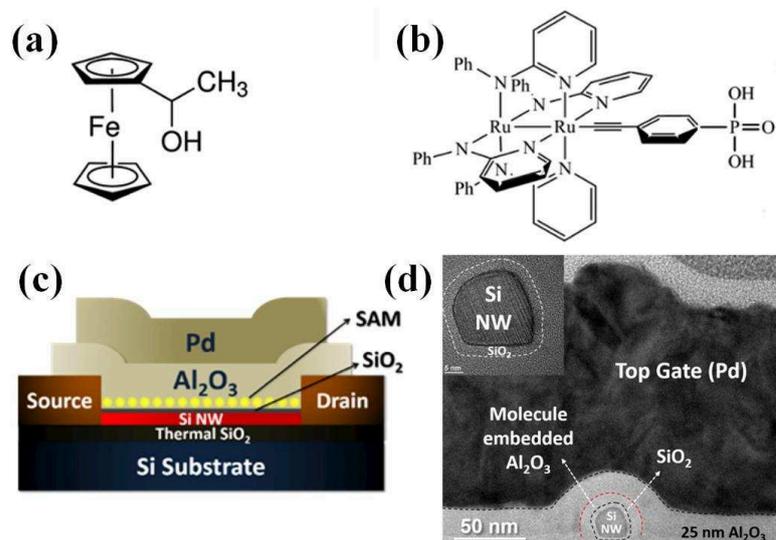


Figure 3 - Représentation des molécules électroactives a)  $\alpha$ -ferrocényléthanol et b)  $[\text{Ru}_2(\text{ap})_4(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2)]$ , coupe schématisée c) et image TEM d) du dispositif<sup>16</sup> (Si NW symbolise les nanofils de silicium)

Les mesures de courant source-drain en fonction de la tension appliquée sur la grille de contrôle font apparaître des phénomènes d'hystérèse dans les deux cas et mettent en

évidence le piégeage de charges dans la grille flottante. La fenêtre mémoire s'étend d'environ -12V à -3V pour chacun des deux dispositifs et elle reste stable après  $10^9$  cycles de charge/décharge prouvant ainsi l'endurance de telles architectures. Le dispositif contenant le dérivé ferrocène montre de bon ratio de courant  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^7$ .

Le dispositif au  $Ru_2$  a permis de déterminer deux paliers qui correspondent aux deux états redox du dérivé  $Ru_2$  et cela démontre ainsi qu'une fois intégrée dans une grille flottante, une molécule redox active avec plusieurs états redox peut conduire à l'obtention de mémoire multiniveaux.

Dans chacun des cas, les densités de charges sont suffisantes ( $6.96 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  et  $1.12 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) et les grilles flottantes présentent des caractéristiques de rétention de charge efficaces de l'ordre de  $10^4$  s (et une estimation de 10 années) en conditions de fonctionnement exprimées par une excellente endurance de  $10^9$  cycles de charge/décharge. Par ailleurs, les charges piégées sont principalement localisées sur les centres redox actifs et très peu au niveau des défauts d'interface de l'oxyde d'aluminium prouvant ainsi que le processus de mémoire est bien le fait des molécules introduites dans les dispositifs.

En conclusion, les architectures contenant des molécules redox répondent à une grande partie des propriétés requises pour former un dispositif de mémoire. Cet exemple illustre la potentialité d'intégrer des molécules redox actives dans des dispositifs de mémoire.

### iii. Les polyoxométallates pour les mémoires

Les POMs étant des oxydes solubles nanométriques de métaux de transition, il est envisageable de positionner ces objets entre des nanoparticules et des molécules qui peuvent être fonctionnalisées. Rappelons que l'étude par voltampérométrie cyclique en solution des POMs et des hybrides de POM des familles Keggin et Wells-Dawson révèlent des vagues successives monoélectroniques et réversibles sans réarrangement structural de la partie oxométallate.<sup>17-20</sup>

Toutes ces considérations conduisent à concevoir les POMs et leurs hybrides comme des candidats à fort potentiel pour leur intégration contrôlée dans les dispositifs de mémoire moléculaire. Plusieurs exemples de polyoxométallates incorporés dans des prototypes ont émergé ces dernières années et mettent en lumière le caractère prometteur de dispositifs à base de POMs.

Tour et coll. ont greffé un polyoxométallate de type Lindqvist fonctionnalisé par un bras organique à terminaison aryldiazonium sur une surface de silicium hydrogénée (Figure 4).<sup>21</sup> Ils l'ont aussi fait avec des sels d'aryldiazonium portant des groupes plus ou moins électrodonneurs en position para de la fonction d'ancrage. La présence de l'hybride de POM augmente le courant qui passe par le canal ( $I_{SD}$ ) car il est fortement électroattracteur. Dans cet exemple, la présence de molécules plus ou moins électrodonneuses a permis de démontrer leur influence sur le courant source-drain  $I_{DS}$  et laisse présager le contrôle de ce courant grâce à une couche moléculaire, composée par un hybride de POM.

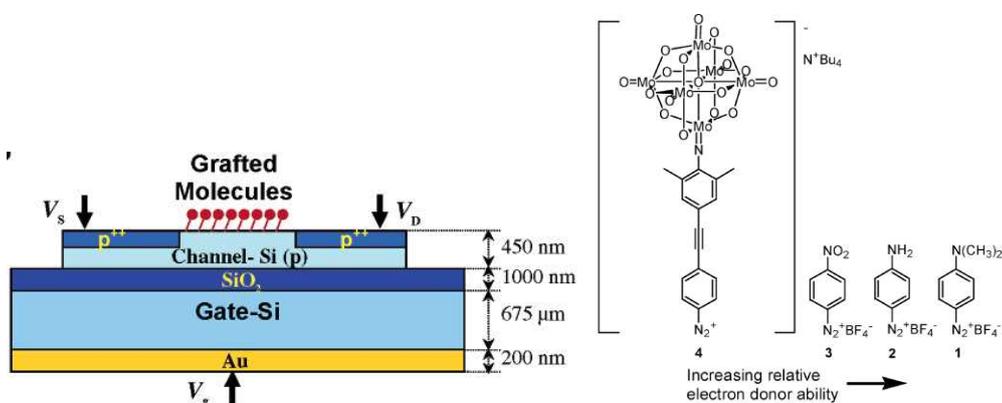


Figure 4 - Représentation du dispositif (gauche) modifié par les sels d'aryldiazonium (droite) greffés sur silicium hydrogéné<sup>21</sup>

Glezos et coll. ont beaucoup travaillé à l'incorporation de  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  dans des dispositifs prototypes. Par exemple, l'intégration de POMs a montré l'apport d'une meilleure conductivité de la jonction Al-POM-SiO<sub>2</sub>-Si via des états intermédiaires d'énergie des POMs permettant aux électrons de passer la barrière énergétique plus facilement.<sup>22</sup> De plus, les POMs procurent des états multiples résistifs pour de faibles tensions appliquées ainsi qu'une bonne réponse face aux conditions de charge dynamiques. Ce sont deux avantages présageant la fabrication de dispositifs peu consommateurs qui présentent une étape d'écriture peu énergétique et rapide. Ces travaux ont abouti à un exemple récent compatible avec la technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor).

Dans cet exemple, Glezos et coll. ont démontré la faisabilité et l'impact de l'incorporation de  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  dans un dispositif de type mémoire capacitive non-volatile.<sup>23</sup> Ils ont ainsi réalisé différents arrangements comprenant une couche d'oxyde de silicium sur aluminium, une couche d'oxyde de tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et une couche de POMs déposée par

interaction électrostatique sur une couche de 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) et surmontée d'isopentylamine (IPA) (Figure 5). La couche de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est un oxyde qui permet d'éviter les fuites de courant tout en conservant la même capacité que les oxydes plus usuels, SiO<sub>2</sub> par exemple. Des mesures bidirectionnelles de capacité de l'empilement en fonction de la tension appliquée ont montré que l'effet d'hystérèse est majoritairement dû à la présence d'oxyde de tantale. En outre, la boucle d'hystérèse s'étend avec l'épaisseur croissante de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Par ailleurs aucune hystérèse n'est observée lorsque le dispositif contient uniquement de l'oxyde de silicium. Finalement, pour une épaisseur de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 25nm, la présence des POMs dans la configuration Ox-P (Al-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-APTES-POM-IPA-Al) décale l'hystérèse vers des tensions plus positives (Figure 5). Dans ce cas l'effet sur la boucle d'hystérèse, majoritairement attribué à la présence des POMs, implique un stockage d'électron dans la couche de POMs. In fine la configuration Al-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-APTES-POM-IPA-Al (Ox-P) offre des caractéristiques encourageantes d'une mémoire non-volatile, c'est-à-dire, une gamme de tension suffisamment large pour l'écriture de l'information (4V) et un temps de rétention significatif de l'état de charge de 10<sup>4</sup> secondes (Figure 5).

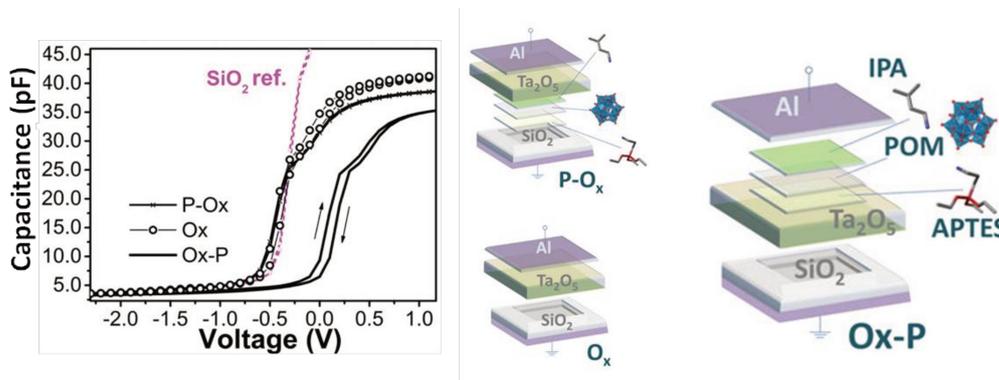


Figure 5 - Mesures C-V (1MHz) sous balayage bidirectionnel de tension pour une couche Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 25 nm. Configurations Al-SiO<sub>2</sub>-APTES-POM-IPA-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al (P-Ox), Al-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al (Ox), Al-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-APTES-POM-IPA-Al (Ox-P) (adapté de <sup>23</sup>)

En outre, Cronin et coll. ont intégré dans un dispositif transistor à effet de champ ou FET (Field Effect Transistor) un POM de la famille Wells-Dawson [W<sub>18</sub>O<sub>54</sub>(SeO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> qui montre six vagues monoélectroniques de réduction successives et réversibles en solution.<sup>24</sup>

Il s'agit d'une configuration de mémoire Flash non-volatile. Le dispositif comprend un canal situé entre une source et un drain. La grille flottante est coplanaire et orthogonale au

canal et elle est séparée de ce dernier par une couche d'oxyde. Elle est constituée de POMs déposés par drop casting. La grille flottante est jointe à une grille de contrôle intercalée d'une couche d'oxyde de contrôle (Figure 6-a).

L'état de charge de la grille flottante, respectivement des POMs, est contrôlée par l'application d'une tension depuis la grille de contrôle. L'état de charge de cette dernière influence le courant de drain par un effet de champ des charges accumulées par les POMs.

Ainsi l'allure du courant de drain mesuré en fonction de la tension appliquée sur les POMs varie. Après un pulse de -20V sur les POMs, le courant est mesuré à des tensions plus élevées et prouve l'effet de l'état de charge des POMs sur le courant source-drain. Un point important est la réversibilité du processus, ainsi après un pulse de +20V, le courant de drain est le même que celui mesuré à l'état initial (Figure 6-b).

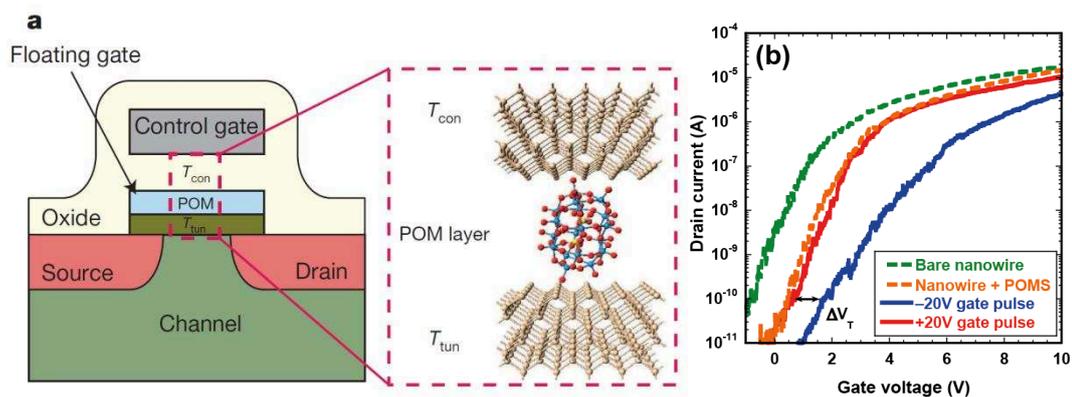


Figure 6 - Représentation d'un dispositif à effet de champ incorporant des POMs (a). La source et le drain sont colorés en rouge et le canal en vert. La couche intermédiaire d'oxyde est olive ( $T_{tun}$  ou oxyde tunnel) et la grille flottante en bleu clair (POM).  $T_{con}$  (couche bloquante) représente l'oxyde de contrôle qui sépare la grille flottante de la grille de contrôle en gris. Mesures des courants de drain en fonction de la tension appliquée sur la grille flottante (b). Sans les POMs (vert), avec les POM, (orange), avec un pulse de -20V (bleu), avec un pulse de +20V (rouge)<sup>24</sup>

Par ailleurs, la pente après l'application d'une tension de +20V n'est plus la même, et les auteurs attribuent cette différence à la présence de mécanismes de charge de la grille flottante différents et supplémentaires à celui du mécanisme de type Flash de la grille flottante. La forte densité de POMs suggère la présence de ces mécanismes supplémentaires. De plus des calculs tendent à conclure que le temps d'écriture/récriture du dispositif tel qu'il a été préparé est limité par la densité importante de POMs. De facto diminuer la distance entre la grille flottante et le canal ainsi que diminuer la densité de

POMs devrait réduire à la fois la tension à appliquer et le temps d'écriture/réécriture du dispositif final.

Ces exemples démontrent toute la potentialité qu'offrent les POMs pour la formation de mémoires moléculaires. Cependant la majorité des dépôts de POMs a été menée par interaction électrostatique qui conduit à des phénomènes d'agrégation.<sup>22</sup> Par ailleurs, diminuer la densité de POMs est un facteur qui devrait permettre d'obtenir des cellules mémorielles plus efficaces.<sup>24</sup> La formation d'une monocouche moléculaire covalente comme celle obtenue par Tour et coll. est déjà une dilution en soi par comparaison avec les dépôts en volume obtenus par la voie électrostatique.

Nous avons souhaité privilégier la voie covalente qui offre la possibilité de contrôler le dépôt de POMs plus finement. Par exemple grâce à des manipulations post-greffage qui permettront d'éliminer les molécules non liées ce qui ne peut pas être envisagé sur une couche déposée par interaction électrostatique et pour laquelle de telles manipulations engendreraient une détérioration trop importante.

Grâce à la formation d'hybrides de POM que nous avons décrits en première partie, des monocouches moléculaires covalentes compactes ont été obtenues sur différents substrats. Avant leur future intégration, il est impératif de bien caractériser la formation d'une monocouche dense et d'étudier ses propriétés de transport de charge.

Nous décrivons la formation de monocouches denses d'hybrides de POM portant la même fonctionnalisation d'accroche mais dont le squelette polyoxométallate diffère par la nature du métal. Des hybrides phosphotungstates et phosphomolybdates à terminaison diazonium en famille Keggin ont été préparés pour assurer un greffage covalent sur silicium hydrogéné.

Dans une deuxième partie, sera présenté le greffage de deux hybrides phosphotungstates de type Keggin de charge globale différente avec la même fonction d'ancrage acide carboxylique.

## II. Greffage de $K^M_{Sn}[N_2^+]$ sur des surfaces de silicium hydrogéné

### 1. Introduction

La partie qui suit se concentre sur le greffage d'hybrides de POM sur des surfaces de silicium hydrogéné conducteur. L'utilisation de ce substrat conduit à une monocouche d'hybrides de POM robuste grâce à une liaison covalente Si-C. Ces surfaces modifiées permettront dans un premier temps de mener une étude fondamentale du transport de charges à travers ces dernières pour affiner la compréhension du système. Il pourra être envisagé par la suite d'intégrer directement ces surfaces modifiées au sein de dispositifs de type RRAM.

Le silicium hydrogéné est un substrat qui présente une faible densité de défauts électroniques, 1 défaut pour 40 millions d'atomes de surface. De plus, c'est une surface facilement préparée et de façon reproductible par action de l'acide fort HF ou de sa base ammonium  $NH_4F$ . Il en résulte une dissolution de l'oxyde natif et une passivation de la surface par des hydrures terminaux Si-H. Ces terminaisons Si-H sont réactives et forment des liaisons covalentes Si-C par réaction à la surface du substrat avec des alcanes ou des sels d'aryldiazonium par exemple. Cela conduit à une monocouche moléculaire libre de défauts à l'interface molécule-silicium qui présente un couplage électronique direct absent pour une interface molécule-oxyde de silicium.

Les surfaces hydrogénées de silicium présentent un large spectre de réactivité pour la formation de liaisons covalentes Si-C.<sup>25</sup> Ainsi, des monocouches moléculaires ont été préparées par réaction d'alcènes ou d'alcyne terminaux en une seule étape, ou bien en deux étapes par halogénéation de la surface puis par réaction de la surface halogénée avec des organomagnésiens ou des organolithiens. Enfin des couches d'épaisseurs variables, d'une monocouche à des multicouches, ont été obtenues en une seule étape par réduction ou dédiazonisation de sels d'aryldiazonium. Le contrôle de la formation de multicouches ou de monocouches est assuré par la fonctionnalisation chimique de ces sels. En outre des sels diazonium présentent un vaste spectre de surfaces d'ancrage, métalliques ou carbonées par exemple.<sup>26,27</sup>

*Le greffage d'alcènes et d'alcynes.*

Le greffage d'alcènes et d'alcynes terminaux sur des substrats de Si-H suit un mécanisme radicalaire. La rupture homolytique d'un Si-H peut être amorcée par un radical généré en solution d'un précurseur de type peroxyde ou par activation thermique.<sup>28</sup> L'addition du carbone alpha de l'alcène sur le radical silyle conduit à la formation d'un radical centré sur le carbone beta de l'alcène suivi de l'addition d'un hydrogène voisin d'une liaison Si-H générant à nouveau un radical silyle. Et ainsi de suite jusqu'à la formation d'une monocouche complète moléculaire (Figure 7). Une voie d'initiation plus douce a été développée par Sun et al. utilisant une irradiation lumineuse de la surface à 447 nm.<sup>29</sup> La longueur d'onde nécessaire au clivage d'une liaison Si-H a été reportée à 350 nm et en dessous.

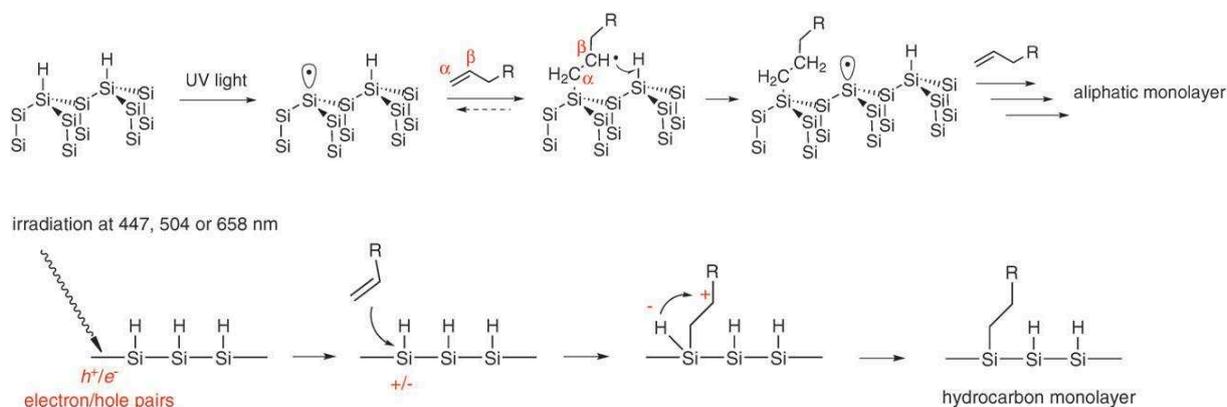


Figure 7 - Représentation du mécanisme de formation d'une monocouche covalente alcane sur silicium hydrogéné<sup>25</sup>

*Halogénéation d'une surface de silicium hydrogéné puis réaction de substitution.*

L'halogénéation des surfaces Si-H permet dans une deuxième étape la formation de monocouches moléculaires. La première étape est la chloration du substrat Si-H par de dichlore ou du pentachlorure de phosphore. Puis un réactif de Grignard RMgBr ou un organolithien RLi peut réagir dans un deuxième temps sur cette surface modifiée pour aboutir à une monocouche alcane. La passivation est complète lorsque R est un groupement méthyle mais elle n'est pas complète lorsque R est une chaîne alcane plus longue. Le rayon de Van der Waals d'un groupe méthyle est environ 2 Å, plus petit que la distance entre deux Si-Cl voisins 3,8 Å. En revanche le rayon de Van der Waals d'une chaîne alkyle est compris entre 4,5 et 5 Å, plus grand que la distance entre deux Si-Cl voisins et permet d'expliquer la passivation incomplète dans ce cas.

*Greffage de sels d'aryldiazonium.*

Les sels d'aryldiazonium, facilement isolables, ont aussi été greffés sur silicium hydrogéné via la formation d'une liaison Si-C (Figure 8).

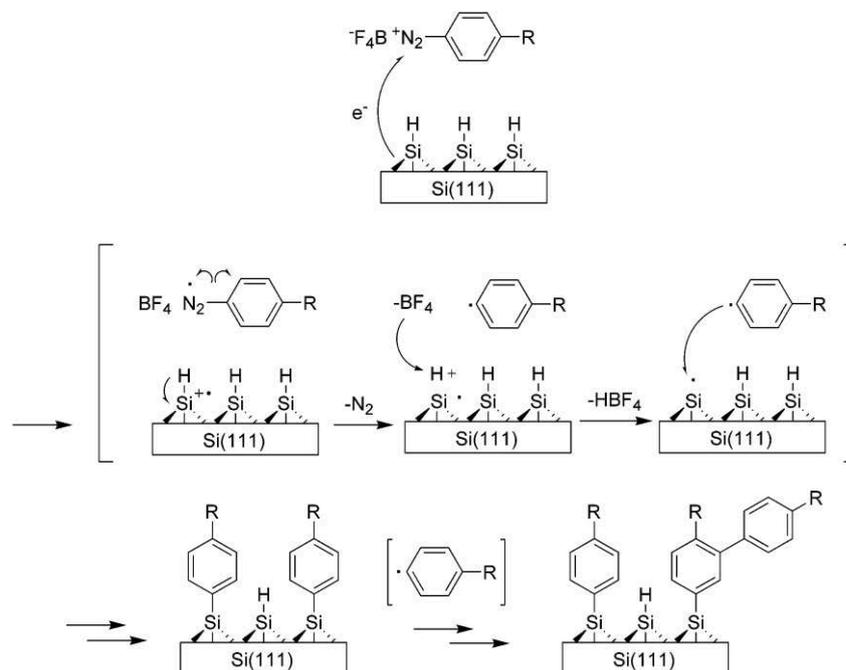


Figure 8 - Représentation du mécanisme de formation de couche organique sur silicium hydrogéné avec des dérivés aryldiazonium<sup>30</sup>

La formation de monocouches moléculaires contrôlées est assujettie à l'utilisation de dérivés aryldiazonium modifiés pour éviter la formation de multicouches par attaque radicalaire sur la position méta du cycle aromatique.<sup>26,30</sup>

La modification de la structure du sel d'aryldiazonium par la présence de groupements encombrants comme des tertiobutyles par exemple conduit à la formation de monocouche.<sup>31</sup>

En outre les sels d'aryldiazonium présentent une réactivité avec un large éventail de surfaces autre que le silicium hydrogéné, c'est une technique particulièrement courante pour la modification d'électrode de carbone vitreux. Les métaux tels que l'or, le cuivre, l'argent ou le fer peuvent être modifiés par des sels de diazonium par greffage chimique ou par greffage électrochimiquement assisté. La spontanéité du greffage implique les propriétés redox à la fois du métal et du diazonium et n'a lieu que dans certains cas.<sup>26</sup>

Les polyoxométallates hybrides diazonium greffés directement sur substrats

La diversité des greffages de dérivés aryldiazonium sur différents substrats se vérifie aussi avec des hybrides de POM préparés au laboratoire.

Le greffage de  $\text{TBA}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{GeC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}_2\}]$  (abrégé  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$ ) a été conduit sur des plaques d'or par électroréduction de la fonction diazonium aboutissant à la formation d'une liaison Au-C.<sup>32</sup>

Cette procédure a aussi été appliquée à des électrodes de carbone et a permis d'obtenir des monocouches covalentes moléculaires complètes à partir des hybrides de POM  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$  et  $\text{TBA}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}_2\}]$  (abrégé  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$ ).<sup>32-34</sup>

Outre l'activation électrochimique, la réduction de la fonction diazonium peut être spontanée. Par exemple,  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  a été greffé spontanément sur graphène.<sup>35</sup>

Cette spontanéité est avérée lorsque le substrat est du silicium hydrogéné. C'est le cas des travaux de Tour et coll. que nous avons déjà décrits précédemment à propos du greffage covalent d'un hybride de POM de type Linqvist à terminaison aryldiazonium (Figure 4).<sup>21,36</sup>

En s'inspirant de ces travaux, le laboratoire a développé la synthèse de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$  et son immobilisation sur substrats de silicium hydrogénés pour des études de transfert électronique de la monocouche moléculaire.<sup>33,37</sup>

La caractérisation des surfaces modifiées par  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{N}_2^+]$  a été menée par électrochimie et par technique SECM (Scanning Electrochemical Microscopy). Ces caractérisations impliquent une interface solide-solution électrolytique.<sup>37</sup> Une étape avant l'intégration de ces couches moléculaires dans des dispositifs est leur caractérisation à l'état solide. Dans la poursuite de ces travaux, nous avons donc préparé deux types de monocouches moléculaires avec deux hybrides de POMs dont le métal constitutif est différent pour leur caractérisation dans une jonction solide conductrice et la comparaison de leurs propriétés de transport de charges.

Nous allons présenter la synthèse des nouveaux produits et leurs greffages sur substrats de silicium. Nous terminerons par la caractérisation des propriétés des surfaces modifiées par une étude électrochimique et une étude du transport de charge en phase solide.

Pour une question d'homogénéité et de comparaison avec  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  déjà connu au laboratoire,  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  a été préparé par acidification du précurseur  $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{Et}_2\}]$  (abrégé  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ ) dont l'insertion de la fonction est assurée par un atome d'étain (IV). Dans la suite, les surfaces modifiées seront

abrégées comme suit :  $\mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[\text{-Si}]$  pour  $\mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  immobilisé sur une surface de silicium hydrogénée (avec  $\text{M} = \text{W}$  ou  $\text{Mo}$ ).

## 2. Synthèses et caractérisations des sels d'aryldiazonium

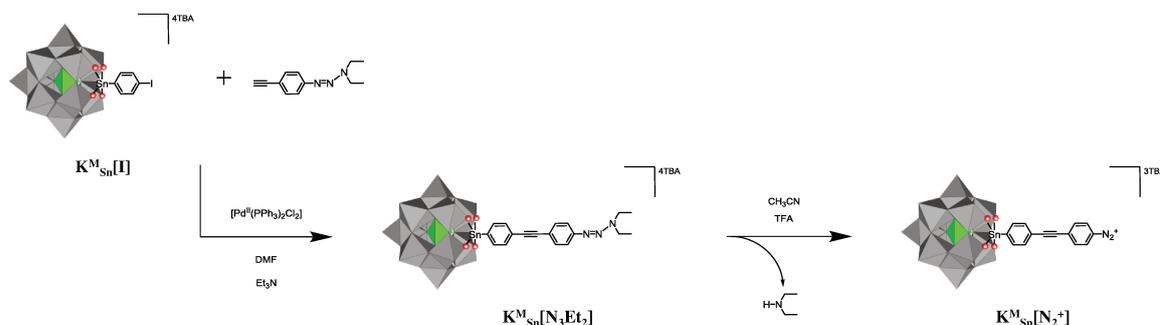


Schéma 5 - Représentation de la synthèse de  $\mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  et  $\mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  (avec  $\text{M} = \text{W}$  ou  $\text{Mo}$ ). La présence du co-catalyseur  $\text{CuI}$  s'est révélée indispensable pour mener la première étape lorsque  $\text{M} = \text{W}$

Les synthèses de  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  et  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  ont été reproduites de travaux précédents mis au point par C. Rinfray au sein du laboratoire, quelques adaptations ont été menées lors des phases de traitements de  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  et elles sont détaillées dans la partie expérimentale (Schéma 5).<sup>34,38</sup> Les synthèses des produits  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  et  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  sont directement inspirées de ces travaux.

La plateforme  $\mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  peut être post-fonctionnalisée par un couplage de Sonogashira grâce à la présence de l'atome d'iode terminal qui va réagir avec un dérivé alcyne vrai (Schéma 5).<sup>38-40</sup> Des réactions de post-fonctionnalisation sur des hybrides de POM portant un bras organométallique d'étain (IV) ont principalement été menées par couplage peptidique<sup>41</sup> et par couplage de Sonogashira décrit en premier avec des hybrides de POM de type imido.<sup>42</sup> Ce dernier a été mis au point dans l'équipe sur une plateforme hybride iodo-aryle siloxane tungstate de type Keggin et Wells-Dawson.<sup>43,44</sup> Cela a permis l'accès à tout un éventail de fonctions terminales par extension de ce couplage sur des hybrides d'étain (IV).<sup>34,38,39</sup>

Il s'agit d'un couplage croisé carbone-carbone catalysé au palladium en présence d'une base. Dans certain cas, l'amorçage du cycle catalytique est assuré par l'intermédiaire d'un composé de cuivre (I), c'est pourquoi deux mécanismes de cycle catalytique peuvent être

proposés (Figure 9). Nous utiliserons un pré-catalyseur  $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  qui forme l'espèce active  $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2]$ .

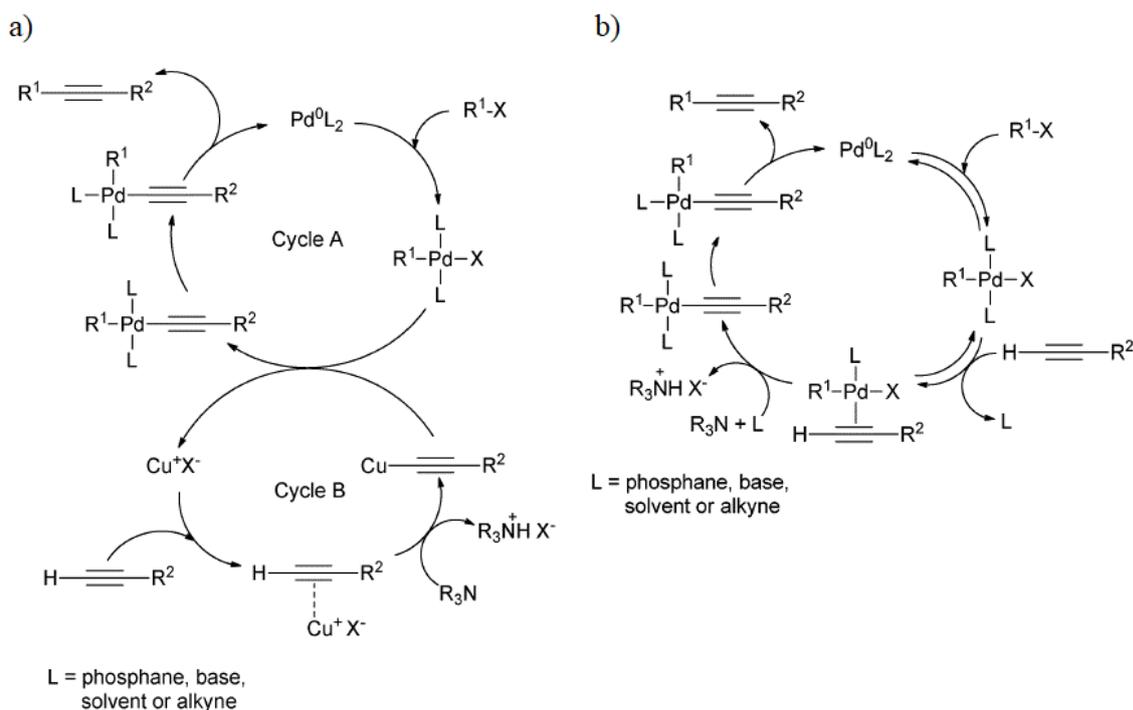


Figure 9 - Représentations des mécanismes proposés pour un couplage croisé de Sonogashira a) en présence de cuivre et b) en l'absence de cuivre<sup>45</sup>

Nous allons donc présenter la synthèse de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  via un couplage de Sonogashira puis la formation du sel d'aryldiazonium  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{N}_2^+]$ .

### i. L'hybride $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$

$\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{I}]$  réagit avec le 3,3-diéthyl-1-(4-éthynylphényl)triaz-1-ène ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}-\text{N}_3\text{Et}_2$ ) en présence du pré-catalyseur, le dichlorure de bis-(triphénylphosphine)palladium(II) et du co-catalyseur iodure de cuivre (I) dans du DMF anhydre. Après réaction, des traitements successifs par précipitation permettent d'obtenir  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  pur.

Sa caractérisation est menée principalement par l'étude des spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ , d'infrarouge et de masse. L'analyse du spectre de RMN  $^1\text{H}$  révèle l'apparition d'un nouveau jeu de doublets, par rapport à la plateforme précurseur  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{I}]$ , qui correspondent aux protons aromatiques du nouveau cycle à  $\delta = 7,52$  et  $7,38$  ppm. Les doublets des protons du cycle aromatique déjà présent sur la plateforme précurseur sont

déplacés à  $\delta = 7,71$  et  $7,61$  ppm. En outre un quadruplet à  $\delta = 3,79$  ppm et un massif large à  $\delta = 1,26$  ppm permettent de conclure à la présence de la fonction éthyle triazène (Figure 10).

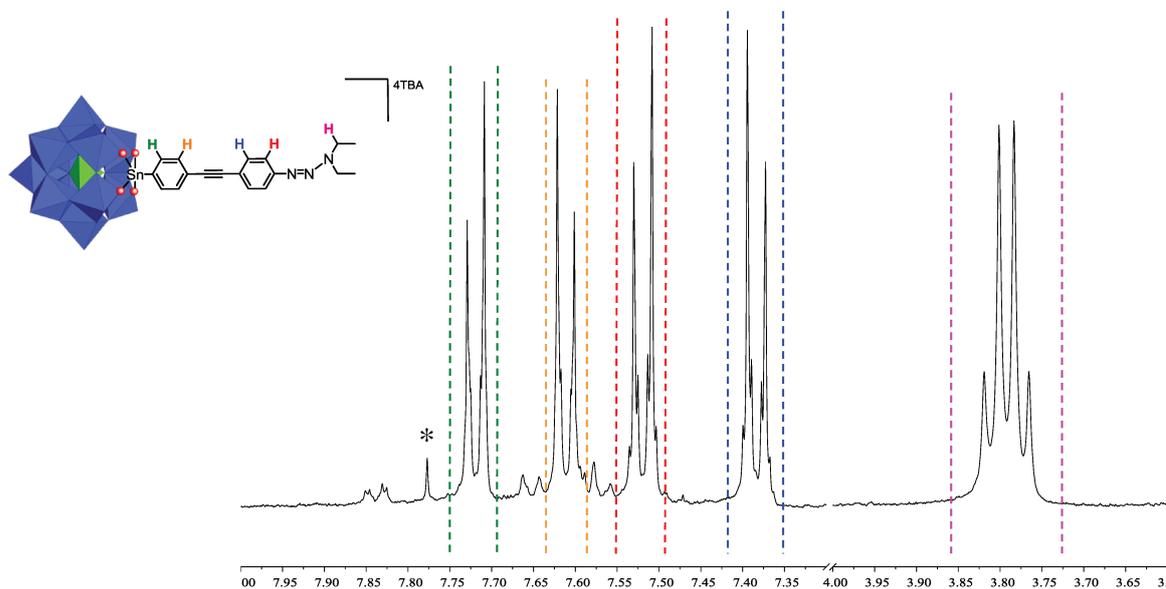


Figure 10 - Détails du spectre de RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  (échelle en ppm)

## ii. L'hybride $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$

Le sel d'aryldiazonium  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  est obtenu par acidification d'une solution du précurseur  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  dans l'acétonitrile (Schéma 5). Le produit est obtenu par précipitation dans l'éther diéthylique en présence d'un excès de  $\text{TBAPF}_6$  pour obtenir le sel sous forme TBA et non acide. L'obtention de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  pur est élucidée principalement par l'étude des spectres de RMN  $^1\text{H}$  et infrarouge. Ainsi l'analyse du spectre de RMN  $^1\text{H}$  permet de voir le déplacement d'un doublet des protons aromatiques proches de la fonction d'accroche à  $\delta = 8,51$  ppm caractéristique de protons en alpha de l'atome de carbone qui porte la fonction aryldiazonium. Par ailleurs, une nouvelle bande de vibration caractéristique du groupement diazonium apparait à  $2255\text{ cm}^{-1}$  par l'étude du spectre infrarouge (Figure 11).

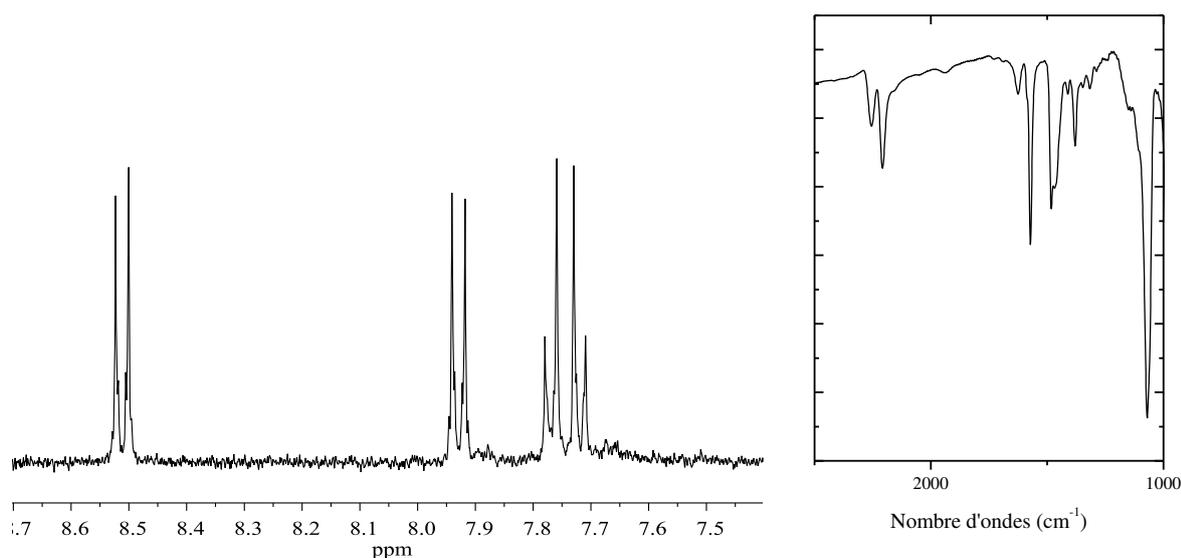


Figure 11 - Détails du spectre de RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  et du spectre infrarouge dans KBr de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$

Note : la fonction diazonium est un groupement réactif et évolue relativement vite en conditions atmosphériques de stockage. Afin d'effectuer des greffages avec des produits aussi propres que possible,  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  et  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  sont conservés au congélateur deux ou trois jours au maximum avant l'étape de greffage.

### 3. Formation de monocouches moléculaires des hybrides de POM sur silicium hydrogéné

#### i. Préparation de la surface de silicium et greffage

Un substrat de silicium n fortement dopé ( $\rho = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm.cm}$ ) est plongé alternativement 10 min dans un bain de piranha chaud (2 : 1 /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et 2 min dans un bain aqueux de HF 5%. Ces deux étapes sont répétées trois fois.

La procédure de greffage des hybrides de POM utilisée est la même que celle décrite par l'équipe auparavant.<sup>37</sup> Les substrats de silicium fraîchement préparés sont plongés dans une solution  $10^{-3} \text{ mol/L}$  de  $\text{TBA}_3[\text{PM}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}_2\}]$  (abrégé  $\text{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  avec  $\text{M} = \text{W}$  ou  $\text{Mo}$ ) pendant 55 min (Mo) ou 1h15min (W). Les étapes de rinçage sont les mêmes pour chacune des deux surfaces modifiées et cela comprend notamment un rinçage à l'acétonitrile sous ultrasons légers pendant une minute pour éliminer des

molécules éventuellement adsorbées sur la monocouche. Les surfaces modifiées sont ensuite conservées sous atmosphère protectrice d'argon jusqu'à leur caractérisation.

## ii. Mesure de l'épaisseur par ellipsométrie

L'ellipsométrie est la technique de caractérisation qui permet d'évaluer la formation d'une monocouche moléculaire ou de multicouches. Les indices optiques sont identiques pour toutes les mesures et sont entrés manuellement dans le modèle, ainsi pour le silicium  $n_s = 3,875$  et  $k_s = 0,018$  et pour le POM  $n_s = 1,48$  et  $k_s = 0$ .<sup>37,46,47</sup> La procédure de mesure d'épaisseur par ellipsométrie est la suivante : un point central suivi de 4 points latéraux sont mesurés (Schéma 6). Cette procédure donne une idée de l'homogénéité globale du greffage et une moyenne des 5 points est effectuée lorsque ces derniers sont proches ( $\pm 0,5$  nm pour une couche de POMs greffés).

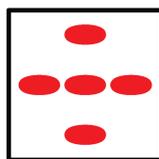


Schéma 6 - Représentation des points de mesure d'épaisseur par ellipsométrie

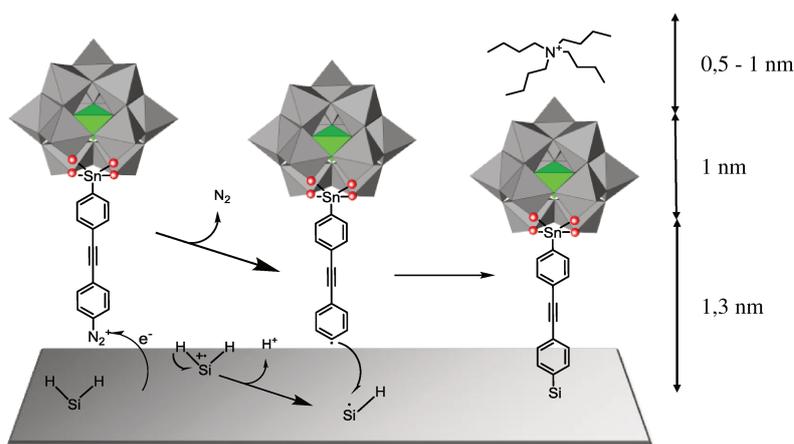


Schéma 7 - Représentation du greffage d'un hybride de POM à terminaison diazonium sur silicium hydrogéné<sup>36</sup>

Les mesures d'épaisseur par ellipsométrie tendent à conclure à l'obtention de monocouches compactes, 2,7 nm pour  $M = W$  et 3,2 nm pour  $M = Mo$ . Elles se trouvent raisonnablement proches des bornes théoriques attendues entre 2,8 et 3,3 nm, en

considérant le bras organique d'ancrage 1,4 nm, le diamètre d'un POM de type Keggin environ 1 nm et la variation possible de l'orientation des cations TBA 0,5 - 1 nm (Schéma 7).

Note : une monocouche compacte est obtenue dans 60% des essais quel que soit le métal, le tungstène ou le molybdène. Cependant 12% des greffages de  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  sont accompagnés par la formation d'un halo bleu concentré autour de la surface tandis que la solution demeure jaune. Le halo bleu est significatif d'une réduction des hybrides de POM. En effet, les polyoxomolybdates réduits, tel que  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , possèdent un électron sur les orbitales d des atomes de molybdène et ils absorbent une partie de la lumière visible pour effectuer un transfert de charge d'intervalence  $\text{Mo(V)}\dots\text{O}\dots\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(VI)}\dots\text{O}\dots\text{Mo(V)}$ . Cela aboutit à des dérivés réduits bleus.<sup>48-50</sup>

Ces greffages conduisent exclusivement à des multicouches. Une explication qualitative du phénomène peut être émise : nous savons que les potentiels de réduction d'une fonction diazonium varient de +0,20 V à -0,50 V vs/ECS et que ceux de la réduction de la plateforme  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  et des hybrides qui en découlent se trouvent exactement dans la même région.<sup>27,38</sup> Il apparaît qu'à l'approche de la surface de silicium fortement dopé n, c'est-à-dire enrichie en électrons,  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  se greffe et qu'il est aussi réduit. Un hybride de POM réduit de la surface peut ainsi réduire la fonction aryldiazonium d'un voisin et former une liaison C-O conduisant à une multicouche. En effet, un exemple de fonctionnalisation d'un POM complet de type Keggin par des sels aryldiazonium sous activation thermique appuie cette hypothèse. La fonctionnalisation se fait par formation d'une liaison C-O avec un atome d'oxygène partageant une arête commune à deux octaèdres (Schéma 8).<sup>51</sup>

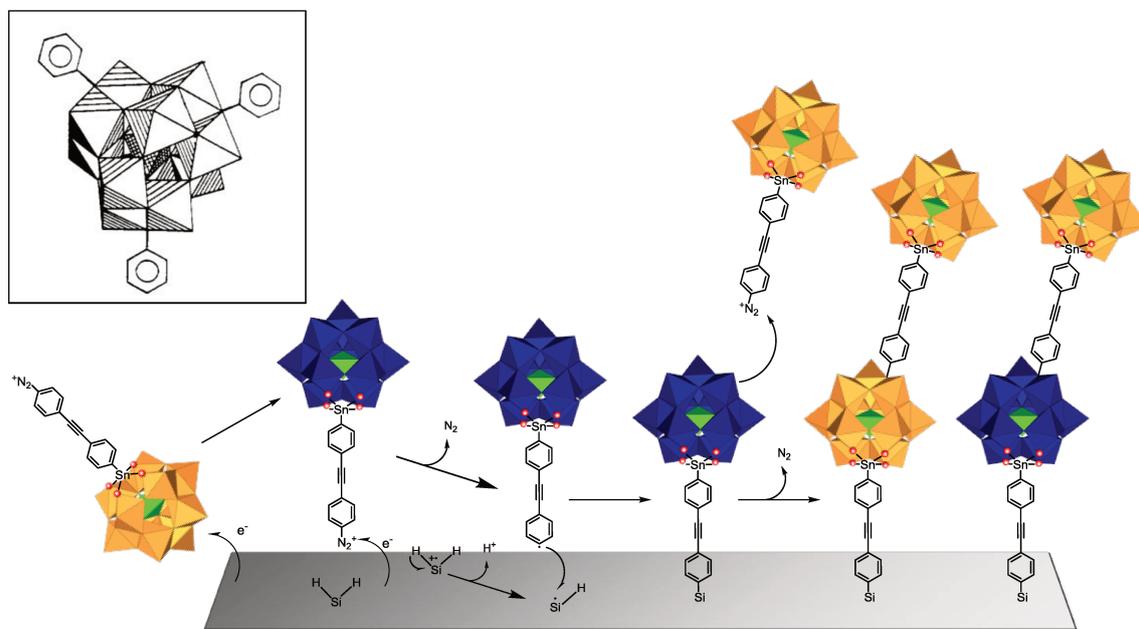


Schéma 8 - Représentation d'une voie plausible de formation de multicouches lors de l'observation d'un halo bleu par greffage de  $K^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  sur silicium fortement dopé  $n$  ( $5\text{m}\Omega.\text{cm}$ ) (En orange : Mo (VI) ; en bleu foncé Mo (V)). Encadré : structure proposée de  $[\text{Ph}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{51}$

### iii. Caractérisation de la topographie par AFM

L'analyse des images AFM de chacune des surfaces permet d'attester la formation de couches moléculaires homogènes cohérente avec l'épaisseur mesurée en ellipsométrie (Figure 12). Les valeurs de RMS, 0,15 (M=W) et 0,19 (M=Mo), reflètent la grande homogénéité des monocouches formées par comparaison avec celles reportées précédemment par l'équipe à 0,17 pour une surface de silicium hydrogéné (Tableau 1).<sup>37</sup>

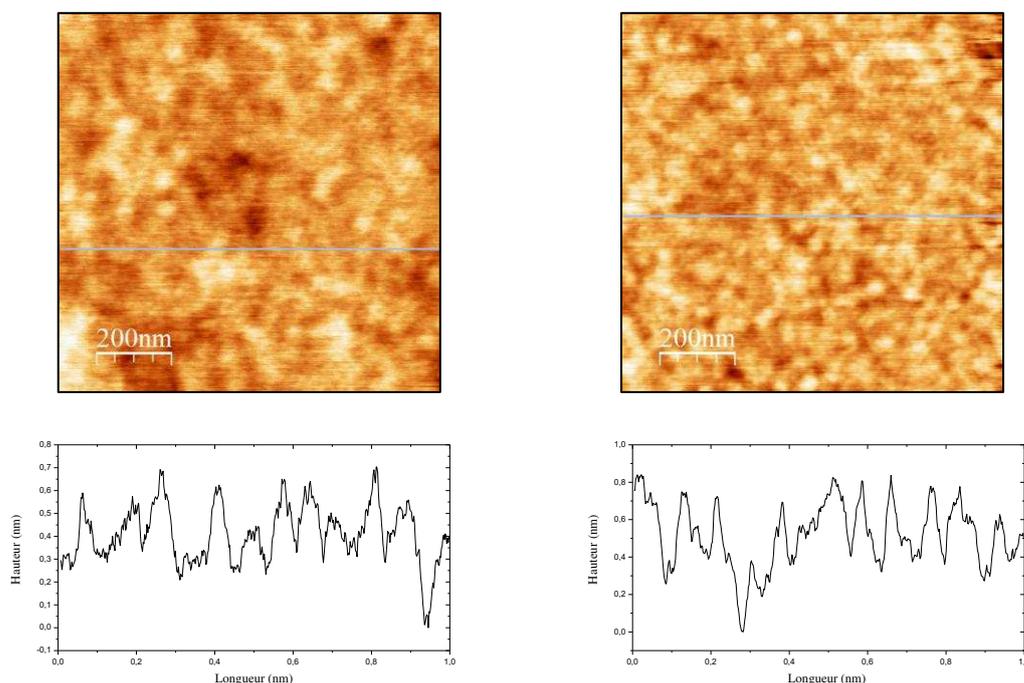


Figure 12 - Images AFM et profils d'une monocouche moléculaire de  $K^W_{Sn}[Si]$  (gauche) et  $K^{Mo}_{Sn}[Si]$  (droite)

|                | $K^{Mo}_{Sn}[-Si]$ | $K^W_{Sn}[-Si]$ |
|----------------|--------------------|-----------------|
| Épaisseur (nm) | 3,2                | 2,7             |
| RMS            | 0,19               | 0,15            |

Tableau 1 - Tableau regroupant les valeurs d'épaisseur mesurées par ellipsométrie et les RMS de rugosité des substrats fonctionnalisés<sup>37</sup>

#### iv. Caractérisation XPS

Les caractérisations XPS ont été menées en collaboration avec Christophe Méthivier (LRS).

La caractérisation par spectroscopie XPS des surfaces modifiées  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  et  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  permet de mettre en évidence la présence des éléments constitutifs de chaque hybride de POM. Elle a déjà été menée avec une surface modifiée  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[-\text{Si}]$  et notre interprétation repose en partie sur cette dernière.<sup>37</sup> Nous allons traiter tout d'abord des éléments communs aux deux hybrides puis des métaux respectifs de chacun. Tous les spectres XPS de haute résolution de chaque élément d'intérêt pour  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ ,  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ ,  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  et TBAPF<sub>6</sub> déposés sur un substrat de silicium sont présentés en annexe. Les enregistrements des spectres  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  et  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  ont été menés après les caractérisations électriques à l'état solide pour ne pas risquer d'endommager les propriétés de transport de charges des monocouches étudiées.

##### Éléments communs

Un photo-pic à 531,0 eV confirme la présence d'atomes d'oxygène liés à un métal (Figure 13-a). L'élément phosphore n'est pas analysé car la gamme d'énergie de liaison vers laquelle le signal est émis est la même que celle du signal de résonance de plasmon de l'élément silicium.

Le spectre C1s révèle une superposition de deux photo-pics décomposée comme suit : la première à 285,1 eV correspond aux atomes de carbone liés à un atome d'étain, des chaînes aliphatiques et des cycles insaturés, et le second à 286,5 eV correspond aux atomes de carbone liés à l'atome d'azote des cations TBA. Notons qu'un photo-pic à plus haute énergie atteste d'une contamination contenant des atomes de carbone oxydés (Figure 13-b).

La présence de l'atome d'étain (IV) de la fonctionnalisation est attestée par un signal à 487,1 eV correspondant à la réponse de la couche électronique 3d (5/2) (Figure 13-c).<sup>35</sup>

Un autre signal, conséquence de l'éclatement dû au couplage spin-orbite est présent à 495,4 eV mais il est accompagné d'une impureté, probablement le photo-pic d'Auger d'un cation alcalin. Le spectre n'est pas présenté ici.

Les valeurs des photo-pics suivants sont regroupées dans un tableau pour faciliter la compréhension (Tableau 2). Le spectre de la région des atomes d'azotes N1s présente deux photo-pics à 400,3 et 402,5 eV (Figure 13-d). Les atomes d'azote des cations TBA

de la monocouche  $K^M_{Sn}[-Si]$  se trouvent dans un seul environnement et donc nous devrions observer un seul signal. Afin de déterminer la contribution de chaque photo-pic nous avons mené une mesure XPS d'un dépôt de goutte de TBAPF<sub>6</sub> sur un substrat de silicium. Nous observons un seul photo-pic attribué aux atomes d'azote à 402,7 eV (Figure 13-e). L'étude XPS des monocouches d'hybrides de POM sur oxyde de silicium (cf. Chapitre 2.III.4.iv.) a permis d'extraire une seule contribution pour les atomes d'azote des cation TBA à 400,1 eV. Prenant en compte ces deux valeurs, nous pouvons attribuer le photo-pic à 400,3 eV aux atomes d'azote des TBA de l'hybride de POM greffé et le photo-pic à 402,5 eV aux atomes d'azote des TBA d'un excès de TBAPF<sub>6</sub> ou d'hybrides de POM physisorbés. La présence de TBAPF<sub>6</sub> provient probablement de l'excès utilisé lors de la précipitation des sels d'aryldiazonium. Ce dernier ou les hybrides de POM physisorbés n'ont pas pu être éliminés par les traitements post-greffage de la monocouche  $K^M_{Sn}[-Si]$  sans la détériorer.

| Élément         | $K^M_{Sn}[-Si]$ | $K^W_{Sn}[-SiO_2]$ | TBAPF <sub>6</sub> |
|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|
| <b>N1s (eV)</b> | 400,3<br>402,5  | 400,1              | 402,7              |

Tableau 2 - Tableau regroupant les valeurs des photo-pics de la région des atomes d'azote N1s obtenus par analyse XPS de haute résolution

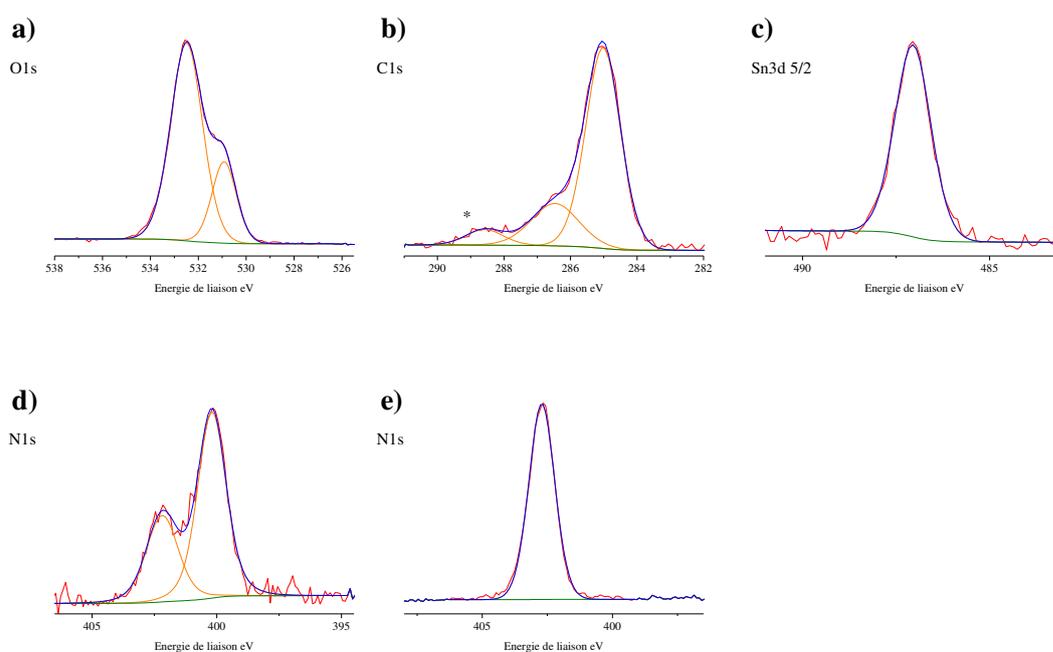


Figure 13 - Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes a) O1s, b) C1s, c) Sn3d(5/2), d) N1s de  $K^W_{Sn}[-Si]$  et e) N1s de TBAPF<sub>6</sub> déposé sur un substrat de silicium. Les contaminations sont indiquées par un astérisque

### Le tungstène

Le spectre XPS de la surface  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  dans la région du tungstène présente un doublet de spin-orbite à 36,1 et 38,2 eV d'un atome de tungstène (VI) W 4f (7/2) et (5/2) respectivement dont la liaison avec des atomes d'oxygène est confirmée par le photo-pic de ces derniers présenté plus haut (Figure 14-a). Comme observé auparavant dans la littérature, cela confirme la présence de la partie oxométallate.<sup>37,52</sup>

### Le molybdène

Les photo-pics des atomes de molybdène (VI) 3d (5/2) et (3/2) sont révélés à 233,0 et 236,1 eV respectivement par décomposition d'un massif plus complexe dans cette région. De la même manière que pour  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ , le signal des atomes d'oxygène présenté plus haut confirme l'environnement oxydé des atomes de molybdène (Figure 14-b).

Un photo-pic supplémentaire est attribué aux atomes de molybdène 3p (3/2) à 397,9 eV dans la même région que les signaux des atomes d'azote analysée dans le point précédent (Figure 14-c).

Deux contributions supplémentaires dans la région des atomes de molybdène 3d (5/2) et (3/2) sont décomposées à 231,5 et 234,0 eV. Ces photo-pics attestent la présence d'atomes de molybdène réduit Mo (V) dont l'intégration relative permet de déterminer un ratio de 40% d'atome de molybdène (V) contre 60% d'atome de molybdène (VI) (Figure 14-b). Il s'agit probablement d'hybride de POM réduit  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}$ .

Afin de déterminer l'origine de l'hybride de POM réduit présent dans  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ , une mesure XPS de  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  en poudre déposée par dépôt de goutte sur un substrat de silicium a été conduite. Cela met en lumière la présence de 10% seulement d'atomes de molybdène réduit (V) (Figure 14-d). Cette proportion ne correspond pas à celle observée de 40% pour  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  dont la provenance ne peut donc pas être attribuée seulement au sel d'aryldiazonium. De plus, la mesure XPS d'une surface modifiée  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  n'ayant pas subi de caractérisation électrique présente les mêmes proportions de molybdène (V) et (VI) et donc cette réduction partielle n'est pas causée par la caractérisation électrique de la jonction (Figure 14-e). De plus, le temps d'irradiation lors de la mesure XPS n'a pas d'influence significative sur le taux d'atomes de molybdène (V), les spectres XPS d'intérêt sont placés en annexe.

Remarquons que le potentiel de première réduction de l'hybride précurseur  $\mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  a été reporté à un potentiel très voisin de celui de la réduction des fonctions diazonium.<sup>27</sup>

Les potentiels sont détaillés dans la partie suivante. Il peut donc y avoir, comme nous

l'avons proposé pour expliquer le phénomène de halo bleu, une réduction concomitante de l'hybride de POM  $K^{Mo}_{Sn}[N_2^+]$  à la réaction de greffage. Même en l'absence de halo bleu, la réduction de Mo (VI)  $\rightarrow$  Mo (V) a lieu dans la monocouche.

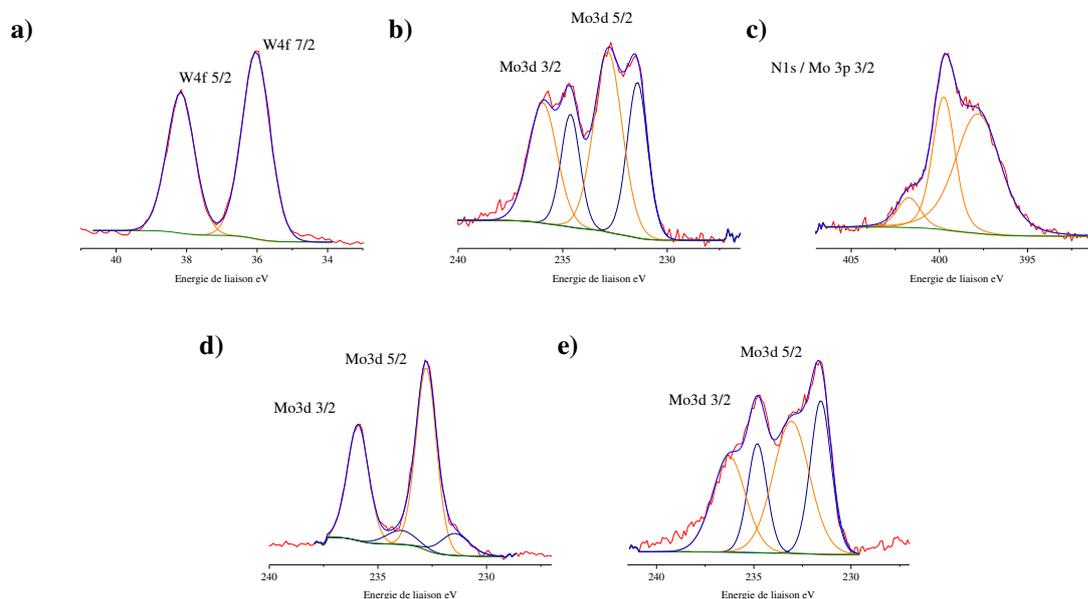


Figure 14 - Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes a) W4f de  $K^W_{Sn}[-Si]$  et b) Mo3d avec mesures électriques, e) sans mesures électriques de  $K^{Mo}_{Sn}[-Si]$ , c) Mo3p de  $K^{Mo}_{Sn}[-Si]$  et d) Mo3d de  $K^{Mo}_{Sn}[N_2^+]$  déposé sur un substrat de silicium

Résumé : l'analyse des spectres XPS de haute résolution des surfaces modifiées  $K^M_{Sn}[-Si]$  mettent en lumière la présence de tous les éléments constitutifs de chacune des monocouches ( $M = W$  ou  $Mo$ ). Cette analyse tend à conclure à l'intégrité des hybrides greffés sur surfaces de silicium.

En outre, l'étude a mis évidence que la présence d'hybride de POM réduit dans une monocouche  $K^{Mo}_{Sn}[-Si]$  est principalement liée au substrat de silicium, et permet d'étayer l'hypothèse proposée pour l'explication de la présence épisodique d'un halo bleu accompagnée d'une multicouche lors de certaines tentatives de greffage.

### v. Etude électrochimique des surfaces modifiées

L'utilisation d'une surface de silicium hydrogéné fortement dopé n ( $\rho = 5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) présente une conductivité satisfaisante pour étudier par voltampérométrie cyclique des monocouches moléculaires redox actives greffées sur ce type de substrat comme cela a déjà été montré auparavant.<sup>14</sup> La surface fonctionnalisée pour cette étude lui est totalement consacrée et elle est manipulée avec grand soin. Après les traitements post-greffage, la surface modifiée est placée sous atmosphère protectrice d'argon. Elle est conservée une nuit au maximum avant de mener les mesures de voltampérométrie cyclique afin d'éviter la dégradation progressive de ses propriétés conductrices par diffusion lente de dioxygène à travers la monocouche.

Cette technique permet d'extraire un grand nombre d'informations sur les propriétés de la monocouche étudiée comme le potentiel standard apparent  $E^0$  (à petite vitesse de balayage), la concentration surfacique  $\Gamma$ , ou encore la constante de transfert électronique  $k_{\text{app}}$ .<sup>33,34</sup>

Dans cette étude comparative nous nous limiterons à évaluer l'influence du métal constitutif et de la fonctionnalisation de l'hybride de POM sur le potentiel de demi-vague de la première réduction pour une vitesse de balayage  $v = 100 \text{ mV/s}$  dans différentes configurations : en solution, greffé sur carbone vitreux et sur silicium.<sup>53</sup>

Le montage est constitué d'une cellule électrochimique contenant une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$  0,1 mol/L, d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et d'une électrode auxiliaire formée par un fil de platine. Lorsque la mesure est menée en configuration homogène, alors l'électrode de travail est une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre et la solution électrolytique contient le POM ou l'hybride de POM à une concentration de  $10^{-3} \text{ mol/L}$ . En configuration hétérogène, la surface modifiée, soit une surface de carbone vitreux soit une surface de silicium (100) dopé n ( $\rho = 5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ), est l'électrode de travail. Une partie de cette étude reprend les travaux antérieurs menés dans l'équipe sur  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ .<sup>38</sup>

Influence de la fonctionnalisation et de la post-fonctionnalisation :

| M  | W                  |                   |              | Mo                 |                   |                           | $\Delta W\text{-Mo}$<br>  $E_{1/2}^W$   -   $E_{1/2}^{\text{Mo}}$ |
|--|--------------------|-------------------|--------------|--------------------|-------------------|---------------------------|---|
|  | $E_p^{\text{red}}$ | $E_p^{\text{ox}}$ | $E_{1/2}$    | $E_p^{\text{red}}$ | $E_p^{\text{ox}}$ | $E_{1/2}$                 |   |
| <b>PM<sub>12</sub></b>   | -0,31              | -0,24             | <b>-0,28</b> | 0,10               | 0,17              | <b>0,14</b>               | 0,42  |
| <b>K<sup>M</sup><sub>Sn</sub>[I]</b>                           | -1,03              | -0,96             | <b>-1,00</b> | -                  | -                 | <b>-0,50<sup>38</sup></b> | 0,50  |
| <b>K<sup>M</sup><sub>Sn</sub>[N<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>]</b> | -1,07              | -0,94             | <b>-1,00</b> | -0,66              | -0,36             | <b>-0,51</b>              | 0,49  |

Tableau 3 - Tableau regroupant les valeurs de potentiel de demi-vague de la première réduction  $E_{1/2}$  /ECS à  $v_b = 100\text{mV/s}$  avec  $E_{1/2} = (E_p^{\text{red}} + E_p^{\text{ox}}) / 2$ 

Tout d'abord, le potentiel de première réduction lorsque  $M=\text{Mo}$  est plus élevé que lorsque  $M=\text{W}$  pour  $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  reflétant ainsi le niveau d'énergie moins élevé de la LUMO du dérivé au molybdène (Tableau 3). De plus, l'écart  $\Delta W\text{-Mo}$  des potentiels est légèrement supérieur pour les plateformes hybrides à terminaison iodoaryle. Finalement, par rapport aux précurseurs, la post-fonctionnalisation ne révèle aucun effet sur les propriétés redox des hybrides obtenus après couplage de Sonogashira **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[N<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>]** et **K<sup>Mo</sup><sub>Sn</sub>[N<sub>3</sub>Et<sub>2</sub>]** (Tableau 3). Pour des raisons évidentes de réactivité avec une surface de carbone, la caractérisation en solution des produits de déprotection **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[N<sub>2</sub><sup>+</sup>]** et **K<sup>Mo</sup><sub>Sn</sub>[N<sub>2</sub><sup>+</sup>]** n'a pas été effectuée et nous considérons qu'ils portent les mêmes propriétés redox que leurs précurseurs en milieu aprotique. Les voltampérogrammes cycliques sont présentés en annexe.

Conclusion : l'étape de post-fonctionnalisation du fragment organométallique n'influe pas sur la valeur du potentiel de première réduction des hybrides de POM.

Influence du substrat :

| M  | W                  |                   | Mo                         |                    |                   | $\Delta W\text{-Mo}$ |  |
|--|--------------------|-------------------|----------------------------|--------------------|-------------------|----------------------|--|
|  | $E_p^{\text{red}}$ | $E_p^{\text{ox}}$ | $E_{1/2}$                  | $E_p^{\text{red}}$ | $E_p^{\text{ox}}$ | $E_{1/2}$            | $ E_{1/2}^{\text{W}}  -  E_{1/2}^{\text{Mo}} $ |
| $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{M}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ | -1,07              | -0,94             | <b>-1,00</b>               | -0,66              | -0,36             | <b>-0,51</b>         | 0,49   |
| $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{M}}[-\text{C}]$             | -1,03              | -1,00             | <b>-1,01</b>               | -0,54              | -0,49             | <b>-0,52</b>         | 0,46   |
|  |                    |                   |                            |                    |                   | -0,55 <sup>38</sup>  |  |
| $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{M}}[-\text{Si}]$            | -1,03              | -0,93             | <b>-0,98</b>               | -                  | -                 | -                    | -  |
| $\mathbf{K}_{\text{Ge}}^{\text{M}}[-\text{C}]$             | -                  | -                 | <b>-1,01</b> <sup>33</sup> | -                  | -                 | -                    | -  |
| $\mathbf{K}_{\text{Ge}}^{\text{M}}[-\text{Si}]$            | -                  | -                 | <b>-0,95</b> <sup>37</sup> | -                  | -                 | -                    | -  |

Tableau 4 - Tableau regroupant les valeurs de potentiel de demi-vague de la première réduction  $E_{1/2}$  /ECS à  $v_b = 100\text{mV/s}$  et  $E_{1/2} = (E_p^{\text{red}} + E_p^{\text{ox}}) / 2$

Les études antérieures de l'équipe par voltampérométrie cyclique d'une surface de carbone vitreux modifiée par  $\mathbf{K}_{\text{Ge}}^{\text{W}}[\text{N}_2^+]$  et  $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[\text{N}_2^+]$  ont montré que la position des potentiels de première réduction demeure la même que celle observée en solution. De plus, les constantes de transfert électronique et les taux de recouvrement démontrent l'obtention de monocouches.<sup>33,34</sup> Enfin, une surface de silicium modifiée par  $\mathbf{K}_{\text{Ge}}^{\text{W}}[\text{N}_2^+]$  a mis en évidence la même position du potentiel de première réduction que celles observées après greffage sur électrode de carbone et en solution (Tableau 4). Une étude en fonction de la vitesse de balayage ( $v_b$ ) a permis d'établir une constante de transfert électronique.<sup>37</sup> La surface n'a pas d'influence sur la valeur du potentiel de première réduction d'après les études précédemment conduites au laboratoire.

En préambule de l'étude de transfert de charges des jonctions des hybrides  $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{N}_2^+]$  et  $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[\text{N}_2^+]$  immobilisés sur des surfaces de silicium conducteur, nous avons mené une étude de ces surfaces modifiées par voltampérométrie cyclique. Cette dernière a été appuyée par une étude similaire de  $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{N}_2^+]$  et  $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[\text{N}_2^+]$  immobilisés sur carbone vitreux.

### Carbone vitreux

Sans surprise, la valeur du potentiel de première réduction de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  n'est pas significativement affectée par le greffage sur carbone vitreux tout comme pour  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  (Tableau 4).<sup>34</sup>

Note : l'écart de potentiel  $\Delta W\text{-Mo}$  est conservé lors du greffage  $\mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+] \rightarrow \mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[-\text{C}]$  (Tableau 4) signifiant une faible interaction entre le substrat et l'hybride de POM qui conserve ses propriétés redox exprimées en solution.

### Silicium

L'étude de la surface modifiée  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  montre un processus quasi-réversible à  $E_{1/2} = -0,98 \text{ V /ECS}$  correspondant à la réduction de l'hybride de POM greffé qui n'est donc pas affecté par le greffage  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+] \rightarrow \mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  (Tableau 4). Il s'agit de la signature électrochimique typique de ce type d'hybride greffé sur une surface de silicium qui a déjà été mise en évidence par l'équipe pour le dérivé analogue  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[-\text{Si}]$  (Figure 15 et Tableau 4).<sup>37</sup> La persistance des courants de pic de trois cycles successifs reflète le caractère covalent du greffage et une certaine robustesse.

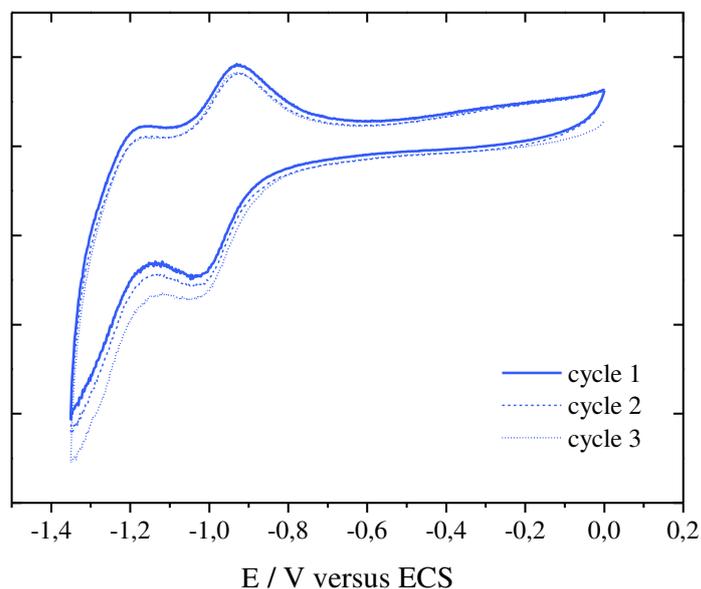


Figure 15 - Voltampérogramme cyclique d'une surface de silicium dopé  $n$  ( $5\text{m}\Omega.\text{cm}$ ) modifiée  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  en solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$   $0,1 \text{ mol/L}$  à  $v_b = 100 \text{ mV/s}$  ; électrode de référence : ECS ; électrode auxiliaire : Pt

Nous avons engagé des caractérisations identiques avec une surface modifiée  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  (Figure 16). Malheureusement, il est difficile d'extraire une donnée significative du

voltampérogramme cyclique (Figure 16). Néanmoins il est possible de deviner un signal très large et aplati de réduction entre - 0,3 et -0,5 V /ECS et une oxydation retour à - 0,15 V /ECS environ.

Nous avons conduit la fonctionnalisation d'une électrode de carbone vitreux par  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  préparé au laboratoire comme cela a déjà été fait auparavant par l'équipe. Des voltampérogrammes cycliques ont été menés dans les mêmes conditions que celles de  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ . Un signal, d'allure similaire à  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{C}]$ , est observé à  $E_{1/2} = - 0, 52 \text{ V /ECS}$ . Le voltampérogramme cyclique de  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{C}]$  est montré en annexe.

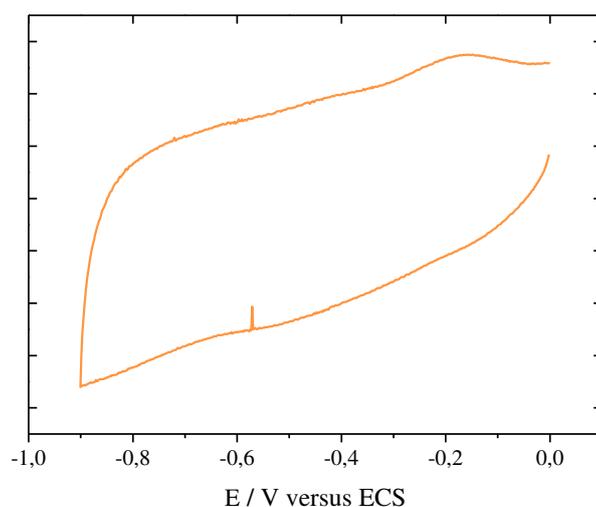


Figure 16 - Voltampérogramme cyclique d'une surface de silicium dopé n ( $5\text{m}\Omega.\text{cm}$ ) modifiée  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  en solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L à  $v = 100 \text{ mV/s}$  ; électrode de référence : ECS ; électrode auxiliaire : Pt

Pour expliquer l'absence de signal significatif sur électrode de silicium, nous pourrions émettre l'hypothèse que le greffage a une influence non négligeable sur les propriétés redox de l'hybride de POM greffé et qu'un couplage important entre le substrat et la molécule redox active est présent.

Or les propriétés redox observées étant maintenues lors du passage  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+] \rightarrow \mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{C}]$  comme lors du passage  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+] \rightarrow \mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{C}]$  et  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+] \rightarrow \mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ , il est peu probable qu'elles soient modifiées lors du passage  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+] \rightarrow \mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ . Les mesures de transport de charge à travers une monocouche à l'état solide viendront étayer cette hypothèse.

D'autres phénomènes extérieurs seraient donc à l'origine de l'absence de signal significatif.

En effet, l'environnement cationique a une influence considérable sur les propriétés redox des POMs.<sup>17</sup> Un déplacement vers des valeurs plus élevées du potentiel de la première réduction des sels de POM a lieu par ajout de protons en solution organique. L'ajout progressif de protons dans une solution aprotique de  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  en solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/ \text{n-Bu}_4\text{NCIO}_4$  0,05 mol/L a montré le passage par des signaux larges et aplatis correspondant à la superposition de processus de réduction des sels plus ou moins protonés. L'ajout d'un excès de protons simplifie l'allure des signaux et leur interprétation dont les processus sont attribués à des espèces totalement protonées.<sup>54</sup>

Or, les dérivés molybdates présentent un caractère plus basique que les dérivés tungstates analogues et ils auront une tendance à capter plus facilement les protons présents dans l'environnement.<sup>17,55</sup>

La formation du sel de diazonium est menée par acidification d'une solution du précurseur et il est alors plausible que des protons demeurent partiellement associés au sel  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  puis  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  mais pas à  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  et  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ . De fait ces traces de protons vont influencer plus significativement sur le comportement redox d'une surface modifiée  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  que  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ . Ainsi la présence résiduelle de protons sur  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  conduirait à la superposition des signaux de plusieurs processus de réduction liés au nombre de protons associés à l'hybride de POM et finalement, ces signaux se confondraient dans le courant capacitif.

Résumé : Nous avons montré qu'une surface de silicium modifiée  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  présente la même signature électrochimique que celle du précurseur  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  en solution. L'influence du greffage sur les potentiels redox est faible comme observé lors du passage  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+] \rightarrow \text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ . En revanche, aucun signal significatif n'est détecté pour une électrode modifiée  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ . Cela tend à refléter une protonation partielle de  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  lors de sa préparation débouchant sur  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  partiellement acide dont la signature faradique se confond probablement avec le courant capacitif de la mesure.

## vi. Caractérisation électrique des monocouches de POMs

Cette étude a été menée en collaboration avec D. Vuillaume (Dir.), S. Lenfant (Dr.) et D. Guérin (Dr.) de l'IEMN de Lille. La modélisation des courbes I-V a été effectuée par K. Dalla Francesca lors d'un stage post-doctoral.

### Principe de mesure

La caractérisation électrique des surfaces modifiées  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  et  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  a été conduite selon une configuration SMM (Semi-conducteur-Molécule-Métal) :  $\text{Si} | \mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}} | \text{Hg}$ . L'électrode métallique est une goutte de mercure pendante déposée au contact des hybrides de POM des surfaces modifiées  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  et  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  (Schéma 9). L'enregistrement des mesures  $I = f(V)$  (notées courbes I-V dans la suite) de la surface modifiée est mené en prenant le plus grand soin lors de sa manipulation sous atmosphère protectrice. Cette atmosphère d'azote prévient la formation d'îlots d'oxyde de silicium par diffusion lente de dioxygène à travers la monocouche moléculaire qui pourraient modifier les propriétés de transport de la jonction SMM. Lors des mesures, la tension est appliquée sur l'électrode de mercure et le substrat de silicium est mis en contact à la terre à travers un ampèremètre.

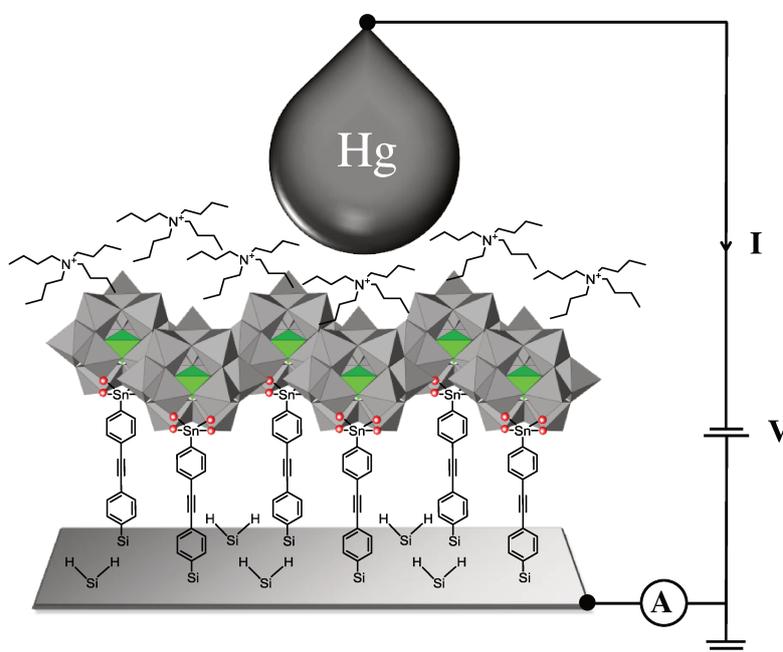


Schéma 9 - Représentation du principe de mesure électrique d'une monocouche d'hybride de POM sur silicium hydrogéné

Mesures des courbes I-V

75 mesures I-V ont été enregistrées de 1 à 5 fois par point de mesure dans une plage de tension de -1V à +1V. Ces mesures ont ensuite été tracées selon la forme  $\log(I) = f(V)$  et un diagramme de récurrence est figuré par une échelle de couleur (Figure 17). De ces diagrammes, des tendances apparaissent mettant en avant la similarité des réponses des monocouches  $K_{Sn}^W[Si]$  et  $K_{Sn}^{Mo}[Si]$ . Pour chacune d’entre-elles, une faible dispersion, inférieure à une décade de courant, traduit l’homogénéité des couches moléculaires greffées.

De plus, le diagramme de la monocouche  $K_{Sn}^{Mo}[Si]$  reflète une légère rectification non significative, que son analogue  $K_{Sn}^W[Si]$  ne présente pas, et qui est vérifiée par le ratio de  $I_{+1V}/I_{-1V}$  égal à 2,5.<sup>56,57</sup>

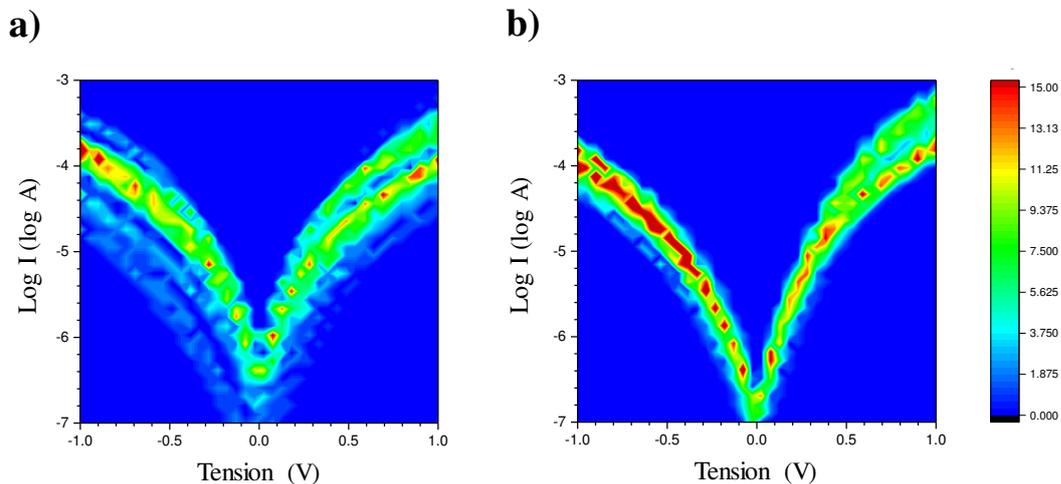


Figure 17 - Report des courbes  $\log(I)=f(V)$  et diagramme de récurrence (gradient de couleur) pour les monocouches de  $K_{Sn}^W[-Si]$  (a) et  $K_{Sn}^{Mo}[-Si]$  (b)

Le modèle de Simmons

Le modèle de Simmons est choisi pour analyser les courbes I-V (Équation 1). Ce modèle est conçu pour une jonction de type métal-isolant-métal et grâce à l’utilisation d’un substrat de silicium fortement dopé n ( $\rho = 5 \cdot 10^{-3}$  Ohm.cm) qui conduit à l’absence de régime de Schottky, nous approximons que le silicium a un comportement conducteur suffisamment proche d’un métal pour appliquer ce modèle à la jonction  $Si | K_{Sn}^M | Hg$ . Par ailleurs la géométrie de la barrière tunnel est de forme rectangulaire et se définit par deux paramètres : la hauteur de barrière tunnel  $\phi$  (exprimée en eV) et l’épaisseur de la barrière tunnel  $s$  (Schéma 10).

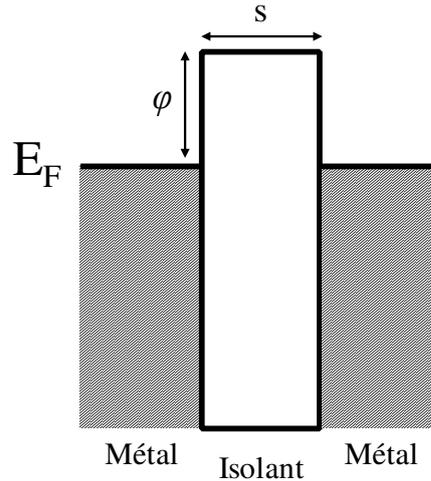


Schéma 10 - Représentation d'une jonction métal-isolant-métal. Les paramètres de la barrière tunnel de l'isolant sont la hauteur de barrière  $\varphi$  et l'épaisseur de la barrière  $s$

Nous souhaitons extraire le paramètre de hauteur de barrière tunnel  $\varphi_{\text{POM}}$  de la configuration  $\text{Si} | \mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}} | \text{Hg}$ . L'épaisseur de barrière tunnel  $s$  est confondue avec l'épaisseur de la monocouche mesurée par ellipsométrie. La densité de courant  $J$  résulte du courant mesuré  $I$  rapporté à la surface de contact connue  $S = 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$  de la goutte de mercure. Dès lors en incluant ces paramètres expérimentaux, la hauteur de barrière tunnel  $\varphi_{\text{POM}}$  est déduite de la modélisation des courbes  $J = f(V)$  et elle correspond à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie de Fermi du silicium et la position de la LUMO de l'hybride de POM.

$$J = \frac{e}{2\pi\hbar s^2} \left\{ \left( \varphi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[ -\frac{4\pi s}{\hbar} (2m)^{\frac{1}{2}} \left( \varphi - \frac{eV}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \left( \varphi + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[ -\frac{4\pi s}{\hbar} (2m)^{\frac{1}{2}} \left( \varphi + \frac{eV}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (\text{eq. 1})$$

Équation 1 - Equation de Simmons pour une barrière tunnel de géométrie rectangulaire d'une jonction metal-isolant-métal. Avec  $e$  : charge élémentaire de l'électron ;  $\hbar$  : constante de Planck ;  $s$  : épaisseur de barrière ;  $\varphi$  : hauteur de barrière ;  $V$  : tension appliquée ;  $m$  : masse effective de l'électron.  $m = m_r^* m_0$  avec  $m_0$  : masse de l'électron et  $m_r$  : masse réduite égale à 0,31 (déviaton 0,06) pour  $M=W$  et 0,38 (déviaton 0,05) pour  $M=Mo$  pour déduites de l'ensemble des courbes

Note : le choix du modèle de Simmons pour la simulation et l'interprétation des courbes I-V est succinctement expliqué en annexe.

### Modélisation des courbes I-V

Les modélisations sont menées sur chacune des courbes expérimentales I-V enregistrées et mènent à autant de valeurs de  $\phi_{\text{POM}}$  que de courbes (Figure 18).<sup>58,59</sup> La surface de contact de la goutte de mercure étant connue, les mesures brutes  $I = f(V)$  sont converties en densité de courant soit  $J = f(V)$ .

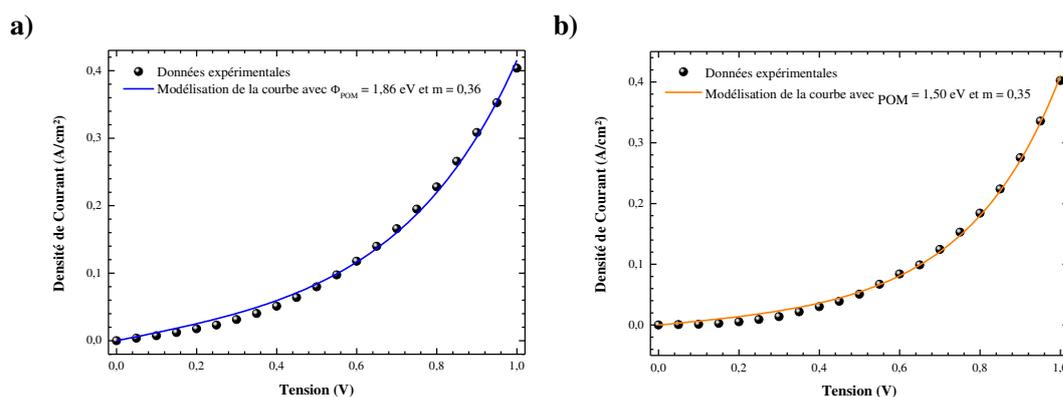


Figure 18 – Courbes expérimentales  $J=f(V)$  (points noirs) et modélisations par le modèle de Simmons pour les monocouches  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[-\text{Si}]$  (a) et  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[-\text{Si}]$  (b)

Les valeurs de  $\phi_{\text{POM}}$  brutes extraites des modélisations de Simmons sont tracées en histogrammes de récurrence. Une modélisation gaussienne des valeurs brutes conduit à une valeur moyenne  $\phi_{\text{POM}}$  pour chaque jonction (Figure 19-a). Ainsi  $\phi_{\text{POM}} = 1,8 \text{ eV}$  pour  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[-\text{Si}]$  et  $\phi_{\text{POM}} = 1,6 \text{ eV}$  pour  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[-\text{Si}]$  avec des déviations de 0,26 et 0,35 eV respectivement.

Note : La valeur  $\phi_{\text{POM}}$  de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[-\text{Si}]$  est une valeur moyenne d'une monocouche partiellement réduite comme nous l'avons démontré précédemment. Cela signifie que la position énergétique de la LUMO de la couche  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[-\text{Si}]$  partiellement réduite se trouvera à plus haute énergie qu'une couche  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[-\text{Si}]$  totalement oxydée (Figure 19-b) par rapport au niveau d'énergie de Fermi du silicium.

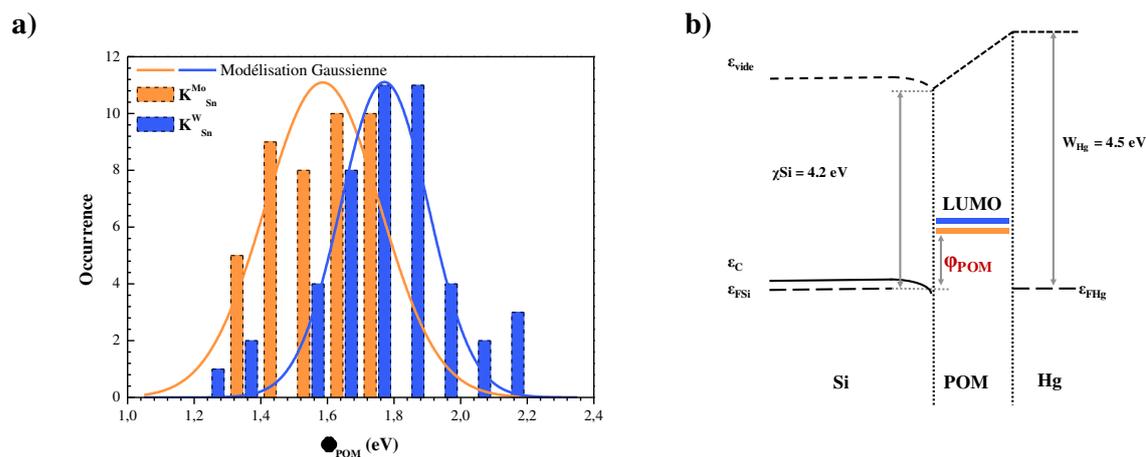


Figure 19 - Distribution des  $\phi_{\text{POM}}$  mesurés pour les monocouches  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[-\text{Si}]$  (orange) et  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[-\text{Si}]$  (bleu) avec les modélisations gaussiennes correspondantes (a) et représentation des niveaux d'énergie de la jonction Si-POM-Hg (b)

Néanmoins la différence des valeurs moyennes  $\phi_{\text{POM}}$  des couches  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[-\text{Si}]$  et  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[-\text{Si}]$   $\Delta\phi_{\text{POM}} = 200 \text{ meV}$  demeure significative et révèle l'implication et l'influence du métal constitutif de l'hybride de POM sur les propriétés de transfert de charge de la jonction  $\text{Si} | \text{K}_{\text{Sn}}^{\text{M}} | \text{Hg}$  (Figure 19-a).<sup>60</sup>

Les valeurs  $\phi_{\text{POM}}$  reflètent la résistivité des monocouches  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[-\text{Si}]$  et  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[-\text{Si}]$  et donc cette différence exprime le fait que le transfert d'électrons à travers la monocouche  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[-\text{Si}]$  est plus facile qu'à travers la monocouche  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[-\text{Si}]$ .

Cette tendance est directement liée aux propriétés redox des précurseurs et des surfaces modifiées (Tableau 4). Le potentiel de première réduction de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}$  est  $|\Delta E_{1/2}^{\text{Red1}}| = 500 \text{ mV}$  plus élevé que celui de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}$  reflétant un processus énergétique plus favorable pour  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}$ .<sup>33,38,39,43,61</sup>

Note : En outre la différence  $\Delta\phi_{\text{POM}}$  suggère que  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}$  présente un faible couplage avec le silicium, ainsi que  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}$ , et confirme que l'absence de signal voltampérométrique de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}[-\text{Si}]$  est le fruit d'un environnement cationique peu contrôlé et non d'une hybridation forte entre le substrat et l'hybride  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{Mo}}$ .

Une relation empirique entre les barrières tunnel à l'état solide et les valeurs de potentiels électrochimiques a été établie.<sup>57,62</sup> Cependant, les potentiels de réduction des POMs et de leurs hybrides en solution sont très dépendants de leur environnement et particulièrement des cations qui les accompagnent et/ou du solvant.<sup>17,63-65</sup> Il paraît donc difficile

d'appliquer cette corrélation (barrière tunnel-potentiel électrochimique) dans le cas d'hybrides de POM immobilisés sur des surfaces. Une tendance est toutefois présente et elle s'accorde avec les propriétés redox des hybrides en solution et greffés sur électrode de carbone et de silicium. Finalement, la barrière tunnel  $\phi_{\text{POM}}$  de la jonction  $\text{Si} | \mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}} | \text{Hg}$  sera d'autant plus importante que le potentiel de première réduction du POM  $E_{1/2}$  sera négatif.

#### 4. Conclusion

Les sels  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  et  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  forment des monocouches moléculaires compactes par réduction de la fonction aryldiazonium sur une surface de silicium hydrogénée. Les surfaces modifiées présentent toutes deux une excellente homogénéité exprimée par les caractérisations AFM et la bonne reproductibilité des mesures électriques des jonctions SMM  $\text{Si} | \mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}} | \text{Hg}$ .

Enfin l'influence du métal constitutif de l'hybride de POM, mise en évidence par l'étude de voltampérométrie cyclique, a été confirmée par l'extraction des valeurs des hauteurs de barrière tunnel  $\phi_{\text{POM}}$  de chacune des deux jonctions grâce à la modélisation de Simmons des mesures électriques à l'état solide.

### III. Greffage de $K^W_{Sn}[COOH]$ et $K^W_{Si}[sat.COOH]$ sur oxyde de silicium

#### 1. Introduction

Nous avons considéré différentes catégories de mémoires, principalement capacitives, dans la partie introductive de ce chapitre. L'architecture Flash a montré toute la potentialité d'intégrer des molécules redox actives comme les POMs dans la grille flottante. Cependant une trop forte densité de charge au sein de la grille flottante implique des tensions de fonctionnement trop importantes. La mise en forme par dépôt de goutte de POMs conduit à une trop grande densité de ces derniers dans la grille flottante.<sup>24</sup> De plus, la formation d'agrégats de l'ordre de la dizaine de nanomètres est observée par un dépôt de POMs en solution aqueuse via des interactions électrostatiques sur une monocouche à terminaison cationique.<sup>22,66</sup> Cela limite ainsi le contrôle de l'homogénéité et de la densité finale malgré les étapes de rinçage qui suivent le greffage. Il est donc important de contrôler l'immobilisation de ces derniers afin de maîtriser la densité finale. Un ancrage covalent apporterait l'avantage de pouvoir opérer des rinçages post-greffage plus drastiques afin d'éliminer l'excès éventuel de molécules non liées sans dénaturer significativement l'homogénéité de la couche déposée. Cela conduirait à une forte diminution de la densité de molécules dans la grille flottante aboutissant alors à une architecture nécessitant des tensions de fonctionnement moins élevées.

L'oxyde tunnel sur lequel repose la grille flottante est très souvent composé d'oxyde de silicium. Dans la partie 2.1, nous avons présenté deux molécules redox actives,  $\alpha$ -ferrocényléthanol et  $[Ru_2(ap)_4(C_2C_6H_4P(O)(OH)_2)]$ , greffées de façon covalente sur oxyde de silicium pour former une grille flottante montrant ainsi leur potentialité à travers leur intégration dans une architecture Flash.<sup>16</sup> De plus, nous venons de mentionner l'intégration dans une architecture Flash de POMs par dépôt de goutte.<sup>24</sup> Nous souhaitons donc contrôler l'immobilisation de POMs dans la grille flottante par une interaction covalente avec l'oxyde tunnel. Cela signifie de préparer un ou des hybrides de POM présentant une terminaison menant à un ancrage covalent sur oxyde de silicium.

La modification de surfaces d'oxydes conduit à l'obtention de couches moléculaires ordonnées et relativement robustes, plus stables que les couches d'alcanethiols sur or mais moins robustes que les couches d'alcanes sur silicium hydrogéné.<sup>67,68</sup>

Nous allons présenter brièvement les principales fonctions d'ancrage sur des surfaces d'oxyde à travers les travaux de Zuilhof et al.<sup>68</sup> Trois fonctions d'ancrage principales pour la modification de surface d'oxyde en solution peuvent retenir notre attention : les silanes, les phosphonates, les carboxylates et leurs acides.<sup>68</sup>

Bien que la formation de monocouches à partir de silanes et de carboxylates puisse être aussi menée en phase gaz,<sup>68</sup> nous allons centrer les exemples suivants sur des procédés en solution principalement utilisés avec des hybrides de POM.

### **i. Les silanes et les siloxanes**

La formation de monocouche sur verre à partir d'une solution de silane remonte aux années 1980 par Savig.<sup>69</sup> L'expérience a montré la formation de monocouches mixtes à partir de mélanges en solution de n-octadecyltrichlorosilane (OTS) et d'acide gras notamment dans un mélange de solvant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4/\text{n-hexadécane}$ .

Les trialkoxysilanes et les halogénosilanes sont très communs pour la fonctionnalisation de surface d'oxyde de silicium et présentent une multitude de fonctions terminales réactives qui conduit à des réactions de post-modifications sur les monocouches préformées.<sup>70-72</sup> Par exemple, en 2008, Hsu et al. ont fonctionnalisé des substrats d'oxyde de silicium et de verre par un alkoxosilane à terminaison amine.<sup>71</sup> La fonction amine terminale a permis de réaliser des modifications chimiques postérieures par impression de microcontacts résultant en un motif maîtrisé.

Les deux exemples suivants illustrent le potentiel de la modification de surface d'oxyde de silicium dans des architectures à effet de champ, courantes dans le domaine des mémoires, dont nous avons déjà exposé le fonctionnement dans la partie I.

En 2011, Chabal et coll. ont fabriqué un dispositif de type FET avec du silicium dopé p reposant sur une architecture SOI (Silicium On Insulator ou silicium sur isolant) dans le contexte des biocapteurs.<sup>73</sup>

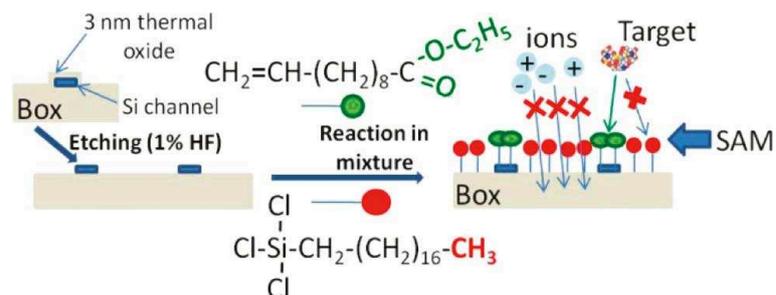


Schéma 11 - Représentation de la formation d'un dispositif de type FET via la fonctionnalisation concomitante des surfaces de silicium hydrogénées par des alcènes terminaux et des surfaces d'oxyde de silicium par des silanes<sup>73</sup>

Les canaux de 30 nm d'épaisseur sont préparés par lithographie en nanorubans de silicium déposés sur un substrat d'oxyde de silicium de 145 nm d'épaisseur. Enfin la source et le drain sont constitués par des pavés d'or qui assurent la connexion des mesures. La désoxydation des canaux aboutit à une surface de silicium hydrogénée. Alors le dispositif est plongé dans une solution d'un mélange de  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOEt}_2$  et OTS. Le greffage de l'alcène est assuré par chauffage à 200 °C pendant 4h et il a lieu uniquement sur les surfaces de silicium hydrogénées alors que les chlorosilanes sont greffés en même temps sur les surfaces d'oxyde de silicium. Ensuite l'ester est déprotégé en acide puis transformé en amine terminale via un couplage peptidique avec l'éthylène diamine. Des nanoparticules d'or sont alors déposées seulement au niveau des canaux de silicium par interaction électrostatique avec les fonctions terminales amines/ammonium (Schéma 11).

Dans cette configuration, la monocouche de silane joue un rôle de manteau protecteur de l'oxyde de silicium contre d'éventuelles interactions électrostatiques avec les nanoparticules d'or et permet la localisation de ces dernières seulement au niveau des nanorubans de silicium modifiés par la monocouche d'alcène.

Enfin, l'utilisation d'APTES (amino-propyl-triéthoxysilane) permet de former une monocouche partiellement chargée sur oxyde de silicium pour l'accueil de POMs dans des architectures pour les mémoires moléculaires comme nous l'avons présenté précédemment.<sup>22</sup> Il a été montré par ailleurs que la densité d'une monocouche d'APTES est tributaire de la température de dépôt. Une température relativement élevée (70°C) conduit à l'obtention d'une couche plus dense et compacte qu'à température ambiante. L'énergie thermique permet une meilleure hydrolyse des groupements éthoxyle à l'interface de l'oxyde de silicium et se traduit par la formation d'un plus grand nombre de liaisons Si-O sur la surface et des liaisons latérales. Notons tout de même, que des

couches dense d'APTES sur SiO<sub>2</sub> sont dégradées lorsque la surface est plongée 1 à 2 heures dans de l'eau à un pH d'environ 6.<sup>74</sup>

## ii. Les phosphonates

L'adsorption d'acide phosphonique sur des surfaces d'oxyde métallique est 80 fois plus forte que l'adsorption d'acide carboxylique et leur désorption en milieu aqueux est négligeable.<sup>75</sup> Cependant leur adsorption sur oxyde de silicium résulte en la formation d'interactions faibles entre la surface et la fonction d'ancrage. Globalement, une étape de recuit est nécessaire après le dépôt en solution afin de créer des interactions fortes avec la surface.<sup>68</sup>

Lindsey et coll. ont ainsi greffé un dérivé phosphonate du ferrocène par activation thermique sur une couche d'oxyde de silicium au sein d'une architecture de type EMOS (Electrolyte-Molécule-Oxyde-Silicium dopé p) pour la formation de cellule DRAM ou Flash (Schéma 12-a et b). L'influence de ce dérivé ferrocène et de l'épaisseur de l'oxyde (1,2 à 3 nm) sur les propriétés de transport de la jonction a été démontrée par des mesures de conductance, de capacité surfacique et par voltampérométrie cyclique (Schéma 12-c).<sup>76</sup>

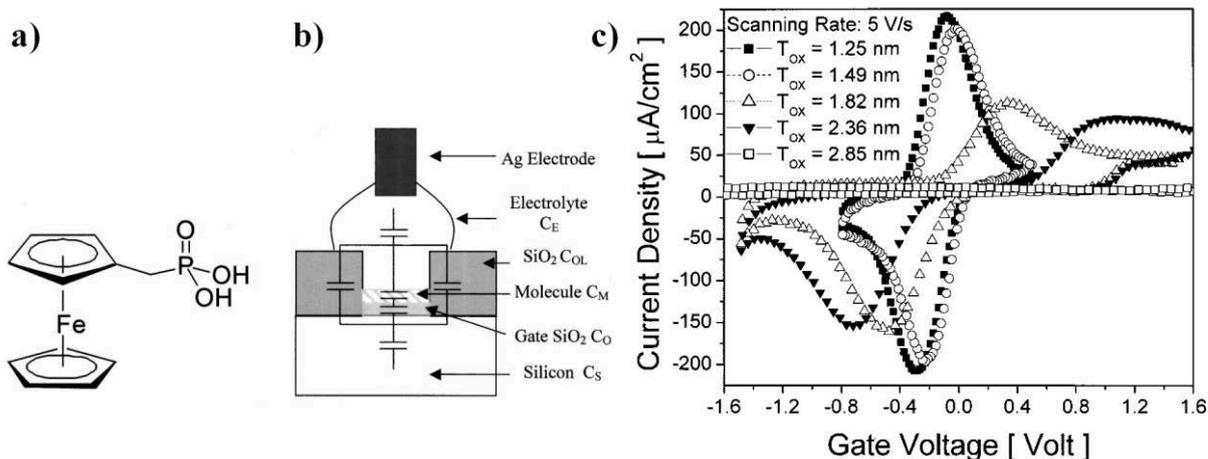


Schéma 12 - Représentations a) du dérivé ferrocène b) de l'architecture EMOS et c) voltampérogrammes cycliques mesurés en fonction de l'épaisseur d'oxyde de silicium. Le montage est composé d'une électrode (silicium/oxyde de silicium) et d'une électrode d'argent plongeant dans une solution électrolytique TBAPF<sub>6</sub> 1.0M dans du carbonate de propylène<sup>76</sup>

Ces dernières ont montré que la position des pics d'oxydation et de réduction varie en fonction de l'épaisseur d'oxyde pour la même vitesse de balayage. Cela permet ainsi de moduler la tension de charge et de décharge du dispositif (Schéma 12-c).

L'utilisation des phosphonates est très courante pour la modification d'électrodes dans le domaine de la conversion d'énergie.<sup>75</sup> Aussi, des chromophores à terminaisons phosphonates ont été greffés sur des substrats d'oxydes métalliques, NiO ou ITO par exemple.<sup>75,77</sup>

Ces travaux d'immobilisation de molécules sur électrodes d'oxyde ont été initiés par Grätzel et coll. dans les années 1990 par la modification de surfaces d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> avec des chromophores à terminaison phosphonate ou carboxylate.<sup>78,79</sup>

### iii. Les acides carboxyliques-carboxylates

Le greffage en solution de dérivés acide carboxylique/carboxylate conduit à une adsorption sur les surfaces d'oxyde et, comme pour les phosphonates, une étape de recuit est généralement nécessaire pour former une liaison forte.<sup>68</sup>

Le mode d'ancrage d'une fonction carboxylate et de sa forme acide peut être décrite selon plusieurs modes : des interactions faibles hydrogène (CA-II et CA-III), des interactions fortes de type covalentes (CA-IV, CA-V et CA-VI) ou électrostatiques (CA-I) uniquement pour les fonctions carboxylate.<sup>68</sup>

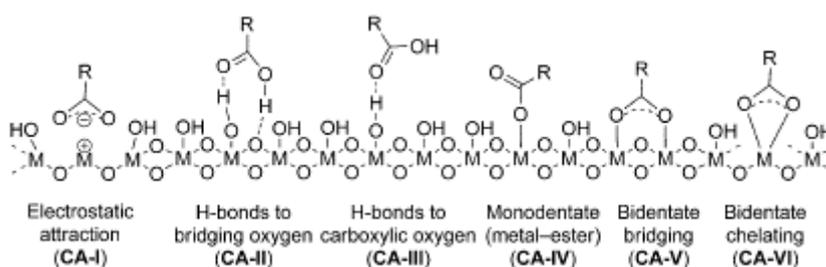


Schéma 13 - Représentation des modes d'ancrages des fonctions acide carboxylique et carboxylates sur des surfaces d'oxydes métalliques<sup>68</sup>

La nature de la surface d'oxyde joue un rôle non négligeable sur le mode d'interaction des fonctions acide carboxylique/carboxylate avec l'oxyde.<sup>68</sup>

Peu d'exemples de greffage d'acides carboxyliques et de leurs dérivés ont été à ce jour publiés sur oxyde de silicium plan mais ils sont communs pour la fonctionnalisation d'oxydes métalliques semiconducteurs, notamment TiO<sub>2</sub> dans le domaine de la conversion de l'énergie.<sup>75,80,81</sup>

Cependant dès 1969, la preuve de la formation d'un groupement silylester interfacial a été établie par spectroscopie infrarouge après la réaction d'un acide carboxylique ou d'un de ses dérivés sur de la silice.<sup>82</sup> Par exemple, Stapleton et al. ont montré que le mode d'ancrage sur silice de l'acide acétique conduit à la formation d'un groupement silylester tandis que sur des fibres d'aluminoborosilicate de sodium, l'interaction d'ancrage fait intervenir un groupement carboxylate.<sup>83</sup> Bien que ces deux exemples de dépôt aient lieu par évaporation, cela montre que pour un même acide carboxylique, le mode d'ancrage est tributaire du substrat de silicium oxydé et surtout que la formation d'une liaison covalente est possible entre le substrat et l'acide carboxylique.

Nous allons donc présenter tout d'abord quelques exemples d'immobilisation de molécules à terminaison acide carboxylique ou de leurs dérivés sur des substrats d'oxyde de silicium avant de se focaliser sur les exemples de greffage covalent de POMs sur substrats plans d'oxyde de silicium.

#### Immobilisation de dérivés acides carboxyliques sur oxyde de silicium

En 2008 Ichimura et al. ont décrit l'immobilisation de Crystal violet lactone (CVL) sur des nanoparticules de silice par un dépôt via un mélange à l'état solide (Schéma 14).<sup>84</sup>

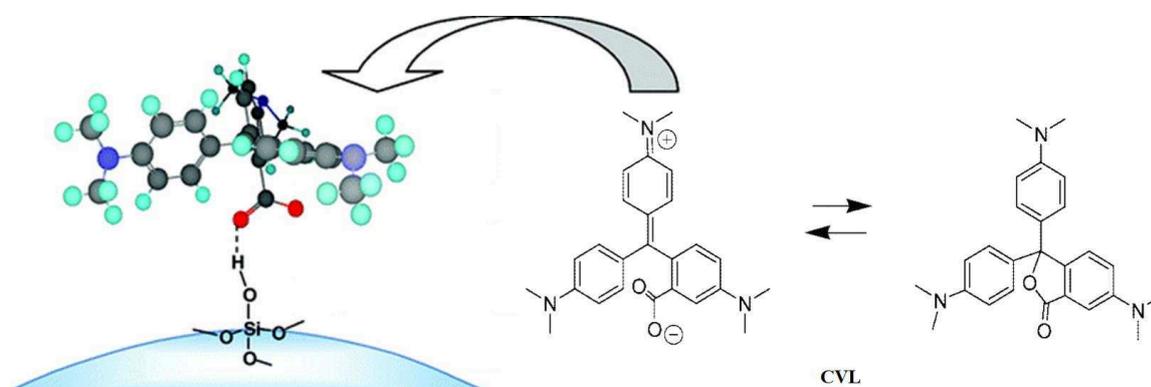


Schéma 14 - Représentations des différentes formes de CVL (Crystal Violet Lactone) et le mode d'interaction avec la surface des nanoparticules de silice. Adapté de<sup>84</sup>

Ils ont pu déterminer la présence d'interaction par liaison hydrogène entre les groupements carboxylates de CVL et les groupements silanols surfaciques des nanoparticules grâce à une étude par spectroscopie infrarouge. Notons que CVL existe sous deux formes tautomères dont l'une est zwitterionique avec un groupement carboxylate et iminium.

En 2013, Zhang et coll. ont greffé, en solution DMF, l'acide polyacrylique sur des nanoparticules de silice via une réaction d'estérification entre les groupements silanols surfaciques et les fonctions acides carboxyliques.<sup>85</sup> La formation d'un groupement silylester a été mise en évidence par une étude de spectroscopie infrarouge. Ces nanoparticules décorées ont ensuite été soumises à des réactions de post-fonctionnalisations avec la tétraéthylènepentamine (TEPA) ou la polyéthylèneimine (PEI) pour le piégeage du CO<sub>2</sub> dans le cadre des problématiques environnementales.

Ces deux exemples montrent la formation d'interactions différentes selon la nature de la fonction d'ancrage, acide carboxylique ou carboxylate, avec le même type de substrat, des nanoparticules de silice.

Cependant pour tendre vers des architectures de mémoires moléculaires, nous souhaitons maîtriser la fonctionnalisation de substrats plans d'oxyde de silicium. Ainsi Lahti et coll. ont immobilisé un radical organique l'acide 3-(N-tert-butyl-N-aminoxyl)benzoïque (mNBA) sur surface plane de silicium oxydée pour la fabrication de matériaux moléculaires magnétiques (Schéma 15-a).<sup>86</sup> Tous les substrats étudiés ont été soumis à une réaction d'immobilisation en solution contenant le radical.

Une étude par spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Électronique) a été menée sur un gel de silice fonctionnalisé par mNBA grâce à une interaction hydrogène entre le gel et la fonction acide carboxylique. Cela a permis d'établir l'influence du caractère protique du solvant d'immobilisation sur la présence ou l'absence de radical. Ainsi un signal RPE attribué au radical est présent lorsque le solvant d'immobilisation est aprotique comme le benzène ou l'éther diéthylique. A contrario l'utilisation d'un solvant protique comme le méthanol conduit à un gel de silice ne présentant aucun signal RPE. Les auteurs proposent qu'à mesure de l'augmentation du caractère protique du solvant, ce dernier entre en compétition avec le gel de silice pour la formation d'interaction hydrogène et limite donc l'adsorption du radical sur le gel. De plus, les auteurs précisent que lors de l'immobilisation une interaction supplémentaire a probablement lieu entre le groupement aminoxyle et les groupements silanols du gel de silice (Schéma 15-b).

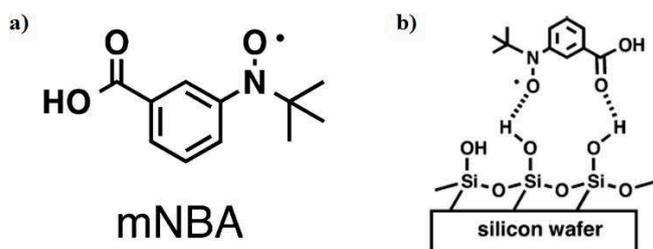


Schéma 15 - Représentation de l'acide 3-(N-tert-butyl-N-aminoxyl)benzoïque (mNBA) et de son interaction avec la surface plane de silice<sup>86</sup>

L'immobilisation de mNBA sur surfaces planes de silicium oxydées a donc été effectuée dans une solution de benzène. L'augmentation drastique de l'hydrophobicité de la surface plane modifiée, mise en évidence par la mesure des angles de contact avant et après sa modification, révèle l'immobilisation compacte des radicaux mNBA sur cette dernière.

Une étude par spectroscopie XPS tend à confirmer l'interaction partielle du groupement aminoxyle avec la surface d'oxyde par la présence, dans la région des atomes d'azote, d'un photo-pic supplémentaire à 401,5 eV, celui du radical sans interaction étant à 400 eV.

Enfin une étude de la surface modifiée par microscopie AFM montre une très bonne homogénéité en comparaison de celle du substrat nu (Schéma 16) et une valeur de RMS de rugosité (0,3) très proche de celle du substrat nu (0,2).

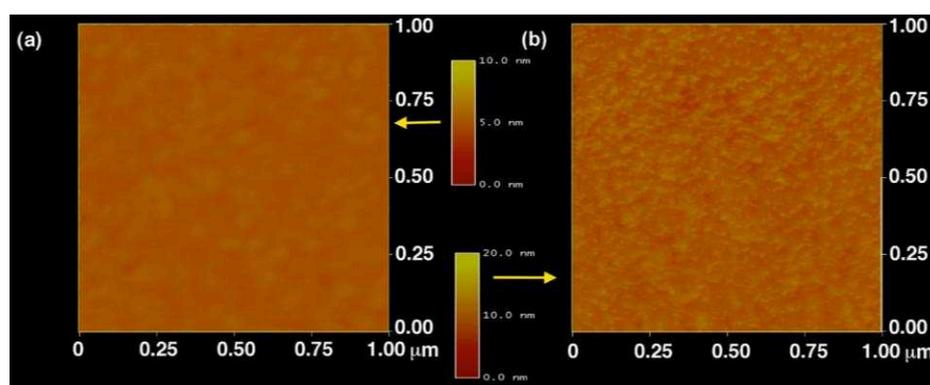


Schéma 16 - Image AFM a) de l'oxyde de silicium plan nu et b) de l'oxyde de silicium modifié par mNBA<sup>86</sup>

In fine, ce travail met en évidence la possibilité de former des couches homogènes et étendues d'acides carboxyliques sur des surfaces planes d'oxyde de silicium.

*Immobilisation de POMs sur surfaces d'oxydes*

Peu d'exemple d'immobilisation covalente de POMs sur des surfaces planes d'oxydes ont été à ce jour publiés en comparaison avec les exemples d'immobilisation par interactions électrostatiques, via un dépôt de goutte, une insertion ou un dépôt couche par couche (LbL : layer by layer).<sup>22-24,87,88</sup>

Très récemment, dans le cadre de la conversion d'énergie, une photo-anode a été modifiée par l'hybride de POM à terminaison silanol TBA<sub>3</sub>[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(tBuSiOH)<sub>3</sub>] greffé par spin coating sur des surfaces d'oxyde, soit sur oxyde de titane soit sur oxyde de zinc.<sup>89</sup> Les auteurs proposent que les hybrides de POM interagissent avec les surfaces via une interaction hydrogène entre le groupement silanol de l'hybride de POM et la surface oxydée (Schéma 17).

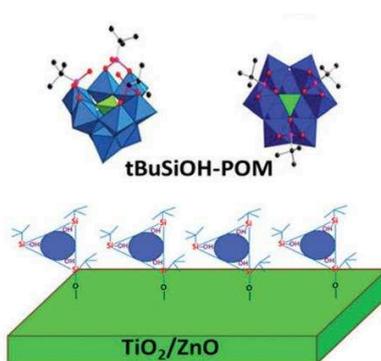


Schéma 17 - Mode d'ancrage de TBA<sub>3</sub>[PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>(tBuSiOH)<sub>3</sub>] sur des surfaces d'oxyde de zinc ou de titane<sup>89</sup>

Les surfaces modifiées ont été caractérisées par spectroscopie XPS révélant la présence de tous les éléments constitutifs de l'hybride de POM sur ces dernières et par AFM démontrant l'homogénéité des dépôts. De plus, des mesures de transport de charges à travers les jonctions moléculaires ont été conduites et ont permis de mettre en évidence une augmentation de l'efficacité de l'électrode grâce à la réduction des atomes de tungstène.

Un second exemple présente le co-greffage d'hybrides de POM à terminaison COOH sur oxyde de nickel avec un chromophore dans le cadre des cellules solaires. Les hybrides de POM jouent le rôle de relais électroniques afin d'améliorer les performances du semiconducteur (Schéma 18).<sup>90</sup> Les hybrides de POM à structure de Lindqvist sont co-

adsorbés par la mise en solution d'une électrode pré-fonctionnalisée par les chromophores.

Cependant les auteurs n'ont pas caractérisé l'homogénéité du dépôt des hybrides de POM ni le mode d'ancrage.

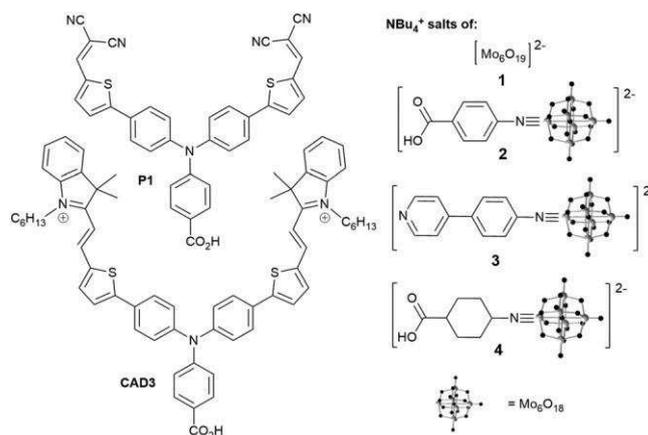


Schéma 18 - Représentation des chromophores et des hybrides de POM utilisés pour la fonctionnalisation d'une photo-cathode d'oxyde de nickel<sup>90</sup>

Les exemples que nous venons de décrire relatent la possibilité de greffer sur un oxyde de silicium plan des molécules à terminaison acide carboxylique. De plus le greffage d'hybrides de POM a aussi été mené sur d'autres substrats plans d'oxydes (TiO<sub>2</sub>, NiO) dont un exemple avec des fonctions acides carboxyliques.

Nous avons donc choisi de préparer un hybride de POM à terminaison acide carboxylique pour le greffage contrôlé d'une monocouche complète sur oxyde de silicium plan. La post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira de la plate-forme  $K^W_{Sn}[I]$  que nous avons présenté dans la partie précédente a permis d'obtenir l'hybride de POM TBA<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{SnC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH}] (abrégé  $K^W_{Sn}[COOH]$ ) (Schéma 19-a).

Le greffage contrôlé de cet hybride sur une surface plane d'oxyde de silicium sera développé pour l'obtention d'une monocouche complète et homogène. Afin d'évaluer et de comparer les propriétés de transport de charges à travers la jonction moléculaire, un autre hybride de POM, TBA<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{O(SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>}] (abrégé  $K^W_{Si}[sat.COOH]$ ), qui présente des propriétés redox différentes de  $K^W_{Sn}[COOH]$  a été préparé au sein de l'équipe pour le même greffage (Schéma 19-b).

Nous allons donc présenter la préparation de  $K^W_{Sn}[COOH]$  et décrire celle de  $K^W_{Si}[sat.COOH]$ . Ces considérations synthétiques seront suivies de la description des

comportements redox de ces deux hybrides et de leur immobilisation sur oxyde de silicium plan.

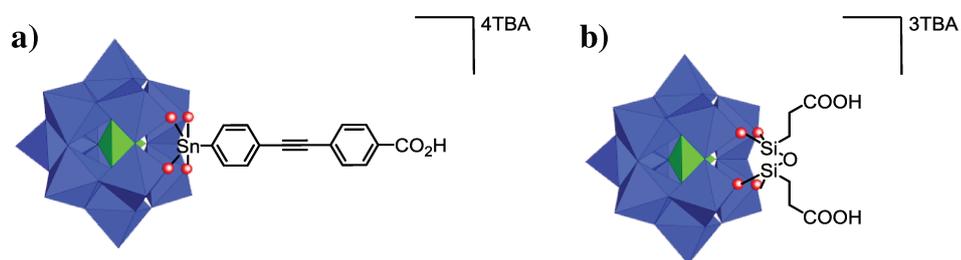


Schéma 19 - Représentations de a)  $K_{Sn}^W[COOH]$ , b)  $K_{Si}^W[sat.COOH]$

## 2. Synthèse et description des hybrides de POM à terminaison COOH

### i. Description de $\text{TBA}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{O}(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\}]$

La synthèse de  $\text{TBA}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{O}(\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\}]$  (abrégé  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{si}}[\text{sat.COOH}]$ ) est directement inspirée d'une synthèse antérieure de l'équipe décrivant l'insertion d'un bras organosilyle dans un POM de type Keggin lacunaire  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ .<sup>91</sup> Cette synthèse mise au point dans l'équipe sera décrite par le biais d'une publication en cours de rédaction. La nucléophilie des atomes d'oxygène couronnant la lacune conduit  $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$  à former un hybride de POM dans lequel une fonction siloxane est insérée et peut porter des fonctions terminales variées, ici un groupement acide carboxylique. Tout comme pour la plateforme  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{I}]$  la préparation de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{si}}[\text{sat.COOH}]$  est menée sous contrôle de pH dans un mélange eau/acétonitrile.<sup>39</sup> La synthèse ne sera pas décrite plus avant dans ce manuscrit.

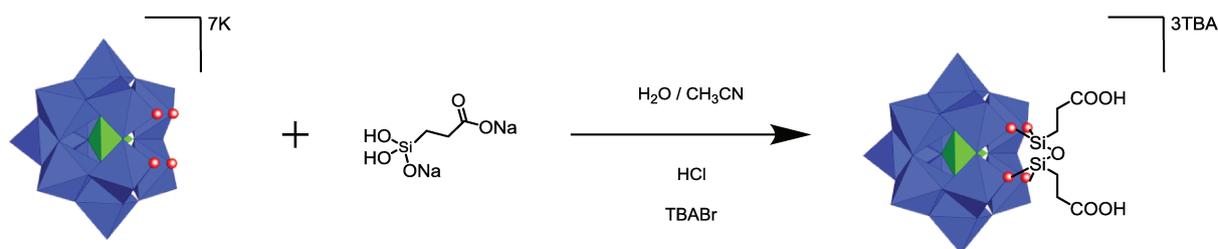
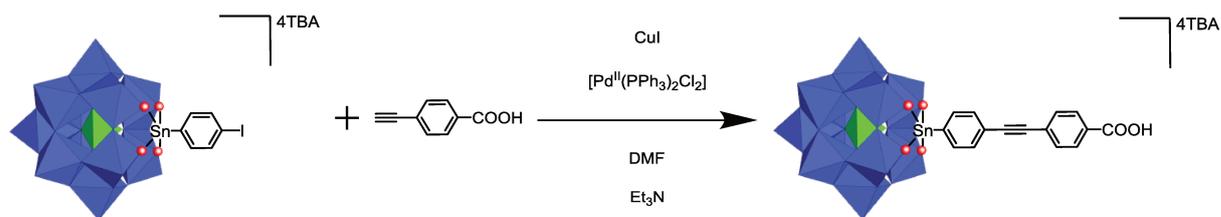


Schéma 20 - Représentation de la voie de synthèse de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{si}}[\text{sat.COOH}]$ .

### ii. Synthèse et caractérisations de $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CC}\equiv\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\}]$

#### a. Synthèse

Ce nouvel hybride de POM est préparé selon une procédure directement inspirée de travaux antérieurs menés dans l'équipe et initiée par Aurélie Jacquard au sein du laboratoire.<sup>33,38,39,91</sup>  $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{CC}\equiv\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}\}]$  (abrégé  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{COOH}]$ ) est formé par couplage croisé entre la plateforme précurseur  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{I}]$  et l'acide 4-éthynylbenzoïque dans une solution de DMF anhydre contenant le précatalyseur dichlorure de bis-(triphenylphosphine)palladium(II) et le co-catalyseur d'iodure de cuivre (I) en présence de triéthylamine. La réaction nécessite une activation thermique associée à une irradiation micro-onde.

Schéma 21 - Représentation de la voie de synthèse de  $K^W_{Sn}[COOH]$ 

Une impureté solide apparue pendant la réaction est éliminée par filtration. Les traitements consistent en des réactions successives de solubilisation suivies de réactions de précipitation par ajout d'un excès de diéthyléther, intercalées par des étapes de centrifugation. Afin d'assurer un nombre de cations TBA maximal, le produit est placé en solution acétonitrile en présence d'une résine Amberlite<sup>®</sup> échangeuse d'ions enrichie en cations TBA. Enfin le produit est soumis à une étape de précipitation fractionnée par de l'acétate d'éthyle, au cours de laquelle la première fraction de précipitation n'est pas conservée. Ce dernier traitement a été mené en vue d'éliminer la contamination au palladium (II) (décrite plus bas) observée par XPS sur les surfaces modifiées. Comme l'acidification de  $K^M_{Sn}[N_3Et_2]$  en sel de diazonium décrite dans la partie II, ce dernier traitement apporte probablement une purification supplémentaire.

Cet hybride a été caractérisé par les techniques usuelles d'investigation du laboratoire à savoir les analyses spectroscopiques RMN  $^1H$   $^{31}P$  et infrarouge, l'analyse élémentaire et l'analyse par spectrométrie de masse est en cours.

#### b. Caractérisations par spectroscopies RMN et infrarouge

L'analyse du spectre de RMN  $^1H$  montre un déplacement à  $\delta = 7,74$  et  $7,66$  ppm des deux doublets du précurseur  $K^W_{Sn}[I]$  initialement présents à  $\delta = 7,86$  et  $7,47$  ppm. De plus, deux nouveaux doublets apparaissent dans cette zone à  $\delta = 8,01$  et  $7,60$  ppm et reflètent la présence des protons aromatiques portés par le noyau acide benzoïque (Figure 20-a). L'intégration des massifs des cations TBA est supérieure à 4 cations et correspond à environ 4,7 TBA. Ce surplus n'est pas éliminé par les traitements post-couplage. En outre, le spectre de RMN  $^{31}P$  ne varie pas et est identique à celui du précurseur  $K^W_{Sn}[I]$ . L'étude du spectre infrarouge révèle l'apparition d'une nouvelle bande de vibration à  $1709\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C=O d'un groupement acide carboxylique et à  $1604\text{ cm}^{-1}$  une autre bande de vibration caractéristique de l'élongation antisymétrique d'un groupement

carboxylate (Figure 20-b). La présence de ces deux bandes de vibration est en accord avec le léger excès de cations TBA à savoir que l'hybride de POM se trouve probablement à la fois sous sa forme carboxylate et sous sa forme acide carboxylique. La bande de vibration asymétrique de la fonction carboxylate à  $1604\text{ cm}^{-1}$  est probablement accompagnée d'une autre bande de vibration symétrique attendue dans la zone  $1420\text{-}1335\text{ cm}^{-1}$  mais vraisemblablement masquée par la bande de vibration d'intensité moyenne à  $1379\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation  $\delta_{\text{C-H}}$  des liaisons C-H des cations TBA.

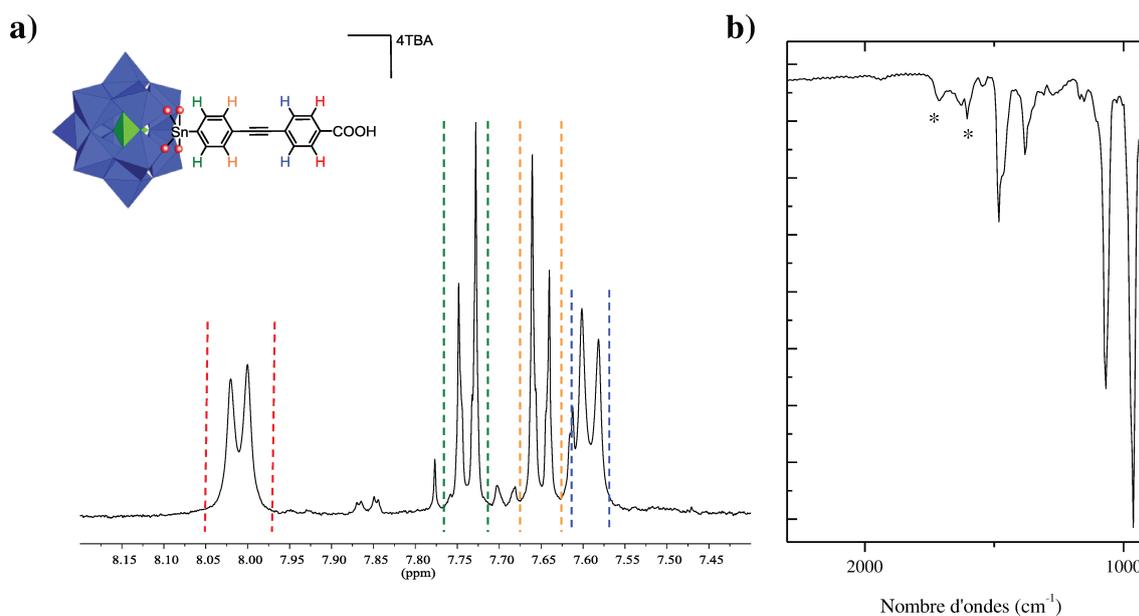


Figure 20 - Détail du spectre de (a) RMN  $^1\text{H}$  en solution  $\text{CD}_3\text{CN}$  (400MHz) et attribution des signaux (couleurs) et (b) infrarouge en pastille  $\text{KBr}$  (les signaux d'intérêt sont annotés d'une astérisque) de  $\text{K}_4\text{Sn}^{\text{W}}[\text{COOH}]$

### c. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est en accord avec le produit attendu. En outre elle correspond à un hybride de POM accompagné de 4,3 TBA. Cela confirme la présence des deux formes acide carboxylique et carboxylate mais leur ratio diffère de l'étude de RMN  $^1\text{H}$ . Dans la suite nous allons considérer le ratio apporté par l'étude de l'analyse élémentaire soit : 70% de la forme acide carboxylique et 30% de la forme carboxylate.

| Élément (%) | Expérimental | Théorique |
|-------------|--------------|-----------|
| C           | 24,78        | 24,79     |
| H           | 4,08         | 4,06      |
| N           | 1,52         | 1,48      |

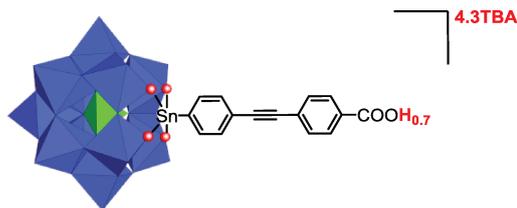


Tableau 5 - Tableau regroupant les pourcentages des éléments C, H et N de  $K_{Sn}^W[COOH]$  et représentation de l'hybride théorique considéré

Résumé : deux nouveaux hybrides à terminaison COOH  $K_{Sn}^W[COOH]$  et  $K_{Si}^W[sat.COOH]$  ont été obtenus selon une pureté satisfaisante et caractérisés par les techniques usuelles du laboratoire.

Les propriétés redox de ces deux hybrides ont été étudiées et comparées par voltampérométrie cyclique en solution avant de procéder à leur greffage sur surfaces planes d'oxyde de silicium.

Note : cet hybride de POM a été valorisé via la formation d'un lien covalent avec des dérivés phénylalanine et diphenylalanine pour la formation d'architectures supramoléculaires auto-assemblées.<sup>92</sup>

### 3. Étude électrochimique de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$ et de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$ en solution

Les propriétés redox de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  ainsi que celles de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  sont vérifiées en solution par une étude par voltampérométrie cyclique avant de procéder au greffage de ces derniers sur oxyde de silicium natif.

Les études de voltampérométrie cyclique sont effectuées en solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L contenant l'hybride d'intérêt à une concentration avoisinant  $10^{-3}$  mol/L. Le montage est composé de trois électrodes, dont une électrode de carbone vitreux (travail, diamètre : 3 mm), une électrode auxiliaire (fil de platine) et une électrode de référence (calomel saturé (ECS)).

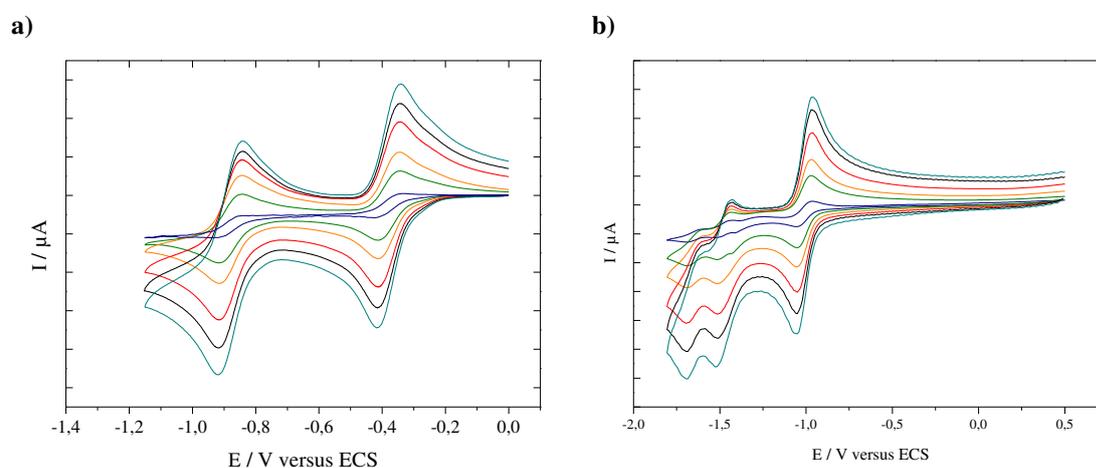


Figure 21 - Voltampérométries cycliques de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  (a) et  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  (b) en solution  $10^{-3}$  mol/L dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L à différentes vitesses de balayage : 10 (bleu), 50 (vert), 100 (orange), 200 (rouge), 300 (noir) et 400 (turquoise) mV/s

L'étude des voltampérométries cycliques relève plusieurs processus de réduction sur lesquels nous allons revenir. Les potentiels de demi-vague de la première réduction  $E_{1/2}^{\text{red}} = -0,38 \text{ V /ECS}$  pour  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  et  $E_{1/2}^{\text{red}} = -1,01 \text{ V /ECS}$  pour  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  sont séparés de 630 mV (Figure 21). Cela traduit l'influence de la charge globale sur les potentiels de réduction illustrant ainsi la plus grande facilité à injecter un électron sur  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  chargé  $3^-$  que sur  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  chargé  $4^-$ . De plus, la différence de potentiel entre les deux processus de réduction d'un même hybride de POM avoisine 500 mV (Tableau 6).<sup>19</sup>

| Hybride de POM                              | $E_p^{\text{red}}$ | $E_p^{\text{ox}}$ | $E_{1/2}$    | $\Delta E_{1/2}^{\text{POM}}$ | Charges               |
|---|--------------------|-------------------|--------------|-------------------------------|-----------------------|
| $K_{\text{Si}}^{\text{W}}[\text{sat.COOH}]$ | -0,41              | -0,35             | <b>-0,38</b> | 0,63                          | $3^- \rightarrow 4^-$ |
|   | -0,91              | -0,85             | <b>-0,88</b> | 0,59                          | $4^- \rightarrow 5^-$ |
| $\Delta E_{1/2}$                            | -                  | -                 | <b>0,50</b>  | -                             | -                     |
| $K_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$     | -1,05              | -0,97             | <b>-1,01</b> | 0,63                          | $4^- \rightarrow 5^-$ |
|   | -1,51              | -1,43             | <b>-1,47</b> | 0,59                          | $5^- \rightarrow 6^-$ |
| $\Delta E_{1/2}$                            | -                  | -                 | <b>0,48</b>  | -                             | -                     |

Tableau 6 - Tableau regroupant les valeurs de potentiels de pics des processus de réduction de  $K_{\text{Si}}^{\text{W}}[\text{sat.COOH}]$  et  $K_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$  dans une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$  0,1 mol/L à une vitesse de balayage 100 mV/s

L'étude en vitesse révèle que les courants de pics du premier processus de réduction de  $K_{\text{Si}}^{\text{W}}[\text{sat.COOH}]$  et  $K_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$  varient de façon linéaire avec la racine carrée de la vitesse de balayage, traduisant des phénomènes limités par la diffusion. Les voltampérogrammes cycliques sont montrés en annexe.

Le deuxième processus de réduction de  $K_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$  est plus complexe. En effet, l'épaulement présent sur le voltampérogramme cyclique à 100 mV/s se précise à  $E_p^{\text{red}} = -1,43$  V /ECS à plus basse vitesse de balayage, à 50 et à 10 mV/s (Figure 22). Nous avons abordé dans le chapitre introductif l'influence de la présence de protons sur les propriétés redox des polyoxométallates. En présence de protons, généralement les potentiels de réduction des espèces en solution sont déplacés vers des valeurs de potentiels plus élevées. Dès lors nous pouvons proposer une hypothèse pour expliquer l'apparition de ce processus à basse vitesse de balayage.

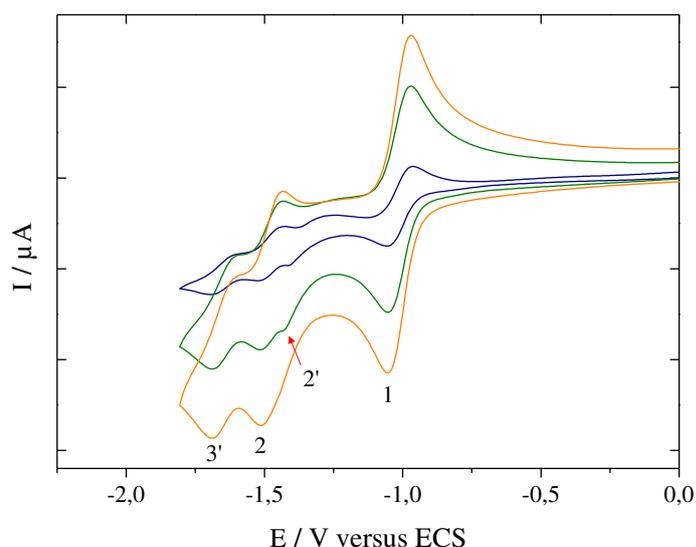


Figure 22 - Voltampérogrammes cycliques de  $K^W_{Sn}[COOH]$  en solution  $10^{-3}$  mol/L dans  $CH_3CN/TBAPF_6$  0,1 mol/L à différentes vitesses de balayage : 10 (bleu), 50 (vert), 100 (orange) mV/s

Nous avons déterminé par analyse élémentaire 70% d'hybride  $K^W_{Sn}[COOH]$  (chargé 4<sup>-</sup>) contre 30% d'hybride  $K^W_{Sn}[COO^-]$  (chargé 5<sup>-</sup>), confirmée par intégration des signaux de RMN<sup>1</sup>H indiquant la présence d'un léger excès de cation TBA. Afin de simplifier la démonstration, nous allons raisonner sur l'ensemble du mélange d'hybrides  $TBA_{4,3}K^W_{Sn}[COOH_{0,7}]$  (Schéma 22). Au-delà de 100 mV/s, le premier processus de réduction est attribué à (1)  $POM \rightarrow POM-1e$  et le deuxième processus à (2)  $POM-1e \rightarrow POM-2e$  (Figure 22). À basse vitesse de balayage, le proton de la fonction acide benzoïque a le temps de migrer en position de cation et conduit au produit protoné (C)  $POM-1e \rightarrow HPOM-1e$  (dans un maximum de 70% des cas). Cette compensation locale de charge conduit à un phénomène de réduction plus facile révélé par l'apparition d'un nouveau processus à basse vitesse de balayage (2')  $HPOM-1e \rightarrow HPOM-2e$  à plus haut potentiel. Enfin, un processus (3') de réduction est présent à chaque vitesse de balayage. Or, ce processus n'est pas présent sur le voltampérogramme cyclique de la plateforme précurseur  $K^W_{Sn}[I]$  (annexe). Nous pouvons donc penser qu'il s'agit d'un troisième processus de réduction avancé à plus haut potentiel pour un dérivé protoné tel que (3')  $HPOM-2e \rightarrow HPOM-3e$  et que nous ne détectons pas dans la fenêtre du solvant pour le précurseur non protoné  $K^W_{Sn}[I]$ . La représentation simplifiée de ces hypothèses est schématisée ci-dessous (Schéma 22).

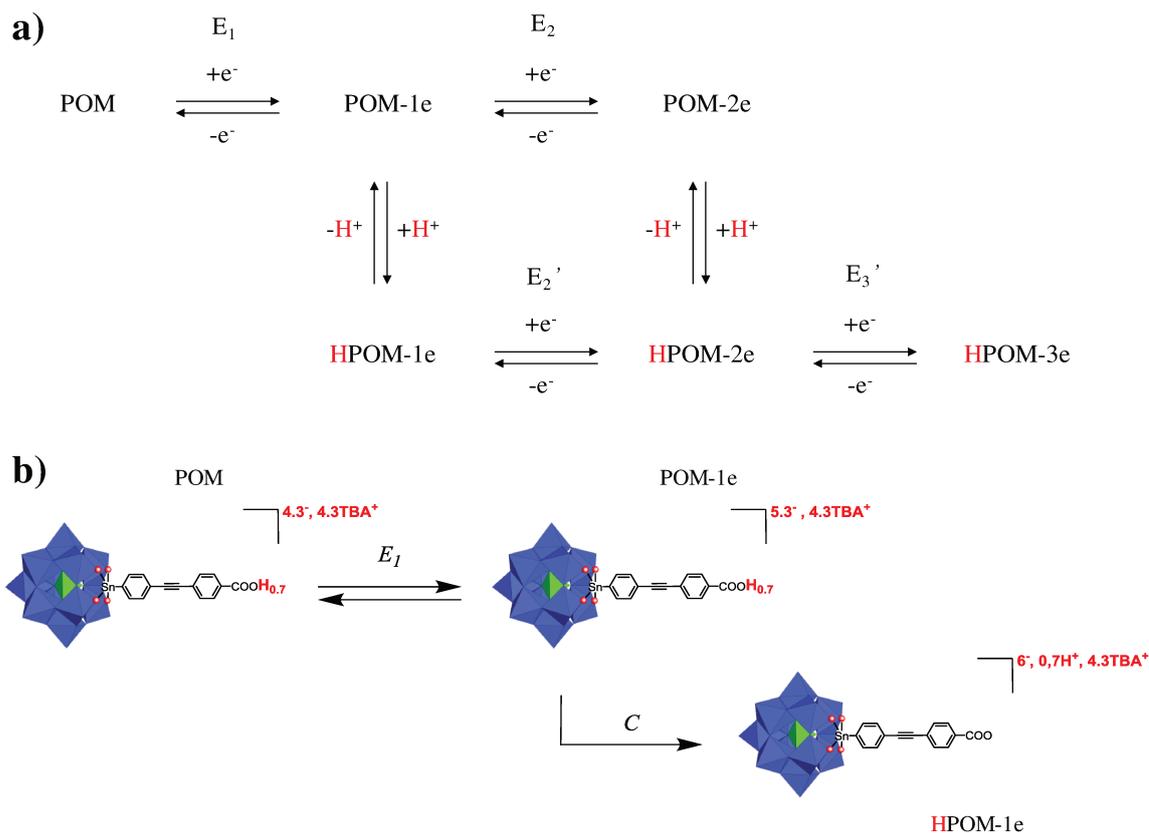


Schéma 22 - (a) Représentation des chemins les plus probables des processus observés en voltampérométrie cyclique et (b) représentation de la formation de HPOM-1e impliqué dans le processus (2')

Ce phénomène n'est pas observé lors de l'étude de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  en solution. Cela est probablement le fait de la charge totale moins élevée que celle de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$ , et donc le premier et le deuxième processus de réduction de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  conduisent à une espèce chargée  $4^-$  puis  $5^-$  dont le caractère basique ne semble pas suffisant à la déprotonation des fonctions acides carboxyliques.

Résumé : Nous venons de montrer que les processus de première réduction des hybrides de POM  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  et  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  présentent un écart de potentiel de 630 mV, traduisant que la position énergétique de la LUMO de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  est plus basse que celle de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$ .

#### 4. Greffage sur oxyde de silicium natif

##### i. Méthodologie de caractérisation

L'ellipsométrie est la technique de routine qui nous a permis d'évaluer la formation d'une monocouche moléculaire ou de multicouches. Les indices optiques sont identiques pour toutes les mesures et sont entrés manuellement dans le modèle, ainsi pour le silicium  $n_s = 3,875$  et  $k_s = 0,018$  et pour l'oxyde de silicium  $n_s = 1,48$  et  $k_s = 0$ .<sup>46,47,93,94</sup> La préparation de la surface résulte en une couche d'oxyde de silicium natif dont les indices optiques sont proches de ceux d'une couche d'hybrides de POM.<sup>32,37</sup> Nous pouvons donc mesurer, une fois les hybrides de POM greffés, la totalité de l'épaisseur puis soustraire la valeur de l'épaisseur d'oxyde de silicium mesurée avant l'immobilisation.<sup>37</sup>

La procédure de mesure d'épaisseur est celle explicitée dans la partie II. Cette procédure donne une idée de l'homogénéité globale du greffage et une moyenne des 5 points est effectuée lorsque ces derniers sont proches ( $\pm 0,2$  nm pour une couche d'oxyde natif et  $\pm 0,8$  nm pour une couche de POMs greffés). L'augmentation d'épaisseur attendue pour une monocouche complète de  $K^W_{Si}[\text{sat.COOH}]$  et de  $K^W_{Sn}[\text{COOH}]$  est de 1,9-2,5 et 2,9- 3,5 nm respectivement (Schéma 23).

Les surfaces d'oxyde de silicium modifiées par  $K^W_{Si}[\text{sat.COOH}]$  et  $K^W_{Sn}[\text{COOH}]$  seront respectivement nommées  $K^W_{Si}[-\text{SiO}_2]$  et  $K^W_{Sn}[\text{SiO}_2]$ .

L'homogénéité locale des dépôts a été évaluée par microscopie AFM. L'analyse des surfaces par XPS permet de mettre en évidence la présence des éléments constitutifs de l'hybride de POM greffé. En revanche les caractérisations par spectroscopie infrarouge de réflexion ATR (Attenuated Total Reflectance) n'ont pas pu être menées à cause de la couche d'oxyde. Les signaux infrarouges caractéristiques de la partie polyoxométallate se trouvent dans la bande large de la vibration de liaison Si-O et la signature de la monocouche ne ressort pas suffisamment du bruit de fond de mesure.<sup>95</sup> De plus, des mesures de voltampérométrie cyclique selon le montage que nous avons utilisé dans le chapitre 2.II n'ont pu être conduites à cause du caractère trop isolant de la couche d'oxyde de silicium dans cette configuration. Enfin des mesures de TOF-SIMS de la surface modifiée  $K^W_{Sn}[\text{SiO}_2]$  sont en cours.

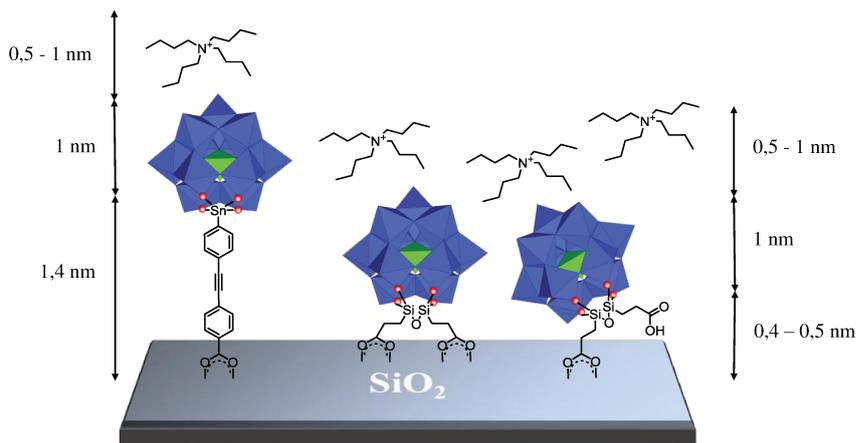


Schéma 23 - Représentation du greffage des hybrides de POM  $K^W_{Sn}[COOH]$  et  $K^W_{Si}[sat.COOH]$  sur oxyde de silicium natif

## ii. Immobilisation des hybrides de POM

### a. Préparation

Les surfaces de silicium dopé n ( $\rho = 5 \cdot 10^{-3} \Omega.cm$ ) sont placées dans une solution aqueuse de piranha basique de composition  $NH_4OH$  (30%)/ $H_2O_2$  (30%)/ $H_2O$  (1/1/2 vol.) sous ultrasons trois fois. Elles sont ensuite rincées par de l'eau sous ultrasons deux fois et elles sont enfin séchées sous flux d'azote. L'épaisseur d'oxyde de silicium natif est déterminée par mesure ellipsométrique.

### b. Greffage des hybrides de POM

La mise au point des conditions de greffage a été effectuée avec  $K^W_{Sn}[COOH]$  et suivie par ellipsométrie. Les deux premiers essais sont directement inspirés de la littérature d'une immobilisation en solution d'un acide carboxylique sur une surface d'oxyde natif d'acier inoxydable.<sup>68</sup>

Deux surfaces sont placées dans une solution d'hybride de POM ( $10^{-3} mol/L$ ) dans l'acétonitrile à  $50^\circ C$  pendant une heure. La première n'est pas rincée et elle est directement placée dans une étuve à  $120^\circ C$  pendant une nuit pour recuit. Cela résulte en un dépôt d'environ 10 nm d'épaisseur qui disparaît totalement après un rinçage de 5 min avec de l'acétonitrile sous ultrasons léger. La seconde est rincée avant le recuit par un flux léger d'acétonitrile. Après une nuit au four à  $120^\circ C$ , la mesure d'épaisseur ne révèle aucune augmentation.

Finalement la procédure aboutissant aux meilleures augmentations d'épaisseur est la suivante : les surfaces sont placées dans une solution de l'hybride de POM  $10^{-3}$  mol/L dans de l'acétonitrile sec à reflux pendant 24 h sous atmosphère protégée. Après retour à température ambiante, les substrats sont successivement rincés par de l'acétonitrile puis par une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L sous ultrasons et à nouveau par de l'acétonitrile.

La résistance au traitement par les ultrasons en milieu électrolytique suggère indirectement la formation d'un lien covalent ou a minima d'une interaction suffisamment forte pour y résister. 20% des essais menés avec  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  conduisent à l'obtention de multicouches et 30 % à l'obtention de sub-monocouches. Enfin, 50% des essais menés avec  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  conduisent à une augmentation d'épaisseur satisfaisante pour une monocouche complète variant de 2,4 à 3,9 nm par comparaison avec les bornes théoriques de 2,9-3,5 nm (Schéma 23). La flexibilité du bras organique de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  combinée au fait qu'il y a deux fonctions d'ancrage sur un même hybride laisse présager d'une moins bonne homogénéité de greffage. En effet l'augmentation d'épaisseur mesurée fluctue entre 1,1-2,7 nm et cette amplitude d'épaisseur, plus élevée qu'avec  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$ , s'écarte plus des bornes théoriques 1,9-2,5 nm mais demeure satisfaisante pour la formation d'une monocouche (Schéma 23). Ces variations d'épaisseur plus importantes que celles mesurées pour les monocouches greffées sur silicium hydrogéné peuvent être dues à une croissance supplémentaire de la couche d'oxyde dans certains cas si des traces d'oxygène ou d'eau sont présentes dans le milieu réactionnel.

De plus, un essai témoin, effectué avec le précurseur  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  qui ne porte pas de fonction d'ancrage, présente une très faible augmentation d'épaisseur et suggère indirectement que le lien entre la surface et les hybrides  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  et  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  est dû à une interaction entre l'oxyde de silicium et les fonctions acide carboxylique.

Les valeurs d'épaisseur obtenues par ellipsométrie après l'immobilisation de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  et de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  suggèrent l'obtention de monocouches complètes au moins dans 50% des cas.

Nous avons aussi mené des essais avec des hybrides de POM déjà connus du laboratoire  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{sat.COOH}]$ ,  $\text{D}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{sat.COOH}]$  et  $\text{D}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{sat.CO}]$  et le produit d'activation de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  décrit dans le chapitre 3,  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  (Schéma 24).<sup>96,97</sup>

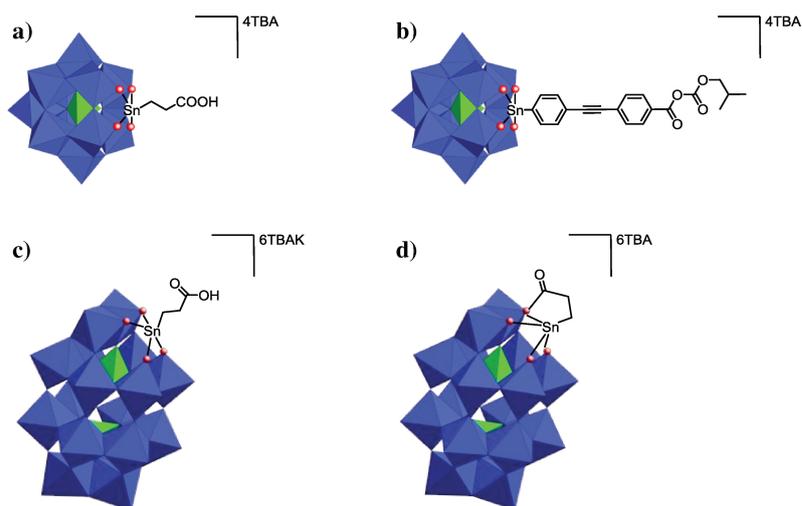


Schéma 24 - Représentations de a)  $K_{Sn}^W[sat.COOH]$ , b)  $K_{Sn}^W[(CO_2)_2C_4H_9]$ , c)  $K_{Sn}^W[sat.COOH]$ , et d)  $D_{Sn}^W[sat.CO]$

Au contraire de l'immobilisation de  $K_{Si}^W[sat.COOH]$  et de  $K_{Sn}^W[COOH]$ , tous les essais menés avec les autres hybrides présentent une augmentation d'épaisseur très inférieure aux gammes attendues pour l'obtention d'une monocouche complète. Dès lors, ces échantillons n'ont pas été plus amplement caractérisés.

Dans la suite, les surfaces d'oxyde de silicium modifiées par  $K_{Si}^W[sat.COOH]$  de  $K_{Sn}^W[COOH]$  seront abrégées respectivement  $K_{Si}^W[-SiO_2]$  et de  $K_{Sn}^W[-SiO_2]$ .

### iii. Caractérisation topographique par AFM

Cette étude a été menée en collaboration avec V. Humblot (Dr.) (LRS).

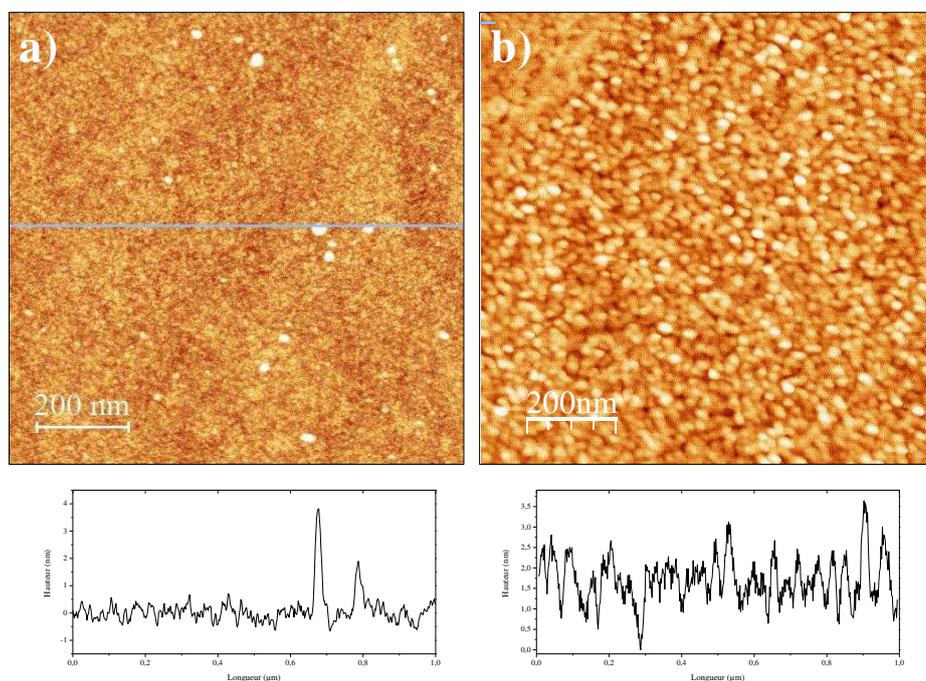


Figure 23 - Images AFM 1  $\mu\text{m}^2$  et profils d'une monocouche moléculaire de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[-\text{SiO}_2]$  (a) et  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  (b).

Les images de microscopie AFM de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  immobilisé sur  $\text{SiO}_2$  font apparaître la présence d'agrégats d'épaisseur variant de 3 à 7 nm de hauteur malgré l'uniformité des mesures d'épaisseur obtenues par ellipsométrie (Figure 23-a). En revanche celles de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  immobilisé sur  $\text{SiO}_2$  confirment l'homogénéité des mesures d'épaisseur par ellipsométrie et laissent voir une homogénéité satisfaisante de la couche greffée (Figure 23-b). La présence d'agrégats dans le cas de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  révèle une organisation moins bonne de la couche qui peut être due à la plus grande flexibilité des deux bras d'ancrage et donc une immobilisation moins bien dirigée. En outre cette flexibilité pourrait rendre une monocouche plus sensible aux traitements par ultrasons. Il sera nécessaire à l'avenir d'effectuer une mesure de topographie d'une surface modifiée par  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  n'ayant pas été soumise aux ultrasons.

La valeur de RMS de surface modifiée par  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  augmente par rapport à celle du substrat d'oxyde de silicium non modifié. Cette différence de valeur est en accord avec l'augmentation d'épaisseur et confirme la fonctionnalisation de la surface (Tableau 7).

|                       | $K^W_{Si}[-SiO_2]$ | $K^W_{Sn}[-SiO_2]$ | $SiO_2$ |
|-----------------------|--------------------|--------------------|---------|
| <b>Épaisseur (nm)</b> | 1,1-2,7            | 2,4-3,9            | 0       |
| <b>RMS</b>            | -                  | 0,48               | 0,37    |

Tableau 7 - Tableau regroupant les valeurs d'épaisseur mesurées par ellipsométrie et les RMS de rugosité des substrats fonctionnalisés

#### iv. Caractérisation par spectroscopie XPS

Cette étude a été menée en collaboration avec C. Méthivier (LRS).

L'étude des surfaces modifiées par spectroscopie XPS permet de mettre en évidence les éléments chimiques présents sur les surfaces et donc d'apprécier la présence ou l'absence de l'hybride de POM. Le but de cette étude est de confirmer, par une technique spectroscopique, la présence des hybrides de POM sur chaque surface.

Tous les spectres XPS de haute résolution sont fournis en annexe. Les analyses XPS ont été effectuées sur l'hybride en poudre  $K^W_{Sn}[COOH]$  dans de l'indium et sur les surfaces modifiées  $K^W_{Sn}[-SiO_2]$  et  $K^W_{Si}[-SiO_2]$  n'ayant pas subi de caractérisation électrique. Tous les éléments constitutifs des hybrides de POM sont présents sur les surfaces modifiées.

Les métaux

Les deux photo-pics résultant de l'éclatement de couplage spin-orbite présents à 36,0 (W4f 7/2) et 38,1 (W4f 5/2) eV sont attribués comme précédemment aux atomes de tungstène (VI) de  $K^W_{Sn}[-SiO_2]$  et ils sont en accord avec ceux des mesures de poudre reportés à 35,7 (W4f 7/2) et 37,9 (W4f 5/2) eV (Figure 24-a et a'). De plus, un doublet très similaire pour les atomes de tungstène de  $K^W_{Si}[-SiO_2]$  est détecté à 35,5 (W4f 7/2) et 37,8 (W4f 5/2) eV (cf. annexe).

Comme avec les surfaces de silicium modifiées  $K^W_{Sn}[-Si]$  et  $K^{Mo}_{Sn}[-Si]$ , le signal de l'étain (IV) de  $K^W_{Sn}[-SiO_2]$  est accompagné d'une impureté recouvrant le signal du photo-pic des électrons 3d 3/2 probablement due à une contamination par un ion alcalin. En revanche le photo-pic des électrons 3d 5/2 est bien défini et se positionne à 486,1 eV (Figure 24-b). Le spectre XPS de poudre est libre de contamination dans cette région et deux photo-pics d'éclatement spin-orbite à 495,2 et 486,8 eV sont attribués aux électrons des couches 3d 3/2 et 5/2 respectivement des atomes d'étain (IV) (Figure 24-b'). Comme attendu, aucun signal n'est détecté dans la région des atomes d'étain pour  $K^W_{Si}[-SiO_2]$ .

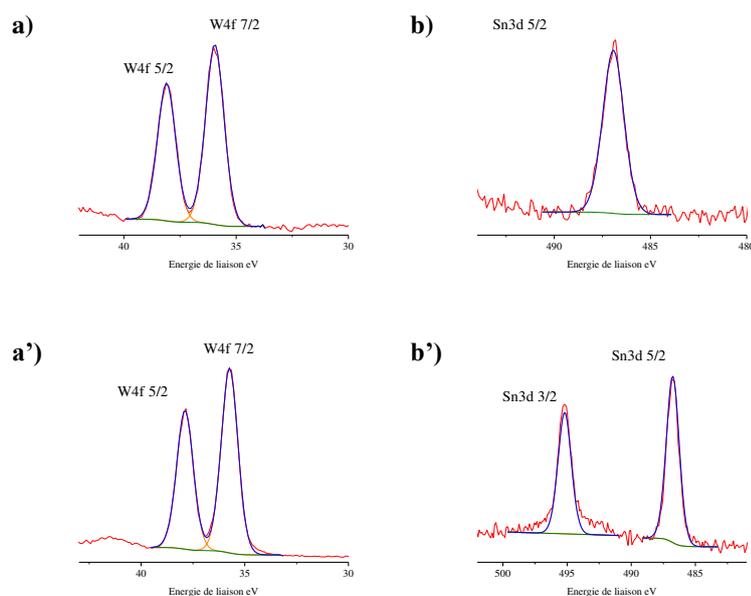


Figure 24 - Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes W4f et Sn3d de  $K^W_{Sn}[-SiO_2]$  (a et b) et de  $K^W_{Sn}[CO_2H]$  dans de l'indium (a' et b')

### L'oxygène et le carbone

Le photo-pic du spectre de poudre  $K^W_{Sn}[COOH]$  dans la région des atomes d'oxygène est décomposé en deux contributions. L'une attribuée aux atomes de la fonction carboxylate à 532,0 eV et un signal à 530,6 eV caractéristiques d'atomes liés à un métal, ici les atomes de tungstène (Figure 25-a'). Ces mêmes signaux sont retrouvés sur le spectre de la surface modifiée de  $K^W_{Sn}[-SiO_2]$  (Figure 25-a). Les atomes d'oxygène de l'oxyde de silicium se trouvent à la même valeur que ceux de la fonction d'ancrage à 532,6 eV et les atomes d'oxygène liés aux atomes de tungstène à 531,0 eV (Figure 25-a). Comme précédemment, la surface modifiée  $K^W_{Si}[-SiO_2]$  présente des photo-pics dans la même gamme d'énergie de liaison à 531,9 et 530,5 eV, attribuables de la même façon que ceux de  $K^W_{Sn}[-SiO_2]$ . De plus, le photo-pic à 531,9 eV comprend aussi les atomes d'oxygène de la fonction siloxane de l'hybride greffé  $K^W_{Si}[-SiO_2]$ .

Le spectre de l'élément carbone de la surface modifiée  $K^W_{Sn}[-SiO_2]$  est semblable à celui déjà présenté dans la partie II et présente un photopic à 285,0 eV attribué aux atomes de carbone des chaînes aliphatiques, des cycles aromatiques et liés à un atome d'étain. Un deuxième photo-pic à 285,6 eV est attribué aux atomes de carbone liés à l'atome d'azote des cations TBA. Enfin une contribution supplémentaire à plus haute énergie 288,4 eV atteste la présence d'un atome de carbone du groupement carbonyle de la fonction carboxylate et probablement une contamination comme nous l'avons mentionné dans la

partie II (Figure 25-b).<sup>86</sup> Le spectre de poudre dans la même région est très similaire de celui de la surface (Figure 25-b'). Le spectre XPS de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[-\text{SiO}_2]$  de la même région présente les mêmes contributions à 284,7 et 286,0 eV et peut être interprété de la même manière que  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  excepté que le photo-pic à 284,7 eV ne comprend pas d'atomes de carbone aromatique (cf. annexe).

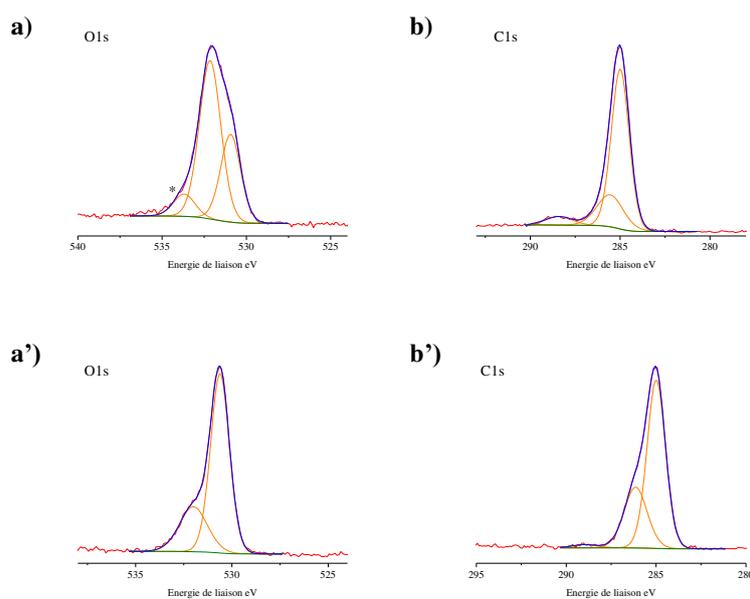


Figure 25 - Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes O1s et C1s de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  (a et b) et de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{CO}_2\text{H}]$  dans de l'indium (a' et b'). Les contaminations sont indiquées par un astérisque

### L'azote

Une seule contribution est observée dans la région des atomes d'azote sur les spectres de poudre et de la surface modifiée à 402,2 et 400,1 eV respectivement (Tableau 8 et Figure 26). Chacun des deux photopics est attribué à l'atome d'azote des cations TBA. Nous avons déjà noté une différence du même ordre pour les surfaces de silicium modifiées  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  et  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ . Il n'y a aucune ambiguïté dans ce cas à attribuer le photo-pic à 400,1 eV aux atomes d'azote des cations TBA associés aux hybrides de POM de la surface modifiée  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$ . Cela conforte l'interprétation proposée dans la partie II précédente à savoir que les contributions de la région de l'élément azote à plus haute énergie sont probablement le fait de traces de  $\text{TBAPF}_6$  ou d'hybride de POM physisorbées et non éliminées lors des étapes de traitements (Tableau 8). De plus, la valeur reportée dans le cas de la surface modifiée  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[-\text{SiO}_2]$  à 400,0 eV est en accord avec celle de la surface modifiée  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  et reportée à 400,1 eV (Tableau 8).

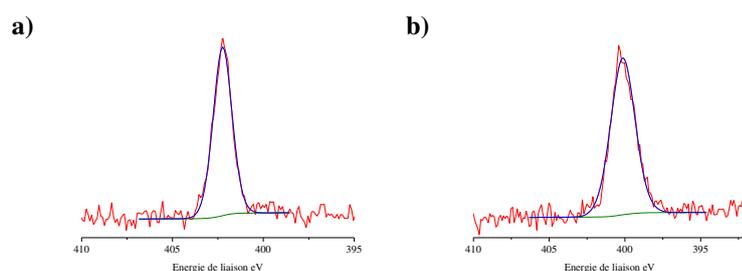


Figure 26 - Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes N1s de  $K^W_{Sn}[CO_2H]$  dans de l'indium (a) et de  $K^W_{Sn}[-SiO_2]$  monocouche (b)

| Élément  | $K^W_{Sn}[-SiO_2]$ | $K^W_{Si}[-SiO_2]$ | $K^W_{Sn}[CO_2H]$ | TBAPF <sub>6</sub> |
|----------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| N1s (eV) | 400,1              | 400,0              | 402,2             | 402,7              |

Tableau 8 - Tableau regroupant les valeurs des photo-pics de la région des atomes d'azote N1s obtenus par analyse XPS de haute résolution

Afin de vérifier la composition de la surface après une tentative de greffage qui n'a pas fonctionné, nous avons analysé par XPS un substrat mis en présence de  $K^W_{Sn}[\text{sat.COOH}]$ . L'analyse des spectres de chaque région révèle l'absence d'atomes de tungstène et d'atomes d'oxygène liés à un métal. Cependant, la présence d'atomes d'étain (IV) et d'azote des TBA est évidente. Il s'agit probablement de reliquats de l'hybride de POM qui n'a pas supporté les conditions de greffage. Les spectres de haute résolution sont placés en annexe.

#### Contamination au palladium

Une contamination par l'élément palladium (II) est observé pour Pd3d à 338,0 (5/2) et à 343,2 (3/2) eV uniquement dans le cas de la surface modifiée  $K^W_{Sn}[-SiO_2]$ . L'origine la plus probable de cette contamination semble être le catalyseur  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$  utilisé pour la réaction de post-fonctionnalisation lors de la préparation de l'hybride  $K^W_{Sn}[CO_2H]$ . Cependant les caractérisations par spectroscopies RMN et infrarouge de  $K^W_{Sn}[CO_2H]$  ne révèlent aucune trace d'impuretés. Il s'agit probablement de traces très faibles qui ne sont pas décelées par les caractérisations classiques que nous avons utilisées. De plus, la mesure XPS sur poudre de  $K^W_{Sn}[CO_2H]$  ne fait apparaître aucune contribution dans cette région. Cela nous amène à conclure que des traces infimes d'impuretés découlant de

$[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  ont une interaction préférentielle avec la surface d'oxyde de silicium et s'y accumulent. La mesure XPS nous enseigne qu'il s'agit de palladium au degré d'oxydation (II).

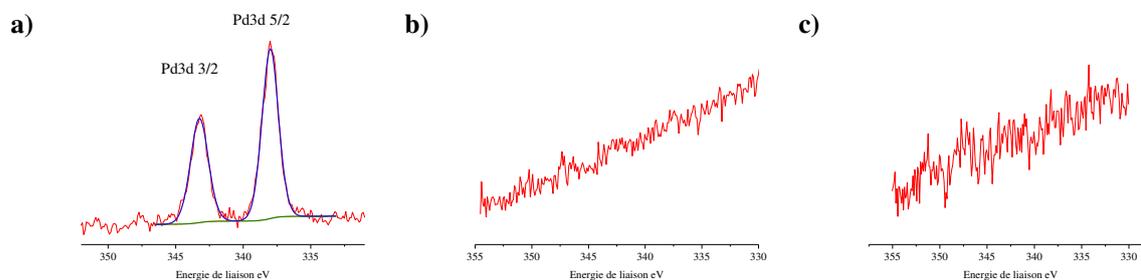


Figure 27 - Spectres XPS de haute résolution dans la région des atomes Pd3d  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  (a), de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[-\text{SiO}_2]$  (b) et  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{CO}_2\text{H}]$  dans de l'indium (c)

### *Tentative d'élimination de la contamination de palladium (II)*

Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer la présence d'atomes de palladium (II).

i : les traces de palladium (II) jouent le rôle de cations des hybrides de polyoxométallate. Cependant aucune contamination de ce type n'est détectée pour les monocouches de  $\text{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  (M=Mo ou W) sur silicium hydrogéné. La formation du sel de diazonium passe, après la réaction de post-fonctionnalisation, par une étape d'acidification qui n'est pas présente dans la synthèse de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{CO}_2\text{H}]$  et pourrait être la voie d'élimination de ces traces d'atomes de palladium (II).  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{CO}_2\text{H}]$  a donc été placé en solution acide dans les mêmes conditions que celles utilisées pour préparer  $\text{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  (M=Mo ou W). Une fonctionnalisation de substrat plan d'oxyde de silicium a été conduite avec le produit obtenu et la caractérisation XPS de ce dernier a montré la persistance de la contamination au palladium (II) reflétant l'inefficacité du traitement préalable en milieu acide.

ii : une autre hypothèse pour expliquer la présence non négligeable de palladium sur  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  serait la formation de silicides par la formation de liaisons Pd-Si lors de l'étape de greffage.<sup>98-100</sup> En effet, il est possible d'obtenir des silicides de palladium de type  $\text{Pd}_n\text{-Si}$  (avec  $n= 1-4$ ) qui ont montré une réactivité particulière avec du dioxygène en très faible quantité menant à leur oxydation. Ainsi la présence d'atomes de palladium (II) interfaciaux de silicide oxydé pourraient potentiellement former une interaction électrostatique avec les fonctions carboxylate comme nous l'avons évoquée en partie introductive à propos des différents modes d'ancrage.

Ainsi, la question du mode d'ancrage de l'hybride  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{CO}_2\text{H}]$  éclot. Pour tenter d'apporter une réponse, nous avons conduit une mesure par spectroscopie infrarouge ATR (Attenuated Total Reflectance) d'une surface modifiée  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  mais les spectres obtenus ne sont pas de qualité suffisante pour déterminer la nature des bandes de vibration des fonctions carboxylate.

Bien que la nature de l'interaction de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{CO}_2\text{H}]$  avec la surface ne soit pas totalement éclaircie, la persistance d'une monocouche homogène après soumission de la surface modifiée aux ultrasons en milieu électrolytique est en faveur d'une interaction forte entre l'hybride de POM et la surface. De plus, l'essai témoin avec la plateforme précurseur  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  confirme indirectement l'implication de la fonction carboxylate dans l'ancrage de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{CO}_2\text{H}]$  sur le substrat.

Enfin une étude par voltampérométrie cyclique comme celle présentée en partie introductive, en utilisant la surface modifiée  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  comme électrode de travail est envisageable et serait un moyen de prouver l'intégrité de l'hybride  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{CO}_2\text{H}]$  sauf si l'épaisseur de la couche isolante de  $\text{SiO}_2$  est rédhitoire.

#### v. Mesures de transport de charges à l'état solide

Des mesures de transport de charges à travers des surfaces modifiées  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  et  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[-\text{SiO}_2]$  à l'état solide ont été conduites. La configuration des mesures est la même que celle décrite dans la partie II pour les monocouches  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  et  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$ . La fermeture du circuit électrique est assurée par contact d'une goutte pendante de mercure sur la surface modifiée.

Des courbes I-V sont obtenues et montrent une bonne homogénéité des deux surfaces modifiées  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  et  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[-\text{SiO}_2]$  (Figure 28). L'extraction des valeurs d'intérêt, c'est-à-dire la hauteur des barrières tunnel de chaque jonction attribuable aux hybrides de POM, sont en cours d'analyse.

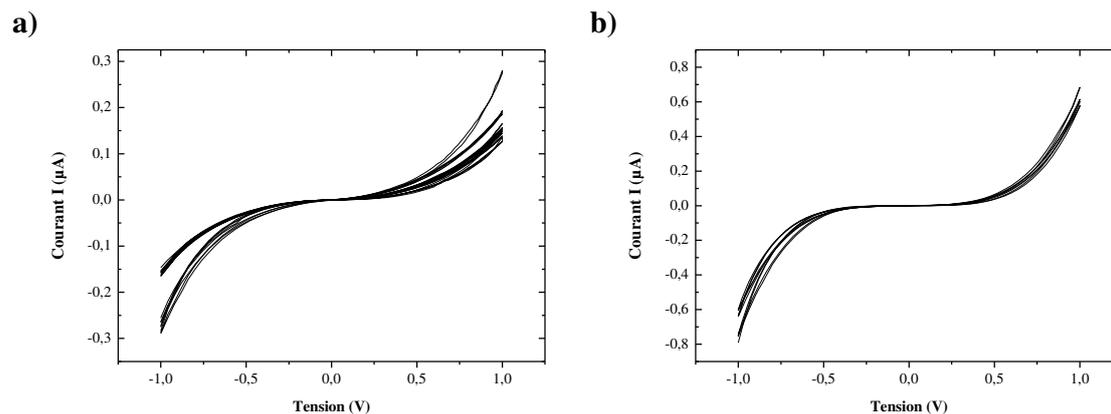


Figure 28 - Report des courbes  $I=f(V)$  des jonctions  $\text{Si/SiO}_2 | K^W_x | \text{Hg}$  de a)  $K^W_{\text{Si}}[\text{sat.}-\text{SiO}_2]$  ( $x = \text{Si}$ ) et b)  $K^W_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  ( $x = \text{Sn}$ )

## 5. Conclusion

La synthèse de  $K^W_{\text{Sn}}[\text{CO}_2\text{H}]$  a été développée et son greffage homogène sur oxyde de silicium plan de  $K^W_{\text{Sn}}[\text{CO}_2\text{H}]$  a été conduit de façon reproductible et satisfaisante. Des couches minces de  $K^W_{\text{Si}}[\text{sat.}\text{COOH}]$  ont aussi été obtenues même si elles sont de moins bonnes qualité probablement en raison de la nature flexible du fragment organique de la fonctionnalisation.

Les mesures de transport de charges ont été menées à travers les deux immobilisations et la modélisation et l'interprétation des courbes I-V restent à poursuivre afin de déterminer l'influence ou non des hybrides de POM en relation avec leur propriétés redox mises en évidence par électrochimie.

## IV. Conclusion

Nous avons développé dans ce chapitre des hybrides de POM pour la formation de monocouches moléculaires sur des substrats plans à base de silicium. L'obtention de ces monocouches bien déterminées a permis de conduire des mesures de transport de charges à l'état solide à travers des jonctions moléculaires SMM (Semi-conducteur / Molécules / Métal) et SIMM (Semi-conducteur / Isolant / Molécules / Métal).

Grâce à la modélisation de ces mesures menant à l'extraction d'une valeur de hauteur de barrière tunnel  $\phi_{\text{POM}}$ , le rôle et l'influence du métal constitutif des hybrides de POM dans le transport de charge ont été mis en évidence sur des substrats de silicium hydrogénés. De plus, la détermination de ces  $\phi_{\text{POM}}$  a permis de relier le rôle des hybrides dans le transport de charges SMM à leurs propriétés redox reflétées par des études électrochimiques.

L'interprétation des mesures des couches greffées sur silicium oxydé permettra à nouveau de comparer le comportement redox des hybrides de POM en électrochimie et à l'état solide, c'est-à-dire d'étudier l'effet de la charge globale de l'hybride de POM sur le transport de charges dans la jonction SIMM.

Dans le contexte d'architectures pour les mémoires moléculaires, la diminution de la densité de POMs était envisagée pour les rendre plus performantes. Par la formation de monocouches moléculaires robustes sur des substrats de silicium, la densité de POMs est diminuée par rapport aux dépôts menés dans les dispositifs prototypes jusqu'alors étudiés. Grâce à l'utilisation de surfaces à base de silicium compatibles avec la technologie CMOS, il est envisageable d'intégrer directement ces monocouches moléculaires dans des dispositifs de mémoires prototypes.

Le caractère discret du piégeage de charges dans une grille flottante semble conduire à des dispositifs qui présentent de meilleures performances comme nous l'avons évoqué, dans la partie introductive, par l'incorporation de nanoparticules d'or dans une matrice polymérique. Il serait donc intéressant d'isoler les hybrides de POM pour éviter les interactions latérales et rendre le piégeage de charge encore plus discret. Pour cela, une dilution des hybrides de POM sur une SAM préformée à terminaisons réactives a été étudiée. Cette étude est présentée dans le chapitre suivant.

## V. Bibliographie

- (1) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. Electronics Using Hybrid-Molecular and Mono-Molecular Devices. *Nature* **2000**, 408 (6812), 541–548.
- (2) Carroll, R. L.; Gorman, C. B. The Genesis of Molecular Electronics. *Angewandte Chemie International Edition* 41 (23), 4378–4400.
- (3) Wiley: Nanoelectronics and Information Technology, 3rd Edition - Rainer Waser <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527409270.html> (accessed Dec 16, 2016).
- (4) Meena, J. S.; Sze, S. M.; Chand, U.; Tseng, T.-Y. Overview of Emerging Nonvolatile Memory Technologies. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, 9, 526.
- (5) Chang, T.-C.; Chang, K.-C.; Tsai, T.-M.; Chu, T.-J.; Sze, S. M. Resistance Random Access Memory. *Materials Today* **2016**, 19 (5), 254–264.
- (6) Shih, C.-C.; Lee, W.-Y.; Chen, W.-C. Nanostructured Materials for Non-Volatile Organic Transistor Memory Applications. *Mater. Horiz.* **2016**, 3 (4), 294–308.
- (7) Lee, J.-S.; Cho, J.; Lee, C.; Kim, I.; Park, J.; Kim, Y.-M.; Shin, H.; Lee, J.; Caruso, F. Layer-by-Layer Assembled Charge-Trap Memory Devices with Adjustable Electronic Properties. *Nature Nanotechnology* **2007**, 2 (12), 790–795.
- (8) Chang, H.-C.; Lee, W.-Y.; Tai, Y.; Wu, K.-W.; Chen, W.-C. Improving the Characteristics of an Organic Nano Floating Gate Memory by a Self-Assembled Monolayer. *Nanoscale* **2012**, 4 (20), 6629–6636.
- (9) Kim, S.-J.; Lee, J.-S. Flexible Organic Transistor Memory Devices. *Nano Lett.* **2010**, 10 (8), 2884–2890.
- (10) Hirschmann, J.; Faber, H.; Halik, M. Concept of a Thin Film Memory Transistor Based on ZnO Nanoparticles Insulated by a Ligand Shell. *Nanoscale* **2012**, 4 (2), 444–447.
- (11) Jung, J. H.; Kim, S.; Kim, H.; Park, J.; Oh, J. H. High-Performance Flexible Organic Nano-Floating Gate Memory Devices Functionalized with Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Small* 11 (37), 4976–4984.
- (12) Jia, C.; Guo, X. Molecule–Electrode Interfaces in Molecular Electronic Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (13), 5642–5660.
- (13) Lindsey, J. S.; Bocian, D. F. Molecules for Charge-Based Information Storage. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44 (8), 638–650.
- (14) Fabre, B. Ferrocene-Terminated Monolayers Covalently Bound to Hydrogen-Terminated Silicon Surfaces. Toward the Development of Charge Storage and Communication Devices. *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43 (12), 1509–1518.
- (15) Fabre, B.; Li, Y.; Scheres, L.; Pujari, S. P.; Zuilhof, H. Light-Activated Electroactive Molecule-Based Memory Microcells Confined on a Silicon Surface. *Angewandte Chemie International Edition* 52 (46), 12024–12027.
- (16) Zhu, H.; Pookpanratana, S. J.; Bonevich, J. E.; Natoli, S. N.; Hacker, C. A.; Ren, T.; Suehle, J. S.; Richter, C. A.; Li, Q. Redox-Active Molecular Nanowire Flash Memory for High-Endurance and High-Density Nonvolatile Memory Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (49), 27306–27313.
- (17) Himeno, S.; Takamoto, M. Difference in Voltammetric Properties between the Keggin-Type [XW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]N<sup>-</sup> and [XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]N<sup>-</sup> Complexes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 528 (1–2), 170–174.
- (18) Heteropoly and Isopoly Oxometalates | Michael Pope | Springer.
- (19) Sadakane, M.; Steckhan, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 219–238.
- (20) López, X.; J. Carbó, J.; Bo, C.; M. Poblet, J. Structure, Properties and Reactivity of Polyoxometalates: A Theoretical Perspective. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (22), 7537–7571.
- (21) He, T.; He, J.; Lu, M.; Chen, B.; Pang, H.; Reus, W. F.; Nolte, W. M.; Nackashi, D. P.; Franzon, P. D.; Tour, J. M. Controlled Modulation of Conductance in Silicon Devices by Molecular Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (45), 14537–14541.
- (22) Balliou, A.; Douvas, A. M.; Normand, P.; Tsikritzis, D.; Kennou, S.; Argitis, P.; Glezos, N. Tungsten Polyoxometalate Molecules as Active Nodes for Dynamic Carrier Exchange in Hybrid Molecular/Semiconductor Capacitors. *Journal of Applied Physics* **2014**, 116 (14), 143703.
- (23) Balliou, A.; Papadimitropoulos, G.; Skoulatakis, G.; Kennou, S.; Davazoglou, D.; Gardelis, S.; Glezos, N. Low-Dimensional Polyoxometalate Molecules/Tantalum Oxide Hybrids for Non-Volatile Capacitive Memories. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (11), 7212–7220.

- (24) Busche, C.; Vilà-Nadal, L.; Yan, J.; Miras, H. N.; Long, D.-L.; Georgiev, V. P.; Asenov, A.; Pedersen, R. H.; Gadegaard, N.; Mirza, M. M.; et al. Design and Fabrication of Memory Devices Based on Nanoscale Polyoxometalate Clusters. *Nature* **2014**, 515 (7528), 545–549.
- (25) Ciampi, S.; Harper, J. B.; Gooding, J. J. Wet Chemical Routes to the Assembly of Organic Monolayers on Silicon Surfaces via the Formation of Si–C Bonds: Surface Preparation, Passivation and Functionalization. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (6), 2158–2183.
- (26) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34 (5), 429–439.
- (27) Pinson, J. Attachment of Organic Layers to Materials Surfaces by Reduction of Diazonium Salts. In *Aryl Diazonium Salts*; Wiley-Blackwell, 2012; pp 1–35.
- (28) Linfood, M. R.; Fenter, P.; Eisenberger, P. M.; Chidsey, C. E. D. Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (11), 3145–3155.
- (29) Sun, Q.-Y.; Smet, L. C. P. M. de; Lagen, B. van; Wright, A.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R. Covalently Attached Monolayers on Hydrogen-Terminated Si(100): Extremely Mild Attachment by Visible Light. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43 (11), 1352–1355.
- (30) Stewart, M. P.; Maya, F.; Kosynkin, D. V.; Dirk, S. M.; Stapleton, J. J.; McGuinness, C. L.; Allara, D. L.; Tour, J. M. Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (1), 370–378.
- (31) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Sterically Hindered Diazonium Salts for the Grafting of a Monolayer on Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (27), 8576–8577.
- (32) Gam Derouich, S.; Rinfra, C.; Izzet, G.; Pinson, J.; Gallet, J.-J.; Kanoufi, F.; Proust, A.; Combellas, C. Control of the Grafting of Hybrid Polyoxometalates on Metal and Carbon Surfaces: Toward Submonolayers. *Langmuir* **2014**, 30 (8), 2287–2296.
- (33) Rinfra, C.; Izzet, G.; Pinson, J.; Gam Derouich, S.; Ganem, J.-J.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electrografting of Diazonium-Functionalized Polyoxometalates: Synthesis, Immobilisation and Electron-Transfer Characterisation from Glassy Carbon. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (41), 13838–13846.
- (34) Rinfra, C.; Brasiliense, V.; Izzet, G.; Volatron, F.; Alves, S.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electron Transfer to a Phosphomolybdate Monolayer on Glassy Carbon: Ambivalent Effect of Protonation. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (14), 6929–6937.
- (35) Huder, L.; Rinfra, C.; Rouchon, D.; Benayad, A.; Baraket, M.; Izzet, G.; Lipp-Bregolin, F.; Lapertot, G.; Dubois, L.; Proust, A.; et al. Evidence for Charge Transfer at the Interface between Hybrid Phosphomolybdate and Epitaxial Graphene. *Langmuir* **2016**, 32 (19), 4774–4783.
- (36) Lu, M.; Nolte, W. M.; He, T.; Corley, D. A.; Tour, J. M. Direct Covalent Grafting of Polyoxometalates onto Si Surfaces. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (3), 442–446.
- (37) Volatron, F.; Noël, J.-M.; Rinfra, C.; Decorse, P.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electron Transfer Properties of a Monolayer of Hybrid Polyoxometalates on Silicon. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (24), 6266–6275.
- (38) Rinfra, C.; Renaudineau, S.; Izzet, G.; Proust, A. A Covalent Polyoxomolybdate-Based Hybrid with Remarkable Electron Reservoir Properties. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (62), 8575–8577.
- (39) Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. Elegant Approach to the Synthesis of a Unique Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III)-Polyoxometalate Conjugate. *Organometallics* **2012**, 31 (1), 35–38.
- (40) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Letters* **1975**, 16 (50), 4467–4470.
- (41) Bareyt, S.; Piligkos, S.; Hasenknopf, B.; Gouzerh, P.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. Efficient Preparation of Functionalized Hybrid Organic/Inorganic Wells–Dawson-Type Polyoxotungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (18), 6788–6794.
- (42) Xu Bubin; Wei Yongge; Barnes Charles L.; Peng Zhonghua. Hybrid Molecular Materials Based on Covalently Linked Inorganic Polyoxometalates and Organic Conjugated Systems. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40 (12), 2290–2292.
- (43) Matt, B.; Renaudineau, S.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Izzet, G.; Proust, A. Hybrid Polyoxometalates: Keggin and Dawson Silyl Derivatives as Versatile Platforms. *J. Org. Chem.* **2011**, 76 (9), 3107–3112.
- (44) Duffort, V.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Izzet, G.; Proust, A. Straightforward Synthesis of New Polyoxometalate-Based Hybrids Exemplified by the Covalent Bonding of a Polypyridyl Ligand. *Chem. Commun.* **2009**, 0 (40), 6062–6064.
- (45) Chinchilla, R.; Nájera, C. Recent Advances in Sonogashira Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (10), 5084–5121.

- (46) Aspnes, D. E.; Studna, A. A. Dielectric Functions and Optical Parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B* **1983**, 27 (2), 985–1009.
- (47) Refractive index of Si (Silicon) - Aspnes <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Si&page=Aspnes>.
- (48) Yamase, T. Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 307–326.
- (49) Artero, V.; Proust, A. Reduction of the Phosphododecamolybdate Ion by Phosphonium Ylides and Phosphanes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, No. 11, 2393–2400.
- (50) Sanchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M.; Jeannin, Y. Electron Delocalization in Mixed-Valence Molybdenum Polyanions. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104 (11), 3194–3202.
- (51) Siedle, A. R.; Lyon, P. A.; Hunt, S. L.; Skarjune, R. P. Aryl-Substituted Molecular Metal Oxide Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (20), 6430–6431.
- (52) Mercier, D.; Boujday, S.; Annabi, C.; Villanneau, R.; Pradier, C.-M.; Proust, A. Bifunctional Polyoxometalates for Planar Gold Surface Nanostructuring and Protein Immobilization. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (24), 13217–13224.
- (53) Izzet, G.; Volatron, F.; Proust, A. Tailor-Made Covalent Organic-Inorganic Polyoxometalate Hybrids: Versatile Platforms for the Elaboration of Functional Molecular Architectures. *Chem. Rec.* **2017**, 17 (2), 250–266.
- (54) Maeda, K.; Himeno, S.; Osakai, T.; Saito, A.; Hori, T. A Voltammetric Study of Keggin-Type Heteropolymolybdate Anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 364 (1), 149–154.
- (55) Himeno, S.; Takamoto, M.; Santo, R.; Ichimura, A. Redox Properties and Basicity of Keggin-Type Polyoxometalate Complexes. *BCSJ* **2005**, 78 (1), 95–100.
- (56) Nijhuis, C. A.; Reus, W. F.; Whitesides, G. M. Mechanism of Rectification in Tunneling Junctions Based on Molecules with Asymmetric Potential Drops. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (51), 18386–18401.
- (57) Reus, W. F.; Thuo, M. M.; Shapiro, N. D.; Nijhuis, C. A.; Whitesides, G. M. The SAM, Not the Electrodes, Dominates Charge Transport in Metal-Monolayer//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Gallium-Indium Eutectic Junctions. *ACS Nano* **2012**, 6 (6), 4806–4822.
- (58) Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics* **1963**, 34 (6), 1793–1803.
- (59) Salomon, A.; Boecking, T.; Seitz, O.; Markus, T.; Amy, F.; Chan, C.; Zhao, W.; Cahen, D.; Kahn, A. What Is the Barrier for Tunneling Through Alkyl Monolayers? Results from n- and p-Si-Alkyl/Hg Junctions. *Advanced Materials* **2007**, 19 (3), 445–450.
- (60) Vilan, A.; Yaffe, O.; Biller, A.; Salomon, A.; Kahn, A.; Cahen, D. Molecules on Si: Electronics with Chemistry. *Advanced Materials* **2010**, 22 (2), 140–159.
- (61) Matt, B.; Xiang, X.; Kaledin, A. L.; Han, N.; Moussa, J.; Amouri, H.; Alves, S.; Hill, C. L.; Lian, T.; Musaev, D. G.; et al. Long Lived Charge Separation in Iridium(III)-Photosensitized Polyoxometalates: Synthesis, Photophysical and Computational Studies of Organometallic-Redox Tunable Oxide Assemblies. *Chem. Sci.* **2013**, 4 (4), 1737–1745.
- (62) Lefèvre, X.; Moggia, F.; Segut, O.; Lin, Y.-P.; Ksari, Y.; Delafosse, G.; Smaali, K.; Guérin, D.; Derycke, V.; Vuillaume, D.; et al. Influence of Molecular Organization on the Electrical Characteristics of  $\pi$ -Conjugated Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (10), 5703–5713.
- (63) Chen, B.; Neumann, R. On the Effect of Ion Pairing of Keggin Type Polyanions with Quaternary Ammonium Cations on Redox Potentials in Organic Solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (32), 22487–22493.
- (64) Grigoriev, V. A.; Hill, C. L.; Weinstock, I. A. Role of Cation Size in the Energy of Electron Transfer to 1:1 Polyoxometalate Ion Pairs  $\{(M^+)(X_n+VW_{11}O_{40})\}^{(8-n)-}$  (M = Li, Na, K). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (14), 3544–3545.
- (65) Keita, B.; Bouaziz, D.; Nadjjo, L. Solvent Effects on the Redox Potentials of Potassium 12-Tungstosilicate and 18-Tungstodiphosphate. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, 135 (1), 87–91.
- (66) Douvas, A. M.; Makarona, E.; Glezos, N.; Argitis, P.; Mielczarski, J. A.; Mielczarski, E. Polyoxometalate-Based Layered Structures for Charge Transport Control in Molecular Devices. *ACS Nano* **2008**, 2 (4), 733–742.
- (67) Onclin, S.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N. Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44 (39), 6282–6304.
- (68) Pujari, S. P.; Scheres, L.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (25), 6322–6356.
- (69) Sagiv, J. Organized Monolayers by Adsorption. 1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102 (1), 92–98.

- (70) Herzer, N.; Hoepfener, S.; Schubert, U. Fabrication of Patterned Silane Based Self-Assembled Monolayers by Photolithography and Surface Reactions on Silicon - Oxide Substrates. *Chemical Communications* **2010**, 46 (31), 5634–5652.
- (71) Hsu, S.-H.; Reinhoudt, D. N.; Huskens, J.; Velders, A. H. Imidazolide Monolayers for Reactive Microcontact Printing. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18 (41), 4959–4963.
- (72) Jonkheijm, P.; Weinrich, D.; Köhn, M.; Engelkamp, H.; Christianen, P. C. M.; Kuhlmann, J.; Maan, J. C.; Nüsse, D.; Schroeder, H.; Wacker, R.; et al. Photochemical Surface Patterning by the Thiol-Ene Reaction. *Angewandte Chemie* **2008**, 120 (23), 4493–4496.
- (73) Seitz, O.; Fernandes, P. G.; Mahmud, G. A.; Wen, H.-C.; Stiegler, H. J.; Chapman, R. A.; Vogel, E. M.; Chabal, Y. J. One-Step Selective Chemistry for Silicon-on-Insulator Sensor Geometries. *Langmuir* **2011**, 27 (12), 7337–7340.
- (74) Pasternack, R. M.; Rivillon Amy, S.; Chabal, Y. J. Attachment of 3-(Aminopropyl)Triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature. *Langmuir* **2008**, 24 (22), 12963–12971.
- (75) Zhang, L.; Cole, J. M. Anchoring Groups for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (6), 3427–3455.
- (76) Li, Q.; Surthi, S.; Mathur, G.; Gowda, S.; Misra, V.; Sorenson, T. A.; Tenent, R. C.; Kuhr, W. G.; Tamaru, S.; Lindsey, J. S.; et al. Electrical Characterization of Redox-Active Molecular Monolayers on SiO<sub>2</sub> for Memory Applications. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83 (1), 198–200.
- (77) Queyriaux, N.; Wahyuono, R. A.; Fize, J.; Gablin, C.; Wächtler, M.; Martinez, E.; Léonard, D.; Dietzek, B.; Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M. Aqueous Photocurrent Measurements Correlated to Ultrafast Electron Transfer Dynamics at Ruthenium Tris Diimine Sensitized NiO Photocathodes. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (11), 5891–5904.
- (78) Péchy, P.; Rotzinger, F. P.; Nazeeruddin, M. K.; Kohle, O.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. Preparation of Phosphonated Polypyridyl Ligands to Anchor Transition-Metal Complexes on Oxide Surfaces: Application for the Conversion of Light to Electricity with Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 0 (1), 65–66.
- (79) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. *Nature* **1991**, 353 (6346), 737–740.
- (80) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Applications of Functionalized Transition Metal Complexes in Photonic and Optoelectronic Devices. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 177 (1), 347–414.
- (81) Kaeffer, N.; Massin, J.; Lebrun, C.; Renault, O.; Chavarot-Kerlidou, M.; Artero, V. Covalent Design for Dye-Sensitized H<sub>2</sub>-Evolving Photocathodes Based on a Cobalt Diimine–Dioxime Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (38), 12308–12311.
- (82) Young, R. Infrared Spectroscopic Studies of Adsorption and Catalysis. Part 3. Carboxylic Acids and Their Derivatives Adsorbed on Silica - *Canadian Journal of Chemistry*. **1969**, 47, 2237–2247.
- (83) Stapleton, J. J.; Suchy, D. L.; Banerjee, J.; Mueller, K. T.; Pantano, C. G. Adsorption Reactions of Carboxylic Acid Functional Groups on Sodium Aluminoborosilicate Glass Fiber Surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2 (11), 3303–3309.
- (84) Ichimura, K.; Funabiki, A.; Aoki, K.; Akiyama, H. Solid Phase Adsorption of Crystal Violet Lactone on Silica Nanoparticles to Probe Mechanochemical Surface Modification. *Langmuir* **2008**, 24 (13), 6470–6479.
- (85) Du, Y.; Du, Z.; Zou, W.; Li, H.; Mi, J.; Zhang, C. Carbon Dioxide Adsorbent Based on Rich Amines Loaded Nano-Silica. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 409, 123–128.
- (86) Murata, H.; Baskett, M.; Nishide, H.; Lahti, P. M. Adsorption of a Carboxylic Acid-Functionalized Aminoxyl Radical onto SiO<sub>2</sub>. *Langmuir* **2014**, 30 (14), 4026–4032.
- (87) Li, T.; Miras, H. N.; Song, Y.-F. Polyoxometalate (POM)-Layered Double Hydroxides (LDH) Composite Materials: Design and Catalytic Applications. *Catalysts* **2017**, 7 (9), 260.
- (88) Jeon, D.; Kim, H.; Lee, C.; Han, Y.; Gu, M.; Kim, B.-S.; Ryu, J. Layer-by-Layer Assembly of Polyoxometalates for Photoelectrochemical (PEC) Water Splitting: Toward Modular PEC Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (46), 40151–40161.
- (89) Tountas, M.; Topal, Y.; Verykios, A.; Soultati, A.; Kaltzoglou, A.; Papadopoulos, T. A.; Auras, F.; Seintis, K.; Fakis, M.; Palilis, L. C.; et al. A Silanol-Functionalized Polyoxometalate with Excellent Electron Transfer Mediating Behavior to ZnO and TiO<sub>2</sub> Cathode Interlayers for Highly Efficient and Extremely Stable Polymer Solar Cells. *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6 (6), 1459–1469.
- (90) Moll, H. E.; Black, F. A.; Wood, C. J.; Al-Yasari, A.; Marri, A. R.; Sazanovich, I. V.; Gibson, E. A.; Fielden, J. Increasing P-Type Dye Sensitized Solar Cell Photovoltages Using Polyoxometalates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (29), 18831–18835.

- (91) Duffort, V.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Izzet, G.; Proust, A. Straightforward Synthesis of New Polyoxometalate-Based Hybrids Exemplified by the Covalent Bonding of a Polypyridyl Ligand. *Chem. Commun.* **2009**, 0 (40), 6062–6064.
- (92) Nikoloudakis, E.; Karikis, K.; Laurans, M.; Kokotidou, C.; Solé-Daura, A.; Carbó, J. J.; Charisiadis, A.; Charalambidis, G.; Izzet, G.; Mitraki, A.; et al. Self-Assembly Study of Nanometric Spheres from Polyoxometalate-Phenylalanine Hybrids, an Experimental and Theoretical Approach. *Dalton Trans.* **2018**, 47 (18), 6304–6313.
- (93) Malitson, I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica\*,†. *J. Opt. Soc. Am.*, *JOSA* **1965**, 55 (10), 1205–1209.
- (94) Refractive index of SiO<sub>2</sub> (Silicon dioxide, Silica, Quartz) - Malitson <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=SiO2&page=Malitson>.
- (95) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (2), 207–216.
- (96) Bareyt, S.; Piligkos, S.; Hasenknopf, B.; Gouzerh, P.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. Highly Efficient Peptide Bond Formation to Functionalized Wells-Dawson-Type Polyoxotungstates. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42 (29), 3404–3406.
- (97) Boglio, C.; Micoine, K.; Derat, É.; Thouvenot, R.; Hasenknopf, B.; Thorimbert, S.; Lacôte, E.; Malacria, M. Regioselective Activation of Oxo Ligands in Functionalized Dawson Polyoxotungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (13), 4553–4561.
- (98) Mason, K. N. Growth and Characterization of Transition Metal Silicides. *Progress in Crystal Growth and Characterization* **1981**, 2, 269–307.
- (99) Murarka, S. P. Heats of Formation of Transition-Metal Silicides. *Materials Letters* **1982**, 1 (1), 26–28.
- (100) Cros, A.; Pollak, R. A.; Tu, K. N. Oxidation Behavior of Pd□Si Compounds. *Thin Solid Films* **1983**, 104 (1), 221–225.



*Chapitre 3 - Un greffage en deux  
étapes : Vers une dilution surfacique  
des POMs*



## I. Introduction

L'électronique moléculaire est un domaine dans lequel les monocouches auto-assemblées ont une place importante.<sup>1</sup> Un point clef pour les intégrer dans des dispositifs est un contrôle du greffage le plus fiable possible à l'échelle moléculaire, afin d'éviter les défauts d'organisation notamment. Le greffage en deux étapes est une voie qui peut répondre à cette problématique mais il faudra toutefois veiller à ne pas entraver, par cette méthode, les propriétés de conduction que nous souhaitons obtenir in fine.

Rappelons que l'intégration de polyoxométallates dans des dispositifs de mémoire a démontré que la diminution de la densité des POMs améliorera les temps d'écriture et de réécriture du futur dispositif.<sup>2</sup> Le contrôle de la densité surfacique des POMs est donc essentiel pour l'obtention de dispositifs efficaces. Nous avons montré dans le chapitre précédent que la formation contrôlée d'une monocouche compacte d'hybrides de POM permet déjà de diminuer leur densité surfacique par rapport au dépôt de goutte plus volumineux habituellement utilisé.<sup>2,3</sup> La dilution contrôlée et homogène d'hybrides de POM sur une surface est une option que nous avons explorée dans l'objectif d'approfondir la réduction de densité surfacique.

Des travaux antérieurs de l'équipe ont été menés dans cette optique en utilisant un greffage direct d'hybrides de POM à terminaison soufrée sur une surface d'or. La diminution de la concentration en hybride de POM de la solution d'incubation conduit à la formation de films inhomogènes tandis que l'incubation d'un substrat dans un mélange d'hybrides de POM et de alcanethiols conduit à la formation de films trop épais.<sup>4</sup>

De ce fait, un greffage en deux étapes semble tout indiqué car plus contrôlable. Des essais préliminaires et encourageants avaient déjà été menés dans l'équipe.<sup>4,5</sup> Nous avons donc poursuivi ces travaux et nous avons étendu cette voie d'exploration qui présente deux avantages : limiter les défauts dans la couche et contrôler la dilution des POMs.

Pour mener ces expérimentations, nous avons choisi de continuer les travaux commencés de la fonctionnalisation d'une surface d'or par des thiols. Premièrement, la préparation de monocouches de thiols sur or suit très souvent des manipulations simples à mettre en œuvre. De plus, les surfaces métalliques présentent des propriétés de transport de charge plus simples et mieux définies que les oxydes ou les semi-conducteurs bien que des monocouches formées sur ces derniers soient généralement plus stables. L'énergie d'une liaison Si-C est plus importante que celle d'une liaison Au-S, 447 contre 254 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>6</sup>

Plus précisément, la première étape d'un greffage indirect est la formation d'une monocouche auto-assemblée (ou Self-Assembled Monolayer = SAM) qui porte à son extrémité une fonction réactive terminale en vue d'un post-greffage. La deuxième étape est une réaction entre la SAM fonctionnalisée et une molécule qui présente un groupement terminal complémentaire. Ce processus en deux étapes nous autorise à penser que la dilution homogène des fonctions réactives dans la SAM va induire une homogénéité de dilution par réaction de post-greffage de l'hybride de POM et donc former une couche homogène et diluée de POMs.

La formation de couches moléculaires auto-assemblées de thiols sur surface d'or a été fortement étudiée. Ce sont des systèmes qui présentent des qualités essentielles : (i) une facilité de préparation, (ii) une bonne organisation et (iii) une diversité de fonctions terminales réactives.<sup>7-9</sup>

La réactivité sur des SAMs fonctionnalisées est diverse et a déjà été décrite.<sup>10-13</sup> Des réactions de SAMs par photo-activation ont montré la possibilité de contrôler les zones fonctionnalisées par réaction de Diels-Alder ou de Michael par exemple.<sup>14,15</sup> Cette dernière a été utilisée pour greffer une oléfine par irradiation sur une SAM portant des fonctions terminales thiols. L'utilisation d'un masque a permis de créer des motifs fonctionnalisés en vue de déposer une protéine sur ces motifs.

Par ailleurs, la cyclo-addition d'une fonction azoture et d'un alcyne vrai a permis la caractérisation de SAMs fonctionnalisées diluées dans une SAM à terminaison alkyle.<sup>16</sup>

Les auteurs ont préparé des SAMs mixtes de thiol à terminaison azoture et alkyle. Ils les ont caractérisées par électrochimie grâce à une réaction de post-greffage entre les fonctions azoture et un dérivé éthyne-ferrocène via la formation d'un groupement triazole catalysée au cuivre (I). Les auteurs ont pu montrer, pour des monocouches mixtes contenant moins de 50% de groupements azoture, une corrélation linéaire entre l'intégration de la bande de vibration infrarouge des fonctions azotures avant post-greffage et la quantité de groupements ferrocényle greffés déterminée par électrochimie.

Cependant, la résolution spatiale obtenue par photo-activation est limitée au micromètre et cela rend compliqué le contrôle d'un post-greffage homogène à l'échelle moléculaire. Par ailleurs, nous souhaitons éviter les couplages catalysés par des métaux dont la pollution éventuelle pourrait intervenir dans les propriétés de conduction des futures couches d'hybrides de POM.

Nous avons donc choisi le couplage peptidique car il présente l'avantage de s'effectuer sans activation métallique (Schéma 1). Cela évite ainsi un risque de pollution métallique

supplémentaire à celle provenant potentiellement du couplage de Sonogashira de la préparation des hybrides de POM. L'attaque nucléophile d'une fonction amine sur l'atome de carbone du groupement carbonyle de l'acide carboxylique conduit à la formation d'une liaison C-N en libérant une molécule d'eau.

Très souvent une activation est nécessaire et elle peut être menée sur la SAM ou sur la molécule à greffer selon les cas. Généralement, c'est la fonction acide carboxylique qui est activée.<sup>17-21</sup> Ainsi lorsque cette dernière est portée par la SAM, l'activation se fera sur la SAM, et lorsqu'elle est portée par l'hybride de POM, l'activation se fera sur l'hybride de POM.

Nous disposons de deux hybrides de POM qui portent des fonctions réactives pour le couplage peptidique, à savoir  $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]$  (abrégé  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$ ) à terminaison aniline et  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  à terminaison acide benzoïque (Chapitre 2.III).

Après une présentation de la méthodologie dans une première partie, nous allons décrire le greffage de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  sur une SAM à terminaison COOH (abrégé SAM-COOH) dans une deuxième partie. Enfin, le greffage  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  sur une SAM à terminaison amine (abrégé SAM-NH<sub>2</sub>) sera présenté dans une troisième partie.

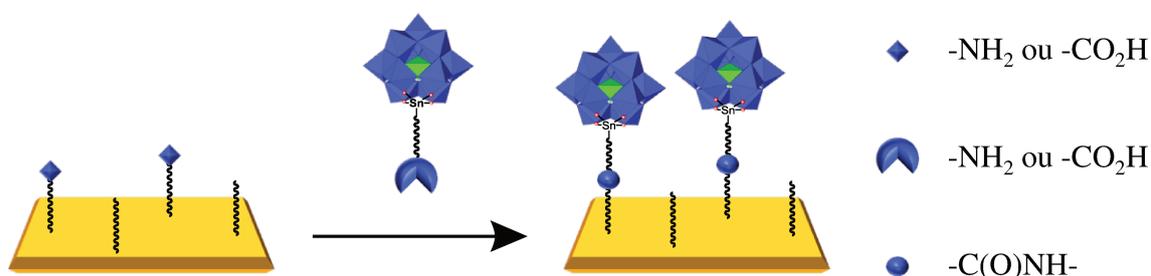


Schéma 1 - Représentation d'une voie de greffage par couplage peptidique en deux étapes d'un hybride de POM sur une SAM fonctionnalisée diluée

## II. Méthodologie

Les études PM-IRRAS et AFM ont été menées en collaboration avec V. Humblot (Dr.) et les études XPS en collaboration avec C. Méthivier (LRS).

### 1. Choix du substrat

Pour des raisons techniques nous avons choisi de travailler avec deux substrats d'or différents. Le premier type de substrat est une surface de silicium recouverte par une couche intermédiaire de titane qui permet l'adhésion d'une couche d'or d'environ 100 nm d'épaisseur (abrégé **[Au]<sub>Si</sub>**). Des mesures topographiques par microscopie à force atomique n'ont pas été menées sur ces substrats à cause de leur rugosité (env. 5 nm) trop importante par rapport à celle précédemment observée pour une couche de POM, 1nm.<sup>22</sup> L'homogénéité du dépôt d'or permet par contre de mener des mesures d'épaisseur par ellipsométrie. Nous considérons les indices optiques ( $n_s$  et  $k_s$ ) mesurés pour chaque surface d'or, à l'inverse des surfaces de silicium pour lesquelles des valeurs fixes ont été utilisées. Toutefois, la mesure d'épaisseur suit la même procédure que celle décrite pour les surfaces de silicium (Chapitre 2.II), seules les variations considérées changent : +/- 0,3 nm pour les SAMs de thiols et +/- 0,8 nm pour une couche de POMs greffés.

Le second type de substrat est une surface de verre couverte par une couche intermédiaire de chrome qui permet l'adhésion d'une couche d'or entre 200 et 300nm (abrégé **[Au]<sub>Verre</sub>**). L'épaisseur de la couche d'or est suffisante pour passer les substrats dans une flamme de butane. Cette manipulation permet une reconstruction du métal en surface en formant des terrasses atomiquement planes. De fait, des mesures AFM ont été menées sur ces substrats. Bien que les terrasses reconstruites soient atomiquement planes, elles sont regroupées en domaines plus étendus qui présentent des épaisseurs plus variables entre eux rendant non fiable la mesure d'épaisseur par ellipsométrie. Notons cependant que les caractérisations AFM des SAMs d'amino-thiols sur or ont été effectuées sur des substrats d'or sur mica.

Si nous récapitulons, les mesures d'épaisseur par ellipsométrie se feront sur **[Au]<sub>Si</sub>** et les investigations topographiques par microscopie AFM se feront sur **[Au]<sub>Verre</sub>**, sauf pour les SAMs d'amino-thiols. Les caractérisations par spectroscopie infrarouge PM-IRRAS (Polarisation Modulation-InfraRed Reflection Adsorption Spectroscopy) et par XPS sont communes aux deux substrats **[Au]<sub>Si</sub>** et **[Au]<sub>Verre</sub>**. Les interprétations des spectres IRRAS sont basées sur des tables de vibrations publiées.<sup>23</sup> Les deux types de substrats sont

soumis à un traitement par ozonolyse pendant 20 minutes suivi d'un rinçage à l'éthanol absolu avant leur caractérisation à l'état nu. Ils sont ensuite plongés en solution de thiols.

## 2. Formation de monocouches auto-assemblées

La procédure généralement utilisée pour la préparation en solution d'une SAM de thiols sur or est l'incubation du substrat dans une solution du thiol dans l'éthanol pendant plusieurs heures. Ce protocole simple rend commode la préparation de SAMs au laboratoire.

Les SAMs de thiols sur or sont connues pour être stables et organisées. Lorsque la chaîne carbonée est suffisamment longue, c'est-à-dire que le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 10-12, la monocouche auto-assemblée est considérée bien ordonnée. Cette bonne organisation est le fait d'interactions de van der Waals entre les chaînes aliphatiques. De manière à conserver une organisation satisfaisante et une conductivité la moins réduite possible de la monocouche finale, nous travaillerons avec des monocouches de dérivés thiols à chaînes aliphatiques comprenant 8 atomes de carbone à terminaison acide carboxylique ou amine (Schéma 3-a et b).<sup>1,8</sup>

La formation de monocouches auto-assemblées d'alcanethiols sur or suit deux processus cinétiques d'adsorption distincts. Le premier est une étape très rapide d'absorption et ne prend que quelques minutes mais dépend fortement de la concentration de la solution de dépôt. Le taux de couverture de la surface atteint lors de cette étape est de l'ordre de 80-90%. L'épaisseur est proche de sa valeur finale et les angles d'inclinaison sont proches de la valeur limite, environ 30° par rapport à la normale.<sup>9</sup>

Finalement la deuxième étape est l'organisation de la couche. Elle présente une cinétique beaucoup plus lente que la première étape et elle se termine après plusieurs heures (Schéma 2).<sup>9</sup>

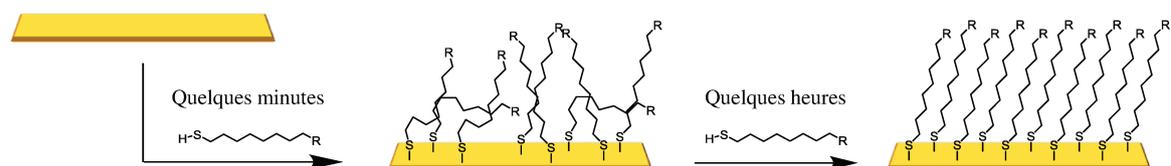


Schéma 2 - Représentation de la formation d'une monocouche auto-assemblée (SAM) de thiols sur or

De plus, nous avons aussi engagé des études à partir de SAMs de thiols aromatiques. La distance entre le POM et le substrat d'or se trouvera alors diminuée. Cette épaisseur

amoindrie et l'aromaticité du lien peuvent favoriser la conduction et diminuer l'effet potentiellement isolant d'une couche d'alcanethiols (Schéma 3-c).

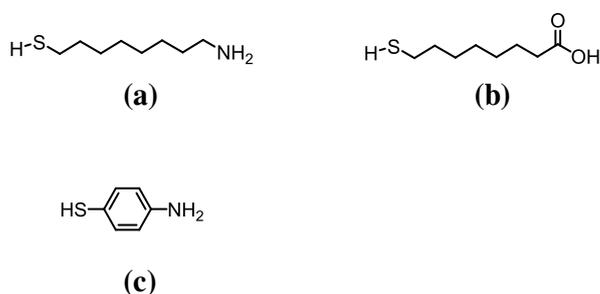


Schéma 3 - Représentations des thiols utilisés pour la formation de SAM dans cette étude. (a) 8-amino-octane-1-thiol ; (b) acide 8-mercaptooctanoïque ; (c) 4-aminothiophénol

En résumé, pour obtenir des monocouches auto-assemblées bien ordonnées de thiols sur des surfaces d'or, nous procéderons de la façon suivante : le substrat est plongé pendant plusieurs heures dans une solution de thiol dans de l'éthanol. Des rinçages avec le solvant de greffage permettent d'éliminer des thiols éventuellement adsorbés sur la monocouche. La qualité des couches est ensuite vérifiée par les techniques usuelles (PM-IRRAS, AFM, Ellipsométrie).

### III. Couplage de $K_{Sn}^W[NH_2]$ sur une SAM à terminaison COOH

#### 1. Introduction/Contextualisation

Plusieurs travaux ont déjà prouvé la faisabilité de greffer de manière covalente un hybride de POM à terminaison  $-NH_2$  sur une SAM à terminaison COOH.<sup>17,24,25</sup> Chacun d'entre eux se situe dans un contexte d'étude biologique (Schéma 4). Song et al.<sup>17</sup> ont décrit le greffage covalent d'un hybride de POM de type Anderson portant deux fonctions amine sur des groupements COOH dilués dans une SAM d'alcanethiols sur or. Un groupement pyrène est alors greffé sur la deuxième fonction amine restée libre de l'hybride de POM. Des essais d'adhésion cellulaire ont montré que l'adhésion a lieu seulement à l'endroit où les hybrides de POM puis les groupements pyrène ont été greffés. En outre, Mercier et al.<sup>24,25</sup> ont mené des greffages similaires en utilisant une SAM d'alcanethiols complète à terminaison COOH et un hybride de POM organosilyle de type Keggin qui revêt deux fonctions aniline. De la même manière que précédemment, l'hybride de POM forme une

couche intermédiaire entre la SAM et un groupement pyrène qui interagit avec une protéine (Schéma 4).

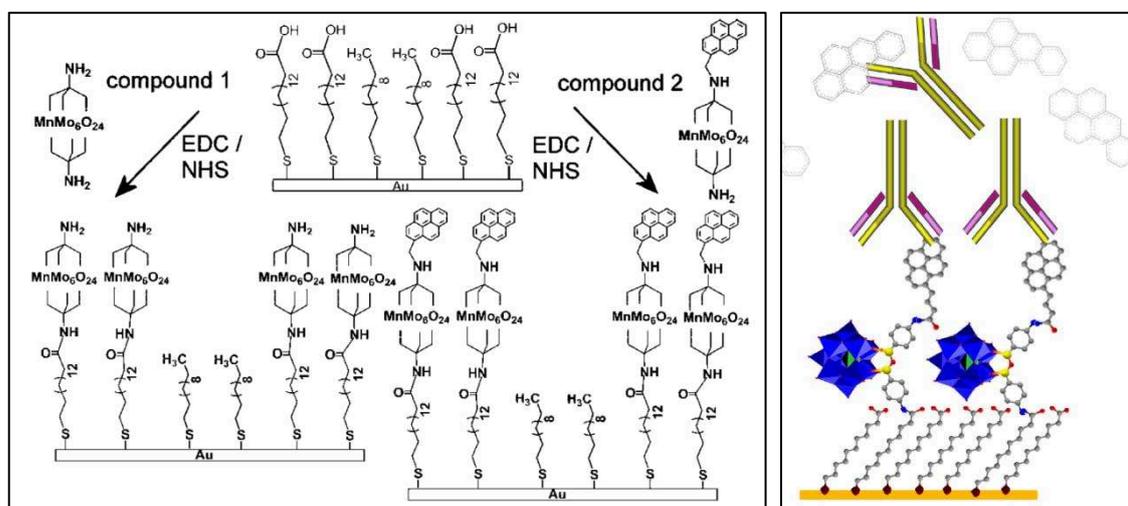


Schéma 4 - Représentations *des greffages d'hybrides de POM* de type Anderson (gauche) et de type Keggin (droite) à terminaison amine sur des SAM-COOH dans un contexte de reconnaissance biologique<sup>17,25</sup>

Ces deux exemples sont orientés vers la fabrication de surfaces modifiées pour la détection d'objets biologiques. Dès lors, la qualité de la monocouche couplée n'est pas aussi essentielle que dans un contexte d'électronique moléculaire qui requiert des qualités d'organisation et d'homogénéité de la couche à l'échelle de la molécule et non pas à l'échelle des architectures biologiques telles que des cellules ou des protéines citées plus haut.

L'activation de la SAM-COOH décrite dans ces deux exemples est effectuée via un couple d'activateur 1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide / N-hydroxysuccinimide (abrégé EDC/NHS) (Schéma 8). La SAM-COOH activée par cette procédure sera abrégée dans la suite SAM-NHS.

Notre groupe a déjà travaillé sur le greffage en deux étapes d'un hybride de POM de type Keggin à terminaison aniline  $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{GeC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\}]$  (abrégé  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{NH}_2]$ ) sur une monocouche aryle à terminaison -COOH greffée sur or par électroréduction d'une fonction diazonium.<sup>5</sup> Le couple d'activateurs utilisé pour le couplage était également EDC/NHS et cela conduit à la formation d'une sub-monocouche dont la concentration surfacique a été estimée par méthode électrochimique.

De plus, des investigations préliminaires ont déjà été menées sur un couplage entre une SAM-COOH diluée d'alcanethiols sur or et de l'hybride  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{NH}_2]$ .<sup>4</sup> La SAM-COOH

est activée par le couple EDC/NHS. Les premiers résultats de couplage n'ont pas donné de tendance qui permette à ce jour une conclusion définitive.

Afin de poursuivre ces travaux, nous nous sommes concentrés sur l'obtention contrôlée d'une monocouche complète de POMs par un couplage de TBA<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{SnC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>}] (abrégé **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[NH<sub>2</sub>]**) sur une SAM-COOH complète. Nous voulons nous assurer de l'efficacité du couplage de manière à contrôler par la suite l'effet de dilution du POM sur une SAM-COOH diluée par des thiols à terminaison alkyle (abrégé SAM-COOH/x%).

Remarquons que pour des raisons de cohérence, nous travaillons avec **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[NH<sub>2</sub>]** dans lequel l'insertion de la fonction organométallique est assurée par un atome d'étain (IV) et non pas un atome de germanium (IV) tel que dans **K<sup>W</sup><sub>Ge</sub>[NH<sub>2</sub>]** et avec lequel cette étude a commencé. Ce changement d'atome du groupe 14 n'a pas d'influence sur les propriétés électroniques comme cela a déjà été reporté auparavant.<sup>26</sup>

## 2. Synthèse et caractérisation de TBA<sub>4</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>{SnC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>}]

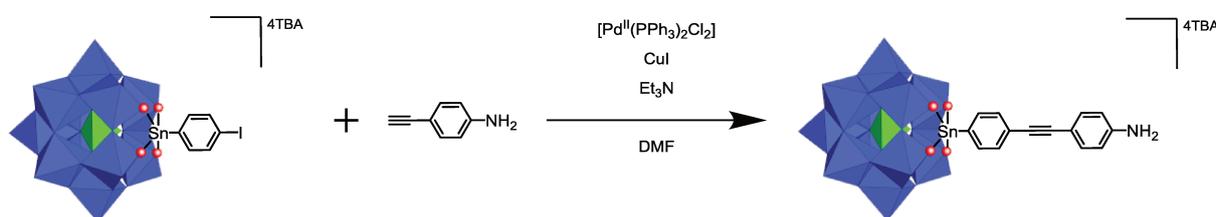


Schéma 5 - Voie de synthèse de **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[NH<sub>2</sub>]**

**K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[NH<sub>2</sub>]** se forme par un couplage de Sonogashira entre **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[I]**<sup>27</sup> et la 4-éthynylaniline en présence d'un pré-catalyseur [Pd<sup>II</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] et d'iodure de cuivre (I) dans du DMF anhydre (Schéma 5). Après plusieurs traitements de reprise en solution dans l'acétonitrile et la précipitation par de l'éther diéthylique et de l'acétate d'éthyle, le produit est obtenu avec une pureté satisfaisante. Ce dernier traitement semble indispensable à obtenir un hybride de POM satisfaisant pour le greffage sur monocouche (cf. partie greffage).

L'étude du spectre de RMN <sup>1</sup>H permet d'observer le déplacement des doublets de la plate-forme **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[I]** à δ = 7,86 et 7,47 ppm à δ = 7,54 et 7,67 ppm. De plus, l'apparition d'un nouveau jeu de doublet à δ = 6,63 et 7,28 ppm (H-Ar) et d'un singulet à δ = 4,46 ppm (H<sub>2</sub>N-) atteste de la fonctionnalisation de l'hybride **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[I]** par la 4-éthynylaniline

(Figure 1). En outre, le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  demeure inchangé après la réaction de post-fonctionnalisation.

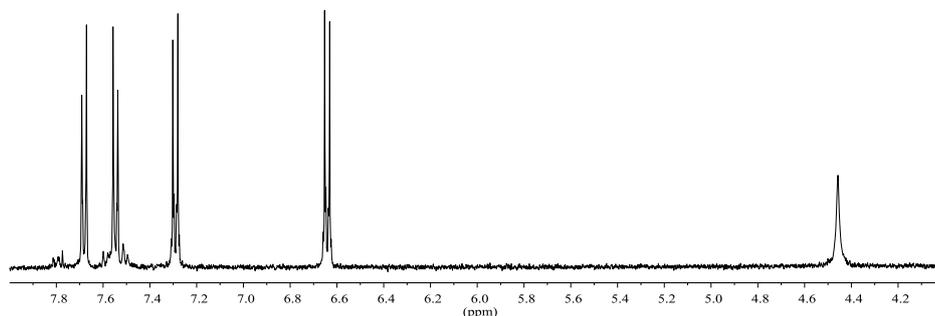


Figure 1 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{NH}_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Nous sommes maintenant en possession d'un hybride de POM à terminaison aniline. Nous pouvons envisager à présent de greffer cet hybride  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{NH}_2]$  sur une SAM-COOH qui nécessite une activation préalable comme nous l'avons évoqué plus haut. La formation de la SAM-COOH ainsi que son activation par les activateurs EDC/NHS sont décrits dans la suite.

### 3. Préparation de la SAM-COOH - Activation par EDC/NHS

#### i. Préparation de la SAM-COOH

La première étape est la formation de la mono-couche d'alcanethiols à terminaison acide. Une monocouche auto-assemblée à terminaison acide se forme lorsqu'un substrat d'or est plongé dans une solution d'acide 8-mercapto-octanoïque dans de l'éthanol absolu  $10^{-3}$  mol/L pendant une nuit. Des rinçages du substrat sous ultrasons avec le solvant d'incubation permettent d'éliminer très largement les molécules physisorbées ou chimisorbées non liées de façon covalente à l'or.

La procédure de mesure d'épaisseur est la même que celle décrite dans le chapitre 2.II. Les indices de réfraction pour une couche organique sont  $n_s = 1,5$  et  $k_s = 0$ .<sup>28</sup> L'étude de l'épaisseur par mesure ellipsométrique d'une SAM-COOH sur  $[\text{Au}]_{\text{Si}}$  reflète bien l'homogénéité des monocouches obtenues. La valeur de l'épaisseur attendue est 1,3 nm avec un angle d'inclinaison par rapport à la normale  $\theta = 30^\circ$ . Cela sous-entend que la monocouche est parfaitement organisée (Schéma 6).

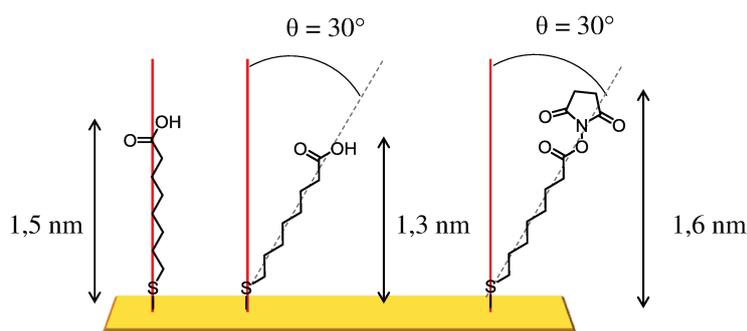


Schéma 6 - Représentation de l'acide 8-mercapto-octanoïque seul (gauche et milieu) et activé par EDC/NHS (droite) greffé sur une surface d'or avec  $\theta$  l'angle d'inclinaison par rapport à la normale

Sur 35 échantillons, 3 d'entre eux sont éliminés selon la procédure appliquée car l'amplitude des mesures d'épaisseur dépasse 0,3 nm, nous ne faisons donc pas de moyenne. En revanche la distribution des épaisseurs sur les 32 échantillons sélectionnés est cohérente avec la formation d'une monocouche. 81% des échantillons présentent des mesures d'épaisseur comprises à  $\pm 0,3$  nm de la valeur théorique 1,3 nm (Figure 2). De plus la distribution des amplitudes de mesures d'une même surface est du même ordre de grandeur que le substrat nu  $[\text{Au}]_{\text{Si}}$  soit 0,1 nm ( $\pm 0,1$  nm) (Figure 3).

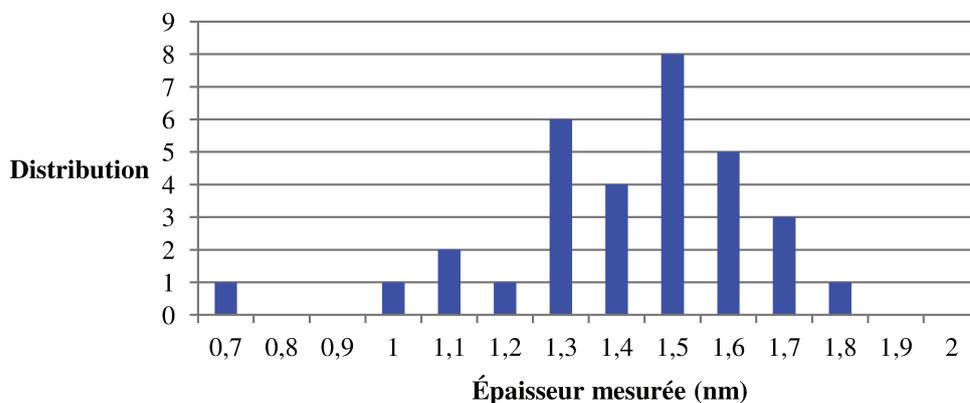


Figure 2 - Distribution des épaisseurs moyennées mesurées par ellipsométrie pour une SAM-COOH

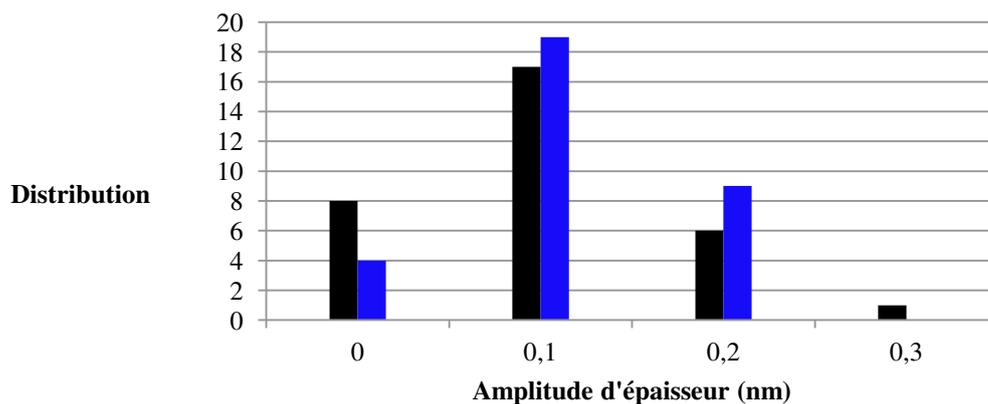


Figure 3 - Distribution de l'amplitude des épaisseurs mesurées sur un même échantillon des substrats d'or nu (noir) et des SAM-COOH (bleu) (32 échantillons)

En conditions de laboratoire, nous parvenons à obtenir des monocouches à terminaison COOH homogènes de manière répétée.

L'étude des images AFM d'une SAM-COOH fait apparaître la présence d'importants agrégats de 15-35 nm d'épaisseur et d'environ 100 à 150 nm de diamètre à la base. Il semble donc que les rinçages sous ultrasons à l'éthanol absolu ne soient pas suffisants pour éliminer les espèces physisorbées. Par ailleurs, en dehors des agrégats, la rugosité sur une terrasse est la même que celle mesurée pour l'or nu soit environ 1 nm (Figure 4). A ce stade, nous ne pouvons pas déterminer si l'augmentation d'épaisseur que nous avons mesurée par ellipsométrie est le fait d'une monocouche surmontée d'agrégats ou bien le fait des agrégats seuls. Nous verrons par la suite que l'activation par EDC/NHS dans l'eau a un effet bénéfique sur l'élimination des agrégats.

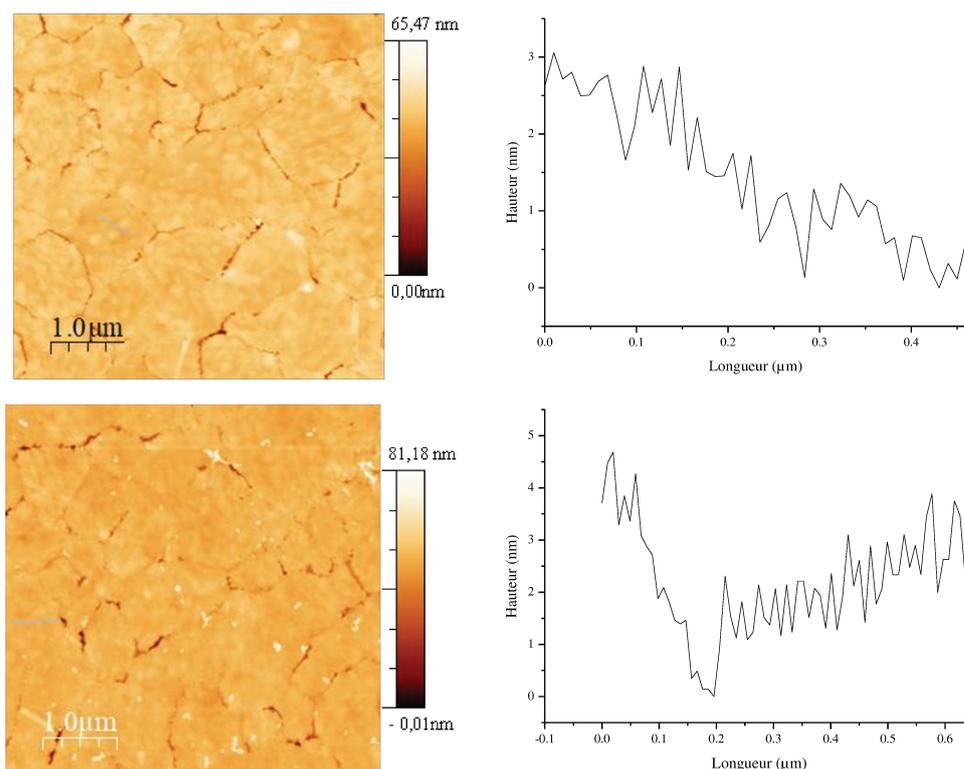


Figure 4 - Images AFM ( $5\mu\text{m}^2$ ) et profil d'épaisseur correspondant (trait bleu) d'un substrat d'or nu (haut) et d'une monocouche d'acide 8-mercapto-octanoïque greffé sur une surface d'or (bas)

De plus, dans la littérature, des études de spectres PM-IRRAS de SAM-COOH ont mis en évidence les bandes de vibration du groupement carboxylate attendues à  $1585$  et  $1440\text{ cm}^{-1}$  et la déformation des groupements méthylène à  $1457\text{ cm}^{-1}$ .<sup>24</sup> Ainsi les massifs à  $1583$ - $1536\text{ cm}^{-1}$  et à  $1460\text{ cm}^{-1}$  comprennent les bandes de vibration symétrique et antisymétrique du groupement carboxylate et la bande de déformation des groupements méthylène. Cela suggère que la majeure partie des fonctions terminales de la SAM se trouve sous une forme acide carboxylique déprotonné  $-\text{C}(\text{O})\text{O}^-$  (Figure 5). En outre, les bandes à  $2927$  et  $2855\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements méthylène.<sup>24</sup> Nous conserverons l'abréviation SAM-COOH dans la suite pour plus de clarté.

Toutefois ces signatures infrarouges peuvent être attribuées seulement à la présence des agrégats si une monocouche n'est pas formée sous ces derniers. Un suivi PM-IRRAS de l'activation par EDC/NHS permettra de vérifier si les signatures des groupements méthylènes demeurent après l'élimination des agrégats et de confirmer indirectement la formation d'une monocouche sous-jacente.

Nous pouvons remarquer que les signaux faibles du spectre PM-IRRAS du substrat d'or nu pourraient être la conséquence de films résiduels sur lesquels nous reviendrons plus tard (Figure 5).

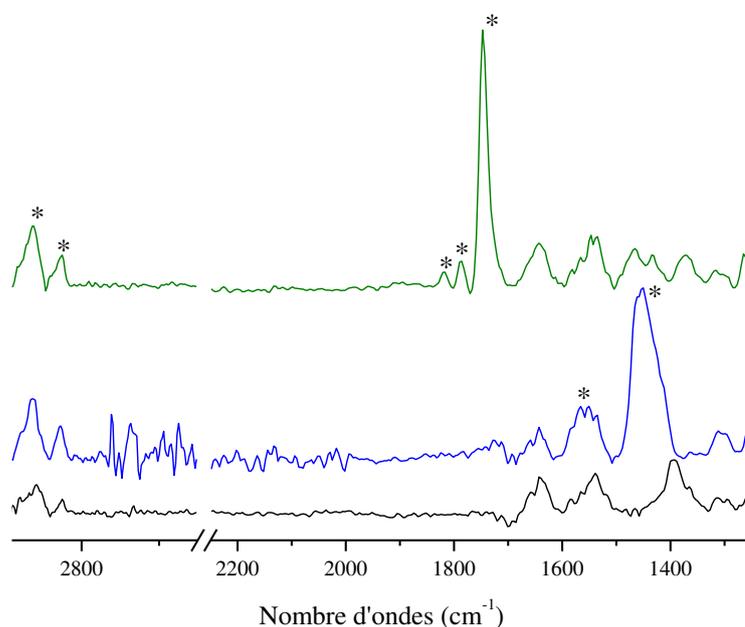


Figure 5 - Spectres PM-IRRAS d'un substrat  $[Au]_{Si}$  nu (noir), SAM-COOH (bleu) et SAM-NHS (vert)

## ii. Activation de la SAM-COOH, la SAM-NHS

L'activation de la SAM-COOH est conduite par la mise en présence des activateurs EDC/NHS (Schéma 8). Elle est menée dans une solution aqueuse EDC/NHS (30/60 mmol/L) pendant 1h15min puis le substrat est rincé à l'eau distillée après avoir été soumis aux ultrasons.

L'étude des images AFM montre qu'après activation, les agrégats de 15-35 nm d'épaisseur présents sur la SAM-COOH ont été éliminés. La rugosité sur une terrasse demeure de 1 nm environ (Figure 6). Ainsi aucun traitement supplémentaire à l'activation n'est nécessaire pour l'élimination des agrégats présents initialement sur la SAM-COOH.

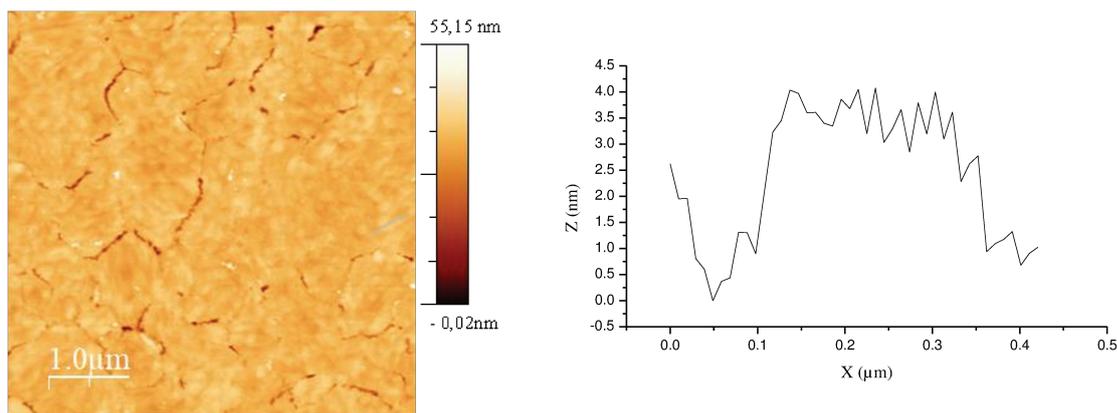


Figure 6 - Image AFM (gauche) d'une monocouche d'acide 8-mercapto-octanoïque (2) activée par EDC/NHS greffé sur une surface d'or ( $5\mu\text{m}^2$ ) et profil d'épaisseur sur une terrasse (trait bleu) (droite)

De plus, l'épaisseur mesurée après activation est proche de celle attendue en théorie. 62% des essais donnent une valeur comprise entre 1,4 et 1,8 nm soit à  $\pm 0,2$  nm de l'épaisseur théorique, 1,6 nm (Schéma 6). Dans de rares cas, nous observons une diminution légère de l'épaisseur (Figure 7). L'homogénéité relativement bonne ( $\pm 0,4$  nm) des mesures d'épaisseur après l'élimination des agrégats concomitante avec l'étape d'activation permet de conclure indirectement à la formation d'une SAM-COOH présente sous les agrégats observés avant activation.

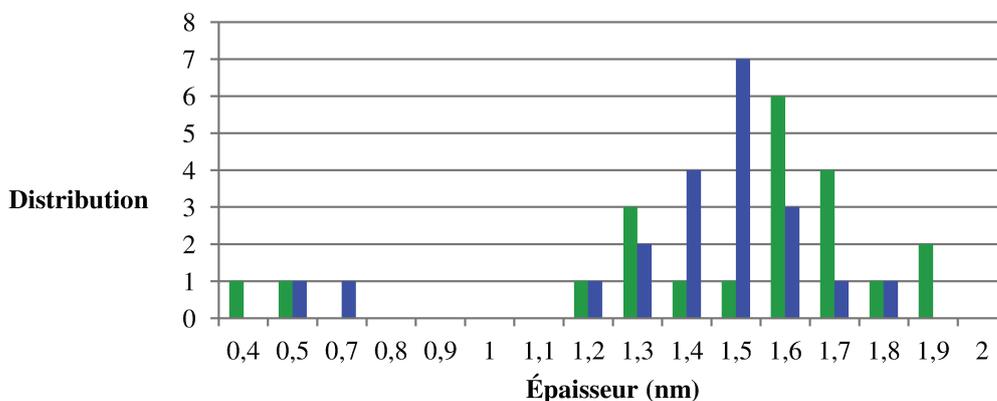


Figure 7 - Distribution des épaisseurs moyennées mesurées par ellipsométrie pour une SAM-COOH (bleu) et pour une SAM-NHS (vert) (21 échantillons)

Par ailleurs, l'étude du spectre PM-IRRAS d'une SAM-NHS montre la disparition de la bande de vibration à  $1440\text{ cm}^{-1}$  de la liaison C=O de la fonction carboxylate et l'apparition des bandes de vibration de la fonction acide activée : C=O de l'ester N-Hydroxysuccinimide à  $1784\text{ cm}^{-1}$  et les deux liaisons C=O du groupement succinimide à

1789 et 1819  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, les bandes de vibration des groupements méthylène des chaînes alkyles à 2927 et 2855  $\text{cm}^{-1}$  persistent après l'étape d'activation (Figure 5).

Conclusion : après l'étape d'activation, les épaisseurs mesurées de la SAM-NHS en accord avec la théorie, la persistance des groupements méthylènes, l'apparition de la fonction NHS, et enfin l'élimination des agrégats concluent à l'efficacité de l'activation non destructrice par EDC/NHS de la SAM-COOH.

En revanche, l'étude des images AFM à plus petite échelle montre des dépôts de 2 nm d'épaisseur répartis de manière homogène sur les domaines et ils ont l'allure de petits films organiques. Notons que nous avons aussi observés des dépôts de même aspect sur une surface d'or nu avant formation de la SAM-COOH. Toutefois ces dépôts n'ont pas empêché la formation de la SAM-COOH. Nous ne sommes pas en mesure de prouver s'il s'agit des mêmes dépôts observés sur le substrat d'or nu et s'ils se trouvent sous la SAM-COOH ou bien s'il s'agit d'une nouvelle contamination (Figure 8).

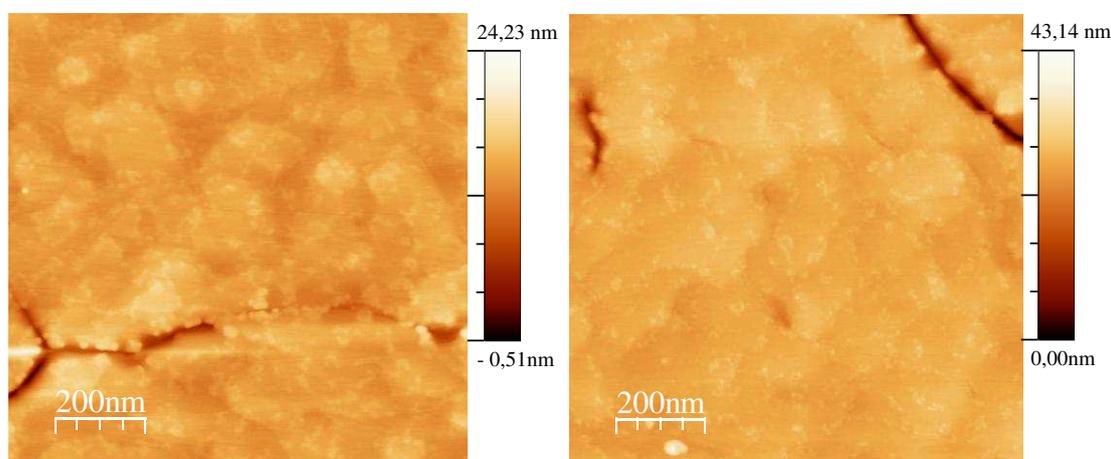


Figure 8 - Images AFM ( $1\mu\text{m}^2$ ) d'un substrat d'or nu (gauche) et d'une monocouche d'acide 8-mercaptopentanoïque (2) activée par EDC/NHS (droite)

Remarquons que la densité de greffage d'une mono-couche d'alcanethiols a été reportée à environ  $4,5 \cdot 10^{14}$  molécules/ $\text{cm}^2$ .<sup>8</sup> La concentration surfacique théorique d'un hybride de POM de type Keggin est  $9,2 \cdot 10^{-11}$  mol/ $\text{cm}^2$  soit  $5,54 \cdot 10^{13}$  molécules/ $\text{cm}^2$ .<sup>29</sup> Autrement dit, il y aura 8 molécules greffées à terminaison COOH pour une molécule d'hybride de POM à terminaison aniline.

Dès lors nous pouvons penser que ce type de dépôts présents sur la SAM-NHS ne constituera pas un frein au couplage peptidique. Nous considérons malgré tout que nous avons obtenu une SAM-NHS de qualité satisfaisante pour mener à bien un couplage peptidique avec l'hybride  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$ . En revanche, il sera probablement nécessaire d'améliorer la qualité de la préparation du substrat d'or avant d'effectuer les premières mesures électriques.

#### 4. Couplage peptidique - Greffage de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$ sur la SAM-NHS

La valeur de l'épaisseur théorique d'une monocouche complète  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  greffée par lien peptidique sur une SAM-NHS est comprise entre 4,1 et 4,8 nm (Schéma 7).

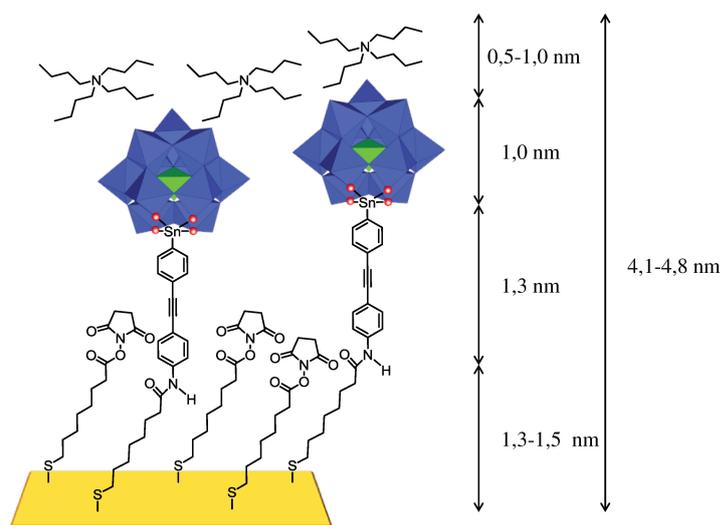


Schéma 7 - Représentation d'une couche de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  greffée sur une SAM-NHS

Les essais de couplages ont été conduits dans l'acétonitrile et nous allons illustrer que la pureté des hybrides de POM synthétisés pour un greffage est un point crucial.

Les premières conditions de couplage ont été déterminées avec un hybride  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  provenant d'une synthèse sans iodure de cuivre (I) pourtant décrit comme nécessaire plus haut.

La durée optimale d'incubation dans une solution de concentration en  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  de  $10^{-3}$  mol/L est 72 heures. Ces conditions permettent d'obtenir des épaisseurs raisonnables de l'ordre de 4,8 nm après des traitements post-greffage consistant en un rinçage du substrat dans l'acétonitrile sous ultrasons. En revanche après seulement 24h à la même

concentration, les épaisseurs mesurées se situent entre 3,1 et 3,4 nm, clairement en dessous de la valeur théorique attendue. Nous avons opéré dans les mêmes conditions un essai avec  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\mathbf{I}]$ , précurseur de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\mathbf{NH}_2]$  ne portant pas de fonction d'accroche, et ce dernier mène à une très faible augmentation d'épaisseur. Cette expérience témoigne indirectement du rôle indispensable de la fonction aniline lors du dépôt et surtout que l'augmentation d'épaisseur observée lors des couplages avec  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\mathbf{NH}_2]$  n'est pas liée à une physisorption.

Nous venons de mentionner plus haut qu'une concentration de  $10^{-3}$  mol/L suffit à atteindre des épaisseurs satisfaisantes. Ainsi, afin de réduire la quantité de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\mathbf{NH}_2]$  utilisé à chaque essai, nous avons essayé de diminuer la concentration mais il s'avère que lorsque la concentration est deux fois inférieure,  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L, les valeurs d'épaisseur mesurées, 4,1 nm, se trouvent dans la fourchette basse de la gamme attendue pour une couche complète mais cela reste satisfaisant.

Par ailleurs, nous avons montré que les couches obtenues sont résistantes à un traitement sous ultrasons dans une solution électrolytique de  $\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L dans l'acétonitrile. Cela reflète de manière indirecte le lien covalent entre l'hybride de POM et la SAM-NHS.

En résumé, les meilleures conditions, dans ce cas, sont l'incubation de la SAM-NHS pendant 72h dans une solution d'acétonitrile contenant  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\mathbf{NH}_2]$  à une concentration de  $10^{-3}$  mol/L.

L'analyse du spectre infrarouge PM-IRRAS des surfaces greffées (SAM-POM) confirme la présence de l'hybride de POM qui se traduit par l'apparition concomitante de deux bandes de vibrations  $\nu_{(\text{P}=\text{O})}$  et  $\nu_{(\text{W}-\text{O})}$  caractéristiques de la structure de type Keggin à 1088 et  $962 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Nous ne sommes pas en mesure d'observer les bandes de vibration caractéristiques de la partie polyoxométallate à plus bas nombre d'onde en raison de la fenêtre spectrale limitée de l'appareil PM-IRRAS. Nous pouvons parfois attribuer les bandes de vibration du POM en dessous de  $962 \text{ cm}^{-1}$  mais difficilement compte tenu d'un bruit de fond important dans cette région limite. En revanche l'obtention d'une multicouche a permis d'attribuer les bandes de vibration de la partie polyoxométallate du spectre PM-IRRAS sont présentées en annexe. En outre, la disparition des bandes de vibration  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$  à 1784, 1789 et  $1819 \text{ cm}^{-1}$  du groupe succinimide et l'apparition conjointe d'un massif entre 1500 et  $1700 \text{ cm}^{-1}$  confirment la réaction de la SAM-NHS avec  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\mathbf{NH}_2]$ . Ce dernier massif regroupe la bande de vibration  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$  du lien amide nouvellement formé et un épaulement apparaît à  $1662 \text{ cm}^{-1}$

qui peut être attribué à la bande de déformation  $\delta_{\text{N-H}}$  de cette fonction. Le sommet du massif est situé à  $1632 \text{ cm}^{-1}$  et cette valeur a été attribuée par le passé à la bande de vibration  $\delta_{\text{N-H}}$  de fonctions amine rémanentes.<sup>25</sup> Cela semble corroborer le fait qu'une partie seulement des fonctions terminales amine réagissent avec les hybrides de POM. Par ailleurs les bandes de vibration  $\nu_{\text{(C-H)}}$  à  $2849$  et  $2926 \text{ cm}^{-1}$  correspondent vraisemblablement à la fois aux groupements méthylène des chaînes alkyle de la SAM-COOH mais également aux groupements méthylène des cations TBA de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  (Figure 9).

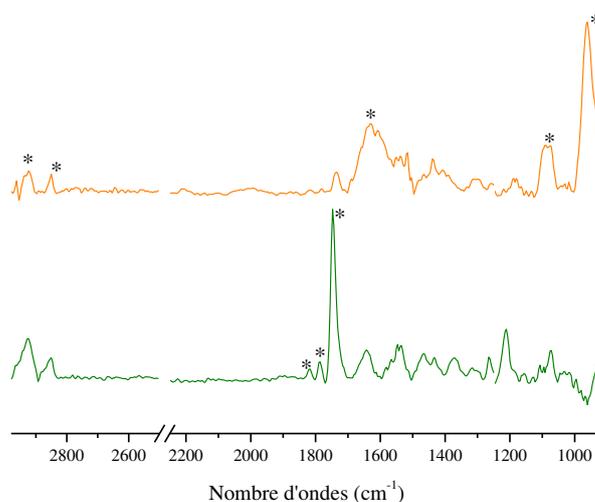


Figure 9 - Spectres PM-IRRAS de la SAM-NHS (vert) et de la SAM-POM (orange)

Malheureusement, la synthèse de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  en l'absence d'iodure de cuivre (I) n'est pas reproductible. Dès lors, nous n'avons pas pu réitérer des fonctionnalisations de surface pour finaliser toutes les caractérisations, AFM et XPS en particulier.

Une mise au point de la synthèse de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  a donc été nécessaire et, in fine, nous l'obtenons lorsque de l'iodure de cuivre (I) est ajouté au mélange réactionnel et que le produit subit une précipitation fractionnée à l'acétate d'éthyle lors des traitements post-réactionnels. Les données spectroscopiques présentées dans la partie expérimentale sont celles de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  préparé selon ce protocole.

Des greffages de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$ , préparé avec cette mise au point, aboutissent de façon erratique à des couches complètes et incomplètes, et parfois à des multicouches.

Les monocouches complètes représentent 50% des résultats et leur épaisseur varie de 4,1 à 5,0 nm en moyenne. De la même façon que pour les essais précédents, les signaux

infrarouges caractéristiques de la partie polyoxométallate sont retrouvés sur le spectre PM-IRRAS ( $\nu_{(P=O)}=1069$  et  $\nu_{(W-O)}=968$   $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 10). Dans le temps imparti de ces travaux, nous ne sommes pas parvenus à obtenir une monocouche complète sur  $[\text{Au}]_{\text{verre}}$  pour mener des caractérisations AFM.

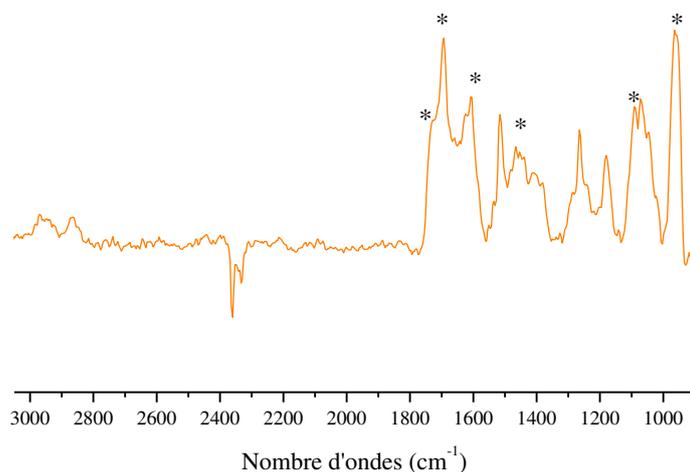


Figure 10 - Spectre PM-IRRAS de la SAM-POM complète

Les couches incomplètes représentent 40% des greffages et leur épaisseur se situe entre 2,5 et 3,0 nm environ. Par ailleurs une étude AFM de ces dernières souligne l'inhomogénéité du dépôt. Les images, jointes en annexe, font apparaître la présence d'agrégats épars de 16 à 17 nm d'épaisseur.

Enfin, les multicouches représentent 10% des résultats de greffage et leur épaisseur avoisine 6 à 8 nm. L'étude de la topographie, placée en annexe, met en évidence l'homogénéité du dépôt, malgré la formation d'une multicouche, et une rugosité avoisinant +/- 3,5 nm. Cela corrobore la faible variation d'épaisseur mesurée par ellipsométrie sur une même surface.

Finalement, nous pouvons proposer trois hypothèses pour tenter de rationaliser la non-reproductibilité de ces greffages.

Premièrement, l'ajout d'iodure de cuivre au milieu réactionnel est un changement significatif. En effet, une présence résiduelle de ce cocatalyseur subsistant après les traitements post-préparatoires est difficile, voire impossible, à détecter par les méthodes spectroscopiques que nous utilisons. La présence de ce résidu CuI lors du greffage de

$\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{NH}_2]$  sur la SAM-NHS pourrait avoir un impact sur la réactivité. Une analyse par spectroscopie XPS lors de l'obtention d'une multicouche permettra à l'avenir de déterminer la présence ou l'absence de cuivre (I).

Deuxièmement, nous avons observé la présence de dépôts de type « film organique » sur l'or nu et après la formation de la SAM-NHS. Si les films présents sur l'or nu persistent sous les SAMs formées, nous pouvons proposer que ces derniers défavorisent l'organisation de la SAM-COOH et entravent sa réactivité. D'autre part, si les films observés par AFM de la SAM-NHS se trouvent au-dessus de celle-ci, alors leur présence peut entraver directement l'approche et la réactivité de l'hybride  $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{NH}_2]$ . Une attention particulière à l'obtention de substrats d'or et d'une SAM-NHS ne présentant plus ces dépôts pourra être nécessaire pour la continuité de ce travail.

Troisièmement, les fonctions anilines ont été décrites moins réactives que les fonctions amines face à des acides carboxyliques activés par un ester N-hydroxysuccinimide et cela peut être un facteur supplémentaire de non-reproductibilité.<sup>30</sup>

Pour conclure, il apparaît plus probable qu'il s'agit en réalité d'une convergence de ces trois hypothèses pouvant rationaliser la non reproductibilité de ces tentatives de greffage. Finalement une fonction aniline, peu réactive, ne sera sans doute pas avantagée en présence de résidu CuI non négligeable et/ou d'une SAM-NHS soit peu organisée soit couverte de « films organiques ».

Afin d'améliorer l'efficacité du greffage, nous avons mené des tentatives avec des activateurs différents par dépôt de goutte : le *N,N'*-Diisopropylcarbodiimide (DIC) et le chloroformiate d'isobutyle (Schéma 8). Les résultats ont montré la formation de couches incomplètes d'environ 2 nm d'épaisseur après incubation dans une solution de  $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{NH}_2]$  dans l'acétonitrile  $10^{-3}$  mol/L pendant 72h. Cela signifie que l'activation par EDC/NHS n'est pas remise en cause parce que la réactivité de  $\mathbf{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{NH}_2]$  envers d'autres activateurs semble a minima similaire voire moins bonne.



à obtenir une monocouche complète puisque qu'un hybride  $\mathbf{K}_{Sn}^W[\mathbf{NH}_2]$  prend la place de 8 fonctions COOH sur une SAM-COOH soit 12,5% de fonctions COOH ayant réagi.

L'épaisseur mesurée par ellipsométrie d'une SAM-COOH/50% varie de 0,8 à 1 nm. Cela est légèrement plus bas que la valeur théorique 1,2-1,3 nm. Cette différence peut être expliquée par la formation de domaine, par exemple par des liaisons hydrogène entre les terminaisons COOH, qui entraîne une moins bonne répartition globale.<sup>32</sup> Nous considérons que nous avons obtenu une monocouche suffisamment organisée pour poursuivre. L'analyse des images AFM montre une surface texturée de rugosité environ 1 nm (Figure 11).

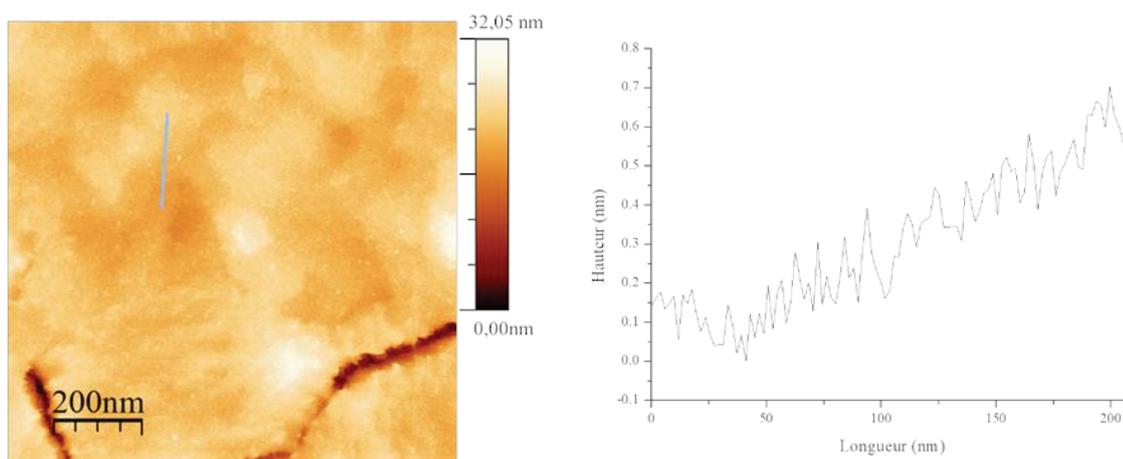


Figure 11 - Image AFM d'une SAM-COOH/50%  $1\mu\text{m}^2$  (gauche), et profil d'épaisseur correspondant (droite)

Nous présentons deux activations dans des conditions différentes avec EDC/NHS sur la SAM-COOH/50%. La première est faite dans l'eau par dépôt de goutte d'une solution aqueuse de EDC/NHS suivie d'étapes de rinçage et de séchage et le greffage de  $\mathbf{K}_{Sn}^W[\mathbf{NH}_2]$  a lieu dans une solution d'acétonitrile (surface 1, Figure 12-1) comme précédemment. La seconde activation est conduite dans un mélange éthanol/acétonitrile, elle n'est pas suivie de rinçage et le greffage de  $\mathbf{K}_{Sn}^W[\mathbf{NH}_2]$  a lieu par ajout d'une solution acétonitrile de  $\mathbf{K}_{Sn}^W[\mathbf{NH}_2]$  dans le mélange d'activation aboutissant à une solution finale d'incubation également de  $\mathbf{K}_{Sn}^W[\mathbf{NH}_2]$   $10^{-3}$  mol/L (surface 2, Figure 12-2).

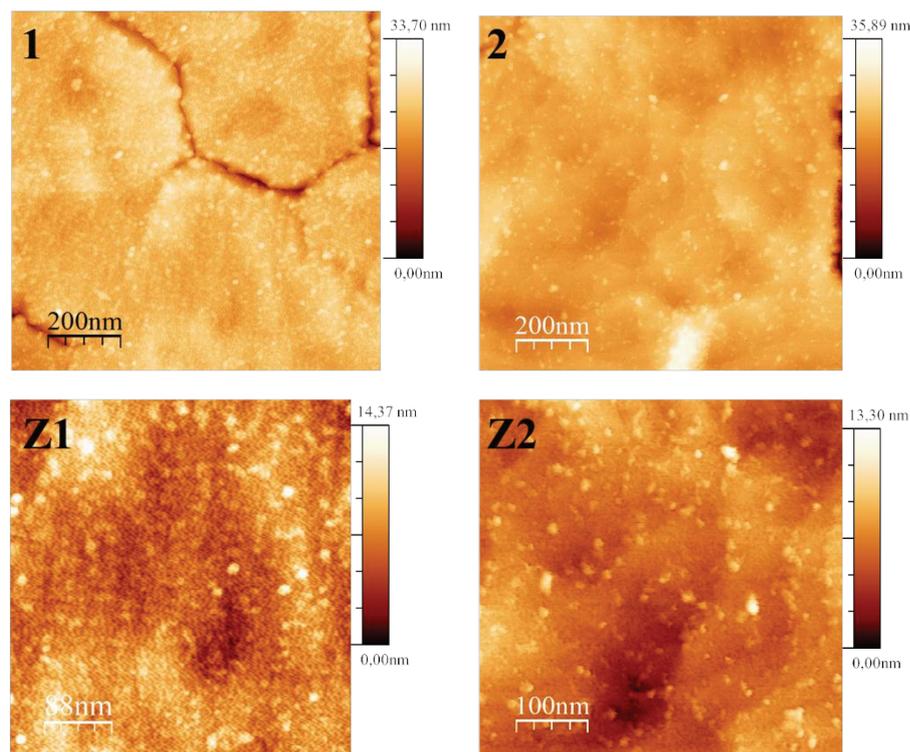


Figure 12 - Images AFM  $1\mu\text{m}^2$  d'une couche de  $\text{K}^{\text{W}}\text{Sn}[\text{NH}_2]$  greffée sur une SAM-COOH/50% activée par EDC/NHS dans l'eau (1), dans un mélange  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$  (2) et zooms (Z1 et Z2)

L'analyse des images AFM fait apparaître des différences selon le mode d'activation choisi. Lorsque cette dernière est menée dans l'eau (surface 1), seuls quelques agrégats épars de 10 nm de hauteur sont présents et des agrégats de 4-6 nm de hauteur sont répartis de façon homogène sur une SAM de rugosité environ 3 nm (Figure 12-1). Lorsque l'activation est menée dans un mélange acétonitrile/éthanol (surface 2), quelques agrégats d'environ 15 nm sont présents et des dépôts de 2 à 6 nm d'épaisseur sont uniformément répartis sur la surface (Figure 12-2). L'activation dans un mélange acétonitrile/éthanol aboutit à une répartition d'agrégats plus distincts que lorsque l'activation est menée dans l'eau et cela semble être la voie la plus prometteuse (Figure 12-Z1 et Z2).

L'analyse de ces surfaces par PM-IRRAS n'est pas possible en raison de la quantité trop faible de POMs greffés. En revanche une analyse XPS de la surface 1 permet de montrer la présence, sur la surface, de tungstène (VI) à 35,94 (4f 7/2) et 38,07 (4f 5/2) eV et d'étain (IV) à 487,09 (3d 5/2) et 495,54 (3d 3/2) eV (Figure 13). La présence de ces éléments, particulièrement le fait que les signaux du tungstène ne soient pas dans le bruit de fond du spectre, confirme la présence de  $\text{K}^{\text{W}}\text{Sn}[\text{NH}_2]$  sur la surface.

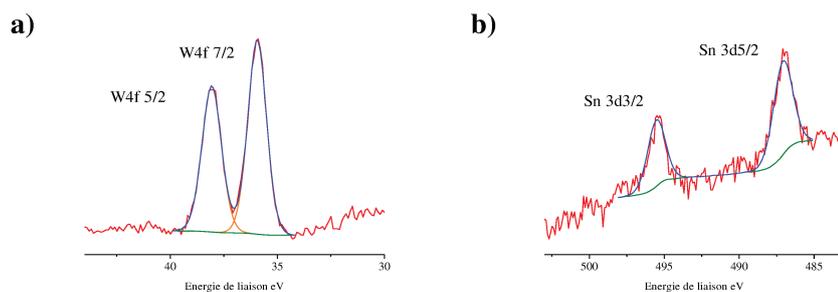


Figure 13 - Spectre XPS des éléments W4f (a) et Sn3d (b) d'une couche de  $K^W_{Sn}[NH_2]$  greffée sur une SAM-COOH/50% activée par EDC/NHS dans l'eau

L'activation EDC/NHS sur une SAM-COOH25% n'a pas été conduite par dépôt de goutte dans l'eau car l'hydrophobicité de la surface augmente avec l'augmentation du pourcentage des groupements méthyle terminaux. Des images AFM d'une couche greffée de  $K^W_{Sn}[NH_2]$  sur la SAM-COOH/25% par activation EDC/NHS dans un mélange acétonitrile/éthanol, permettent de montrer la formation d'agrégats de 2-4 nm de hauteur avec une rugosité entre ces derniers d'environ 1 nm (Figure 14). Quelques agrégats insignifiants de 60-80 nm de hauteur sont probablement dus à une légère pollution. Les agrégats sont répartis de la même manière que sur la SAM-COOH/50% et ils sont globalement plus petits.

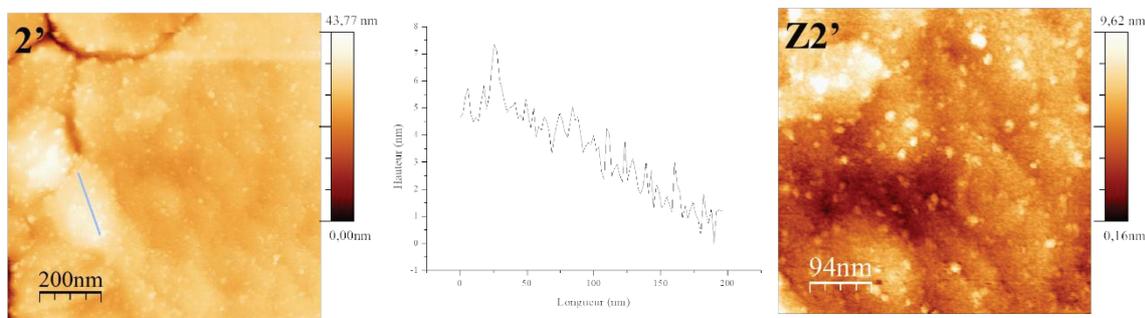


Figure 14 - Images AFM  $1\mu m^2$  d'une couche de  $K^W_{Sn}[NH_2]$  greffée sur une SAM-COOH/25% activée par EDC/NHS dans un mélange  $CH_3CN/EtOH$  (2'), profil et zoom (Z2')

Ces résultats encourageants nous invitent à revoir les conditions d'activation pour le greffage d'une couche complète.

## 6. Conclusion

Nous avons mené le couplage de  $\mathbf{K}^{\mathbf{W}}_{\mathbf{Sn}}[\mathbf{NH}_2]$  sur une SAM-COOH menant à une monocouche complète pour la moitié des essais. Des efforts doivent être fournis pour rendre le couplage total et reproductible, notamment en utilisant un hybride de POM à terminaison amine primaire. De plus, les investigations de dilutions menées sur des SAMs-COOH diluées à 50 et 25 % sont encourageantes et demandent un approfondissement pour infirmer ou confirmer nos premières observations.

Plus généralement, à l'avenir, des études statistiques devront être menées sur de multiples essais et elles permettront probablement d'extraire des tendances afin de déterminer plus finement les paramètres de contrôle des SAM-POM (incomplètes, complètes ou multiples) que nous souhaitons préparer.

Afin d'obtenir une monocouche complète, il est possible d'envisager de mener un couplage avec un hybride de POM à terminaison amine aliphatique,  $((n\text{-hexyl})_4\mathbf{N})_4[\mathbf{SiW}_{11}\mathbf{O}_{39}\{\mathbf{O}(\mathbf{SiCH}_2\mathbf{CH}_2\mathbf{CH}_2\mathbf{NH}_2\cdot\mathbf{HCl})_2\}]$ , potentiellement plus réactif.<sup>33</sup>

#### IV. Couplage de $K^W_{Sn}[COOH]$ sur une SAM à terminaison $NH_2$

##### 1. Introduction / Contextualisation

Des exemples récents de l'équipe ont montré la formation d'un lien covalent par couplage peptidique entre une résine mésoporeuse SBA-15 fonctionnalisée par une amine et un hybride de POM phosphonate à terminaison acide  $(n-Bu_4N)NaH[As^{III}W_9O_{33}\{P(O)-CH_2CH_2CO_2H\}_2]$  (Figure 15).<sup>34-36</sup>

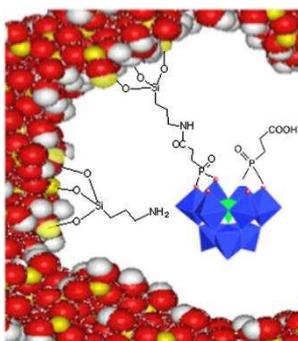


Figure 15 - Représentation schématique de  $(n-Bu_4N)NaH[As^{III}W_9O_{33}\{P(O)-CH_2CH_2CO_2H\}_2]$  greffé sur une résine SBA-15 fonctionnalisée par des terminaisons amines<sup>35</sup>

L'activation du couplage est directement inspirée de travaux antérieurs de l'équipe sur le couplage homogène des hybrides de POM de type Wells-Dawson et Keggin à terminaison COOH. En effet, il y a une dizaine d'années, Hasenknopf et al. ont conduit une étude avec des hybrides de POM de type Wells-Dawson fonctionnalisés par un bras alkyle à terminaison COOH ( $D^W_{Sn}[\text{sat.CO}_2H]$ ) et ils ont posé les conditions de post-fonctionnalisation via un couplage peptidique avec différentes amines ou thiols.<sup>37-39</sup> Le chloroformiate d'isobutyle s'est révélé être un agent d'activation efficace de la fonction COOH en présence de triéthylamine. Le produit d'activation a été isolé et suit une réactivité interne, en famille Wells-Dawson, menant à une cyclisation par acylation sur un pont W-O-Sn. Ces espèces identifiées ont permis l'obtention de produits de couplage par leur mise en présence avec une amine ou un thiol conduisant à un lien amide ou thioester (Figure 16-haut).

En revanche, en famille Keggin fonctionnalisé par une chaîne alkyle ( $K^W_{Sn}[\text{sat.CO}_2H]$ ), l'isolation du produit d'activation ne présente pas la même réactivité, aucune acylation n'a lieu. De plus, aucun produit de couplage avec une amine ou un thiol n'est décrit avec cet hybride de POM COOH activé (Figure 16-bas).

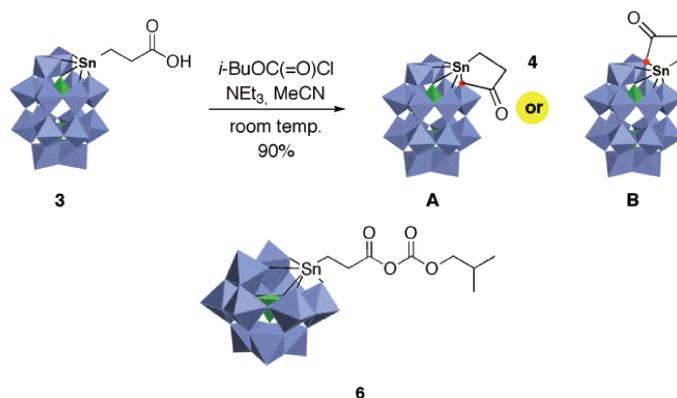


Figure 16 - Représentation de la voie d'activation d'un hybride de POM de type Wells-Dawson à terminaison COOH par le chloroformiate d'isobutyle (haut) et d'un hybride de POM de type Keggin activé par le chloroformiate d'isobutyle (bas). 3 :  $D_{Sn}^W[CH_2CH_2CO_2H]$ ,  $D_{Sn}^W[CH_2CH_2CO_2H]$  activé conformation A et B, 6 :  $K_{Sn}^W[CH_2CH_2CO_2H]$  activé<sup>39</sup>

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de mener un couplage entre  $K_{Sn}^W[COOH]$  (décrit dans le chapitre 2) et une monocouche auto-assemblée à terminaison amine (SAM-NH<sub>2</sub>) (Schéma 9).

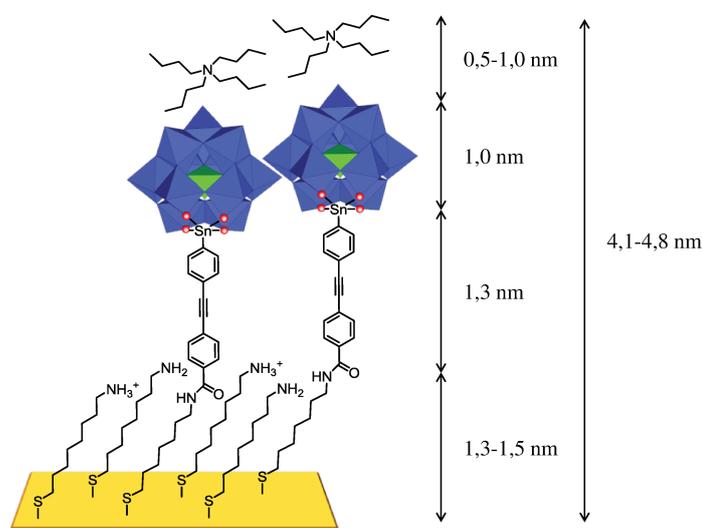


Schéma 9 - Représentation d'une couche de  $K_{Sn}^W[COOH]$  greffée sur une SAM-NH<sub>2</sub>

Nous avons commencé par évaluer le couplage de  $K_{Sn}^W[COOH]$  activé par le chloroformiate d'isobutyle en présence d'une alkylamine en solution. Après avoir vérifié la faisabilité du couplage par cette voie d'activation, nous avons produit des SAMs d' amino-alkylthiols sur or (SAM-NH<sub>2</sub>) afin d'opérer un couplage peptidique avec  $K_{Sn}^W[COOH]$ .

## 2. Couplage en solution

Contrairement au couplage de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  sur une SAM-COOH, aucun travail antérieur n'a été mené sur un couplage entre  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  et une SAM-NH<sub>2</sub> sur surface plane. Une série d'expériences a été suivie en solution homogène afin de confirmer l'efficacité du couplage entre  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  et une amine aliphatique, l'hexylamine. Par ailleurs, les travaux de Hasenknopf et al. ne font pas mention d'une quelconque réactivité de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{sat.CO}_2\text{H}]$  à l'égard d'une amine ou d'un thiol (Figure 16). Les essais en solution que nous avons menés avec ce dernier n'ont pas abouti à la formation d'un lien peptidique. Il est possible que la flexibilité du bras de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{sat.CO}_2\text{H}]$  activé, absente dans  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  dont le bras est rigide, permet une interaction entre la terminaison anhydride acide et la partie polyoxométallate entravant potentiellement la réactivité avec une amine. Cette hypothèse peut être appuyée par le fait qu'en famille Wells-Dawson, l'intermédiaire réactionnel de  $\mathbf{D}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]$  activé forme deux espèces stabilisées à 5 chaînons selon deux conformations figées A et B. Nous n'avons donc pas poursuivi les investigations avec  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{sat.CO}_2\text{H}]$  (Figure 16).

$\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L) est dissous dans une solution d'acétonitrile sec contenant 20 équivalents de triéthylamine distillée puis la solution est refroidie à 0°C. 1,5 équivalents de chloroformiate d'isobutyle sont ajoutés et après 5 min d'agitation le mélange est remis à température ambiante. 3,0 équivalents d'hexylamine sont alors ajoutés au mélange et le produit de couplage est obtenu après une nuit de réaction.

Par étude des spectres de RMN <sup>1</sup>H avant et après couplage, nous observons que le doublet des protons aromatiques de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  originellement à  $\delta = 8,00$  ppm est blindé. La diminution de son intensité et l'apparition concomitante d'un triplet à  $\delta = 7,16$  ppm correspondant au proton de la fonction amide confirment l'efficacité du couplage et nous permettent de déduire un taux de conversion de 94% par intégration relative des signaux du spectre de RMN <sup>1</sup>H (Figure 17).

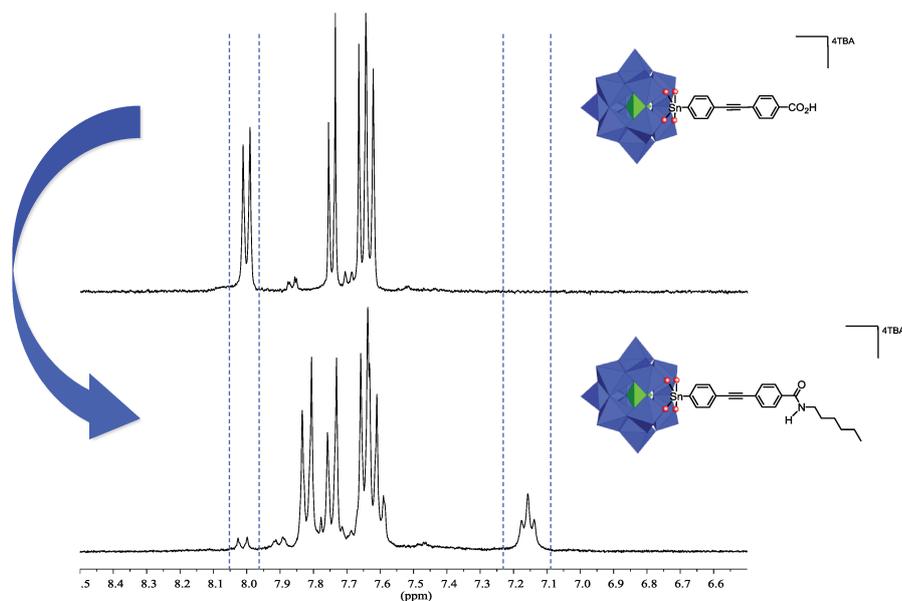


Figure 17 - Spectres RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  (haut) et du produit de couplages avec l'hexylamine (bas) dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Remarquons que doubler le nombre d'équivalents d'activateur ou d'amine, augmenter le temps de réaction ou la concentration de l'hybride de POM ne permettent pas d'améliorer le taux de conversion. Nous avons également essayé des ajouts successifs d'activateur à  $0^\circ\text{C}$  et d'hexylamine à température ambiante et cela n'affecte pas non plus le taux de conversion.

In fine, nous avons montré, avec des conditions optimisées, que nous sommes capables de former une liaison amide entre un hybride de POM de type Keggin à terminaison  $\text{COOH}$  à chaîne rigide,  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$ , et une amine aliphatique par activation avec le chloroformiate d'isobutyle. De facto, nous pouvons penser, grâce à cette vérification, que  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  sera réactif vis-à-vis d'une  $\text{SAM-NH}_2$  via une activation avec le chloroformiate d'isobutyle et pourra ainsi être greffé.

### 3. Couplage de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ avec une amine

Afin d'éviter la présence de sels formés lors de l'activation de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  en solution, nous avons souhaité isoler ce produit d'activation  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  d'autant plus que les essais de greffage dans un mélange de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$ , d'activateur et de triéthylamine dans l'acétonitrile ne conduisent pas à l'augmentation d'épaisseur attendue pour une monocouche complète. De plus, l'isolation du produit d'activation  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  minimisera le nombre des réactifs présents dans la solution de couplage de la SAM- $\text{NH}_2$ .

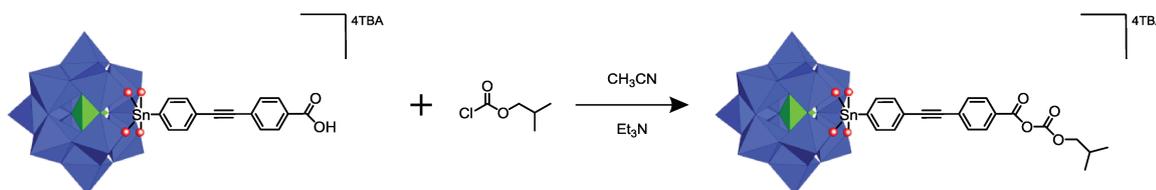


Schéma 10 - Voie de synthèse de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$

$\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  se forme par réaction du chloroformiate d'isobutyle avec  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  en solution acétonitrile à  $0^\circ\text{C}$  et en présence de triéthylamine (Schéma 10). Un solide précipite par addition d'un excès d'éther diéthylique. Ce dernier est repris dans un minimum d'acétonitrile après avoir été extrait par centrifugation. Le solide précipite alors par addition d'un excès de dichlorométhane/éther diéthylique (15/1vol.) au filtrat puis il est mis plusieurs fois en suspension dans l'éther diéthylique suivi d'étapes de centrifugation. Après remise en solution dans un minimum d'acétonitrile, il est ensuite soumis à un traitement en présence de résine amberlite<sup>®</sup> enrichie en cations TBA. Cette suspension est alors filtrée puis le produit précipite par addition du même mélange dichlorométhane/éther diéthylique au filtrat. Après plusieurs mises en suspension dans l'éther diéthylique suivie de centrifugations,  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  est obtenu sous la forme d'un solide orange pâle avec une pureté satisfaisante.

L'analyse du spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre le déplacement très léger des doublets correspondant aux protons aromatiques par rapport à ceux du précurseur  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$ . En outre, l'apparition d'un doublet à  $\delta = 4,13$  ppm attribué aux deux protons du groupement méthylène lié à un atome d'oxygène confirme l'activation de la fonction acide carboxylique (Figure 18).

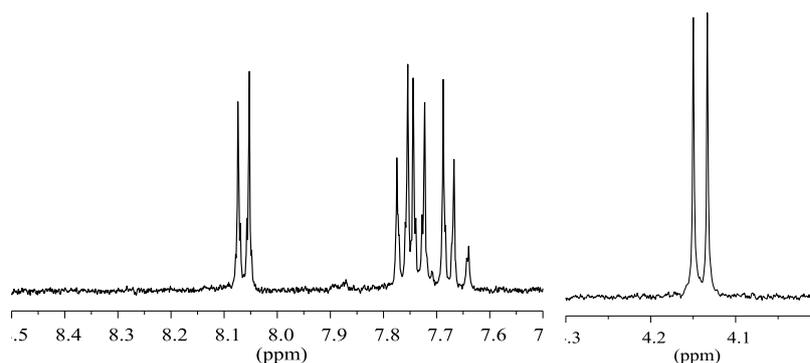


Figure 18 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

Par analyse du spectre infrarouge, nous observons que la bande de vibration à  $1709\text{ cm}^{-1}$  attribuée à  $\nu\text{C}=\text{O}$  de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$  évolue en deux nouvelles bandes de vibration à  $1802$  et  $1740\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux deux liaisons  $\text{C}=\text{O}$  de la fonction activée. De plus, les nouvelles bandes de vibrations à  $1199$  et  $1170\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations asymétrique et symétrique de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  respectivement. Tout cela confirme ainsi la formation de  $-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{O}-i\text{-Bu}$  (Figure 19).

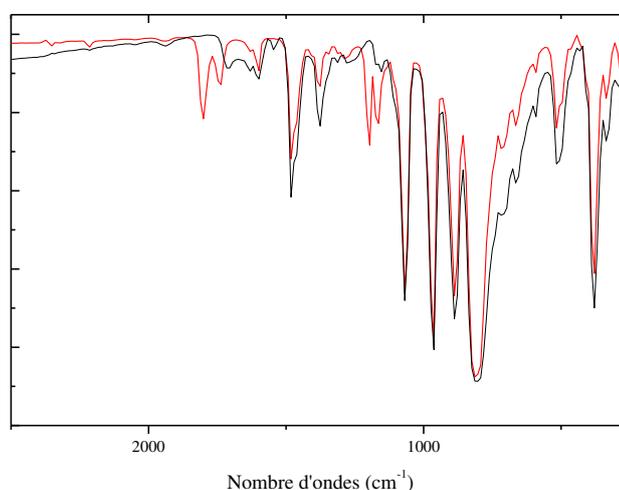


Figure 19 - Spectres infrarouges de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$  (noir) et  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  (rouge) en pastille KBr de  $2500$  à  $250\text{ cm}^{-1}$

Nous avons donc réussi à isoler de façon satisfaisante  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ , forme activée de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$ . De fait nous avons voulu vérifier sa bonne réactivité en solution envers une amine.

$\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  est dissout dans l'acétonitrile et 3 équivalents d'hexylamine sont ajoutés à la solution, et la solution agitée pendant 24h à température ambiante. Une

fraction du mélange est prélevée et un solide est précipité par addition d'un excès d'éther diéthylique. Cette fraction est analysée par spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$ .

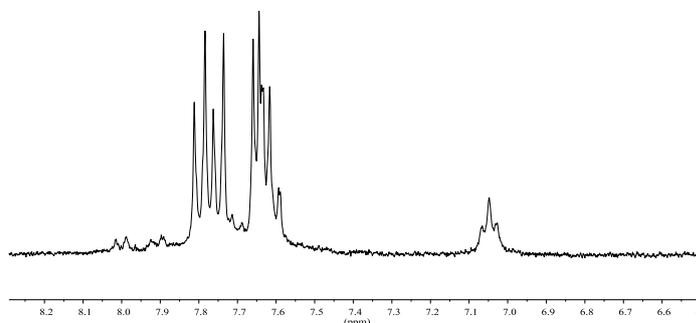


Figure 20 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  couplé avec l'hexylamine dans  $\text{CD}_3\text{CN}$

L'apparition, sur le spectre RMN  $^1\text{H}$ , d'un triplet à  $\delta = 7,05$  ppm correspondant au proton amidique et le déplacement concomitant du doublet initialement présent à  $\delta = 8,05$  ppm correspondant aux protons aromatiques les plus proches de la fonction activée du précurseur confirment que le couplage a lieu. Cependant, remarquons la présence d'un doublet à  $\delta = 7,99$  ppm qui ne présente pas de couplage à l'étain et qui est probablement une partie de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  désactivé par hydrolyse partielle en  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$ . L'intégration relative de ces signaux donne une estimation de la formation du produit de couplage à 83% et l'hydrolyse de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  à 17% (Figure 20).

Remarquons que le triplet du proton amidique à  $\delta = 7,05$  ppm se trouvait à  $\delta = 7,15$  ppm lors des essais précédents en solution (Figure 17-bas et Figure 20). Une publication de 2013 relate que la conformation de la liaison amide peut avoir une influence sur le déplacement chimique du proton amidique pouvant varier de  $\pm 0,5$  ppm. Nous pouvons alors négliger cette différence dans notre cas et considérer qu'il s'agit du même produit de couplage que celui obtenu à partir de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$ .<sup>40</sup>

Pour conclure, nous avons préparé et isolé un hybride de POM à terminaison acide carboxylique activée qui conduit au couplage peptidique, en présence d'une amine, avec un taux de conversion satisfaisant. Nous pouvons dès lors greffer ce dernier sur une SAM-NH<sub>2</sub> en évitant l'introduction de co-réactifs qui pourraient former des résidus tels que des sels peu solubles en solvant organiques

#### 4. Préparation de la SAM-NH<sub>2</sub>

La méthode de dépôt de cette SAM est très proche de celle exposée pour la préparation de la SAM-COOH. Le substrat d'or est plongé pendant 24h dans une solution éthanolique de 8-aminooctane-1-thiol  $10^{-4}$  mol/L à l'abri de la lumière.

La valeur théorique d'épaisseur d'une monocouche auto-assemblée de 8-aminooctane-1-thiol sur or est entre 1,5 et 1,3 nm en fonction de l'angle d'inclinaison  $\theta$  (0-30°) considéré par rapport à la normale (Schéma 11).

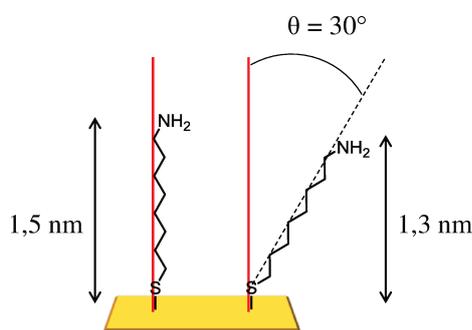


Schéma 11 - Représentation de 8-aminooctane-1-thiol greffé sur une surface d'or avec  $\theta$  l'angle d'inclinaison par rapport à la normale

Les mesures d'épaisseur sont faites après un bain de 20 minutes suivi dans l'éthanol d'un rinçage. Sur 37 échantillons analysés, 43% des mesures sont comprises entre ces bornes 1,3-1,5 nm et lorsque nous considérons les bornes 1,1-1,7 nm, soit un écart de 0,2 nm, alors 92% des mesures se trouvent au sein de ces limites (Figure 21).

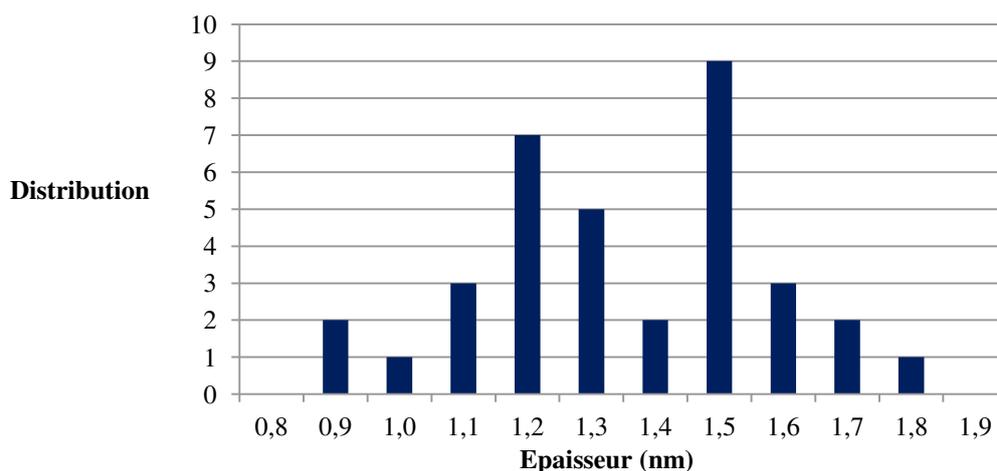


Figure 21 - Distribution des épaisseurs moyennées mesurées par ellipsométrie pour une SAM-NH<sub>2</sub> (37 échantillons)

De fait, nous pouvons affirmer que la procédure que nous utilisons mène à la formation de monocouches auto-assemblées de 8-aminoctane-1-thiol sur or. Il semblerait que deux tendances principales se profilent dans la distribution, la première est la formation de couche avec un angle d'inclinaison  $\theta = 30^\circ$  avec un maximum à 1,2 nm (partie gauche de la distribution) et la seconde est la formation de couche avec un angle d'inclinaison  $\theta \approx 0^\circ$  avec un maximum à 1,5 nm (partie droite de la distribution).

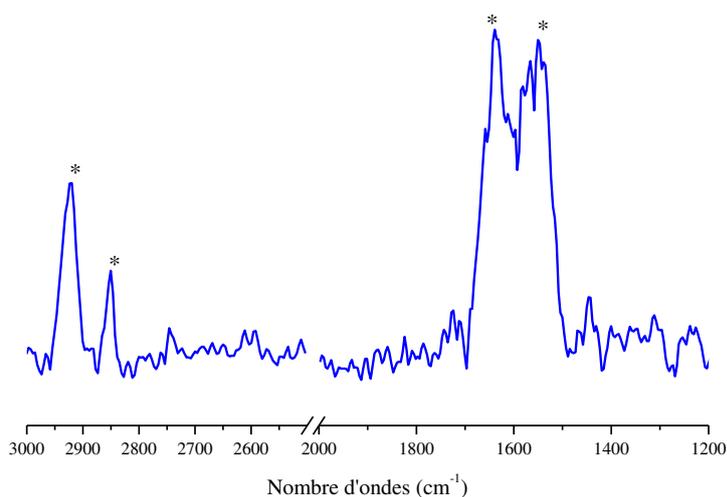


Figure 22 - Spectre PM-IRRAS d'un substrat SAM-NH<sub>2</sub>

Le spectre infrarouge PM-IRRAS d'une monocouche de 8-aminoctane-1-thiol sur or présente des bandes de vibrations à 1650-1635 et 1555-1530 cm<sup>-1</sup> qui sont attribuées à la

déformation  $\delta_{N-H}$  du groupement amine et ammonium respectivement.<sup>41</sup> De plus, deux bandes de vibration à 2924 et 2851  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations  $\nu_{C-H}$  des groupements méthylènes, attestent de la présence des chaînes alkyles (Figure 22).

La topographie de ces couches a été caractérisée par AFM sur or sur mica. Nous pouvons observer la présence d'agrégats non négligeables mais disparates. Il apparaît donc nécessaire d'effectuer un traitement supplémentaire afin d'éliminer ces derniers. Cependant la rugosité des terrasses entre les agrégats est satisfaisante et elle approche +/- 0,5 nm caractéristique de la formation d'une monocouche (Figure 23-gauche).

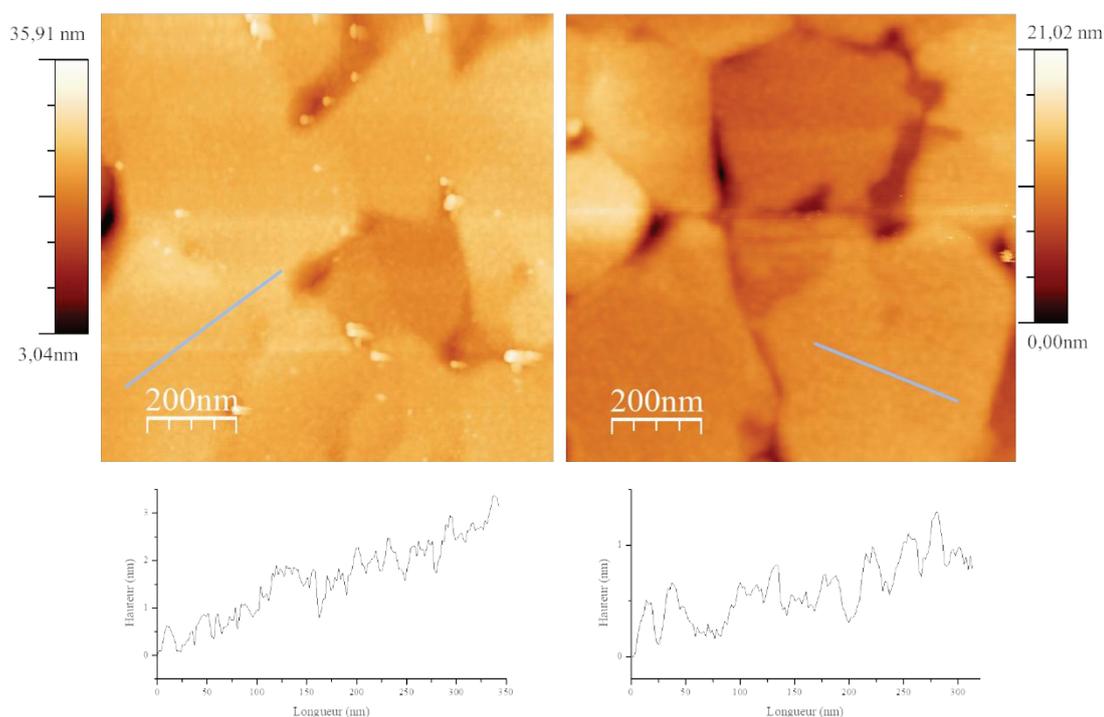


Figure 23 - Images AFM d'une SAM-NH<sub>2</sub> avant TBAOH 1 mol/L 1 minute (gauche) 1 $\mu\text{m}^2$  et profil et après traitement TBAOH 1 mol/L 1 minute (droite) 1 $\mu\text{m}^2$  et profil

Par ailleurs, le 8-aminoctane-1-thiol utilisé pour la préparation de SAM sur or se trouve en réalité sous la forme d'un sel hydro-chlorure qui présente une fonction ammonium terminale. Or un couplage peptidique implique la présence d'une fonction amine nucléophile dont l'atome d'azote porte un doublet non liant qui n'est pas libre sur une fonction ammonium. Afin d'obtenir un maximum de fonctions amines terminales, nous avons mené un traitement supplémentaire de la surface avec une base.

### Chapitre 3 - Un greffage en deux étapes

Un traitement de la surface par une solution commerciale de TBAOH dans du méthanol à 1 mol/L pendant 45-60s a permis de montrer que les agrégats observés précédemment ont été éliminés. En outre, l'aspect de la surface reste le même et la rugosité est de l'ordre de +/- 0,5 nm, similaire à celle mesurée entre les agrégats avant le traitement (Figure 23-droite).

Malheureusement, un suivi infrarouge ne permet pas de discriminer totalement les signaux appartenant aux fonctions amine ou ammonium (Figure 24). Comme nous l'avons exposé précédemment, une bande de vibration pointée à  $1550\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la déformation N-H d'une amine protonée et des bandes de vibration de déformation N-H d'une fonction amine entre  $1650\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ .<sup>41</sup> Nous observons des massifs d'intensité relative similaire à ceux observés avant le traitement ce qui ne nous permet pas de conclure sur l'efficacité de la déprotonation.

En outre, les mesures d'épaisseur ne varient pas significativement après ce traitement et elles attestent d'une couche préservée (Figure 25).

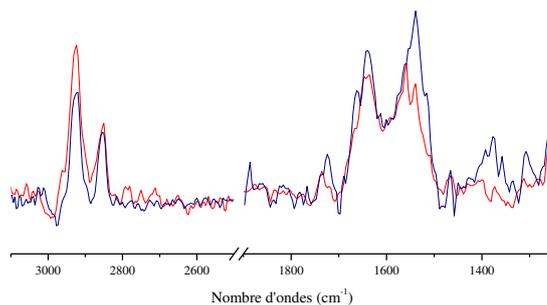


Figure 24 - Spectre PM-IRRAS d'un substrat SAM-NH<sub>2</sub> avant TBAOH 1mol/L 1 min. (bleu), après (rouge)

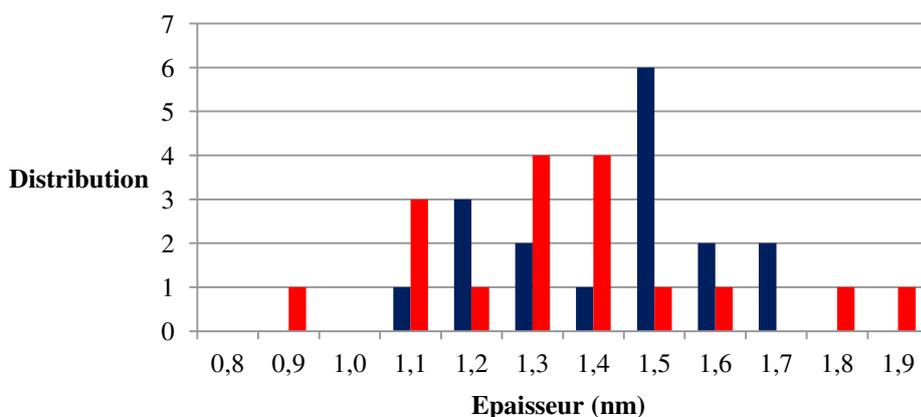


Figure 25 - Distribution des épaisseurs moyennées mesurées par ellipsométrie pour une SAM-NH<sub>2</sub> avant traitement TBAOH (bleu), après (rouge)

Nous avons mené un essai de couplage avec  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  après ce traitement mais cela n'a pas fonctionné. Deux hypothèses ont émergé : soit la déprotonation n'a pas été suffisante soit les POMs étant sensibles aux ions hydroxydes,  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  se dégrade à l'approche de la surface à cause de la présence résiduelle d'ions hydroxyde provenant du traitement.

N'ayant pas de solution TBAOH dans le méthanol plus concentrée, nous avons prolongé la durée du bain de TBAOH dans le méthanol à 5 min. Malheureusement, cela engendre une diminution non négligeable de l'épaisseur de la SAM et cela traduit par conséquent sa détérioration.

La seconde hypothèse nous a conduit à mener un traitement avec une solution de TBAOH diluée à 0,1 mol/L pendant 45-60s afin d'éviter d'éventuelles traces d'ions hydroxyde. Sans surprise, l'épaisseur de la SAM est préservée mais il faudra s'assurer de l'efficacité suffisante de la déprotonation.

L'étude des spectres infrarouge des surfaces ne permettant pas de déterminer l'efficacité de la déprotonation, la spectroscopie XPS est une méthode qui convient car elle permet de suivre la nature des fonctions terminales.

Avant le traitement par TBAOH, le spectre XPS de l'azote N1s montre deux signaux. L'un à 401,57 eV correspond à l'atome d'azote d'une fonction ammonium, l'autre à 399,42 eV correspond à l'atome d'azote de la fonction amine. Une déconvolution des pics permet de trouver un taux de 45,9% de fonction ammonium contre 54,1% de fonction amine (Figure 26-a).

Après le traitement par TBAOH, le spectre XPS N1s conserve les mêmes signaux mais les proportions de chacun d'entre eux changent et le taux des fonctions ammonium chute à 17,4% tandis que celui des amines s'élève à 82,6% (Figure 26-b). Cela permet de conclure que la SAM-NH<sub>2</sub> présente suffisamment de terminaison amine pour réagir avec  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$ .

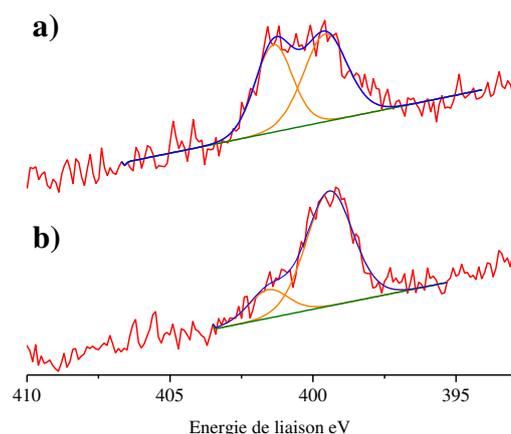


Figure 26 - Spectre XPS de  $N1s$  de haute résolution d'une SAM-NH<sub>2</sub> greffée sur or, avant TBAOH 0,1 mol/L 1 minute (a) et après TBAOH 0,1 mol/L 1 minute (b)

Pour conclure, une monocouche auto-assemblée de 8-aminoctane-1-thiol sur substrat d'or ayant les caractéristiques souhaitées, homogène et majoritairement à terminaisons amines, est obtenue par un traitement supplémentaire dans une solution de TBAOH 0,1 mol/L pendant 45-60s. Nous pouvons à présent poursuivre les essais de couplage sur ces monocouches SAM-NH<sub>2</sub> a priori suffisamment réactives.

Comme nous l'avons décrit plus haut, le couplage en solution permet de créer le lien peptidique entre une amine aliphatique et la fonction acide carboxylique activée de  $K^W_{Sn}[(CO_2)_2C_4H_9]$ .

Désormais, en possession d'une SAM-NH<sub>2</sub> et des conditions favorables du couplage de  $K^W_{Sn}[(CO_2)_2C_4H_9]$  avec une amine, nous pouvons entreprendre des essais de couplage sur surface.

### 5. Greffage de $K^W_{Sn}[(CO_2)_2C_4H_9]$ sur une SAM-NH<sub>2</sub>

Nous avons donc placé un substrat d'or modifié par une SAM-NH<sub>2</sub> dans une solution de  $K^W_{Sn}[(CO_2)_2C_4H_9]$  dans l'acétonitrile à  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L. Après 24h d'incubation et des rinçages avec de l'acétonitrile, l'augmentation d'épaisseur mesurée par ellipsométrie est de 0,7 nm seulement. La variation d'épaisseur théorique attendue est comprise entre 2,8 et 3,3 nm (Schéma 9). Notons que l'augmentation de la concentration de la solution d'hybride de POM n'a pas d'influence sur la variation d'épaisseur observée.

Nous pouvons faire l'hypothèse que les traces d'ammonium terminaux de la surface apportent une difficulté supplémentaire à la réactivité malgré un taux de présence relativement faible, moins de 20%. Il est possible qu'une interaction électrostatique entre la SAM chargée et les hybrides de POM déjà présents limite l'approche des autres hybrides de POM et ralentit voire empêche le couplage d'être complet. Dès lors nous avons mené des essais de couplage en présence d'une base, la triéthylamine, pour favoriser les échanges acide/base à la surface et pour tenter de favoriser la réaction de couplage.

La triéthylamine est choisie car son pKa (10,78) est supérieur au pKa apparent (6,4-6,8) d'une SAM-NH<sub>2</sub> de 8-amino-octane-1-thiol. Cela suggère qu'une SAM-NH<sub>2</sub> plongée dans une solution contenant de la triéthylamine conduit préférentiellement à un taux de groupements amine plus important que de groupements ammonium terminaux.<sup>42,43</sup> A minima, nous espérons qu'une dynamique d'échange permette de favoriser la réaction de couplage.

Malheureusement, en présence d'un excès (5 équivalents), ou d'un large excès de triéthylamine (20 équivalents), les variations d'épaisseur mesurées avoisinent toujours 1 nm.

L'analyse du spectre infrarouge n'est pas immédiate avec ce type de sub-monocouche. Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, une couche complète de POMs greffés signifie qu'une fonction terminale de la SAM sur 8 réagit avec la fonction terminale du POM. Les signaux de la liaison amide se trouvent dans la même région, 1500-1650 cm<sup>-1</sup>, que ceux des groupements amine et ammonium. En effet, Mercier et al. ont attribué deux bandes de vibration du groupement amide à 1655 et 1545 cm<sup>-1</sup>.<sup>24,41</sup>

De fait, il est difficile de discriminer la contribution de la fonction amide des fonctions amine et ammonium persistantes sur la SAM (région 1649-1538 cm<sup>-1</sup>), en particulier d'une sub-monocouche pour laquelle moins d'une fonction amine sur 8 aurait réagi avec l'hybride de POM.

Cependant, il est possible de penser que des POMs soient déposés sur la surface, les bandes de vibrations observées à 1069 et 968 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations  $\nu_{P-O}$  et  $\nu_{W=O}$  respectivement de la partie polyoxométallate.

Remarquons que les bandes de vibration attribuées aux groupements méthylènes des chaînes aliphatiques de la SAM demeurent à 2923 et 2850 cm<sup>-1</sup>. Cela confirme l'intégrité de la SAM-NH<sub>2</sub> de départ (Figure 27).

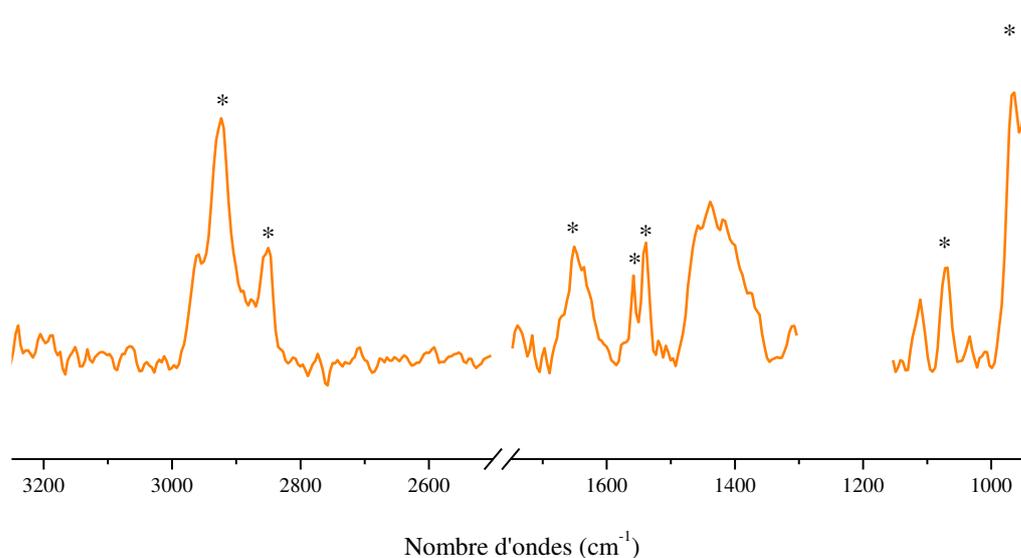


Figure 27 - Spectre PM-IRRAS d'une sub-monocouche  $K_{Sn}^W[COOH]$  sur une  $SAM-NH_2$

De plus une analyse XPS d'une sub-monocouche permet d'attester la présence, entre autre, de tungstène (VI) à 35,76 (4f 7/2) et 37,91 (4f 5/2) eV et d'étain (IV) à 487,09 (3d 5/2). Le signal du tungstène ne se trouve pas dans le bruit de fond du spectre et suggère donc la présence non négligeable d'hybrides de POM (Figure 28).

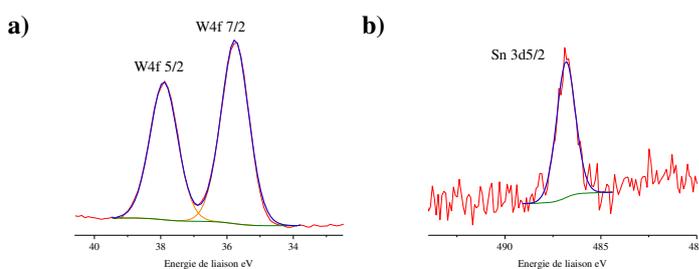


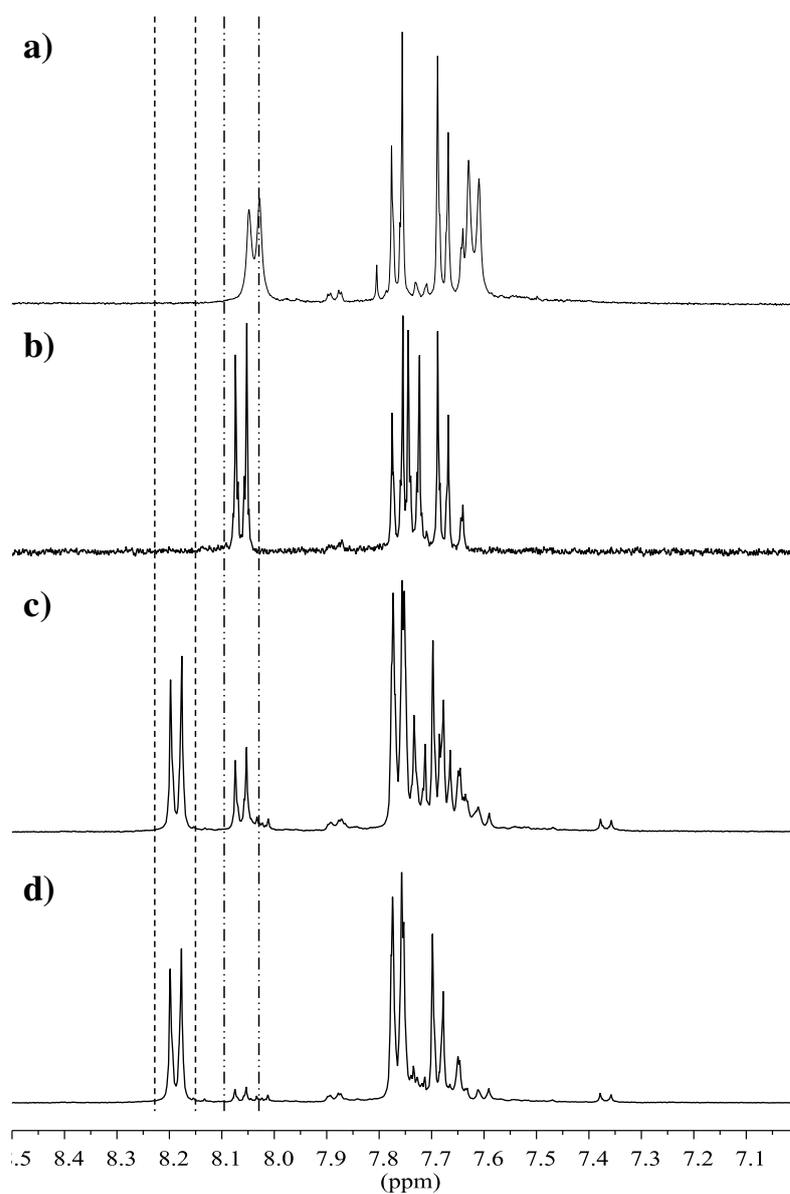
Figure 28 - Spectre XPS des éléments W4f (a) et Sn3d (b) d'une sub-monocouche  $K_{Sn}^W[COOH]$  sur une  $SAM-NH_2$

La variation de l'épaisseur mesurée avoisine 0,7-1 nm quelles que soient les conditions essayées. Il semblerait que, s'il a lieu, le couplage n'est pas total. De plus, nous n'avons pas réussi à établir de façon certaine la formation d'une liaison amide entre le POM et la  $SAM-NH_2$  quand bien même le couplage du POM sur cette dernière ne serait pas total.

Afin de comprendre pourquoi nous ne parvenons pas à former une monocouche complète, nous avons dans un premier temps étudié la stabilité de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ , par suivi de l'évolution de la solution de greffage en RMN  $^1\text{H}$ .

### 6. Suivi de l'évolution de $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ en solution par RMN $^1\text{H}$

L'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  dans l'acétonitrile deutéré de la solution après greffage en présence de triéthylamine fait apparaître un produit d'évolution dont un doublet à  $\delta = 8,20$  ppm correspondant probablement à deux protons aromatiques. La proportion de ce produit d'évolution ne cesse d'augmenter même après greffage en comparaison de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  encore présent (Figure 29).



### Chapitre 3 - Un greffage en deux étapes

Figure 29 - Spectres RMN<sup>1</sup>H dans CD<sub>3</sub>CN de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[COOH] (a), K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] (b) et évolution ultérieure de la solution après greffage de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] en présence de triéthylamine à t= 24 h (c) et 48h (d)

Afin de discriminer l'impact de la surface fonctionnalisée ou de la triéthylamine sur la stabilité de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], nous avons conduit un suivi par RMN <sup>1</sup>H de l'évolution de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] en solution en présence et en l'absence de triéthylamine.

Après 24h seul en solution sans triéthylamine, aucune évolution n'est observée.

En revanche en présence de triéthylamine après 12h, deux nouveaux doublets reflètent probablement l'apparition de deux produits d'évolution à  $\delta = 8,18$  (produit 1) et 7,94 (produit 2). L'intégration relative des signaux du spectre de RMN<sup>1</sup>H montre que 39% seulement de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] demeurent, 43% du produit 2 et 15% du produit 1 sont apparus. Il est difficile d'attribuer le doublet correspondant à chacun dans le massif 7,6-7,8 ppm par mesure de leur constante de couplage car ces dernières sont très proches. Ces produits d'évolution n'ont pas été identifiés (Figure 30) et ils ne correspondent pas au produit d'hydrolyse, K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[COOH] (Figure 29).

Il apparaît donc de façon évidente que la présence de triéthylamine joue un rôle non négligeable sur l'évolution en solution de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]. Dès lors, pour limiter une réactivité potentielle de cette dernière vis-à-vis de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], nous avons mené le même suivi en présence d'une base moins nucléophile et qui présente un pKa proche, la N,N-diisopropyléthylamine (abrégié DIPEA). La réactivité est similaire et nous observons également l'apparition des mêmes produits 1 et 2. Dans ce cas, après 12h en solution le produit 1 atteint 15%, le produit 2 atteint 30% et 56% de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] restent. Nous avons pu déterminer les doublets correspondants à ceux cités précédemment. Ainsi un doublet à  $\delta = 7,50$  ppm va de pair avec celui à  $\delta = 7,94$  ppm dont la constante est de 8,50 Hz, il s'agit du produit 2. Et enfin, un doublet à  $\delta = 7,33$  ppm va de pair avec celui à  $\delta = 8,18$  ppm dont la constante est de 8,64 Hz, il s'agit du produit 1. Finalement, une base moins nucléophile n'empêche pas l'évolution de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] (Figure 30-a, d).

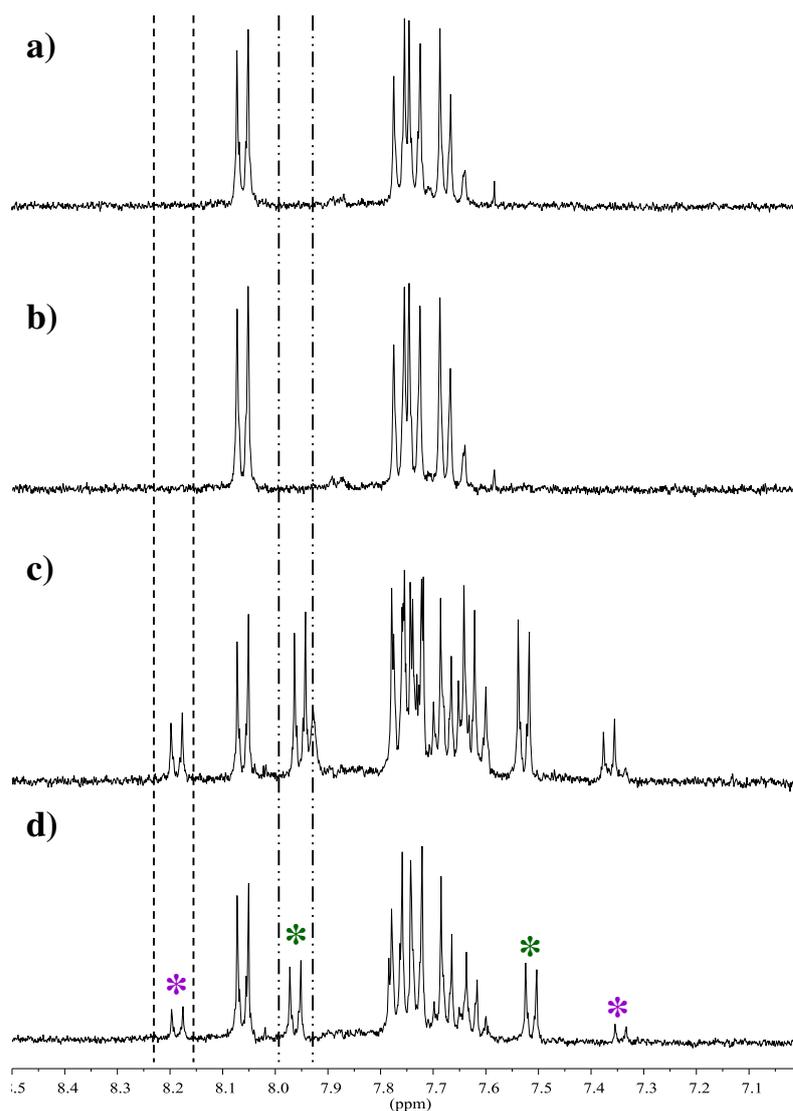


Figure 30 - Spectres RMN $^1\text{H}$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  à  $t=0$  (a), 24 h (b), en présence de triéthylamine à  $t= 12\text{h}$  (c) et en présence de DIPEA à  $t= 12\text{h}$  (d)

En conclusion,  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  est stable en solution lorsqu'il est seul, mais il évolue en présence d'une base, la triéthylamine ou la DIPEA qui pourrait limiter la présence d'ammonium résiduels sur la SAM-NH $_2$ . En outre il n'est pas possible d'éviter la présence de fonctions ammonium sur la SAM-NH $_2$

## 7. Comparaison avec un dépôt électrostatique

Nous avons remarqué qu'après incubation dans une solution d'hybride  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ , l'augmentation d'épaisseur demeurait faible. Les hybrides de POM étant des anions, il ne faut donc pas négliger les possibles interactions électrostatiques

avec les fonctions ammonium résiduelles de la SAM-NH<sub>2</sub>. Nous avons donc mené une expérience de contrôle avec l'hybride précurseur  $K^W_{Sn}[I]$ , qui ne porte pas de fonction terminale d'ancrage. L'incubation d'une surface modifiée par une SAM-NH<sub>2</sub>, ayant subi un traitement TBAOH 0,1 mol/L, dans une solution de  $K^W_{Sn}[I]$  aboutit également à une augmentation d'épaisseur avoisinant 1 nm. Cette valeur est troublante car elle est identique à celles obtenues lors des essais menés avec  $K^W_{Sn}[(CO_2)_2C_4H_9]$ . Elle nous amène à conclure que le dépôt électrostatique est préférentiel de  $K^W_{Sn}[(CO_2)_2C_4H_9]$  sur une SAM-NH<sub>2</sub> malgré la fonction d'ancrage. Ce dépôt aurait alors un effet d'écrantage empêchant la formation de la monocouche par la voie covalente (Schéma 12).

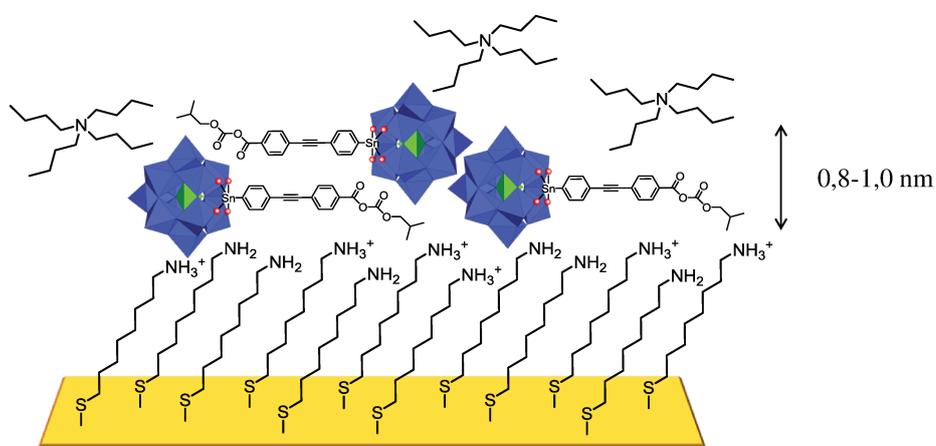


Schéma 12- Représentation schématique d'une interaction électrostatique entre  $K^W_{Sn}[(CO_2)_2C_4H_9]$  et une SAM-NH<sub>2</sub>

Enfin, les hybrides de POM étant des anions, la présence de groupes positivement chargés en surface conduit nécessairement à une interaction électrostatique préférentielle qui limite la formation d'une monocouche complète par la formation d'une liaison covalente.

Pour contourner cette problématique, nous avons essayé de fonctionnaliser la SAM-NH<sub>2</sub> par un p-phénylène di-isothiocyanate (PDITC) via la formation d'un lien thioamide pour conduire à une SAM à terminaison NCS (SAM-PDITC). En effet la fonction isothiocyanate réagit avec une fonction amine en présence d'une base pour former une liaison thioamide.<sup>44</sup>

## V. Vers la valorisation du dépôt de POMs par voie électrostatique

### 1. Couplage entre une SAM-PDITC et $K^W_{Sn}[NH_2]$

Un exemple de SAM-PDITC sur or a déjà été publié pour une réaction ultérieure avec des protéines.<sup>44,45</sup>

Nous avons donc préparé une SAM-PDITC en faisant réagir PDITC avec une SAM-NH<sub>2</sub>. Le premier intérêt est que le couplage se fait en présence de triéthylamine en excès qui peut apporter une dynamique de déprotonation totale de la SAM-NH<sub>2</sub> et former une monocouche complète neutre à terminaison isothiocyanate. Par ailleurs, si la déprotonation de la SAM-NH<sub>2</sub> n'est pas totale, PDITC peut jouer un rôle d'espaceur entre les charges positives résiduelles et  $K^W_{Sn}[NH_2]$  afin de favoriser le couplage covalent et de limiter l'interaction électrostatique avec l'hybride de POM  $K^W_{Sn}[NH_2]$  (Schéma 13).

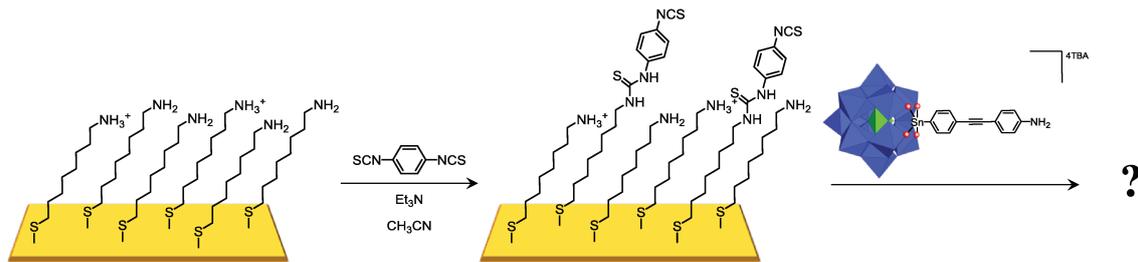


Schéma 13 - Voie d'accès à une SAM-PDITC et tentative d'incubation avec  $K^W_{Sn}[NH_2]$

Nous avons obtenu les meilleurs résultats pour l'incubation d'une SAM-NH<sub>2</sub> dans une solution de PDITC 10<sup>-3</sup> mol/L dans l'acétonitrile pendant 24h en présence de 10 équivalents de triéthylamine distillée. Précisons que la SAM-NH<sub>2</sub> a été soumise à un traitement préalable par TBAOH 0,1 mol/L pendant 45-60s.

Ainsi nous observons de manière générale une augmentation d'épaisseur homogène de +0,4 nm. Il est difficile de varier la concentration car PDITC est peu soluble dans l'acétonitrile. Nous avons donc principalement varié le temps d'incubation et une incubation plus longue, 7 à 10 jours, ne présente pas d'impact sur les épaisseurs mesurées. En outre, la valeur d'augmentation maximale attendue est +0,9 nm. Nous formons donc une sub-monocouche qui présente a priori des fonctions isothiocyanates libres au-dessus de la SAM-NH<sub>2</sub>.

L'analyse du spectre PM-IRRAS témoigne de la présence d'une nouvelle bande de vibration après couplage à 1512 cm<sup>-1</sup> qui correspond vraisemblablement à la vibration

$\nu_{C=S}$  mais dont nous ne pouvons pas distinguer qu'elle provienne de la fonction NCS rémanente ou bien du thiocarbonyle de la fonction thioamide nouvellement formée. Par ailleurs, la présence de fonctions NCS libres est confirmée par deux bandes de vibration larges à 2118 et 2048  $\text{cm}^{-1}$  et qui correspondent aux bandes de vibration  $\nu_{N=C=S}$  d'une fonction -NCS liée à un groupement aryle (Figure 31). Les bandes de vibration  $\nu_{N=C=S}$  de PDITC non greffé s'exprime par un signal large entre 2040 et 2110  $\text{cm}^{-1}$  en solution d'acétonitrile.

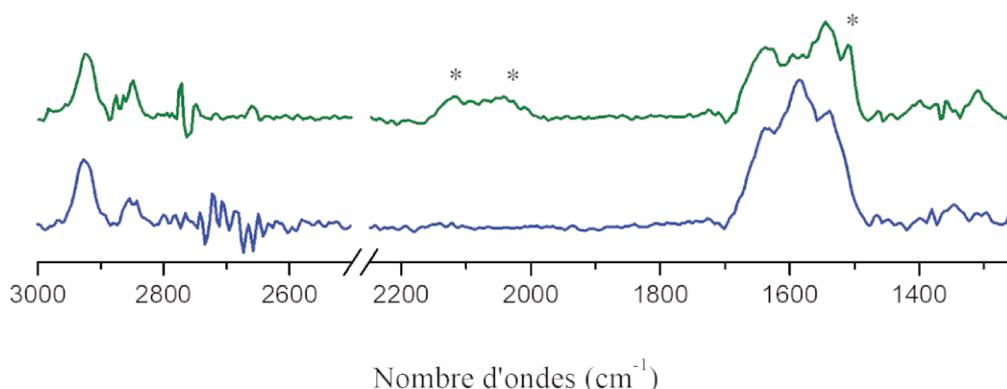


Figure 31 - Spectres PM-IRRAS d'une SAM-NH<sub>2</sub> (bleu) et SAM-PDITC (vert)

L'incubation d'une sub-SAM-PDITC dans une solution de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$   $10^{-3}$  mol/L dans l'acétonitrile en présence de 15 équivalents de triéthylamine pendant 72h conduit à une augmentation d'épaisseur de 4,4 nm. Si le temps d'incubation est abaissé à 48h, l'augmentation mesurée est 2,2 nm. En sachant que l'augmentation théorique attendue est 2,8-3,3 nm, il semble que le deuxième temps soit préférable. En revanche ces couches ne résistent pas à un bain électrolytique de TBAPF<sub>6</sub> sous ultrasons pendant 5 minutes. La variation d'épaisseur chute à +1,7 nm, suggérant indirectement le caractère en partie non covalent du dépôt. Par ailleurs, diviser la concentration par 2 du POM  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L) montre une augmentation beaucoup trop faible avant même que le substrat ait été soumis aux ultrasons en présence de TBAPF<sub>6</sub>.

Cet effet peut être attribué à une interaction électrostatique entre  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  et les groupements ammoniums encore présents. Il semble donc que la formation d'une sub-

monocouche PDITC sur la SAM-NH<sub>2</sub> n'est pas suffisante pour empêcher une interaction électrostatique.

Dès lors il apparaît que le comportement de  $K_{Sn}^W[NH_2]$  sur une sub-SAM-PDITC est similaire à celui de  $K_{Sn}^W[(CO_2)_2C_4H_9]$  sur une SAM-NH<sub>2</sub> et il semble que l'interaction électrostatique prévaut sur la formation d'un lien covalent par couplage peptidique.

## 2. Étude de la réactivité d'une SAM-Ar-NH<sub>2</sub> et de $K_{Sn}^W[(CO_2)_2C_4H_9]$

Varié la nature du bras organique reliant le squelette polyoxométallate et la surface devrait permettre de mettre en évidence, par des futures caractérisations de conductivité à l'état solide, l'impact ou non de la nature de ce lien sur le transfert de charge dans la monocouche. C'est dans cet objectif qu'une SAM-Ar-NH<sub>2</sub> a été préparée avec le 4-aminothiophénol sur des substrats d'or en parallèle des travaux précédents (Schéma 14).

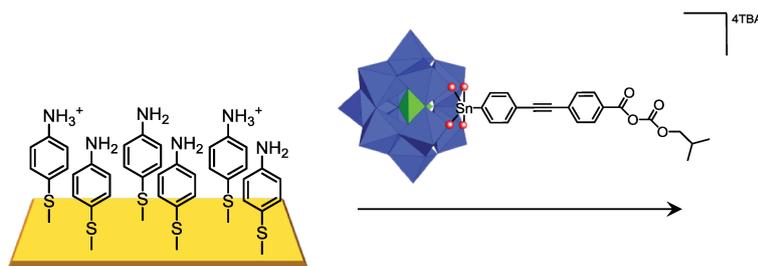


Schéma 14 - Représentation de tentative d'incubation d'une SAM-Ar-NH<sub>2</sub> avec  $K_{Sn}^W[(CO_2)_2C_4H_9]$

Une SAM-Ar-NH<sub>2</sub> est formée lorsqu'une surface d'or est plongée 24 h dans une solution de 4-aminothiophénol  $10^{-3}$  mol/L dans l'éthanol. La surface est ensuite plongée dans un bain de solvant d'incubation puis elle est séchée.

La valeur d'épaisseur théorique attendue d'une monocouche de 4-aminothiophénol est 0,8-0,9 nm (en fonction de l'angle d'inclinaison, 30° ou 0° par rapport à la normale). 85 % des mesures que nous avons reportées varient entre 0,8 et 1,2 nm et sont donc cohérentes avec la valeur théorique.

L'analyse des images AFM montre un dépôt homogène qui présente une rugosité de 0,5 nm et la présence d'agrégats de 0,5 à 1,5 nm d'épaisseur. La rugosité mesurée est très similaire à celle reportée pour la SAM-NH<sub>2</sub> de 8-amino-octanethiol et cela suggère donc l'obtention d'une monocouche compacte surmontée d'agrégats (Figure 32).

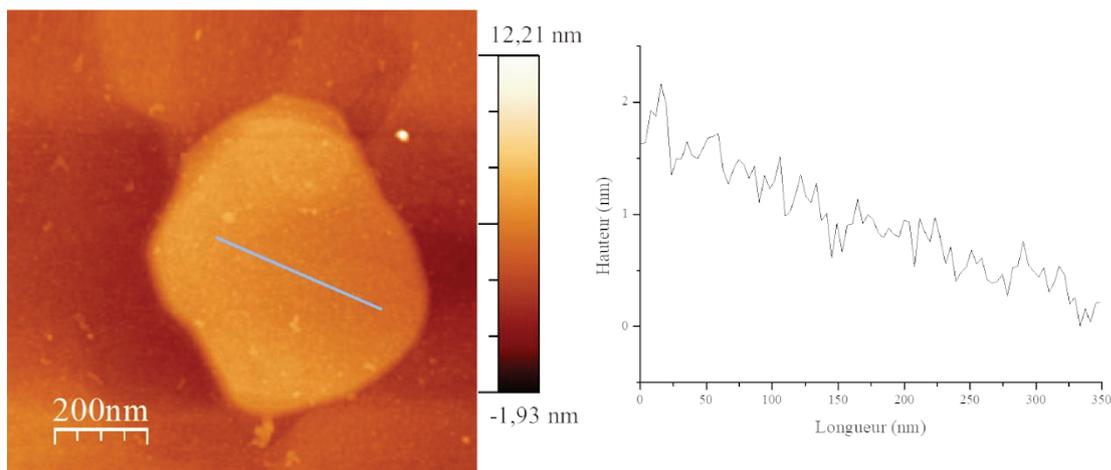


Figure 32 - Image AFM ( $1\mu\text{m}^2$ ) d'une SAM-Ar-NH<sub>2</sub> et profil d'épaisseur correspondant

Les bandes de vibration du spectre infrarouge PM-IRRAS de la couche à  $1593\text{ cm}^{-1}$ , vibration  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  des liaisons C=C du cycle aromatique et déformation  $\delta_{\text{N-H}}$  du groupement amine, et à  $1634$  et  $1488\text{ cm}^{-1}$ , déformations asymétrique et symétrique  $\delta_{\text{N-H}}$  du groupement ammonium, témoignent de la présence de 4-aminothiophénol sur la surface (Figure 33).<sup>46</sup>

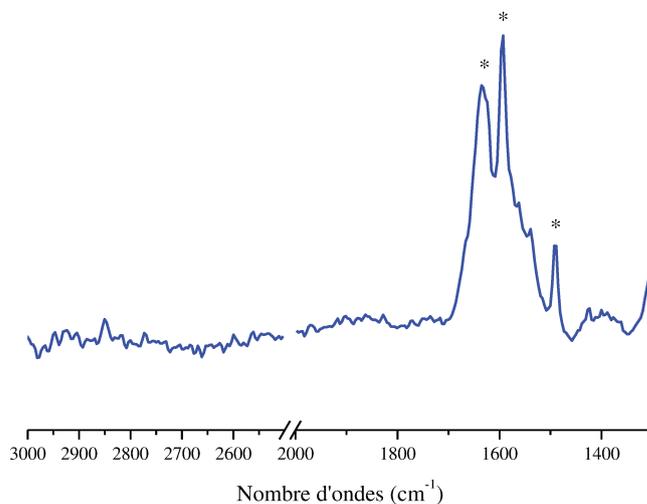


Figure 33 - Spectre PM-IRRAS d'une SAM-Ar-NH<sub>2</sub>

L'analyse par XPS des signaux des atomes d'azote de la surface ne montre pas d'impact d'un traitement par un bain de TBAOH  $0,1\text{ mol/L}$  dans l'éthanol pendant 60s. Dans chaque cas, la déconvolution des pics donne 30% de groupements ammonium et 70% de groupements amine (Figure 34).

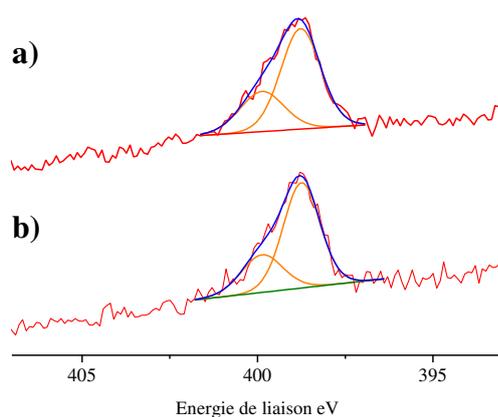


Figure 34 - Spectre XPS de Ni1s de haute résolution d'une SAM-Ar-NH<sub>2</sub> greffée sur or, avant TBAOH 0,1 mol/L 1 minute (a) et après TBAOH 0,1 mol/L 1 minute (b)

Cependant, notons que l'épaisseur de la couche n'est pas altérée par ce traitement reflétant ainsi une certaine robustesse. Conséquemment à cette persistance de groupements ammonium, qui privilégiera une interaction électrostatique, nous n'avons pas poursuivi des essais de greffage avec  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$ .

Les essais de greffage des hybrides de POM  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  sur des SAM à terminaison amine semblent converger vers une interaction électrostatique préférentielle à cause de la présence résiduelle non négligeable de groupements ammoniums. De plus, la tentative d'écrantage des groupements ammonium par un fragment PDITC supplémentaire n'est pas suffisant pour favoriser la voie covalente. Enfin, dans la littérature, des dépôts de POMs complets ont été reportés sur des SAMs à terminaison majoritairement ammonium appuyant ainsi cette hypothèse.<sup>47,48</sup> Cela nous permet donc d'envisager le contrôle d'un dépôt d'une monocouche de POMs par interaction électrostatique sur une SAM à terminaison majoritairement ammonium.

### 3. Immobilisation du POM géant $\mathbf{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}$ sur une SAM ammonium préformée

Ces travaux ont ouvert la voie à une thématique pas encore envisagée au sein de l'équipe, le dépôt par voie électrostatique de POMs de plus grandes tailles et dont la fonctionnalisation est moins immédiate, par exemple  $\mathbf{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}$ . Elle a été

développée par K. Dalla Francesca à l'occasion d'un stage post-doctoral d'une année en parallèle de cette thèse.

$K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$  résulte de l'association de 4 unités  $P_2W_{12}$  liées par leurs extrémités.  $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$  possède des propriétés électroniques prometteuses dans le cadre d'un système de stockage de charges par exemple. Sa caractérisation par voltampérométrie cyclique en solution présente en effet deux vagues réversibles à 8 électrons (Figure 35).<sup>49</sup> Dès lors il devient envisageable de l'incorporer dans un futur dispositif après son immobilisation contrôlée sur une SAM.

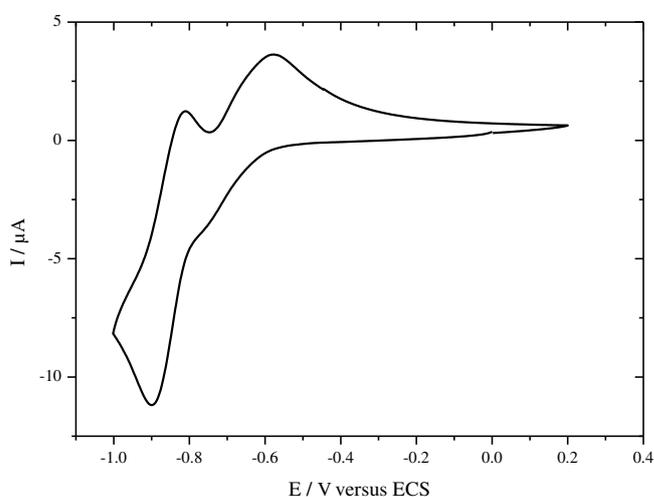


Figure 35 - Représentation de  $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$  et voltampérogramme cyclique de  $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$  dans une solution aqueuse à pH=4,7 de (0,1mol/L  $CH_3COOLi/ CH_3COOH + 1 mol/L LiCl$ ) sur une électrode de carbone vitreux. ( $v_b=10 mV/s$ , référence=ECS)

Ainsi  $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$  a été déposé par voie électrostatique sur une SAM de 8-amino-octane-1-thiol sur or. La SAM-NH<sub>2</sub> n'est pas soumise à une solution de TBAOH pour conserver un maximum de fonctions ammonium terminales. Cependant le passage dans un bain de PBS (Phosphate Buffer Saline) pendant trois heures est nécessaire à l'élimination d'agrégats. La SAM-NH<sub>2</sub> obtenue est alors de qualité satisfaisante pour y déposer  $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$  par interaction électrostatique à partir d'une solution 0,1 mol/L aqueuse pendant 1h. L'augmentation d'épaisseur attendue varie entre + 0,8 nm pour un POM couché à plat et + 2,5 nm pour un POM déposé sur la tranche (Schéma 15). Les mesures d'épaisseur par ellipsométrie ont montré une variation de +0,8 nm ce qui corrobore plutôt le fait que les POMs sont couchés sur la SAM-NH<sub>2</sub>. Cela est en accord

avec la formation d'une monocouche homogène de POMs observée par AFM et démontre l'aspect encourageant de cette méthode de dépôt plus contrôlé (Figure 36).

Ces résultats se distinguent de ceux décrits dans la littérature : généralement le dépôt électrostatique de POMs en solution conduit à la formation d'agrégats.<sup>48</sup>

Les propriétés de transport de ces monocouches ont été étudiées par des mesures électriques à l'état solide et seront reportées indépendamment de ce manuscrit.

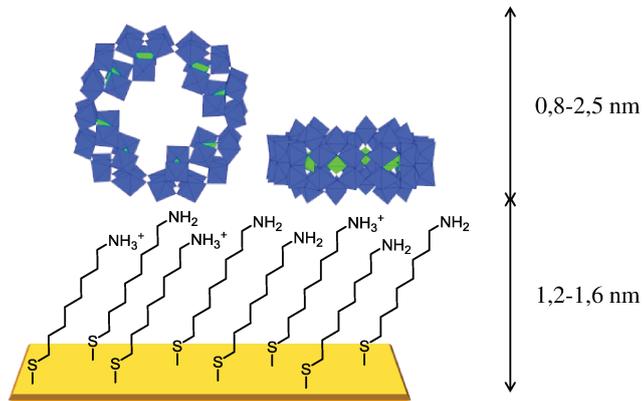


Schéma 15 - Représentation d'un dépôt électrostatique de  $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$  sur une SAM-  $NH_2$

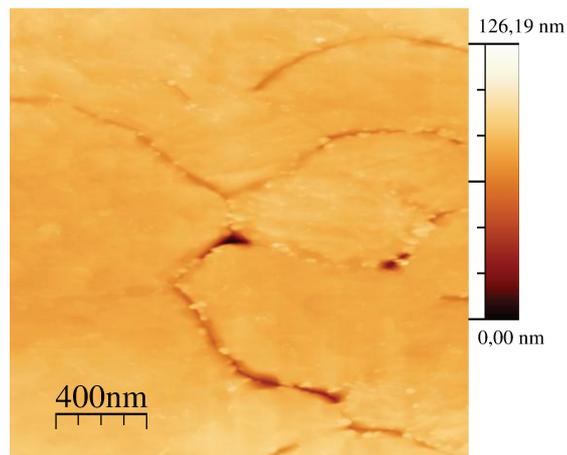


Figure 36 - Image AFM ( $2\mu m^2$ ) d'un dépôt par voie électrostatique de  $K_{28}Li_5H_7P_8W_{48}O_{184}$  sur une SAM de 8-amino-octane-1-thiol sur or

## VI. Conclusion

D'une part, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des monocouches denses d'hybrides de POM par un greffage en deux étapes de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  sur une SAM à terminaison COOH. Cependant le contrôle des paramètres de ce greffage ne sont pas totalement déterminés ni maîtrisés et cela se traduit par la formation de monocouches compactes seulement dans 50% des cas. Ainsi des investigations supplémentaires seront nécessaires afin de déterminer plus finement les paramètres (température, concentration, provenance de  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  etc...) qui régissent le greffage. Premièrement, travailler avec des substrats aussi irréprochables que possible est déterminant. Deuxièmement, l'accumulation de données permettra de mener des études statistiques. De ces études pourront découler des tendances grâce auxquelles ces paramètres pourront probablement être extraits. De plus il est envisageable de procéder à des caractérisations électriques des couches afin d'observer leurs propriétés de transport en fonction de leur épaisseur par exemple. Enfin, il est envisageable de mener le greffage avec un hybride de POM à terminaison amine aliphatique qui favorisera possiblement l'efficacité du couplage en comparaison avec une terminaison aniline moins réactive.

Remarquons aussi que les essais de dilution ont montré une homogénéité satisfaisante et sont, en cela, prometteurs, malgré le travail qu'il reste à fournir notamment pour démontrer une corrélation entre la dilution imposée des fonctions COOH et la dilution observée des hybrides de POM.

D'autre part, nous avons mené, en parallèle, des essais de greffage d'un hybride de POM à terminaison -COOH activée  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  sur une SAM-NH<sub>2</sub>. La conclusion qui se dessine de ces travaux est la prévalence de l'interaction électrostatique entre  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  et les résidus ammoniums de la SAM-NH<sub>2</sub>.

Nous avons, cependant, mis à profit ces observations pour étudier l'immobilisation électrostatique et homogène sur une surface d'un POM aux propriétés redox remarquables :  $\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}$ .

## VII. Bibliographie

- (1) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, 117 (5), 4248–4286.
- (2) Busche, C.; Vilà-Nadal, L.; Yan, J.; Miras, H. N.; Long, D.-L.; Georgiev, V. P.; Asenov, A.; Pedersen, R. H.; Gadegaard, N.; Mirza, M. M.; et al. Design and Fabrication of Memory Devices Based on Nanoscale Polyoxometalate Clusters. *Nature* **2014**, 515 (7528), 545–549.
- (3) Balliou, A.; Papadimitropoulos, G.; Skoulatakis, G.; Kennou, S.; Davazoglou, D.; Gardelis, S.; Glezos, N. Low-Dimensional Polyoxometalate Molecules/Tantalum Oxide Hybrids for Non-Volatile Capacitive Memories. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (11), 7212–7220.
- (4) Rinfray, C. Greffage de Polyoxométallates Hybrides Sur Surfaces Planes; Paris 6, 2014.
- (5) Gam Derouich, S.; Rinfray, C.; Izzet, G.; Pinson, J.; Gallet, J.-J.; Kanoufi, F.; Proust, A.; Combellas, C. Control of the Grafting of Hybrid Polyoxometalates on Metal and Carbon Surfaces: Toward Submonolayers. *Langmuir* **2014**, 30 (8), 2287–2296.
- (6) Fabre, B. Functionalization of Oxide-Free Silicon Surfaces with Redox-Active Assemblies. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (8), 4808–4849.
- (7) Schreiber, F. Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, 65 (5), 151–257.
- (8) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, 105 (4), 1103–1170.
- (9) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (5), 1805–1834.
- (10) Chechik, V.; Crooks, R. M.; Stirling, C. J. M. Reactions and Reactivity in Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **2000**, 12 (16), 1161–1171.
- (11) Haensch, C.; Hoepfener, S.; Schubert, U. S. Chemical Modification of Self-Assembled Silane Based Monolayers by Surface Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (6), 2323–2334.
- (12) Nicosia, C.; Huskens, J. Reactive Self-Assembled Monolayers: From Surface Functionalization to Gradient Formation. *Mater. Horiz.* **2013**, 1 (1), 32–45.
- (13) Pujari, S. P.; Scheres, L.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H. Covalent Surface Modification of Oxide Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (25), 6322–6356.
- (14) Pauloehrl, T.; Delaittre, G.; Winkler, V.; Welle, A.; Bruns, M.; Börner, H. G.; Greiner, A. M.; Bastmeyer, M.; Barner-Kowollik, C. Adding Spatial Control to Click Chemistry: Phototriggered Diels–Alder Surface (Bio)Functionalization at Ambient Temperature. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (4), 1071–1074.
- (15) Jonkheijm, P.; Weinrich, D.; Köhn, M.; Engelkamp, H.; Christianen, P. C. M.; Kuhlmann, J.; Maan, J. C.; Nüsse, D.; Schroeder, H.; Wacker, R.; et al. Photochemical Surface Patterning by the Thiol-Ene Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (23), 4421–4424.
- (16) Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Eberspacher, T. P. A.; Chidsey, C. E. D. Mixed Azide-Terminated Monolayers: A Platform for Modifying Electrode Surfaces. *Langmuir* **2006**, 22 (6), 2457–2464.
- (17) Song, Y.-F.; McMillan, N.; Long, D.-L.; Kane, S.; Malm, J.; Riehle, M. O.; Pradeep, C. P.; Gadegaard, N.; Cronin, L. Micropatterned Surfaces with Covalently Grafted Unsymmetrical Polyoxometalate-Hybrid Clusters Lead to Selective Cell Adhesion. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (4), 1340–1341.
- (18) Gharbi, A.; Legigan, T.; Humblot, V.; Papot, S.; Berjeaud, J.-M. Surface Functionalization by Covalent Immobilization of an Innovative Carvacrol Derivative to Avoid Fungal Biofilm Formation. *AMB Express* **2015**, 5 (1), 9.
- (19) Zhang, Y.-T.; Zhi, T.-T.; Zhang, L.; Huang, H.; Chen, H.-L. Immobilization of Carbonic Anhydrase by Embedding and Covalent Coupling into Nanocomposite Hydrogel Containing Hydrotalcite. *Polymer* **2009**, 50 (24), 5693–5700.
- (20) Shervedani, R. K.; Farahbakhsh, A.; Bagherzadeh, M. Functionalization of Gold Cysteamine Self-Assembled Monolayer with Ethylenediaminetetraacetic Acid as a Novel Nanosensor. *Anal. Chim. Acta* **2007**, 587 (2), 254–262.
- (21) Yala, J.-F.; Thebault, P.; Héquet, A.; Humblot, V.; Pradier, C.-M.; Berjeaud, J.-M. Elaboration of Antibiofilm Materials by Chemical Grafting of an Antimicrobial Peptide. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2011**, 89 (3), 623–634.

- (22) Volatron, F.; Noël, J.-M.; Rinfray, C.; Decorse, P.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electron Transfer Properties of a Monolayer of Hybrid Polyoxometalates on Silicon. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (24), 6266–6275.
- (23) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd Edition.
- (24) Mercier, D.; Boujday, S.; Annabi, C.; Villanneau, R.; Pradier, C.-M.; Proust, A. Bifunctional Polyoxometalates for Planar Gold Surface Nanostructuring and Protein Immobilization. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (24), 13217–13224.
- (25) Mercier, D.; Ben Haddada, M.; Huebner, M.; Knopp, D.; Niessner, R.; Salmain, M.; Proust, A.; Boujday, S. Polyoxometalate Nanostructured Gold Surfaces for Sensitive Biosensing of Benzo[a]Pyrene. *Sens. Actuators B Chem.* **2015**, 209, 770–774.
- (26) Izzet, G.; Volatron, F.; Proust, A. Tailor-Made Covalent Organic-Inorganic Polyoxometalate Hybrids: Versatile Platforms for the Elaboration of Functional Molecular Architectures. *Chem. Rec.* **2017**, 17 (2), 250–266.
- (27) Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. Elegant Approach to the Synthesis of a Unique Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III)-Polyoxometalate Conjugate. *Organometallics* **2012**, 31 (1), 35–38.
- (28) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, 1st Edition | Abraham Ulman | ISBN 9780127082301.
- (29) Rinfray, C.; Izzet, G.; Pinson, J.; Gam Derouich, S.; Ganem, J.-J.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electrografting of Diazonium-Functionalized Polyoxometalates: Synthesis, Immobilisation and Electron-Transfer Characterisation from Glassy Carbon. *Chem. – Eur. J.* **2013**, 19 (41), 13838–13846.
- (30) Cline, G. W.; Hanna, S. B. The Aminolysis of N-Hydroxysuccinimide Esters. A Structure-Reactivity Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109 (10), 3087–3091.
- (31) Puente Santiago, A. R.; Sánchez-Obrero, G.; Pineda, T.; Blázquez, M.; Madueño, R. Influence of Patterning in the Acid-Base Interfacial Properties of Homogeneously Mixed CH<sub>3</sub>- and COOH-Terminated Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (5), 2854–2865.
- (32) Puente Santiago, A. R.; Pineda, T.; Blázquez, M.; Madueño, R. Formation of 2-D Crystalline Intermixed Domains at the Molecular Level in Binary Self-Assembled Monolayers from a Lyotropic Mixture. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (16), 8595–8606.
- (33) Bar-Nahum, I.; Cohen, H.; Neumann, R. Organometallic-Polyoxometalate Hybrid Compounds: Metallosalen Compounds Modified by Keggin Type Polyoxometalates. *Inorg. Chem.* **2003**, 42 (11), 3677–3684.
- (34) Villanneau, R.; Marzouk, A.; Wang, Y.; Djamaa, A. B.; Laugel, G.; Proust, A.; Launay, F. Covalent Grafting of Organic-Inorganic Polyoxometalates Hybrids onto Mesoporous SBA-15: A Key Step for New Anchored Homogeneous Catalysts. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (6), 2958–2965.
- (35) Bentaleb, F.; Makrygenni, O.; Brouri, D.; Coelho Diogo, C.; Mehdi, A.; Proust, A.; Launay, F.; Villanneau, R. Efficiency of Polyoxometalate-Based Mesoporous Hybrids as Covalently Anchored Catalysts. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (15), 7607–7616.
- (36) Makrygenni, O.; Secret, E.; Michel, A.; Brouri, D.; Dupuis, V.; Proust, A.; Siaugue, J.-M.; Villanneau, R. Heteropolytungstate-Decorated Core-Shell Magnetic Nanoparticles: A Covalent Strategy for Polyoxometalate-Based Hybrid Nanomaterials. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, 514, 49–58.
- (37) Bareyt Sébastien; Piligkos Stergios; Hasenknopf Bernhard; Gouzerh Pierre; Lacôte Emmanuel; Thorimbert Serge; Malacria Max. Highly Efficient Peptide Bond Formation to Functionalized Wells-Dawson-Type Polyoxotungstates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42 (29), 3404–3406.
- (38) Bareyt, S.; Piligkos, S.; Hasenknopf, B.; Gouzerh, P.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. Efficient Preparation of Functionalized Hybrid Organic/Inorganic Wells-Dawson-Type Polyoxotungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (18), 6788–6794.
- (39) Boglio, C.; Micoine, K.; Derat, É.; Thouvenot, R.; Hasenknopf, B.; Thorimbert, S.; Lacôte, E.; Malacria, M. Regioselective Activation of Oxo Ligands in Functionalized Dawson Polyoxotungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (13), 4553–4561.
- (40) Abraham, R. J.; Griffiths, L.; Perez, M. 1H NMR Spectra. Part 30: 1H Chemical Shifts in Amides and the Magnetic Anisotropy, Electric Field and Steric Effects of the Amide Group. *Magn. Reson. Chem.* **2013**, 51 (3), 143–155.
- (41) Bedford, E.; Humblot, V.; Méthivier, C.; Pradier, C.-M.; Gu, F.; Tielens, F.; Boujday, S. An Experimental and Theoretical Approach to Investigate the Effect of Chain Length on Aminothiols Adsorption and Assembly on Gold. *Chem. – Eur. J.* **2015**, 21 (41), 14555–14561.

- (42) Marmisollé, W. A.; Capdevila, D. A.; de la Llave, E.; Williams, F. J.; Murgida, D. H. Self-Assembled Monolayers of NH<sub>2</sub>-Terminated Thiolates: Order, PK<sub>a</sub>, and Specific Adsorption. *Langmuir* **2013**, 29 (17), 5351–5359.
- (43) Munakata, H.; Oyamatsu, D.; Kuwabata, S. Effects of ω-Functional Groups on PH-Dependent Reductive Desorption of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2004**, 20 (23), 10123–10128.
- (44) Dietrich, P. M.; Graf, N.; Gross, T.; Lippitz, A.; Schüpbach, B.; Bashir, A.; Wöll, C.; Terfort, A.; Unger, W. E. S. Self-Assembled Monolayers of Aromatic ω-Aminothiols on Gold: Surface Chemistry and Reactivity. *Langmuir* **2010**, 26 (6), 3949–3954.
- (45) Bedford, E. E.; Boujday, S.; Humblot, V.; Gu, F. X.; Pradier, C.-M. Effect of SAM Chain Length and Binding Functions on Protein Adsorption: β-Lactoglobulin and Apo-Transferrin on Gold. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2014**, 116, 489–496.
- (46) Xiao, S.-J.; Wieland, M.; Brunner, S. Surface Reactions of 4-Aminothiophenol with Heterobifunctional Crosslinkers Bearing Both Succinimidyl Ester and Maleimide for Biomolecular Immobilization. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 290 (1), 172–183.
- (47) Fleury, B.; Billon, M.; Duclairoir, F.; Dubois, L.; Fanton, A.; Bidan, G. Electrostatic Immobilization of Polyoxometallates on Silicon: X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electrochemical Studies. *Thin Solid Films* **2011**, 519 (11), 3732–3738.
- (48) Balliou, A.; Douvas, A. M.; Normand, P.; Tsikritzis, D.; Kennou, S.; Argitis, P.; Glezos, N. Tungsten Polyoxometalate Molecules as Active Nodes for Dynamic Carrier Exchange in Hybrid Molecular/Semiconductor Capacitors. *J. Appl. Phys.* **2014**, 116 (14), 143703.
- (49) Keita, B.; Lu, Y. W.; Nadjo, L.; Contant, R. Salient Electrochemical and Electrocatalytic Behaviour of the Crown Heteropolyanion K<sub>28</sub>Li<sub>5</sub>H<sub>7</sub>P<sub>8</sub>W<sub>48</sub>O<sub>184</sub>·92H<sub>2</sub>O. *Electrochem. Commun.* **2000**, 2 (10), 720–726.



**Chapitre 4 - Vers la diversification  
des hybrides de polyoxométallates :  
Allier robustesse et accessibilité des  
potentiels électrochimiques**



## I. Introduction

L'incorporation covalente des hybrides de POMs dans des dispositifs pour l'électronique moléculaire est dictée par deux aspects principaux : un aspect de stabilité du dispositif, et un aspect d'économie énergétique.

Les hybrides phosphopolyanioniques de type Keggin  $[PM_{11}O_{39}\{Sn^{IV}R\}]^{4-}$  et Wells-Dawson  $[P_2M_{17}O_{61}\{Sn^{IV}R\}]^{7-}$ , dont l'incorporation de la partie organique est assurée par un atome d'étain (IV), ont été largement décrits et ont permis d'obtenir une grande diversité de fonctions, notamment des fonctions d'ancrage.<sup>1</sup> La partie polyoxométallate de ces derniers ne contient qu'un seul type de métal M à l'exception de l'étain.

Ces fonctionnalisations ont été menées avec des phosphotungstates (M=W) et des phosphomolybdates (M=Mo) de la famille Keggin.<sup>2-5</sup> Les dérivés molybdates présentent des potentiels électrochimiques plus accessibles que leurs analogues tungstates.<sup>6</sup> Cela permet l'accès à un cycle de charge/décharge moins énergétique et, in fine, un dispositif moins énergivore. Cependant la synthèse des dérivés molybdates est plus délicate car les polyoxomolybdates se réarrangent plus facilement à cause du caractère plus labile des atomes de molybdène.<sup>7</sup>

Dans le cas de la famille Wells-Dawson, seuls des exemples d'hybrides de phosphotungstates complétés par des dérivés de l'étain (IV) de type  $\{Sn^{IV}R\}$  ont été reportés.<sup>8-10</sup> Cependant quelques publications présentent l'incorporation de lanthanides dans la lacune du phosphomolybdate  $[\alpha_2-P_2Mo_{17}O_{61}]^{10-}$  mais aucune ne décrit l'insertion de complexes organométalliques menant à la synthèse d'hybrides de type  $[P_2Mo_{17}O_{61}\{MR\}]^{n-}$  isolables.<sup>11</sup>

Les familles Keggin et Wells-Dawson présentent des phosphopolyanions mixtes molybdène/tungstène monolacunaires isolables en sels de potassium<sup>12-15</sup>. Il s'agit de  $K_7[\alpha-PW_9Mo_2O_{39}]$ , analogue mixte de  $K_7[\alpha-PW_{11}O_{39}].14H_2O$  et de  $TBA_4H_3[\alpha-PMo_{11}O_{39}]$ , et de  $K_{10}[P_2W_{17-n}Mo_nO_{61}].xH_2O$  (avec  $n = 2$  ou  $5$ ), analogue mixte de  $K_{10}[P_2W_{17}O_{61}]$ .<sup>14-16</sup>

Quelques exemples de la littérature ont décrit l'insertion de cation métallique de transition dans la lacune des hétéropolyanions mixtes de la famille Wells-Dawson<sup>17-20</sup>. Il est donc

possible d'envisager l'incorporation, dans un phosphopolyanion mixte, d'un dérivé organométallique de type  $\text{Cl}_3\text{Sn}^{\text{IV}}\text{-R}$  qui présente une fonction réactive pour de futures réactions de post-fonctionnalisation ou une fonction d'ancrage par exemple.

Nous avons donc souhaité développer des nouveaux hybrides de POMs mixtes molybdène/tungstène de la famille Keggin pour un greffage covalent sur substrat. Nous espérons obtenir des hybrides moins labiles et moins sensibles à la protonation que  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\mathbf{I}]$  tout en conservant les propriétés électrochimiques du molybdène. Nous allons présenter dans ce chapitre la synthèse de la plateforme  $\text{TBA}_4[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}\}]$  (abrégé  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\mathbf{I}]$ ) sur laquelle ont été menées des réactions de post-fonctionnalisation pour la formation de produits d'intérêt. La synthèse du nouvel hybride de POM post-fonctionnalisé  $\text{TBA}_4[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Fc}\}]$  (abrégé  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\mathbf{Fc}]$ ) a été développée afin d'étudier les caractéristiques redox de cette nouvelle famille d'hybride. Puis, la préparation de  $\text{TBA}_3[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}_2\}]$  (abrégé  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\mathbf{N}_2^+]$ ) a été conduite en vue d'un greffage covalent sur substrat.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la fonctionnalisation d'un POM mono-vacant phosphomolybdate de la famille Wells-Dawson par un métal de transition n'est pas reportée. Dès lors nous avons voulu développer la synthèse d'hybrides de POMs mixtes molybdène/tungstène de type Wells-Dawson, de manière à conserver la stabilité structurale apportée par les atomes de tungstène et les propriétés redox plus avantageuses des atomes de molybdène. Dans ce chapitre, nous allons décrire la plate-forme hybride  $\text{TBA}_7[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}\}]$  (abrégé  $\mathbf{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn}}[\mathbf{I}]$ ) qui nous a permis d'obtenir par la suite  $\text{TBA}_7[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Fc}\}]$  (abrégé  $\mathbf{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn}}[\mathbf{Fc}]$ ).

## II. Synthèse et caractérisations de la plateforme hybride

### TBA<sub>4</sub>[PW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>39</sub>{SnC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I}]

Le dérivé mixte mono-lacunaire K<sub>7</sub>[α-PW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>39</sub>], introduit plus haut, a été synthétisé selon un protocole adapté d'une publication de l'équipe.<sup>12,13</sup> La synthèse de ce dérivé nécessite la préparation d'un intermédiaire tri-lacunaire phosphotungstate de formule générale [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> dont la question de l'isomérisation est explicitée en annexe.

#### 1. Synthèse de K<sup>W9Mo2</sup><sub>Sn</sub>[I]

L'ajout progressif du sel potassique de [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> à une solution de molybdate de sodium en milieu lithié conduit à la formation de K<sub>7</sub>[α-PW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>39</sub>] puis à sa précipitation par l'addition de chlorure de potassium en excès. Pendant toute la réaction, le pH du mélange est maintenu entre 4,5 et 5,0 grâce à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 4 mol/L. La pureté du polyoxométallate mono-vacant est vérifiée par RMN du phosphore en solution lithiée et par spectroscopie infrarouge.

L'inclusion du complexe [Cl<sub>3</sub>Sn<sup>IV</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I] dans la lacune de [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> (abrégé **PW<sub>11</sub>**) et de [PMo<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> (abrégé **PMo<sub>11</sub>**) a déjà été décrite et mène aux produits **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[I]** et **K<sup>Mo</sup><sub>Sn</sub>[I]**.<sup>2,3</sup> La nucléophilie des atomes d'oxygène de la lacune conduit à la complexation de l'atome d'étain via une substitution nucléophile des ligands chlorure. L'atome d'étain adopte alors une géométrie pseudo-octaédrique.

La formation de **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[I]** repose sur la mise en suspension du précurseur K<sub>7</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>].14H<sub>2</sub>O et du complexe organométallique [Cl<sub>3</sub>Sn<sup>IV</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I] dans l'eau tout en contrôlant le pH apparent à 3,1 par ajouts successifs d'une solution molaire aqueuse d'hydroxyde de potassium.<sup>3</sup> En effet, l'hydrolyse partielle des liaisons Sn-Cl de [Cl<sub>3</sub>Sn<sup>IV</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I] en excès entraîne la formation d'acide chlorhydrique et augmente drastiquement l'acidité du milieu.

Des tentatives similaires ont donc été menées avec K<sub>7</sub>[α-PW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>39</sub>] dans l'eau tout en maintenant le pH apparent à 3,1. Chaque tentative a conduit à l'obtention d'un mélange d'espèces hybrides qui ne sont pas séparées ensuite. La présence de deux atomes de

molybdène rend probablement l'espèce lacunaire plus sensible aux variations de pH que dans le cas de l'analogue ne contenant que des atomes de tungstène.<sup>7</sup>

La formation de  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  nécessite la dissolution du précurseur  $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$  en présence de triéthylamine et de TBABr dans l'acétonitrile.<sup>2</sup> Cette étape de dissolution dans un solvant organique aprotique est exclue avec un sel potassique comme  $\text{K}_7[\alpha\text{-PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}]$ .

Nous avons mené un essai similaire en plaçant le sel potassique en suspension dans une solution de  $[\text{Cl}_3\text{Sn}^{\text{IV}}\text{C}_6\text{H}_4\text{I}]$  dans l'acétonitrile en présence de TBABr et de triéthylamine en léger excès pour neutraliser l'acidité libérée par l'hydrolyse éventuelle des liaisons Sn-Cl. Malheureusement, cette tentative conduit à un mélange de POMs non séparés dont l'hybride  $\text{K}^{\text{W}9\text{Mo}2}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  qui n'est pas majoritaire.

Finalement, ce dernier est formé par la mise en suspension du précurseur  $\text{K}_7[\alpha\text{-PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}]$  dans une solution d'acétonitrile sec contenant un excès du complexe  $[\text{Cl}_3\text{Sn}^{\text{IV}}\text{C}_6\text{H}_4\text{I}]$  et de TBABr (Schéma 1). Le précurseur non dissous en phase acétonitrile et n'ayant pas réagi est éliminé par une simple filtration. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est solubilisé dans du dichlorométhane avec TBABr puis il est lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les sels formés lors de la réaction. Afin d'écartier l'excès de TBABr et de  $[\text{Cl}_3\text{Sn}^{\text{IV}}\text{C}_6\text{H}_4\text{I}]$ , des lavages supplémentaires à l'éthanol puis à l'éther diéthylique sont nécessaires. Le produit final est obtenu en sel de tétrabutylammonium (TBA).

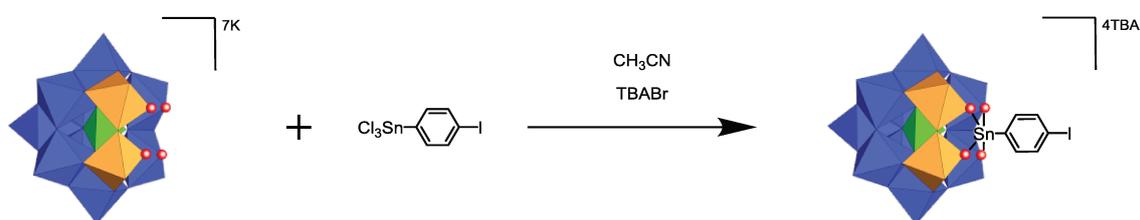


Schéma 1- Représentation de la voie de synthèse de  $\text{TBA}_4\text{K}^{\text{W}9\text{Mo}2}_{\text{Sn}}[\text{I}]$

## 2. Caractérisation par spectroscopie RMN

L'analyse par RMN du proton de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  dans l'acétonitrile deutéré présente la signature typique d'une telle plateforme. Quatre massifs de protons correspondant aux signaux des contre ions tétrabutylammonium et leur intégration est en accord avec 4 cations TBA. Enfin, deux doublets à  $\delta = 7,84$  et  $7,44$  ppm sont attribués aux deux groupes de protons aromatiques (Figure 1).

La composition métallique de la partie polyoxométallate a peu d'influence sur le déplacement chimique des protons. Ceux attribués aux deux groupes de protons aromatiques (respectivement les constantes de couplage  $J_{\text{Sn-H}}$ ) ne varient que très faiblement entre  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  et  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  pour lequel ils sont légèrement plus blindés.<sup>2,3</sup> Il n'est donc pas étonnant que les déplacements chimiques de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  se trouvent entre ceux des analogues  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  et  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  (Tableau 1).

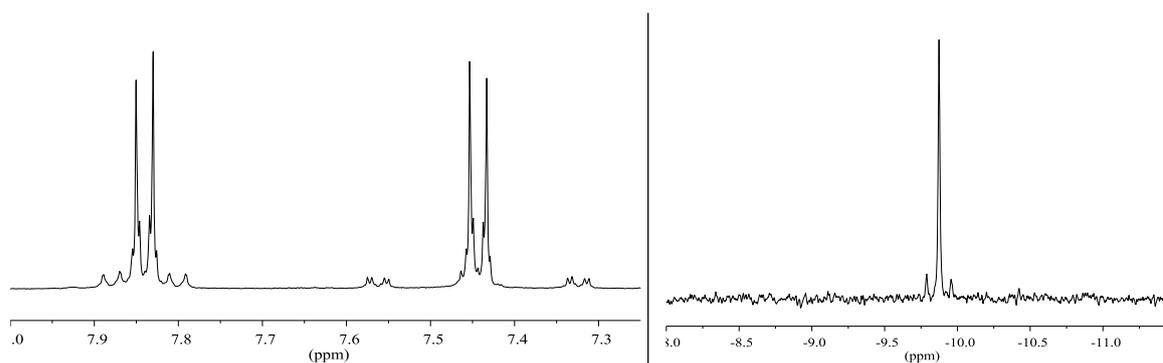


Figure 1 - Spectres RMN  $^1\text{H}$  (gauche) et  $^{31}\text{P}$  (droite) de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  (400 MHz).

En revanche, une différence marquée en RMN du phosphore est présente. La composition du squelette métallique influe directement sur le déplacement chimique de l'atome de phosphore central. Un déblindage (respectivement blindage) du signal de l'atome de phosphore est observé pour  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  par rapport à  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  (respectivement  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ ) et cela témoigne de la présence des atomes de molybdène dans la structure polyoxométallate (Tableau 1).

De plus la présence d'une constante de couplage  $^2J_{\text{Sn-P}}$  de 27,1 Hz permet de confirmer l'insertion de l'atome d'étain (IV) dans la lacune du polyoxoanion mixte de départ  $\text{K}_7[\alpha\text{-PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}]$  (Figure 1).

| Noyau considéré                          | <sup>1</sup> H-Ar |                                     |         |                                     | <sup>31</sup> P |                                     |
|--|-------------------|-------------------------------------|---------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|
|  | δ (ppm)           | <sup>4</sup> J <sub>Sn-H</sub> (Hz) | δ (ppm) | <sup>3</sup> J <sub>Sn-H</sub> (Hz) | δ (ppm)         | <sup>2</sup> J <sub>Sn-P</sub> (Hz) |
| <b>K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[I]</b>     | 7,88              | 31,0                                | 7,49    | 94,7                                | -10,76          | 24,0                                |
| <b>K<sup>W9Mo2</sup><sub>Sn</sub>[I]</b> | 7,84              | 31,5                                | 7,44    | 95,4                                | -9,81           | 27,1                                |
| <b>K<sup>Mo</sup><sub>Sn</sub>[I]</b>    | 7,81              | 30,5                                | 7,43    | 94,5                                | -2,15           | 36,0                                |

Tableau 1 - Déplacements chimiques en ppm des protons aromatiques et du phosphore central avec leur constante de couplage à l'étain (IV) en Hz (en solution CD<sub>3</sub>CN)

L'analyse RMN <sup>31</sup>P **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[I]** et **K<sup>Mo</sup><sub>Sn</sub>[I]** a été réalisée dans les mêmes conditions que **K<sup>W9Mo2</sup><sub>Sn</sub>[I]**. Nous avons tracé le déplacement chimique du signal des spectres RMN <sup>31</sup>P pour TBA<sub>3</sub>[PW<sub>12-x</sub>Mo<sub>x</sub>]<sup>21</sup> et pour H<sub>3</sub>[PW<sub>12-x</sub>Mo<sub>x</sub>]<sup>13</sup> en fonction du nombre d'atomes de molybdène contenus dans la structure. Pour chacune des familles étudiées, une linéarité apparaît (Figure 2). Cette linéarité est aussi présente pour les hybrides **K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[I]**, **K<sup>W9Mo2</sup><sub>Sn</sub>[I]** et **K<sup>Mo</sup><sub>Sn</sub>[I]** (Figure 2). Cela suggère que nous sommes bien en présence d'un hybride de POM de la famille Keggin avec un squelette polyoxométallate de type PW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>.

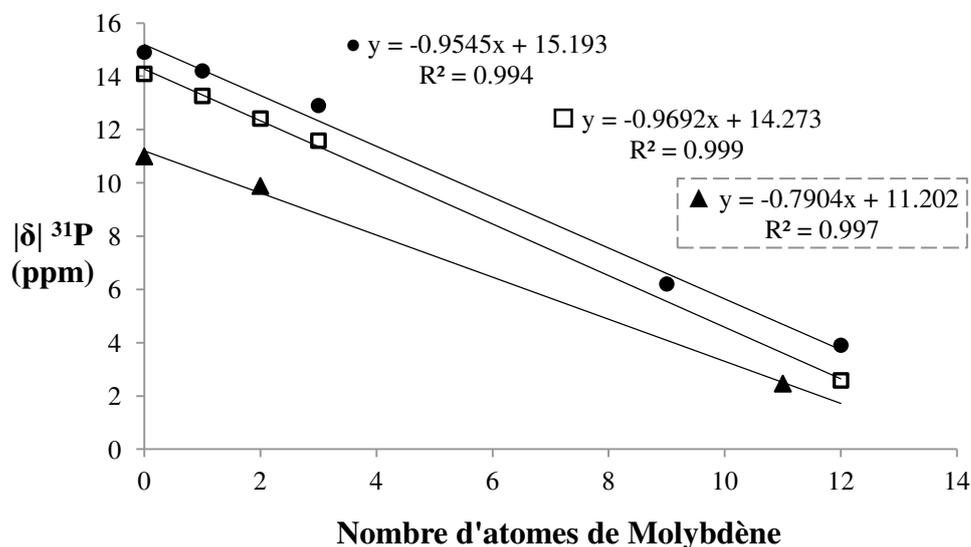


Figure 2 - Déplacement chimique en RMN <sup>31</sup>P du phosphore central en fonction du nombre d'atomes de molybdène présents dans la structure (rond : H<sub>3</sub>[PW<sub>12-x</sub>Mo<sub>x</sub>], carré vide : TBA<sub>3</sub>[PW<sub>12-x</sub>Mo<sub>x</sub>] et triangle **K<sup>W11-xMo<sub>x</sub></sup><sub>Sn</sub>[I]**)

### 3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'étude du spectre infrarouge en pastille de KBr prouve l'intégrité de la structure de l'hybride de POM. Les bandes de vibration et de déformation caractéristiques d'une structure Keggin  $\nu_{M-O}$  (terminal),  $\nu_{M-O-M}$  (coins et arêtes) et  $\delta_{M-O-M}$  sont exprimées à 960, 885, 808 et 380  $\text{cm}^{-1}$  respectivement.<sup>7,22</sup> La discrimination des signaux induits par les vibrations des liaisons molybdène-oxygène et par les liaisons tungstène-oxygène n'est pas possible.

Des bandes d'intensité moyenne entre 2961 et 2873  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à l'élongation  $\nu_{C-H}$  des TBA et deux bandes d'intensité moyenne à 1379 et 1481  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la déformation  $\delta_{C-H}$  des liaisons C-H des groupements méthylène des TBA et du cycle aromatique.

Enfin, un autre signal d'intérêt  $\nu_{P-O}$  de forte intensité est observé à 1070  $\text{cm}^{-1}$ . L'allure de la bande permet de déduire une information structurale essentielle de l'hybride  $\mathbf{K}^{W9Mo2}_{Sn}[I]$ .

L'atome central de phosphore adopte une symétrie tétraédrique ou pseudo-tétraédrique en fonction de la symétrie globale de l'ensemble. Une perte du degré de symétrie est observée dans une espèce monolacunaire. Elle se traduit par l'éclatement de la vibration P-O des analogues complets TBA<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] et TBA<sub>3</sub>[PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (1080 et 1063  $\text{cm}^{-1}$  respectivement), en deux nouvelles bandes séparées de 40  $\text{cm}^{-1}$  et 27  $\text{cm}^{-1}$  pour TBA<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ( $\nu_{P-O}$  = 1100 et 1060  $\text{cm}^{-1}$ ) et TBA<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PMO<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ( $\nu_{P-O}$  = 1079 et 1052  $\text{cm}^{-1}$ ) respectivement.<sup>7</sup> (Tableau 2).

L'insertion d'un atome d'étain (IV) dans la lacune restaure en partie la symétrie dans  $\mathbf{K}^W_{Sn}[I]$  qui se traduit par une seule bande de vibration tandis que dans le cas de  $\mathbf{K}^{Mo}_{Sn}[I]$  les deux bandes de vibration  $\nu_{P-O}$  sont conservées avec le même écart (27  $\text{cm}^{-1}$ ). Cela reflète une meilleure insertion de l'atome d'étain dans  $\mathbf{K}^W_{Sn}[I]$  que dans  $\mathbf{K}^{Mo}_{Sn}[I]$  où la distorsion du tétraèdre contenant l'atome de phosphore central est maintenue.<sup>23</sup> Il est intéressant de noter que lorsque le métal s'insère moins bien dans la lacune pour un même squelette métallique, par exemple  $\mathbf{K}^W_{Ge}[I]$ , la bande de vibration P-O reste dédoublée mais avec un écart moins important que pour le précurseur lacunaire PW<sub>11</sub> (Tableau 2).

L'hybride de POM mixte  $\mathbf{K}^{W9Mo2}_{Sn}[I]$  présente un regroupement des deux  $\nu_{P-O}$  du précurseur mono-vacant K<sub>7</sub>[ $\alpha$ -PW<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>39</sub>] après insertion de [Cl<sub>3</sub>Sn<sup>IV</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>I]. Ce

phénomène permet de conclure à la bonne insertion de l'atome d'étain (IV) dans la lacune et laisse présager d'une robustesse satisfaisante de l'ensemble (Figure 3).

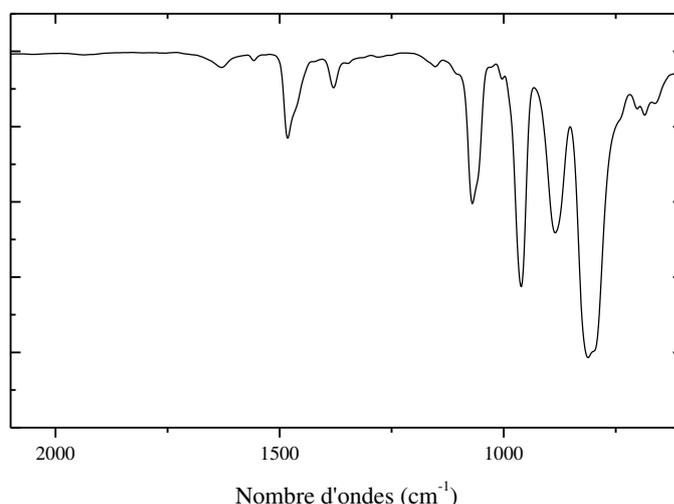


Figure 3 - Spectre infrarouge de  $K^{W9Mo2}Sn[I]$  en pastille KBr dans la région 2100-600  $cm^{-1}$

| M                                  | $K^M_{\square}$                | $K^M_{Sn[I]}$       | $K^M_{Ge[I]}$       | $PM_{11}$ |
|------------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|-----------|
| <b>W<sub>11</sub></b>              | 1100 ; 1060<br>(40)            | 1070                | 1095 ; 1074<br>(21) | 1080      |
| <b>W<sub>9</sub>Mo<sub>2</sub></b> | 1087 ; 1050 (1042 ep.)<br>(37) | 1070                | -                   | -         |
| <b>Mo<sub>11</sub></b>             | 1079 ; 1052<br>(27)            | 1062 ; 1035<br>(27) | -                   | 1063      |

Tableau 2 - *Nombre d'onde des vibrations P-O  $\nu_{P-O}$  ( $cm^{-1}$ ) et écart des bandes de vibration ( $\Delta\nu$ ).  $K^M_{\square}$  représente  $PM_{11}O_{39}$ .*

#### 4. Caractérisation par spectrométrie de masse et analyse élémentaire

Le spectre de masse de  $K^{W9Mo2}Sn[I]$  a été enregistré. Le massif isotopique majoritaire détecté à  $m/z=705,75$  avec  $z=4$  correspond à la plateforme  $K^{W9Mo2}Sn[I]^{4-}$  et avec une simulation en accord (Figure 4). Cela prouve la formation de  $K^{W9Mo2}Sn[I]$  et valide le lien entre la fonctionnalisation et le squelette polyoxométallate. L'analyse élémentaire menée

sur cette plateforme est en accord avec le pourcentage attendu pour les éléments C, N et H et confirme sa pureté.

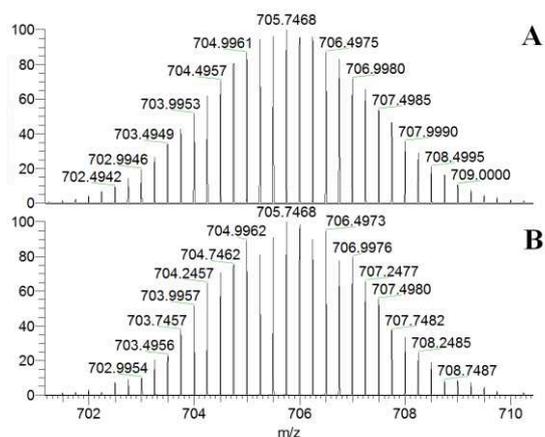


Figure 4 - Massif isotopique majoritaire du spectre de masse calculé pour  $K^{W9Mo2}_{Sn}[I]^{4-}$  (A) et enregistré d'une solution de  $K^{W9Mo2}_{Sn}[I]$  (B)

Le point essentiel de l'analyse de ce dérivé est de confirmer la bonne inclusion de l'étain (IV) dans la lacune du précurseur lacunaire. La RMN du phosphore, la spectroscopie infrarouge ainsi que la spectrométrie de masse sont trois techniques d'analyse, qui couplées ensemble, permettent d'affirmer incontestablement la bonne coordination du fragment  $\{Cl_3SnC_6H_4I\}$  dans  $K_7[\alpha-PW_9Mo_2O_{39}]$ .

### III. Synthèse et caractérisation de $\text{TBA}_4\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$ , caractéristiques électrochimiques

La plateforme  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  peut désormais être post-fonctionnalisée par un couplage de Sonogashira comme cela a déjà été présenté dans le chapitre 2.II. La fonction iodoaryle va pouvoir réagir avec toute une diversité de dérivés alcyne vrai.<sup>2,3,24</sup>

Nous avons donc entrepris la synthèse de deux hybrides de POM post-fonctionnalisés :  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  a pour but d'établir les caractéristiques électrochimiques de cette nouvelle famille d'hybride et  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  porte une fonction aryldiazonium qui pourra être greffée sur différents substrats par la suite.

Une constante dans la synthèse d'hybrides de POM post-fonctionnalisés est la très grande difficulté, voire l'impossibilité, de séparer les produits des réactifs rémanents par des méthodes chromatographiques classiques. Dès lors, le caractère quantitatif des réactions de post-fonctionnalisation est un critère majeur.

$\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  présente une terminaison ferrocényle<sup>2</sup> qui joue le rôle de référence électrochimique interne et qui a pour but de s'affranchir des coefficients de diffusion au cours d'une caractérisation électrochimique.

## 1. Préparation et caractérisations

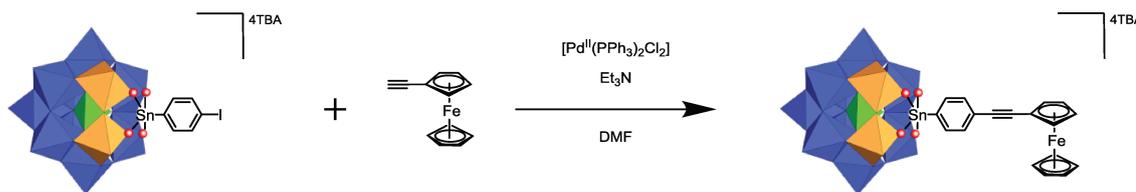


Schéma 2 - Voie de synthèse de  $K^{W9Mo2}_{Sn}[Fc]$

$K^{W9Mo2}_{Sn}[I]$  est mis en présence de ferrocényle-acétylène ( $HC\equiv Fc$ ) dans du DMF anhydre avec de la triéthylamine et un pré-catalyseur de palladium  $[Pd^{II}(PPh_3)_2Cl_2]$  mais en l'absence d'iodure de cuivre (I). Après une nuit et des traitements par précipitations successives, l'hybride de POM  $K^{W9Mo2}_{Sn}[Fc]$  est isolé (Schéma 2).

L'étude du spectre RMN  $^1H$  montre le maintien des deux doublets attribués aux protons du cycle aromatique décalés à  $\delta = 7,66$  et  $7,53$  ppm et un jeu supplémentaire de deux triplets à  $\delta = 4,54$  et  $4,31$  ppm et d'un singulet à  $\delta = 4,27$  ppm caractéristiques de la présence du groupement ferrocényle (Figure 5). Le couplage croisé carbone-carbone n'a pas d'influence majeure sur les signaux par analyse RMN du phosphore ni en spectroscopie infrarouge et cela confirme l'intégrité de la partie polyoxométallate et la stabilité de la plate-forme  $K^{W9Mo2}_{Sn}[I]$  dans ces conditions de réactions.

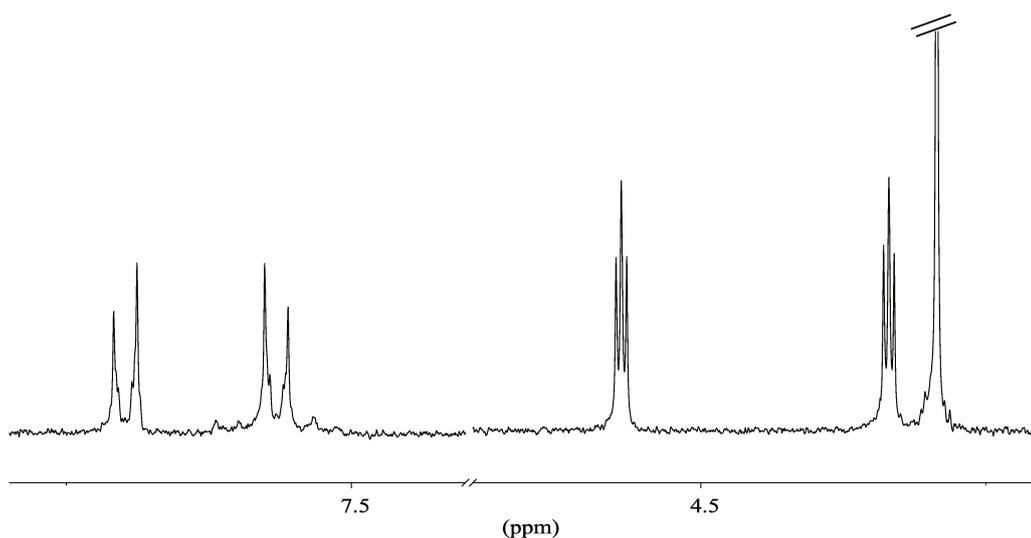


Figure 5 - Spectre RMN  $^1H$  de  $K^{W9Mo2}_{Sn}[Fc]$  dans  $CD_3CN$  (400 MHz)

## 2. Caractérisation par voltampérométrie cyclique de $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$

Jusqu'à présent nous avons mis en évidence la meilleure incorporation de l'atome d'étain dans la lacune de  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  que dans  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ .

Dans un contexte d'électronique moléculaire,  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  présente l'avantage d'être réduit à des potentiels électrochimiques plus accessibles que  $\mathbf{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ . Cela laisse présager d'un dispositif moins consommateur d'énergie une fois  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  incorporé dans ce dernier car la tension à appliquer pour modifier l'état de charge sera moins élevée.

Ainsi il apparaît nécessaire de caractériser par électrochimie  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  et  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  afin de déterminer les potentiels de réduction des nouveaux hybrides. La voltampérométrie cyclique est une technique communément utilisée pour la caractérisation des POMs.<sup>6,23,25-27</sup>

Ainsi deux réductions successives et une oxydation quasi-réversibles sont observées à des potentiels de demi-vagues  $E_{1/2}^{\text{Red1}} = -0,55 \text{ V}$ ,  $E_{1/2}^{\text{Red2}} = -1,15 \text{ V}$  et  $E_{1/2}^{\text{Ox1}} = +0,51 \text{ V}$  par rapport à l'ECS pour une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L de  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  à environ  $10^{-3}$  mol/L. Le quotient des courants de pic reste constant avec la variation de la vitesse de balayage, signifiant ainsi que les deux réductions sont liées et sont successives. Notons que dans les mêmes conditions les valeurs des potentiels de réduction de  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  sont très proches de celles relevées pour  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$ .

L'oxydation monoélectronique du groupement ferrocényle permet d'élucider le nombre d'électrons impliqués dans chaque réduction de l'hybride de POM. Les ratios des courants de pic de chaque réduction sur celui de l'oxydation avoisinent 1 pour chacun des deux processus qui sont, par conséquent, deux réductions monoélectroniques. En plus du nombre d'électrons impliqués dans chaque processus, ces caractérisations montrent que la post-fonctionnalisation n'altère pas les caractéristiques redox observées pour la plateforme précurseur  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  (Figure 6). De même, des valeurs identiques de potentiels de demi-vague de réduction sont relevées pour  $\text{TBA}_4[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{Et}_2\}]$  (abrégé  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ ).

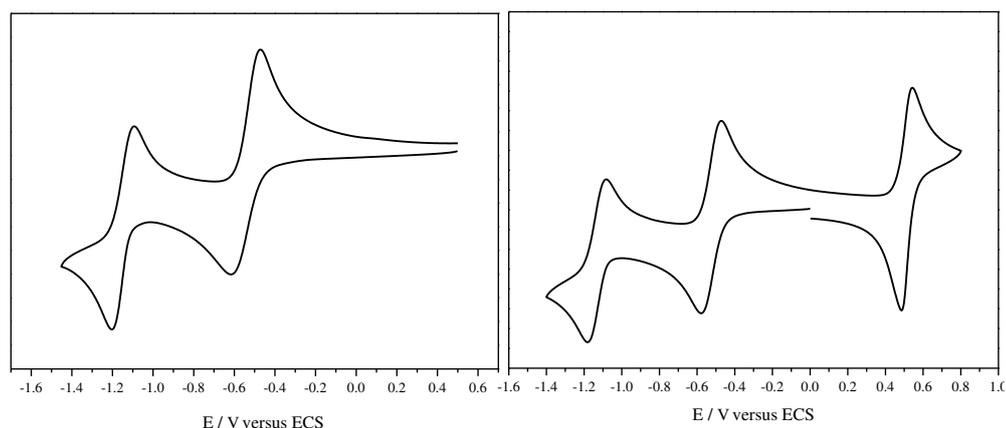


Figure 6 - Voltampérogrammes cycliques de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  (gauche), et  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  (droite)  $10^{-3}$  mol/L environ dans une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L pour  $v_b=0,1$  V/s

Remarquons que le potentiel de la première réduction de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  est proche de celui de  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  reporté à  $E_{1/2}^{\text{Red1}} = -0,50$  V/ECS.<sup>2,13</sup> Nous l'attribuons donc à la réduction d'un atome de molybdène (VI) en molybdène (V),  $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}}$ .

Deux hypothèses peuvent être émises à propos de la localisation du deuxième électron. Soit le deuxième électron est localisé sur le deuxième atome de molybdène voisin ce qui implique probablement une répulsion électrostatique forte, soit il réduit un atome de tungstène (VI) malgré un potentiel moins accessible mais il se trouve alors délocalisé sur l'ensemble des neuf atomes de tungstène et atténue ainsi la répulsion électrostatique interne.

Nous retiendrons la première hypothèse : la deuxième réduction concerne l'atome de molybdène et mène à l'anion  $[\text{P}(\text{Mo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{V}})\text{W}_9\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CR}\}]^{6-}$ . Deux points peuvent appuyer cette hypothèse.

Premièrement l'écart  $\Delta E$  entre les deux réductions de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ , c'est-à-dire le coût énergétique pour ajouter un deuxième électron, est de 600 mV soit 180 et 120 mV supérieur à  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  et  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  ce qui peut traduire un coût énergétique élevé du fait d'une répulsion électrostatique non négligeable entre les deux électrons fortement localisés sur les deux atomes de molybdène voisins (Tableau 3).

| $\mathbf{K^M_{Sn}[I]}$       | $E_{1/2}^{\text{Red1}}$ | $E_{1/2}^{\text{Red2}}$ | $\Delta E$ (mV) |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| $\mathbf{K^{Mo}_{Sn}[I]}$    | -0,50                   | -0,92                   | 420             |
| $\mathbf{K^{W9Mo2}_{Sn}[I]}$ | -0,55                   | -1,15                   | 600             |
| $\mathbf{K^W_{Sn}[I]}$       | -0,98                   | -1,46                   | 480             |

Tableau 3 - Potentiels électrochimiques de demi-vague exprimés en volts relevés pour POM  $10^{-3}$  mol/L dans une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$  0.1 mol/L,  $v_b = 0,1$  V/s, (référence : ECS)

De plus, l'étude polarographique du précurseur monolacunaire  $\text{K}_7[\alpha\text{-PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}]$  dans un tampon acétique, présente une première réduction à  $E_{1/2} = -0.23$  V/ECS qui engage deux électrons dont nous pouvons penser qu'ils se localisent sur les deux atomes de molybdène, probablement selon un mécanisme engageant une réaction chimique de protonation du produit réduit une fois.<sup>13</sup> Dès lors il apparaît probable que la deuxième réduction ait lieu sur le deuxième atome de molybdène de  $\mathbf{K^{W9Mo2}_{Sn}[I]}$  et de ses dérivés. L'étude des propriétés redox en milieu acide de  $\mathbf{K^{W9Mo2}_{Sn}[I]}$  confirme cette observation (iii).

Lors de la rédaction de ce manuscrit, J.M. Poblet a mené une étude théorique par calcul DFT (Density Functional Theory) sur les réductions de  $\mathbf{K^{W9Mo2}_{Sn}[I]}$  en utilisant le logiciel Gaussian16 rev. A03. avec la fonctionnelle B3LYP-D3 et un modèle adapté à la modélisation des polyoxométallates.<sup>28</sup> Ces calculs suggèrent que la deuxième réduction s'effectue préférentiellement sur le deuxième atome de molybdène suite à l'abaissement de l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) du deuxième atome de molybdène conséquemment à la première réduction. Par ailleurs ce dérivé deux fois réduit présente, selon les calculs, un état triplet préférentiel, cela suppose une propriété ferromagnétique (Schéma 3). Il sera ainsi nécessaire de tenter l'isolation du dérivé deux fois réduit par voie chimique, par l'utilisation du phényllithium par exemple, puis de le caractériser par une mesure magnétique (RPE) afin de corroborer cette étude théorique.<sup>12</sup>

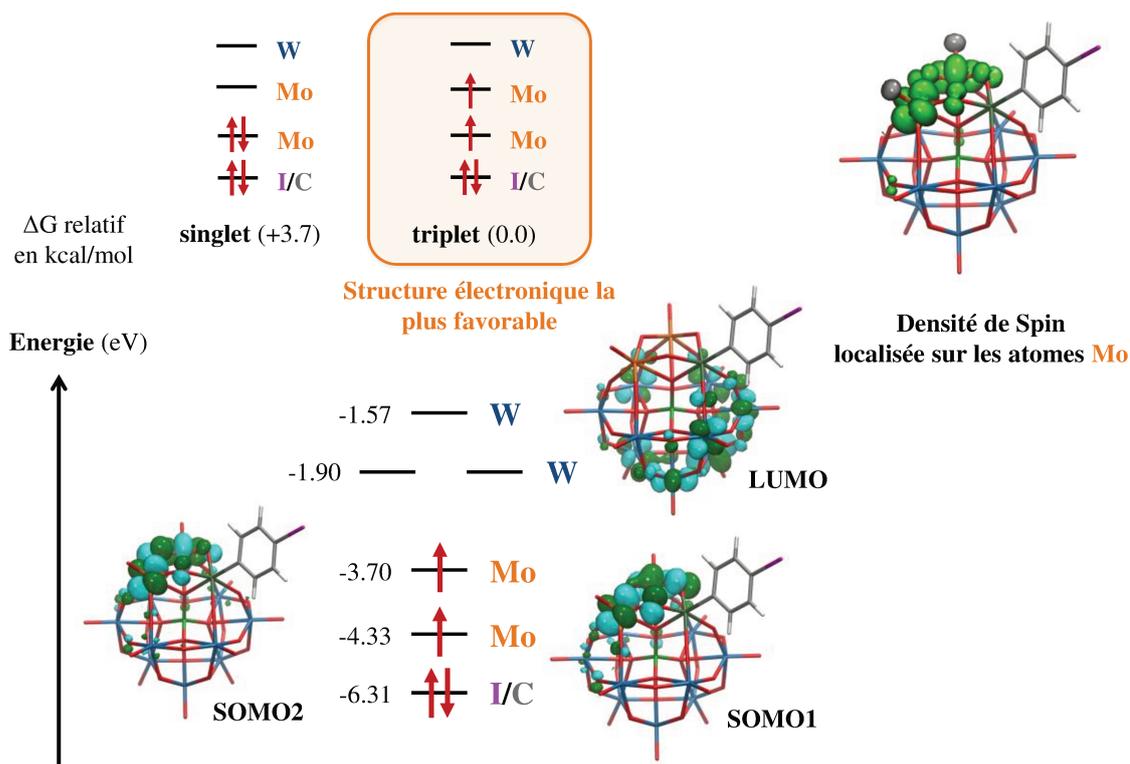


Schéma 3 - Représentation des orbitales moléculaires atomiques et densité de spin du dérivé  $K^{W_9Mo_2Sn}[I]$  deux fois réduit déterminées par calcul DFT

L'objectif d'obtenir un hybride de POM qui présente à la fois la robustesse que  $K^{W}_{Sn}[I]$  et une première réduction aussi accessible que  $K^{Mo}_{Sn}[I]$  est donc atteint.

Ces propriétés laissent présumer qu'une fois l'hybride intégré dans un dispositif, ce dernier présentera une stabilité aussi satisfaisante face aux cycles de charge/décharge que  $K^{W}_{Sn}[I]$ . En outre, la tension à appliquer pour atteindre la charge ou la décharge sera aussi avantageuse que  $K^{Mo}_{Sn}[I]$ .

### 3. Comportement électrochimique de $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ en présence de protons

Plusieurs études ont montré l'effet important de la nature du cation sur les propriétés redox des POMs. Notamment, la présence de protons déplace les potentiels de réduction vers des valeurs plus positives et correspondent alors à celles d'un sel acide de POM et non plus un sel de TBA par exemple. Très souvent, cela conduit à des processus multiélectroniques qui mettent en jeu des étapes de protonation.<sup>6,27,29</sup>

Nous avons donc entrepris l'étude de la première réduction de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  en présence d'un excès important d'acide trifluoroacétique (TFA). Ce processus se trouve déplacé vers une valeur de potentiel plus élevée  $E_{1/2}^{\text{Red1}}\text{H}^+ = +0,29 \text{ V}/_{\text{ECS}}$  pour 125 équivalents de TFA et il conserve sa réversibilité (Figure 7). En revanche, le ratio des courants de pics en présence et en l'absence d'acide suggère qu'il s'agit non plus d'un phénomène monoélectronique mais d'un processus engageant deux électrons. La valeur du potentiel et la réversibilité du processus est similaire à celles observée de  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  dans les mêmes conditions et cela suggère une réduction des deux atomes de molybdène (Tableau 4).

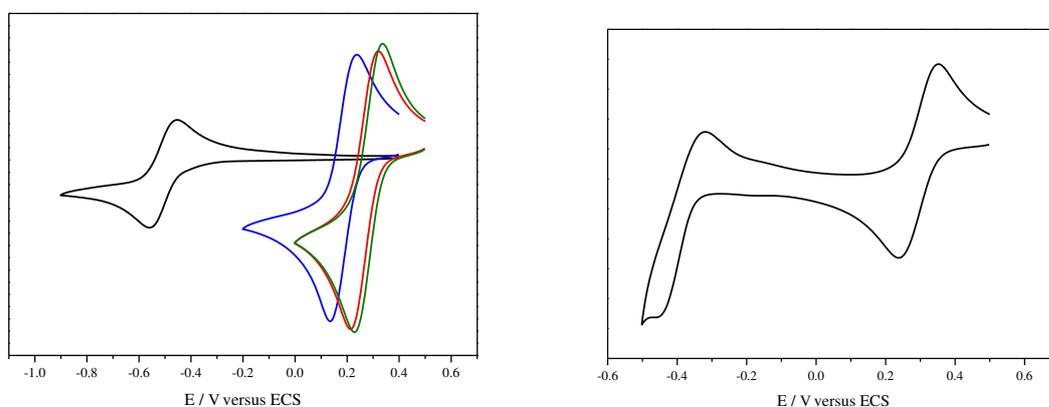


Figure 7 - Voltampérogrammes cycliques de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$   $10^{-3} \text{ mol/L}$  environ dans une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$   $0,1 \text{ mol/L}$ ; gauche : en absence et en présence d'acide trifluoroacétique (TFA), 0eq. (noir), 50eq. (bleu), 100eq.(rouge), 125eq.(vert) et droite : 150eq. ;  $v_b=0,1 \text{ V/s}$

|   | $E_{1/2}^{\text{RedI}}$ | $E_{1/2}^{\text{RedI}} + 125 \text{ eq. H}^+$ | $\Delta E$ |
|---|-------------------------|---|------------|
| $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ | -0,55 (1)               | +0,29 (2)                                     | 0,85       |
| $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]^2$  | -0,50 (1)               | +0,42 (2)                                     | 0,92       |

Tableau 4 - Report des valeurs de potentiels de demi-vague de première réduction en absence et en présence d'acide pour  $\text{TBA}_4\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  et  $\text{TBA}_4\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  et du nombre d'électrons engagés dans chaque processus. (référence : ECS)

Un schéma carré a déjà été proposé pour ce type d'effet<sup>23,30</sup> avec  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  et nous pouvons proposer un schéma carré pour ces effets observés en solution en fournissant une explication qualitative des phénomènes observés (Schéma 4).

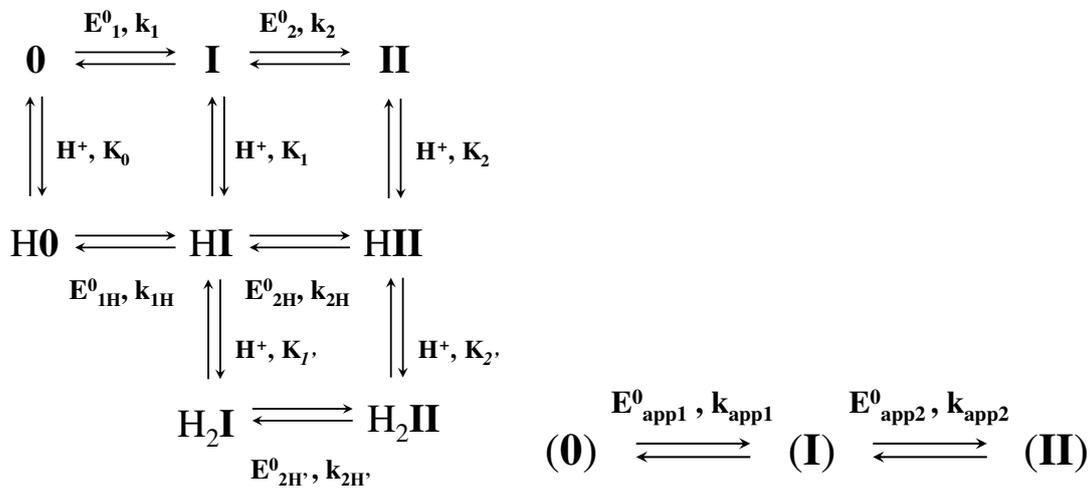


Schéma 4 - Schéma carré (gauche) et schéma simplifié (droite) proposés pour les processus de réduction de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  0,001mol/L en présence d'un excès d'acide dans une solution électrolytique de  $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$  0,1mol/L. L'espèce oxydée est 0, une fois réduite I et deux fois réduite II. Les espèces une fois protonées : H0, HI, HII et deux fois protonées :  $\text{H}_2\text{I}$  et  $\text{H}_2\text{II}$ . Les constantes K sont les constantes thermodynamiques de protonation et les constantes k sont les constantes cinétiques de transfert d'électron

Pour décrire de manière plus simple le système, nous pouvons proposer des constantes apparentes  $k_{\text{app1}}$  et  $k_{\text{app2}}$  et des potentiels formels de réduction  $E_{\text{app1}}^0$  et  $E_{\text{app2}}^0$  qui définissent les processus de réduction de  $\mathbf{(0)}$  à  $\mathbf{(I)}$  et de  $\mathbf{(I)}$  à  $\mathbf{(II)}$  (Schéma 4). Les états  $\mathbf{(0)}$ ,  $\mathbf{(I)}$  et  $\mathbf{(II)}$  représentent les états non réduits, réduit une fois et réduit deux fois et ils regroupent tous les états possibles de protonation. Aussi, nous considérons que chaque étape de réduction présente le même coefficient de transfert  $\alpha$  et que le coefficient de diffusion est le même pour toutes les espèces. Le caractère bi-électronique du processus permet donc de proposer  $k_{\text{app2}} > k_{\text{app1}}$ .

De plus une autre réduction apparaît à  $E_{pc}^{Red2}H^+ = -0,46 \text{ V/ECS}$  et le quotient du courant de pic avec celui de la première réduction est proche de 1 et tend à conclure qu'il s'agit aussi d'une réduction bi-électronique (Figure 7-droite). Cette valeur est similaire à celle observée pour  $K^W_{Sn}[Fc]$  en présence d'acide en excès et cela laisse penser que cette réduction concerne les atomes de tungstène  $W^{VI} \rightarrow W^V$ .<sup>31</sup> Cependant nous devons garder à l'esprit que les deux hybrides à ce potentiel ne sont pas isocharges,  $K^{W9Mo2}_{Sn}[I]$  est chargé 6- et  $K^W_{Sn}[Fc]$  est chargé 4- (Figure 7).

Une étude plus fine est nécessaire pour analyser plus profondément ce nouveau système. Ainsi il sera souhaitable d'effectuer des ajouts d'acide trifluoroacétique plus graduels à une solution de  $K^{W9Mo2}_{Sn}[Fc]$  de manière à bien identifier les processus et le nombre d'électrons impliqués.

Nous sommes donc parvenus à préparer un hybride de POM mixte molybdène/tungstène  $K^{W9Mo2}_{Sn}[I]$  dont les caractéristiques structurales sont proches de l'analogue tungstène et qui présente des caractéristiques électrochimiques similaires de l'analogue molybdène. De plus cet hybride est robuste face aux conditions de couplage. La prochaine étape pour opérer un greffage sur substrat est de préparer un POM post-fonctionnalisé qui porte une fonction d'ancrage.

#### IV. Synthèse et caractérisations de $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$ , vers un greffage sur substrat

Dans l'optique d'un greffage sur substrats, les sels de diazonium présentent une réactivité d'intérêt, notamment envers des substrats tels que le carbone vitreux<sup>32,33</sup> ou encore le silicium<sup>34,35</sup> avec lesquels ils forment des liaisons covalentes.

Il est avantageux de préparer un précurseur plus stable portant une fonction diéthyl-triazène (- $\text{N}_3\text{Et}_2$ ) qui est en réalité une fonction diazonium protégée. Elle conduit au sel de diazonium par simple acidification. Cette procédure a déjà été suivie avec  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  et  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{I}]$  comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 2.2.<sup>23,25,26</sup> Nous avons donc préparé le sel d'aryl-diazonium  $\text{TBA}_3[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}_2\}] \text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  par acidification de  $\text{TBA}_4[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{SnC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{Et}_2\}]$  (abrégé  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ ). Ce sel d'aryl-diazonium a ensuite été greffé sur une électrode de carbone vitreux.

##### 1. Synthèse et caractérisations de l'hybride $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$

La synthèse de l'hybride  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  nécessite donc la préparation d'un précurseur portant une fonction diéthyl-triazène  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ .

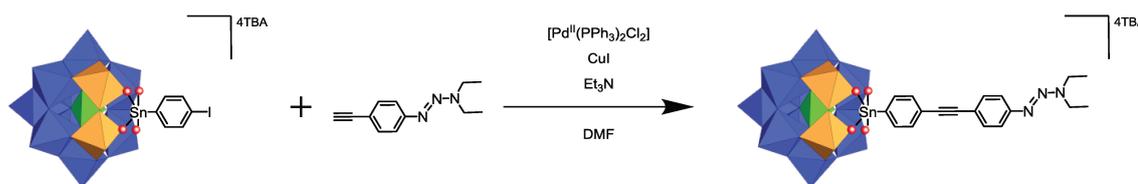


Schéma 5 - Voie de synthèse de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$

$\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  est formé par couplage de Sonogashira de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  avec le 3,3-diéthyl-1-(4-éthynylphényl)triaz-1-ène ( $\text{H}\equiv\text{C}-\text{Ar}-\text{N}_3\text{Et}_2$ ) dans du DMF anhydre en présence de triéthylamine, du complexe  $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  et d'iodure de cuivre (I) en quantités catalytiques (Schéma 5).

Un nouveau jeu de deux doublets dans la zone caractéristique des protons aromatiques à  $\delta = 7,52$  et  $7,38$  ppm et deux massifs à  $\delta = 3,79$  et  $1,26$  ppm des protons de la fonction éthyle-triazène sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  confirment la réaction de post-fonctionnalisation.

Les doublets des protons aromatiques du précurseur sont déplacés et conservent la même allure (Figure 8). L'allure du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  et les signaux de spectroscopie infrarouge du précurseur  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  demeurent inchangés après couplage et prouvent donc l'intégrité de l'hybride de POM post-fonctionnalisé. La caractérisation électrochimique en solution démontre la conservation des propriétés du précurseur et nous retrouvons deux réductions successives quasi-réversibles à  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -0.53 \text{ V}_{/\text{vs ECS}}$  et  $E_{1/2}^{\text{red2}} = -1.14 \text{ V}_{/\text{vs ECS}}$  (Figure 9).

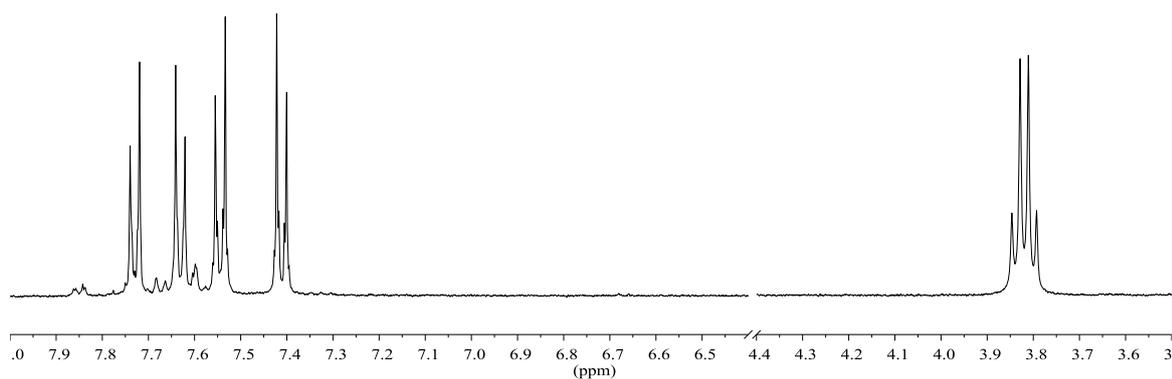


Figure 8 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  de de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  (400 MHz)

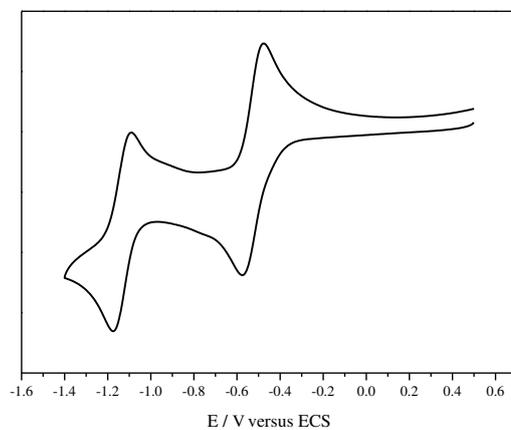


Figure 9 - Voltampérogramme cyclique de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$   $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  environ dans une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$   $0,1 \text{ mol/L}$  pour  $v_b = 0,1 \text{ V/s}$

## 2. Synthèse et caractérisations de l'hybride $K^{W9Mo2}_{Sn}[N_2^+]$

$K^{W9Mo2}_{Sn}[N_2^+]$  est obtenu par l'ajout de 10 équivalents d'acide trifluoroacétique (TFA) dans une solution acétonitrile de  $K^{W9Mo2}_{Sn}[N_3Et_2]$  (Schéma 6). Remarquons qu'un essai avec 6 équivalents de TFA ne mène pas au produit désiré.

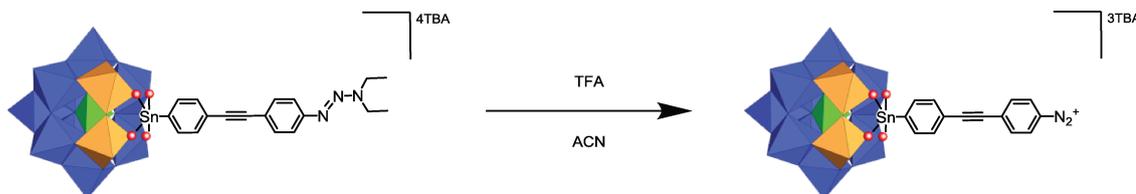


Schéma 6 - Voie de synthèse de  $K^{W9Mo2}_{Sn}[N_2^+]$

En RMN  $^1H$ , un déblindage important du doublet des protons aromatiques les plus proches des fonctions azotées à  $\delta = 8,58$  ppm indique la transformation de la fonction triazène en terminaison diazonium. De plus, la superposition de deux doublets et qui forment un signal à l'allure de singulet à  $\delta = 7,68$  ppm est classique pour ce type de fonction.<sup>2</sup> (Figure 11). Le spectre infrarouge montre une bande de vibration à  $2255\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la présence du groupement diazonium ( $\nu_{N\equiv N}$ ).<sup>36,37</sup> (Figure 11).

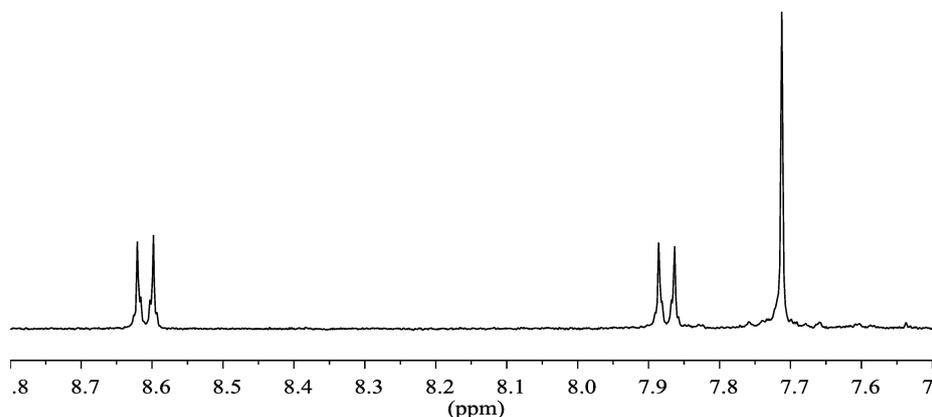


Figure 10 - Spectre RMN  $^1H$  de  $K^{W9Mo2}_{Sn}[N_2^+]$  dans  $CD_3CN$  (400 MHz)

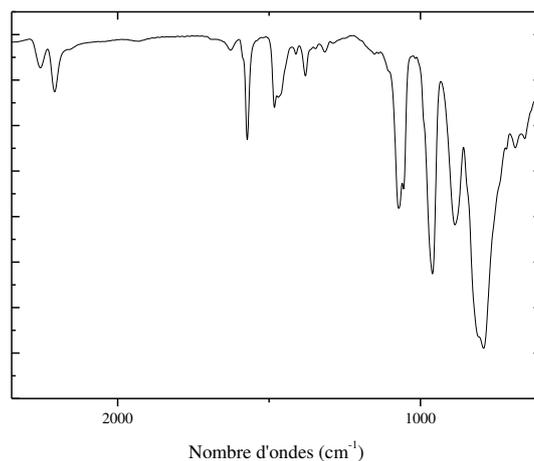


Figure 11 - Spectre infrarouge de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  en pastille KBr dans la région 2350-600  $\text{cm}^{-1}$

Nous sommes donc en possession d'un hybride de POM mixte de type Keggin  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  portant une fonction diazonium d'ancrage. Nous avons poursuivi cette étude par le greffage covalent de ce dernier sur une électrode de carbone vitreux.

### 3. Greffage de $\mathbf{K}^{\mathbf{W9Mo2}}_{\mathbf{Sn}}[\mathbf{N}_2^+]$ sur carbone vitreux et caractérisation électrochimique

Une partie de ces études de greffage a été menée en collaboration avec E. Maisonhaute (Pr.) et L. Fillaud (Dr.) du LISE.

La fonction diazonium peut être électrochimiquement activée pour former une liaison carbone-carbone avec une électrode de carbone vitreux et une solution contenant le sel de diazonium.<sup>32</sup> Le greffage des analogues  $\mathbf{K}^{\mathbf{W}}_{\mathbf{Ge}}[\mathbf{N}_2^+]$  et  $\mathbf{K}^{\mathbf{Mo}}_{\mathbf{Sn}}[\mathbf{N}_2^+]$  ont déjà été menés auparavant dans l'équipe.<sup>25</sup>

Une étude de greffage de  $\mathbf{K}^{\mathbf{W9Mo2}}_{\mathbf{Sn}}[\mathbf{N}_2^+]$  a donc débuté et nous avons effectué, dans les mêmes conditions que celles mises au point dans l'équipe, des greffages de ce dernier par activation électrochimique sur une électrode de carbone vitreux. Six cycles de  $E = -0,2$  à  $-0,8$  V/ECS à  $v_b = 0,1$  V/s autour de la vague de réduction de la fonction diazonium conduit à un greffage covalent C-C sur une électrode de carbone vitreux plongeant dans une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L de  $\mathbf{K}^{\mathbf{W9Mo2}}_{\mathbf{Sn}}[\mathbf{N}_2^+]$   $10^{-3}$  mol/L. L'électrode modifiée subit des lavages dans du DMF et de l'acétonitrile sous ultrasons pour éliminer les résidus  $\mathbf{K}^{\mathbf{W9Mo2}}_{\mathbf{Sn}}[\mathbf{N}_2^+]$  non liés de façon covalente.

Peu d'essais de greffage ont été menés à ce jour, et les quelques exemples dont nous allons discuter sont des travaux préliminaires qui demanderont une étude plus poussée à l'avenir.

L'étude électrochimique des électrodes greffées permet d'observer deux réductions quasi-réversibles à  $E_{1/2}^{\text{Red1}} = -0,32$  V/ECS et  $E_{1/2}^{\text{Red2}} = -1,02$  V/ECS soit  $\Delta E = 0,70$  V pour  $v_b = 0,1$  V/s. La première vague de réduction est alors large et mal définie reflète vraisemblablement une protonation partielle, observée dans le cas de l'analogue molybdène  $\mathbf{K}^{\mathbf{Mo}}_{\mathbf{Sn}}$  en présence de traces de protons.<sup>23</sup> La variation de potentiel peut être expliquée par l'impact de protons résiduels non négligeables provenant du mode de préparation du sel de diazonium. Comme décrit précédemment, la présence de protons déplace les potentiels de réduction vers des valeurs plus élevées (Figure 12).

Un autre essai a été mené sur une électrode de carbone de moins bonne qualité exprime des potentiels de réduction relevés à  $E_{1/2}^{\text{Red1}} = -0,52$  V/ECS et  $E_{1/2}^{\text{Red2}} = -1,31$  V/ECS soit  $\Delta E = 0,80$  V pour  $v_b = 0,1$  V/s proches de ceux relevés en solution (cf. annexe), et cela confirme la présence de traces de protons lors de l'essai précédent.

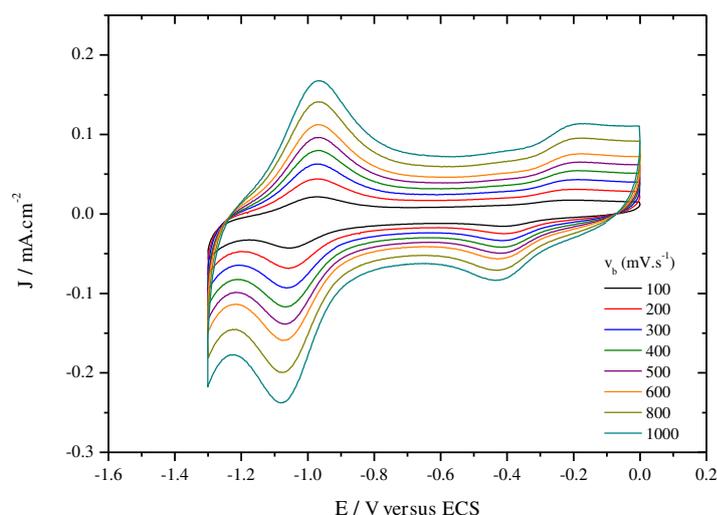


Figure 12 - Voltampérométries cycliques d'une électrode de carbone vitreux modifiée,  $K^{W9Mo2}_{Sn}[\text{CarboneVitreux}]$  dans une solution électrolytique  $CH_3CN/TBAPF_6$  0,1 mol/L en fonction de la vitesse de balayage  $v_b$

Un calcul de concentration surfacique selon la relation  $\Gamma=Q/FA$ , en intégrant le courant de pic de première réduction à  $E_{1/2}^{Red1} = -0,32 \text{ V}/ECS$  qui est considérée monoélectronique, conduit à  $\Gamma= 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/cm^2$ . Cela est légèrement supérieur aux concentrations surfaciques des monocouches des analogues  $K^W_{Ge}$  ( $8,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/cm^2$ ) et  $K^{Mo}_{Sn}$  ( $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/cm^2$ ) en accord avec la valeur théorique attendue pour une monocouche  $\Gamma= 9,2 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/cm^2$ .<sup>23,25</sup> Ce léger excès peut être dû soit à un dépôt électrostatique dont les rinçages n'ont pas permis l'élimination soit à la rugosité du carbone vitreux conduisant à une concentration surfacique théorique sous-estimée pour une monocouche. A l'avenir, les rinçages devront être plus drastiques pour permettre la bonne élimination de ces dépôts électrostatiques présumés.

Un aspect frappant de ces voltampérométries est la non-équivalence des courants des deux réductions qui sont pourtant monoélectroniques en solution : le ratio des aires de pics de courants de deux processus sur la surface est différent de 1. Cela est probablement dû à la présence de traces de protons qui modifient les processus de réduction observés en milieu neutre.<sup>6</sup> A ce stade, les voltampérométries nous permettent seulement de confirmer la présence de l'hybride de POM à l'électrode.

Afin d'éviter la complexification des phénomènes à l'électrode modifiée par la présence de protons résiduels, une autre voie de synthèse du sel de diazonium est envisageable. Il

s'agit de la formation du diazonium par réaction d'une amine avec le tétrafluoroborate de nitrosyle  $\text{NOBF}_4$ . Cette réaction a déjà été décrite par l'équipe avec  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Ge}}[\text{NH}_2]$  un hybride de POM phosphopolytungstate de type Keggin portant une fonction terminale aryle-amine et pourrait être envisagée avec un dérivé de type  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$ .<sup>25</sup>

Outre le fait que nous retrouvons la signature électrochimique caractéristique du squelette polyoxométallate mixte, il est difficile de proposer une analyse plus poussée avec les éléments dont nous disposons jusqu'à présent. L'étude d'une monocouche greffée de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  obtenu à partir d'un précurseur  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  est envisageable. Des ajouts successifs d'acide trifluoroacétique sur cette monocouche pourraient être effectués de manière à mieux contrôler l'environnement et le taux de protonation du système afin d'éclaircir son comportement redox.

La bonne compréhension du système greffé sur carbone permettra ensuite d'étendre le développement du greffage de cet hybride de POM sur d'autres types de substrats tels que le silicium.

## V. Préparation de $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$ et de $D^{W15Mo2}_{Sn}[Fc]$

Nous venons de voir les aspects prometteurs des hybrides de POMs mixtes molybdène/tungstène de type Keggin. Notre volonté de diversifier la bibliothèque d'hybrides de POMs nous amène aussi à considérer la famille Wells-Dawson. Les POMs mixtes mono-vacants tungstène/molybdène présentent un avantage considérable en famille Wells-Dawson : pouvoir contenir des atomes de molybdène dans un futur hybride car l'isolation d'un sel stable du POM mono-vacant  $[P_2Mo_{17}O_{61}]^{10-}$  n'a pas été publiée à ce jour. In fine, cela permettra d'accéder au potentiel plus avantageux du point de vue énergétique des atomes de molybdène de la structure. Parmi de nombreux POMs mixtes de la famille Wells-Dawson<sup>16</sup>, notre choix est porté sur  $K_{10}[P_2W_{15}Mo_2O_{61}].19H_2O$ .<sup>14</sup> Nous lui présageons une meilleure robustesse que  $K_{10}[P_2W_{12}Mo_5O_{61}].20H_2O$ <sup>15</sup>, du fait du caractère labile des atomes de molybdène. De plus, notons que des essais similaires avec  $[P_2W_{12}Mo_5O_{61}].20H_2O$  conduisent difficilement au produit désiré et que la préparation de ce précurseur lacunaire est plus délicate que celle de  $K_{10}[P_2W_{15}Mo_2O_{61}].19H_2O$ .

Ce dernier présente une lacune située sur une triade en position  $\alpha_2$ . Cette position permet de conserver une certaine linéarité par l'apport d'une fonctionnalisation rigide telle que celle envisagée  $[Cl_3Sn^{IV}C_6H_4I]$ . Cet axe partiellement conservé induira probablement une meilleure organisation d'une couche greffée.

Plusieurs publications ont fait la démonstration de l'inclusion de métaux de transition dans cette lacune<sup>17-20</sup>. Généralement, les propriétés électrochimiques des produits obtenus sont similaires à celles du précurseur mono-vacant. De fait nous avons suivi la même procédure présentée avec la famille Keggin menant à la synthèse de la plate-forme  $TBA_7[P_2W_{15}Mo_2O_{61}\{SnC_6H_4I\}]$  (abrégé  $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$ ), sur laquelle seront menées des réactions de post-fonctionnalisation par couplage de Sonogashira. Nous avons jusqu'à présent exploré seulement la voie de synthèse de  $TBA_7[P_2W_{15}Mo_2O_{61}\{SnC_6H_4C\equiv CC_6H_4Fc\}]$  (abrégé  $D^{W15Mo2}_{Sn}[Fc]$ ) en vue d'étudier les propriétés électrochimiques et la préparation future de  $TBA_6[P_2W_{15}Mo_2O_{61}\{SnC_6H_4C\equiv CC_6H_4N_2\}]$  (abrégé  $D^{W15Mo2}_{Sn}[N_2^+]$ ) est envisagée en vue de greffages sur des surfaces.

### 1. Synthèse de $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$ et caractérisations

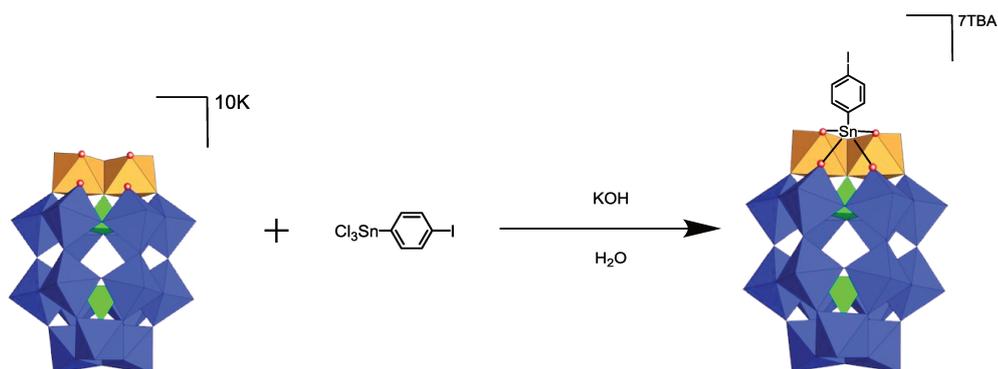


Schéma 7 - Voie de synthèse de  $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$

$D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$  se forme par la dissolution de  $K_{10}[P_2W_{15}Mo_2O_{61}].19H_2O^{14}$  dans l'eau et l'ajout progressif de  $[Cl_3Sn^{IV}C_6H_4I]$  tout en maintenant le pH apparent à 3,2 par une solution 0,33 mol/L d'hydroxyde de potassium. La suspension obtenue verdît. Les sels apparus sont éliminés par filtration et un produit est précipité par ajout de TBABr. Des lavages à l'éthanol et au diéthyléther conduisent à un sel de tétrabutylammonium. L'échange des cations potassium par les cations TBA n'est pas total mais cela suffit à récupérer un produit soluble dans l'acétonitrile. Par cette méthode, 3 cations TBA sur 7 cations au total sont généralement échangés. Il est probable que l'hybride de POM majoritaire obtenu par cette méthode soit un sel mixte potassique, de tétrabutylammonium et potentiellement acide. Nous parvenons à opérer un échange complet par un traitement supplémentaire avec une résine Amberlite® enrichie en cations TBA dans l'acétonitrile menant à un sel contenant 7 cations tétrabutylammonium (Schéma 7).

L'analyse du spectre RMN  $^1H$  atteste la présence du cycle aromatique et permet de déduire le nombre de cations tétrabutylammonium. Les signaux majoritaires à  $\delta = 7,72$  et  $7,43$  ppm sont ceux des protons aromatiques du produit désiré  $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$  (Figure 13). Quelques signaux aromatiques minoritaires sont toutefois observés.

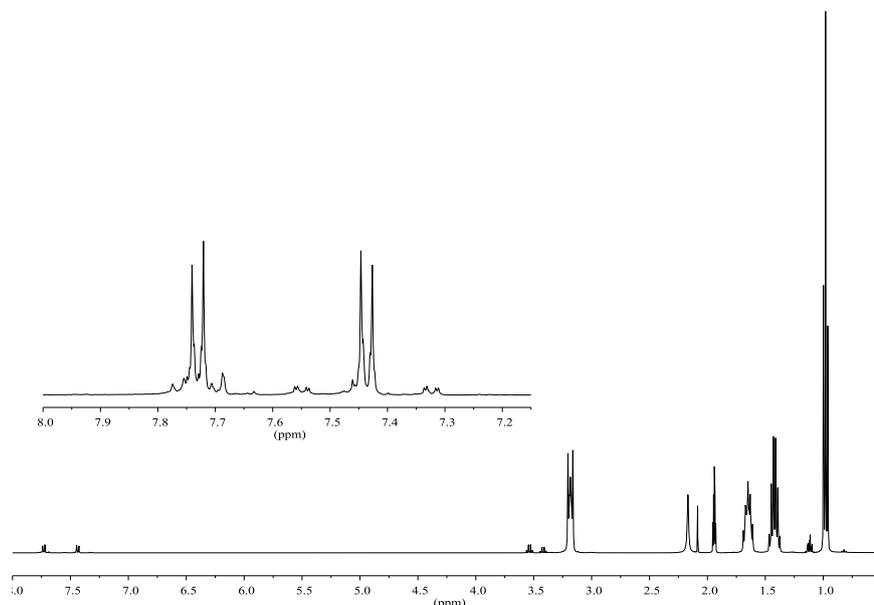
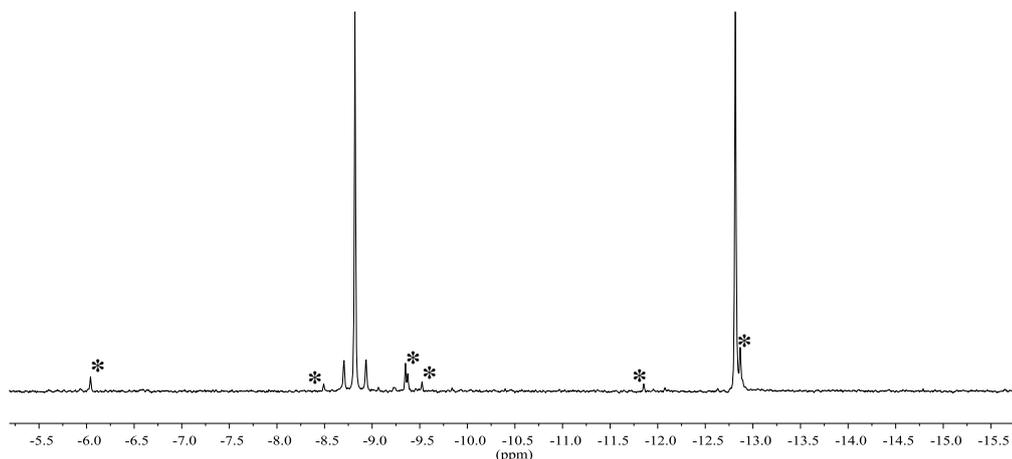


Figure 13 - Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  (400 MHz)

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  présente deux signaux très majoritaires à P(1)  $\delta = -8,82$  ppm ( $^2J_{\text{Sn-H}} = 37,3\text{Hz}$ ) et P(2)  $\delta = -12,82$  ppm et qui forment la signature caractéristique d'un hybride de POM de type Wells-Dawson fonctionnalisé par l'étain (IV) (Figure 14).<sup>1,8-10</sup> En comparaison avec l'espèce analogue tungstène  $\text{D}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ , les signaux se situent à  $\delta = -9,83$  ppm pour P(1) et à  $\delta = -12,88$  ppm pour P(2).

P(1) est l'atome de phosphore situé près de la triade ( $\text{Mo}_2\text{Sn}$ ) et P(2) est l'atome de phosphore situé près de la triade  $\text{W}_3$  (Schéma 7). La tendance observée avec les hybrides de POM de type Keggin est conservée. La présence de deux atomes de molybdène blinde le déplacement chimique de l'atome de phosphore P(1). En revanche l'atome P(2) n'est pas influencé par la présence des atomes de molybdène car trop éloigné de ces derniers. (Tableau 5). La présence de produits très minoritaires est confirmée par l'étude du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  et une intégration des signaux majoritaires nous donne une estimation de pureté à environ 83%.


 Figure 14 - Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de  $\text{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  (400 MHz)

|  | P(1) $\delta$ (ppm) | $^2J_{\text{Sn-H}}$ (Hz) | P(2) $\delta$ (ppm) |
|--|---------------------|--------------------------|---------------------|
| $\text{D}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]^{38}$ | -9,83               | 31,7                     | -12,88              |
| $\text{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ | -8,82               | 37,3                     | -12,82              |

 Tableau 5 - Déplacements chimiques  $\delta$  en ppm de la RMN  $^{31}\text{P}$  et constantes de *couplage avec l'étain (IV)* en Hz

L'analyse du spectre infrarouge permet d'extraire les mêmes informations structurales que nous avons obtenues avec la famille Keggin à savoir la bonne inclusion de l'atome d'étain (IV) dans la lacune. Les bandes de vibrations  $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-Mo})$  et  $\nu_{\text{as}}(\text{P-O-W})$  (1047, 1023, 1081  $\text{cm}^{-1}$  respectivement) caractéristiques de l'espèce lacunaire<sup>18</sup> sont regroupées en une seule bande de vibration à 1088  $\text{cm}^{-1}$  signifiant une restauration de la symétrie et donc la bonne insertion de l'atome d'étain (IV) dans la lacune. Cette observation a déjà été mentionnée par le passé sur des dérivés Dawson-Wells mixtes molybdène/tungstène fonctionnalisés par des cations métalliques de transition, Fe et Cu (Figure 15).<sup>17</sup>

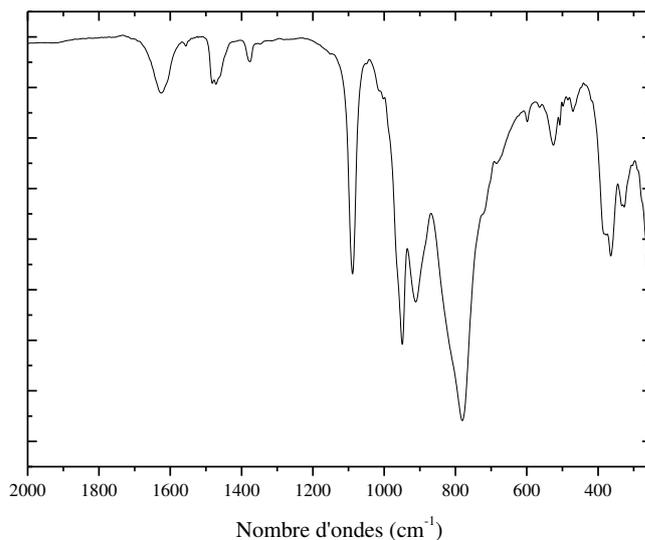


Figure 15 - Spectre infrarouge de  $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$  en pastille KBr dans la région 2000-250  $cm^{-1}$ .

Nous sommes donc parvenus à obtenir  $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$  de façon très majoritaire mais une meilleure pureté est nécessaire pour continuer vers des greffages sur substrats. La pureté pourrait être améliorée via un contrôle plus ténu du pH apparent et/ou par des traitements post-préparatoires supplémentaires.

Cependant, afin de mettre en évidence la robustesse de cette plate-forme  $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$ , nous avons effectué un couplage de Sonogashira avec  $HC\equiv Fc$  afin de former  $D^{W15Mo2}_{Sn}[Fc]$  pour de futures caractérisations électrochimiques de ce nouveau système.

## 2. Synthèse et caractérisations de $D^{W15Mo2}_{Sn}[Fc]$

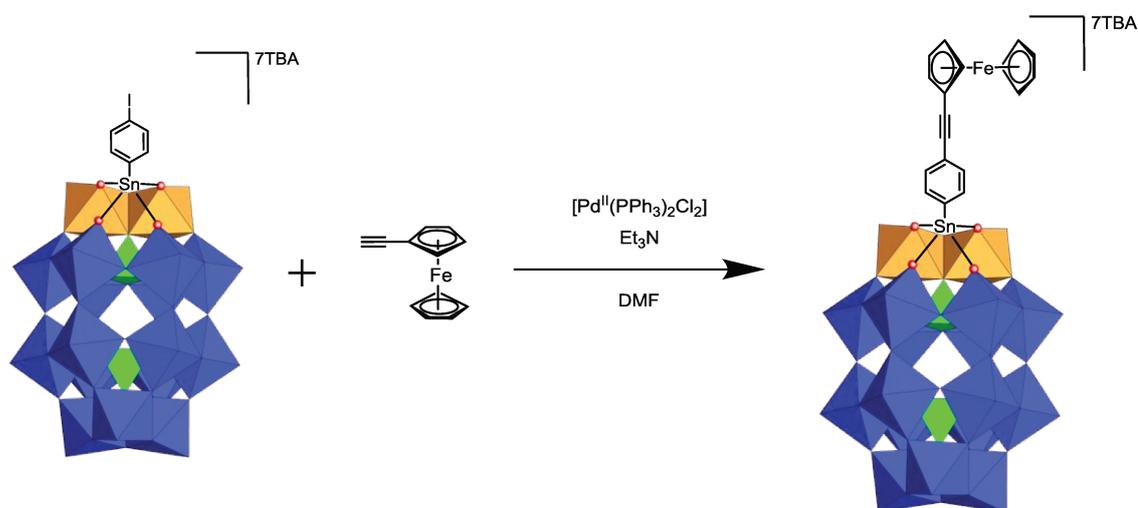


Schéma 8 - Voie de synthèse de  $D^{W15Mo2}_{Sn}[Fc]$

$D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$  réagit avec  $HC\equiv Fc$  en excès en présence de  $[Pd^{II}(PPh_3)_2Cl_2]$  et  $Et_3N$  dans du DMF anhydre. Après une nuit de réaction à température ambiante, des traitements exploratoires ont été menés comprenant une reprise en solution dichlorométhane avec un excès de TBABr (Schéma 8).

L'étude du spectre RMN  $^1H$  en solution suggère la présence de 7 cations tétrabutylammonium. Les signaux caractéristiques de la fonction ferrocényle sont présents à  $\delta = 4,25(s)$  ;  $4,29(t)$  et  $4,51(t)$  ppm et ceux des protons aromatiques à  $\delta = 7,44$  et  $7,65$  ppm varient peu en comparaison avec ceux de  $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$ . Il semble que les impuretés observées dans la zone des protons aromatiques demeurent après la réaction de post-fonctionnalisation.

Le spectre RMN  $^{31}P$  est très similaire à celui du précurseur et permet de conclure sur la robustesse satisfaisante de ce dernier face aux conditions de couplage (Figure 16).

Cela conduit finalement au produit attendu avec une pureté évaluée par analyse du spectre RMN  $^{31}P$  à 85%.

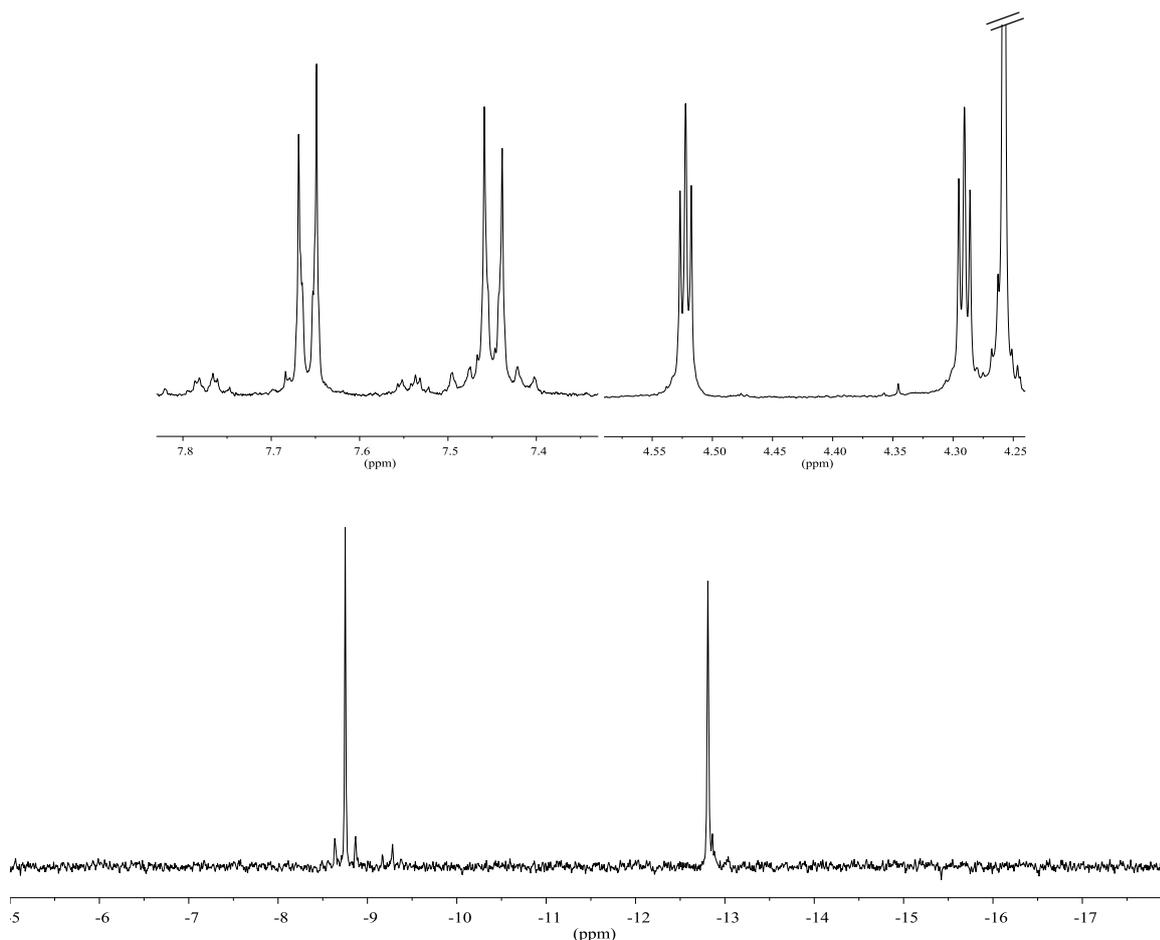


Figure 16 - Spectres RMN  $^1\text{H}$  (haut)  $^{31}\text{P}$  (bas) de  $\text{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$  (400 MHz)

Nous avons donc mené une caractérisation électrochimique de ce produit. Il présente de façon intéressante des potentiels plus élevés que l'analogue tungstate.

Afin de vérifier l'effet de la présence d'atomes de molybdène dans la structure sur les propriétés électroniques, nous avons mené une caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique en solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L.  $\text{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  présente deux réductions successives réversibles à des potentiels de demi-vagues  $E_{1/2}^{\text{Red1}} = -0,92$  V et  $E_{1/2}^{\text{Red2}} = -1,34$  V et l'oxydation réversible de la partie ferrocényle à  $E_{1/2}^{\text{Ox1}} = +0,47$  V par rapport à l'ECS (Figure 17).

Notons la présence d'un épaulement sur la réduction retour de l'oxydation du groupement ferrocényle que nous pouvons attribuer très probablement à une impureté.

En outre le potentiel de la première réduction de  $\text{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  reporté dans les conditions décrites plus haut se trouve déplacé de 360 mV en comparaison avec un homologue Dawson tungstate post-fonctionnalisé par un complexe d'iridium qui présente une première réduction à  $E_{1/2}^{\text{Red1}} = -1,28$  V par rapport à l'ECS dans une solution

électrolytique DMF/TBAPF<sub>6</sub> 0,1 mol/L.<sup>38</sup> Ainsi le premier potentiel de réduction de  $D^{W15Mo2}_{Sn}[Fc]$  demande d'imposer un potentiel moins important que pour des hybrides de POM post-fonctionnalisés tungstate.

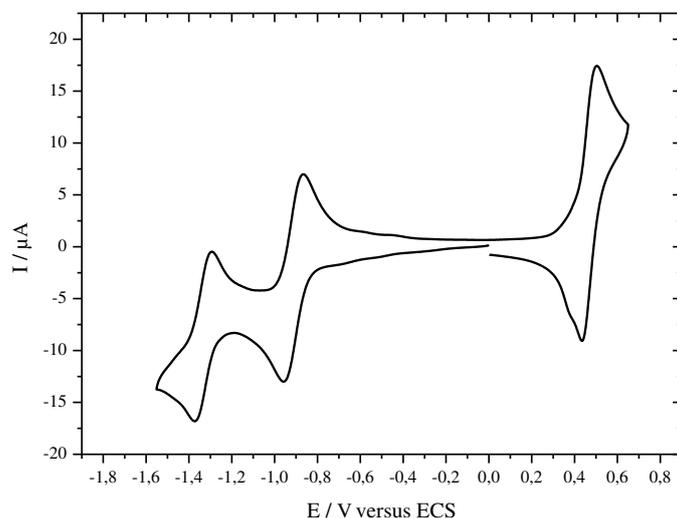


Figure 17 - Voltampérométrie cyclique de  $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$   $10^{-3}$  mol/L environ dans une solution électrolytique CH<sub>3</sub>CN/TBAPF<sub>6</sub> 0,1 mol/L pour  $v_b=0,1$  V/s

Nous avons donc montré qu'il est possible de fonctionnaliser des POMs mixtes de type Wells-Dawson par un bras organométallique à l'étain (IV) et qui donne accès à l'obtention d'hybrides portant une fonction terminale d'accroche. Cependant des efforts préparatoires devront être fournis pour améliorer la pureté du précurseur  $D^{W15Mo2}_{Sn}[I]$ .

Notons qu'un système supplémentaire de réduction mal défini qui semble réversible est présent au-delà de la deuxième réduction pour  $D^{W15Mo2}_{Sn}[Fc]$  à  $E_{1/2}^{Red+} = -1,61$  V/ECS et  $K^{W9Mo2}_{Sn}[I]$  à  $E_{1/2}^{Red+} = -1,50$  V/ECS environ. Dans chacun des cas les courants de pics sont faibles relativement aux deux premières réductions. Une hypothèse est qu'il s'agit d'une impureté mais les études menées sur  $K^{W9Mo2}_{Sn}[I]$  ont prouvé une pureté satisfaisante. Une autre hypothèse peut être l'évolution de l'hybride deux fois réduit soumis à un potentiel plus négatif dans un milieu sans proton. Il sera donc judicieux de mener des études électrochimiques en variant la vitesse de balayage, un suivi temporel en solution, et une électrolyse par exemple pour suivre l'évolution de ce système supplémentaire afin de déterminer sa provenance et de s'assurer de la stabilité des hybrides de POM mixtes. Remarquons que les spectres RMN <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H de  $K^{W9Mo2}_{Sn}[I]$  après huit semaines en solution CD<sub>3</sub>CN ne varient pas

## VI. Conclusion

Nous venons de présenter les premiers exemples d'hybrides de POMs mixtes W/Mo fonctionnalisés par un bras organométallique d'étain (IV) pour lesquels il est possible d'envisager un greffage contrôlé sur substrat (Schéma 9). Il s'agit d'un nouveau groupe d'hybrides de POMs contenant des atomes de molybdène et de tungstène qui peuvent en outre porter une fonction d'ancrage. L'atome d'étain (IV) de la fonctionnalisation de ces hybrides mixtes W/Mo présente la même qualité d'insertion dans la lacune du POM mono-vacant que leurs analogues tungstates. De plus, ils offrent l'accessibilité à des potentiels de réduction du molybdène déjà mis en évidence dans les hybrides de POMs molybdates. Ces deux propriétés présagent d'une stabilité alliée à un faible coût énergétique de fonctionnement de futurs dispositifs contenant ces hybrides W/Mo en comparaison avec leurs analogues tungstates et molybdates.

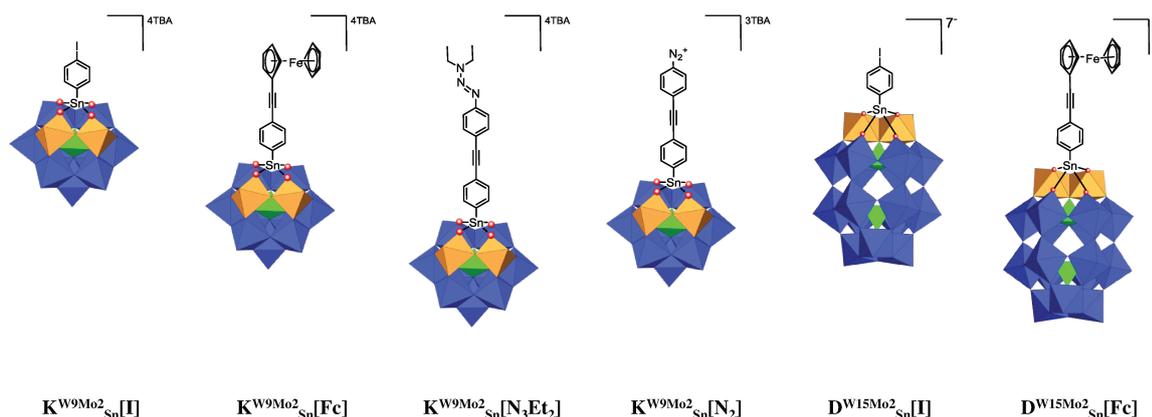


Schéma 9 - Représentations des hybrides de POM mixtes molybdène tungstène synthétisés

Nous avons mis au point la synthèse d'un hybride de POM mixte de type Keggin  $K^{W9Mo2}_{Sn}[I]$  sur lequel des couplages de Sonogashira ont été effectués avec succès. Ces derniers ont permis notamment d'accéder à une fonction d'ancrage terminale diazonium  $K^{W9Mo2}_{Sn}[N_2^+]$  et au greffage de cet hybride par électro-réduction sur carbone vitreux. Les propriétés électrochimiques des hybrides ont été explorées et sont conservées en partie après greffage. De plus amples investigations des caractéristiques électrochimiques en solution et sur électrode modifiée sont nécessaires.

Enfin des résultats préliminaires en famille Wells-Dawson ont permis de montrer la faisabilité de la préparation d'hybrides de POM mixte molybdène/tungstène par couplage

de Sonogashira sur une plate-forme adéquate  $\mathbf{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn[II]}}$ . Cela constitue le premier exemple d'hybrides de POMs de famille Wells-Dawson fonctionnalisés à l'étain (IV) qui révèle les caractéristiques électrochimiques du molybdène contenu dans sa structure.

À l'avenir, des greffages par voies covalentes sont envisagés sur plusieurs substrats comme le carbone vitreux ou encore le silicium par réaction d'une fonction diazonium. Nous pouvons imaginer étendre les fonctions terminales pour d'autres types de greffage, notamment une fonction acide carboxylique pour l'accroche directe sur des substrats du type oxyde de silicium ou ITO dans un contexte de préparation de photocathodes pour la réduction du  $\text{CO}_2$ .<sup>39</sup>

## VII. Bibliographie

- (1) Zonnevijlle, F.; Pope, M. T. Attachment of Organic Groups to Heteropoly Oxometalate Anions. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (10), 2731–2732.
- (2) Rinfray, C.; Renaudineau, S.; Izzet, G.; Proust, A. A Covalent Polyoxomolybdate-Based Hybrid with Remarkable Electron Reservoir Properties. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (62), 8575–8577.
- (3) Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. Elegant Approach to the Synthesis of a Unique Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III)-Polyoxometalate Conjugate. *Organometallics* **2012**, 31 (1), 35–38.
- (4) Sazani, G.; Pope, M. T. Organotin and Organogermanium Linkers for Simple, Direct Functionalization of Polyoxotungstates. *Dalton Trans.* **2004**, No. 13, 1989–1994.
- (5) Knoth, W. H. Derivatives of Heteropolyanions. 2. Metal-Metal-Bonded Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (8), 2211–2213.
- (6) Himeno, S.; Takamoto, M. Difference in Voltammetric Properties between the Keggin-Type [XW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]N<sup>-</sup> and [XMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]N<sup>-</sup> Complexes. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 528 (1–2), 170–174.
- (7) Combs-Walker, L. A.; Hill, C. L. Stabilization of the Defect (“lacunary”) Complex Polymolybdophosphate, PMo<sub>11</sub>O<sub>397</sub>-. Isolation, Purification, Stability Characteristics, and Metalation Chemistry. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (21), 4016–4026.
- (8) Boglio, C.; Micoine, K.; Derat, É.; Thouvenot, R.; Hasenknopf, B.; Thorimbert, S.; Lacôte, E.; Malacria, M. Regioselective Activation of Oxo Ligands in Functionalized Dawson Polyoxotungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (13), 4553–4561.
- (9) Bareyt, S.; Piligkos, S.; Hasenknopf, B.; Gouzerh, P.; Lacôte, E.; Thorimbert, S.; Malacria, M. Efficient Preparation of Functionalized Hybrid Organic/Inorganic Wells–Dawson-Type Polyoxotungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (18), 6788–6794.
- (10) Bareyt Sébastien; Piligkos Stergios; Hasenknopf Bernold; Gouzerh Pierre; Lacôte Emmanuel; Thorimbert Serge; Malacria Max. Highly Efficient Peptide Bond Formation to Functionalized Wells-Dawson-Type Polyoxotungstates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42 (29), 3404–3406.
- (11) Jiang, M.; Wang, E.; Wang, X.; Wu, A.; Kang, Z.; Lian, S.; Xu, L.; Li, Z. Self-Assembly of Lacunary Dawson Type Polyoxometalates and Poly(Allylamine Hydrochloride) Multilayer Films: Photoluminescent and Electrochemical Behavior. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 242 (1), 199–206.
- (12) Dablemont, C.; Proust, A.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Fournier, F.; Tabet, J.-C. Investigation of the Reactivity of Arylamines, Organo-Hydrazines and Tollysicyanate towards [PW<sub>12</sub>-xM<sub>x</sub>O<sub>40</sub>]N<sup>-</sup> Keggin Anions. *Dalton Trans.* **2005**, 0 (10), 1831–1841.
- (13) Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J. M.; Ciabrini, J. P.; Fournier, M. Phosphorus-31 NMR Studies on Molybdic and Tungstic Heteropolyanions. Correlation between Structure and Chemical Shift. *Inorg. Chem.* **1977**, 16 (11), 2916–2921.
- (14) Abbessi, M.; Contant, R.; Thouvenot, R.; Herve, G. Dawson Type Heteropolyanions. 1. Multinuclear (Phosphorus-31, Vanadium-51, Tungsten-183) NMR Structural Investigations of Octadeca(Molybdotungstovanado)Diphosphates .Alpha.-1,2,3-[P<sub>2</sub>MM'2W<sub>15</sub>O<sub>62</sub>]n- (M, M' = Mo, V, W): Syntheses of New Related Compounds. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (8), 1695–1702.
- (15) Contant, R.; Ciabrini, J.-P. Stereospecific Preparations of New N-Molybdo-(18-n)-Tungsto-2-Phosphates and Related “Defect” Compounds (n = 2, 4 or 5). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43 (7), 1525–1528.
- (16) Contant, R.; Abbessi, M.; Thouvenot, R.; Hervé, G. Dawson Type Heteropolyanions. 3.† Syntheses and 31P, 51V, and 183W NMR Structural Investigation of Octadeca(Molybdo-tungsto-vanado)Diphosphates Related to the [H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>48</sub>]12- Anion. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (12), 3597–3604.
- (17) Belghiche Robila; Contant Roland; Lu Yu Wei; Keita Bineta; Abbessi Mostefa; Nadjo Louis; Mahuteau Jacqueline. Synthesis and Characterization of Fe- or Cu-Substituted Molybdenum-Enriched Tungstodiphosphates. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2002 (6), 1410–1414.
- (18) Contant Roland; Abbessi Mostefa; Canny Jacqueline; Richet Martine; Keita Bineta; Belhouari Abderrahmane; Nadjo Louis. Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Complexes Derived from [(1),2,3-P<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>61</sub>]10- and First Transition Metal Ions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000 (3), 567–574.
- (19) Keita, B.; Belhouari, A.; Nadjo, L.; Contant, R. Substituent Effect in the Electrochemistry of Dawson-Type Tungstodiphosphates: Some Strategic Parameters for Apparently Multiple Electronation on the First Wave of Heteropolyanions. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 442 (1), 49–57.

- (20) Ciabrini, J. P.; Contant, R.; Fruchart, J. M. Heteropolyblues: Relationship between Metal-Oxygen-Metal Bridges and Reduction Behaviour of Octadeca(Molybdotungsto)Diphosphate Anions. *Polyhedron* **1983**, 2 (11), 1229–1233.
- (21) Dablemont, C. *Fonctionnalisation de Polyoxometallates à Structure de Keggin: Introduction de Liaisons Métal-Azote Multiples*; Paris 6, 2003.
- (22) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (2), 207–216.
- (23) Rinfray, C.; Brasiliense, V.; Izzet, G.; Volatron, F.; Alves, S.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electron Transfer to a Phosphomolybdate Monolayer on Glassy Carbon: Ambivalent Effect of Protonation. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (14), 6929–6937.
- (24) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16 (50), 4467–4470.
- (25) Rinfray, C.; Izzet, G.; Pinson, J.; Gam Derouich, S.; Ganem, J.-J.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electrografting of Diazonium-Functionalized Polyoxometalates: Synthesis, Immobilisation and Electron-Transfer Characterisation from Glassy Carbon. *Chem. – Eur. J.* **2013**, 19 (41), 13838–13846.
- (26) Volatron, F.; Noël, J.-M.; Rinfray, C.; Decorse, P.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Proust, A. Electron Transfer Properties of a Monolayer of Hybrid Polyoxometalates on Silicon. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3 (24), 6266–6275.
- (27) Maeda, K.; Himeno, S.; Osakai, T.; Saito, A.; Hori, T. A Voltammetric Study of Keggin-Type Heteropolymolybdate Anions. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 364 (1), 149–154.
- (28) López, X.; Carbó, J. J.; Bo, C.; Poblet, J. M. Structure, Properties and Reactivity of Polyoxometalates: A Theoretical Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (22), 7537–7571.
- (29) Sadakane, M.; Steckhan, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 219–238.
- (30) Guo, S.-X.; Mariotti, A. W. A.; Schlipf, C.; Bond, A. M.; Wedd, A. G. A Systematic Approach to the Simulation of the Voltammetric Reduction of  $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  in Buffered Aqueous Electrolyte Media and Acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, 591 (1), 7–18.
- (31) Izzet Guillaume; Volatron Florence; Proust Anna. Tailor-Made Covalent Organic-Inorganic Polyoxometalate Hybrids: Versatile Platforms for the Elaboration of Functional Molecular Architectures. *Chem. Rec.* **2016**, 17 (2), 250–266.
- (32) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (1), 201–207.
- (33) Masheter, A. T.; Wildgoose, G. G.; Crossley, A.; Jones, J. H.; Compton, R. G. A Facile Method of Modifying Graphite Powder with Aminophenyl Groups in Bulk Quantities. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17 (29), 3008–3014.
- (34) Stewart, M. P.; Maya, F.; Kosynkin, D. V.; Dirk, S. M.; Stapleton, J. J.; McGuinness, C. L.; Allara, D. L.; Tour, J. M. Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (1), 370–378.
- (35) Lu, M.; Nolte, W. M.; He, T.; Corley, D. A.; Tour, J. M. Direct Covalent Grafting of Polyoxometalates onto Si Surfaces. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (3), 442–446.
- (36) Nuttall, R. H.; Roberts, E. R.; Sharp, D. W. A. The Infra-Red Spectra of Some Stable Diazonium Salts. *Spectrochim. Acta* **1961**, 17 (9), 947–952.
- (37) Kazitsyna, L. A.; Kikot', B. S.; Reutov, O. A. Infrared Absorption Spectra of Solutions of Diazonium Salts in the Region of 2200–2300  $\text{cm}^{-1}$ . *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1964**, 13 (6), 894–897.
- (38) Matt, B. *Polyoxométallates Hybrides Organiques/Inorganiques Pour La Conversion d'énergie Solaire En Énergie Chimique*; Paris 6, 2012.
- (39) Moll, H. E.; Black, F. A.; Wood, C. J.; Al-Yasari, A.; Marri, A. R.; Sazanovich, I. V.; Gibson, E. A.; Fielden, J. Increasing P-Type Dye Sensitised Solar Cell Photovoltages Using Polyoxometalates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19 (29), 18831–18835.



# *Conclusion générale*



Ce travail de thèse de doctorat était consacré à l'immobilisation d'hybrides de POM sur des surfaces planes en vue de l'élaboration de mémoires moléculaires.

Les objectifs principaux étaient de contrôler au mieux l'immobilisation des hybrides de POM et leur dispersion sur une monocouche réactive. De plus, de nouveaux hybrides dont le fragment polyoxométallate est constitué de plusieurs métaux ont été développés pour le greffage sur surfaces.

1 – Des monocouches compactes ont été obtenue sur des surfaces silicium hydrogénées avec deux hybrides de POM isostructuraux à terminaison diazonium qui se différencient par la nature du métal constitutif du cœur polyoxométallate. Nous avons réussi à montrer la répercussion de l'influence des propriétés redox en solution des hybrides de POMs sur le transport de charges dans une jonction moléculaire à l'état solide. Lorsqu'un hybride de POM à base de molybdène, qui présente un processus de réduction à potentiel plus élevé que son analogue à base de tungstène, est immobilisé dans une jonction moléculaire, le transport de charges est facilité par rapport à l'immobilisation de son analogue à base de tungstène. Il est donc possible de moduler le transport de charge à travers des couches moléculaires similaires par le changement du métal constitutif du fragment polyoxométallate. Une poursuite de ces travaux passera désormais par l'intégration de ces monocouches denses dans des dispositifs pour les mémoires résistives par exemple.

La mise au point d'un hybride de POM à terminaison acide carboxylique a été également entreprise. Cet hybride a pu être greffé sur oxyde de silicium plan conduisant à l'obtention d'une monocouche compacte. Des mesures électriques ont été conduites et l'interprétation de ces données reste encore à faire. La poursuite de ce travail passera par l'intégration de cette couche moléculaire dans une architecture de type mémoire Flash au sein de laquelle celle-ci tiendrait le rôle de grille flottante.

Ces deux immobilisations, sur surface conductrice et sur surface couverte d'une couche isolante, sont compatibles avec la technologie CMOS prédominante dans le domaine de la fabrication des composants électroniques.

Enfin, la mise au point du greffage covalent d'hybrides de POM à terminaison acide carboxylique sur des surfaces d'oxyde pourra être appliquée dans de nombreux domaines, notamment celui de la conversion de l'énergie lumineuse, où ces hybrides pourront jouer le rôle de relai électronique suite à leur greffage contrôlé sur des électrodes d'oxyde comme ITO ou FTO en présence d'un chromophore.

## Conclusion générale

2 – La dispersion d'hybrides de POM sur une SAM réactive préformée s'est avérée plus difficile à mettre en œuvre mais les premiers essais de dilution sont encourageants et la mise au point d'un couplage total est encore en cours pour l'obtention d'une monocouche complète de manière reproductible. La prédominance de l'interaction électrostatique lors de l'utilisation d'une SAM à terminaison cationique a été exploitée pour l'immobilisation contrôlée par voie électrostatique d'un POM dont la fonctionnalisation par un bras organique ou organométallique serait difficile. Cela ouvre la voie à l'immobilisation contrôlée de POMs encore plus complexes tels que les POMs géants, tel que le nano-hérisson qui contient 368 atomes de molybdène (abrégé  $\{Mo_{368}\}$ ), ou des POMs plus complexes à fonctionnaliser tels que les POMs substitués par des métaux de transitions (TMSP) dont leur activité catalytique est reconnue.

3- Enfin, nous avons développé la synthèse d'une nouvelle famille d'hybrides de POM en famille Keggin et Wells-Dawson mixtes molybdène/tungstène. La pureté des produits en famille Wells-Dawson est encore à travailler. Ils présentent un premier processus de réduction quasi identique à ceux des espèces molybdates complètes. En outre, la présence de tungstate devrait permettre de mieux contrôler l'environnement cationique des hybrides de POM. Des expériences supplémentaires sont nécessaires pour atteindre ce contrôle. Cela permettrait de combiner à la fois un taux de protonation moins élevé et un processus de réduction plus accessible. Les sels d'aryldiazonium ont pu être greffés sur des électrodes de carbone ce qui permet d'envisager leur greffage sur des substrats de silicium puis la caractérisation de ces jonctions moléculaires à l'état solide.

# Annexes



# Table des Annexes

|  |            |
|--|------------|
| <b>ANNEXE 1 - LES ISOMERIES DE [PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>9-</sup> .....</b>   | <b>223</b> |
| <b>ANNEXE 2 – SPECTRES XPS DE HAUTE RESOLUTION .....</b>   | <b>229</b> |
| <b>ANNEXE 3 - VOLTAMPEROGRAMMES CYCLIQUES .....</b>  | <b>237</b> |
| <b>ANNEXE 4 – CHOIX DE LA METHODE ET DU MODELE ELECTRIQUE POUR L'INTERPRETATION DES COURBES I-V .....</b>  | <b>241</b> |
| LE MODELE DE SIMMONS ET LE MODELE MOLECULAIRE .....  | 241        |
| LA METHODE TVS .....   | 242        |
| INTERPRETATION PAR LE MODELE DE SIMMONS .....  | 243        |
| INTERPRETATION PAR LE MODELE DE MOLECULAIRE .....  | 243        |
| CONCLUSION .....   | 244        |
| BIBLIOGRAPHIE.....   | 244        |
| <b>ANNEXE 5 - FORMATION D'UNE MULTICOUCHE ET D'UNE SUB-MONOCOUCHE DE K<sup>W</sup><sub>SN</sub>[NH<sub>2</sub>] SUR UNE SAM-COOH .....</b>   | <b>245</b> |
| <b>ANNEXE 6 – PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>   | <b>247</b> |
| MATERIELS ET METHODES .....  | 247        |
| Produits chimiques .....   | 247        |
| Matériels .....  | 247        |
| SYNTHESES ET CARACTERISATIONS .....  | 249        |
| Procédures générales de modification des substrats .....   | 249        |
| Synthèse de l' <i>acide trichlorostannate</i> -propanoïque : Cl <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH .....  | 251        |
| Synthèse du trichloro(4-iodophényl)stannate : Cl <sub>3</sub> SnC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sup>1</sup> .....   | 252        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> H <sub>3</sub> [PMo <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>1</sup> .....  | 254        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PMo <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )I}] <sup>1</sup> .....  | 255        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PMo <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )N <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> }] <sup>1</sup> .....   | 257        |
| Synthèse de TBA <sub>3</sub> [PMo <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )N <sub>2</sub> }] <sup>1</sup> .....   | 259        |
| Synthèse de K <sub>9</sub> [A-α-PW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ].16H <sub>2</sub> O <sup>1,2</sup> .....  | 260        |
| Synthèse de K <sub>7</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> ].14H <sub>2</sub> O <sup>1</sup> .....   | 261        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )I}] <sup>1</sup> .....   | 263        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )N <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> }] .....   | 265        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )N <sub>2</sub> <sup>+</sup> }] .....  | 269        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )COOH}] .....  | 271        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )(CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> }] .....                          | 274        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {SnCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH}] <sup>1</sup> .....  | 276        |
| Synthèse de KTBA <sub>6</sub> [P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> {SnCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH}] <sup>1</sup> .....   | 278        |
| Synthèse de TBA <sub>6</sub> [P <sub>2</sub> W <sub>17</sub> O <sub>61</sub> {SnCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO}] <sup>1</sup> .....  | 280        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )NH <sub>2</sub> }] .....  | 282        |
| Synthèse de K <sub>7</sub> [α-PW <sub>9</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>39</sub> ] <sup>1,2</sup> .....   | 286        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PW <sub>9</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )I}] .....   | 287        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PW <sub>9</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )}] .....                                       | 291        |
| Synthèse de TBA <sub>4</sub> [PW <sub>9</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )N <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )}] .....                         | 295        |
| Synthèse de TBA <sub>3</sub> [PW <sub>9</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>39</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )N <sub>2</sub> <sup>+</sup> }] .....   | 299        |
| Synthèse de TBA <sub>7</sub> [P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>61</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )I}] (travaux préliminaires) .....  | 301        |
| Synthèse de TBA <sub>7</sub> [P <sub>2</sub> W <sub>15</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>61</sub> {Sn(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )C≡C(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Fe(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )}] (travaux préliminaires)..... | 303        |



## Annexe 1 - Les isoméries de $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$

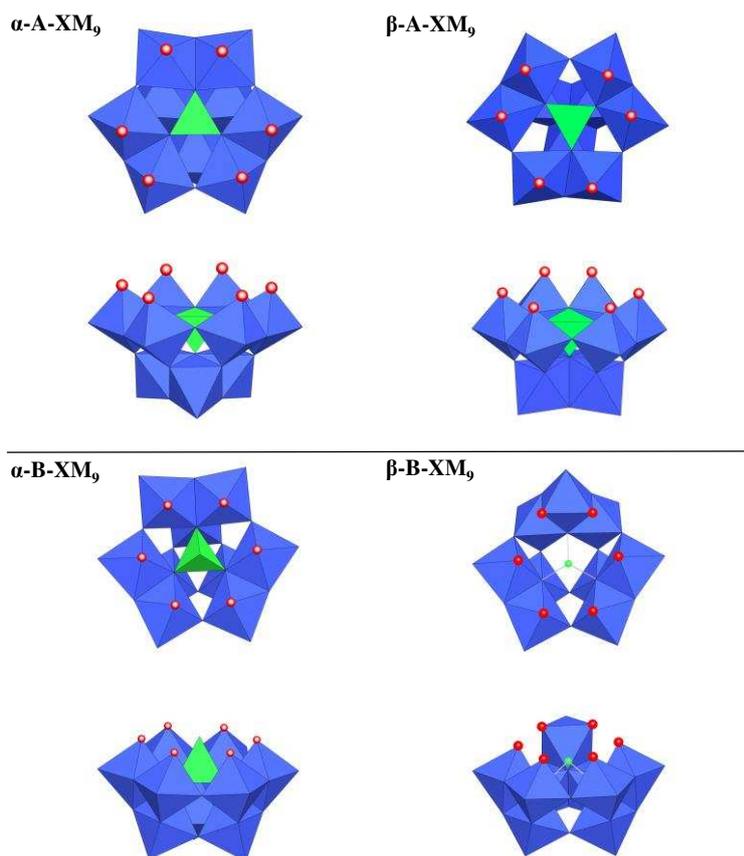
La synthèse de  $\text{K}_7[\alpha\text{-PMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]$  suppose la préparation du précurseur trivacant  $[\text{A/B-}\alpha/\beta\text{-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  auquel sont ajoutés deux centres molybdates. Il semblerait que l'isométrie du précurseur trivacant n'a que peu d'importance et que  $[\beta\text{-PMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]^{7-}$  se transforme rapidement en solution en l'isomère  $[\alpha\text{-PMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}]^{7-}$ .<sup>1</sup> Cependant, deux publications ont décrit des protocoles similaires à partir de deux précurseurs trivacants d'isoméries différentes.<sup>1,2</sup> Il est intéressant de faire un point sur la détermination des structures des hétéropolyanions  $[\text{A/B-}\alpha/\beta\text{-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  en sel alcalin en prenant en compte les corrections apportées successivement au cours du temps. Un premier point est fait à propos des sels sodiques, il est suivi d'un point à propos des sels potassiques.

Abréviations : X = P, Si, Ge, As ; M = W, Mo ;  $\text{XM}_{12} = [\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  ;  $\text{XM}_9 = [\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{n-}$

### Les sels sodiques

La synthèse de  $\text{Na}_8\text{H}[\beta\text{-PW}_9\text{O}_{34}]$  a été décrite en 1977 par Massart et al. dans une publication du journal *Inorganic Chemistry*.<sup>1</sup> Le protocole précise que le produit se forme lors de la mise en présence du sel métallique  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  et de l'acide orthophosphorique par acidification du mélange à température ambiante. L'isomère  $\alpha\text{-PW}_9$  peut être obtenu en reproduisant la même synthèse à 0°C comme il est écrit par Contant, Hervé et Tézé.<sup>3</sup> Cependant Massart et al. mentionnent déjà en 1977 : « [...]  $\beta\text{-PW}_9$  which is easier to isolate than  $\alpha\text{-PW}_9$  ».

La question de l'isométrie de la structure de type A ou de type B peut être posée. Dans cette publication de 1977, les auteurs font l'hypothèse d'une structure B- $\beta\text{-PW}_9$  sur la base de travaux menés la même année par Hervé et Tézé à propos de  $\text{SiW}_9$  pour lequel ils ont attribué une structure B- $\beta\text{-SiW}_9$ .<sup>4</sup> (Figure 1).



**Figure 1-** Représentations des structures des isomères  $[A/B-\alpha/\beta-XM_9O_{34}]^{n-}$  (vue de profil et vue du dessus).

Pour déterminer la structure de type B de  $\beta-SiW_9$ , Hervé et Tézé s'appuient eux même sur des travaux conduits avec  $[A-\alpha-PMo_9O_{34}]^{9-}$  dont la structure cristalline est résolue.<sup>5</sup>  $[A-\alpha-PMo_9O_{34}]^{9-}$  se dimérise en conditions acide et forme  $[\alpha-P_2Mo_{18}]^{6-}$ .

L'argumentation de Hervé et Tézé est la suivante :  $\beta-XW_9$  (avec X hétéroatome) formé en milieu basique, est placé en milieu acide et il ne forme pas de dimère de type  $[\alpha-X_2W_{18}]^{n-}$  pourtant bien connu par ailleurs lorsque  $X=P^V$  ou  $As^V$ . Les auteurs considèrent que parce que  $\beta-SiW_9$  ne forme pas de dimère  $[\alpha-Si_2W_{18}]$ , il ne peut pas être de structure de type A mais il serait plutôt une structure de type B- $\beta-SiW_9$ .

De plus, ils précisent que jusqu'en 1977, la formation de polyanions par acidification graduelle d'une solution de  $WO_4^{2-}$  en présence de  $XO_4^{x-}$  conduit à la formation de B- $\beta-XW_9$ . Ils ajoutent que B- $\beta-XW_9$  forme  $XW_{11}$  puis  $XW_{12}$  par acidification successive en présence de  $WO_4^{2-}$ . Dans le cas où  $XW_{12}$  est stable ( $X=Si, Ge$ ) la réaction s'arrête. Lorsque  $XW_{12}$  est peu stable ( $X=P$ ) voire instable ( $X=As$ ) en solution aqueuse acide, il se forme des polyanions de type A- $\alpha-XW_9$  qui conduisent spontanément à  $[\alpha-X_2W_{18}]^{n-}$  ( $X=P, As$ ).

Sur la base de cette réflexion, Massart et al. proposent donc l'hypothèse que leur synthèse conduit à une structure  $[B-\beta-PW_9O_{34}]^{9-}$ .<sup>1</sup>

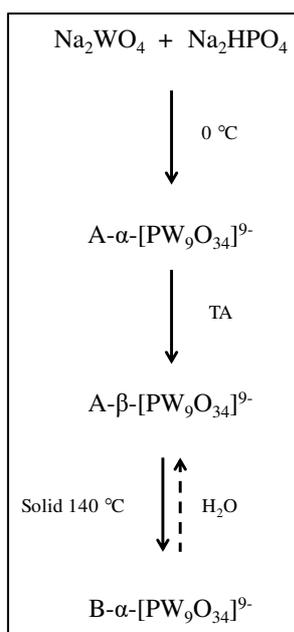
Quelques années plus tard, en 1981, Tézé et Robert, ont corrigé la structure B- $\beta$ -SiW<sub>9</sub>, comme étant finalement une structure A- $\beta$ -SiW<sub>9</sub>, grâce à la résolution de structure cristalline par diffraction de rayons X.<sup>6</sup> Cela permet ainsi de conclure que la structure proposée par Massart et al. en 1977 B- $\beta$ -PW<sub>9</sub>, est très probablement A- $\beta$ -PW<sub>9</sub>.

Au même moment, Finke et al. traitent de la stabilité de  $\beta$ -PW<sub>9</sub> en solution.<sup>7</sup> Grâce à une titration par du Co<sup>2+</sup> (étendu M<sup>2+</sup>) de  $\beta$ -PW<sub>9</sub> synthétisé selon la méthode de Massart, la formation du dimère [P<sub>2</sub>W<sub>18</sub>M<sub>4</sub>O<sub>68</sub>]<sup>12-</sup> (composé de deux monomères [PM<sub>2</sub>W<sub>9</sub>O<sub>34</sub>]<sup>6-</sup>) est mise en évidence. L'étude de la RMN <sup>183</sup>W atteste de la présence d'un plan formé par les quatre ions métalliques M compris entre deux unités B- $\alpha$ -PW<sub>9</sub>. Ils concluent à un réarrangement B- $\beta$ -PW<sub>9</sub> (admis jusqu'alors)  $\rightarrow$  B- $\alpha$ -PW<sub>9</sub>. (On peut noter qu'à la même période la structure B- $\beta$ -PW<sub>9</sub> était corrigée via l'étude des composés  $\beta$ -SiW<sub>9</sub>, pour aboutir à la structure A- $\beta$ -PW<sub>9</sub>). En intégrant les corrections apportées par Tézé la même année, on conclut à une isomérisation A- $\beta$ -PW<sub>9</sub>  $\rightarrow$  B- $\alpha$ -PW<sub>9</sub>. On peut aussi remarquer que pour synthétiser A- $\beta$ -PW<sub>9</sub>, le modus operandi de Finke indique en note une étape supplémentaire de séchage à 140 °C durant une à deux heures. Il s'agit de l'étape déterminante de l'isomérisation A- $\beta$ -PW<sub>9</sub>  $\rightarrow$  B- $\alpha$ -PW<sub>9</sub>. Cette précision sera démontrée par Domaille et al. en 1985.

Enfin Domaille et al. en 1985 discriminent les deux types de structure A et B par une étude IR.<sup>8</sup> Ils démontrent que B- $\alpha$ -PW<sub>9</sub> est obtenu de manière partielle par chauffage à l'état solide à 140 °C de A- $\beta$ -PW<sub>9</sub>, obtenu selon la méthode de Massart. « We thermolyzed W<sub>9</sub>P at 140-150 °C for several hours [...]. We believe the changes in the infrared spectrum and the <sup>31</sup>P chemical shift and chemical shift anisotropy are too great to be explained by a  $\alpha \rightarrow \beta$  isomerization. The infrared spectra of W<sub>9</sub>P and  $\Delta$ W<sub>9</sub>P [...]. [...] the most significant is the development of an absorption band at 1171 cm<sup>-1</sup>. Lyhamn has assigned phosphorus-oxygen stretching bands above 1100 cm<sup>-1</sup> in molybdophosphate to P=O and P-OH while stating that phosphorus-oxygen (bridge) vibration are generally in the 1100-1000 cm<sup>-1</sup> range. The infrared spectrum of  $\Delta$ W<sub>9</sub>P is therefore more consistent with a B-type structure than with an A-type structure. Correspondingly, the lack of P-O band above 1050 cm<sup>-1</sup> in the infrared spectrum of unthermolyzed W<sub>9</sub>P argues against it having a B-type structure. » Cette étape est clairement similaire au mode de séchage utilisé par Finke en 1981.

Un autre mode opératoire d'intérêt est celui décrit par Domaille et al. en 1986 de la formation de Na<sub>9</sub>[B-PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>] où sont indiquées des valeurs de pH.<sup>9</sup> Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> est dissous à température ambiante dans l'eau à pH=10.3 pendant 10 min. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est ajouté goutte à goutte et le mélange agité 15 min à pH=8.9. HCl est finalement ajouté doucement jusqu'à pH=7.1. Le produit précipite et il est récupéré après 4h d'agitation. Pour obtenir l'isomère de type B, une dizaine de grammes du produit est chauffé 70-120 h à 120°C.

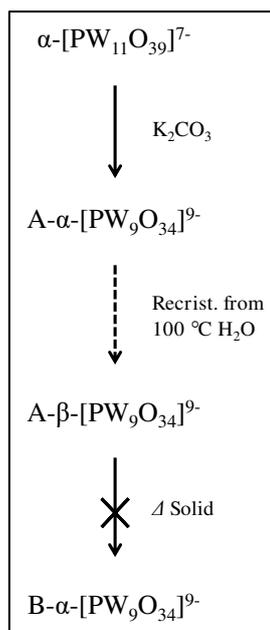
Pour conclure à propos des isomères obtenus en sel de sodium, en suivant scrupuleusement la synthèse décrite par Massart en 1977, on obtient A- $\beta$ -PW<sub>9</sub>. Lorsque la même synthèse est menée à 0°C on obtient A- $\alpha$ -PW<sub>9</sub>. Enfin lorsque A- $\beta$ -PW<sub>9</sub> solide est chauffé pendant plusieurs heures à 140 °C, B- $\alpha$ -PW<sub>9</sub> est partiellement obtenu. (Schéma 1).



**Schéma 1** - Voie d'obtention des différents isomères sodiques corrigés décrits dans la littérature.<sup>3</sup>

### Les sels potassiques

La formation de  $\text{K}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]$  a été décrite par R. Contant et al. en 1987.<sup>10</sup> L'ajout de carbonate de potassium à une solution aqueuse de  $\text{K}_7[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]$  à température ambiante permet la formation et l'isolation par précipitation instantanée de  $\text{K}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]$ . Il est possible d'obtenir  $\text{K}_8\text{H}[\text{A-}\beta\text{-PW}_9\text{O}_{34}]$  par solubilisation de  $\text{K}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]$  dans de l'eau bouillante puis cristallisation spontanée par refroidissement du mélange. L'obtention d'un isomère  $[\text{B-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]$  à partir de  $\text{K}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]$  ou  $\text{K}_8\text{H}[\text{A-}\beta\text{-PW}_9\text{O}_{34}]$  par traitement thermique à l'état solide n'a pas été observée. Contant et al. précisent que l'isomérisation  $\text{A-}\beta\text{-PW}_9 \rightarrow \text{B-}\alpha\text{-PW}_9$  observée et mise en évidence par Domaille et al. avec des sels sodiques<sup>8</sup> ne se produit pas avec des sels potassiques et concluent à la présence essentielle de sodium pour la formation et la stabilisation de l'isomère  $\text{B-}\alpha\text{-PW}_9$ . (Schéma 2). L'obtention de  $\text{K}_9[\text{A-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]$  à partir des sels monométalliques potassiques en présence de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par acidification d'une solution aqueuse ne semble pas contrôlée : « [...] en acidifiant un mélange tungstate-phosphate, on peut obtenir, soit  $\text{A,}\beta\text{-PW}_9$  seul, soit un mélange de  $\text{A,}\alpha\text{-PW}_9$  et de  $\text{A,}\beta\text{-PW}_9$  mais jamais l'isomère  $\alpha$  seul. ».<sup>10</sup> Il n'est pas précisé si le sel monométallique est sodique ou potassique mais il semblerait qu'il s'agisse du sel potassique, les autres démonstrations de la publication ayant été faites à partir de sels potassiques.



**Schéma 2** - Voie d'obtention des différents isomères potassiques décrits dans la littérature.

## **Bibliographie**

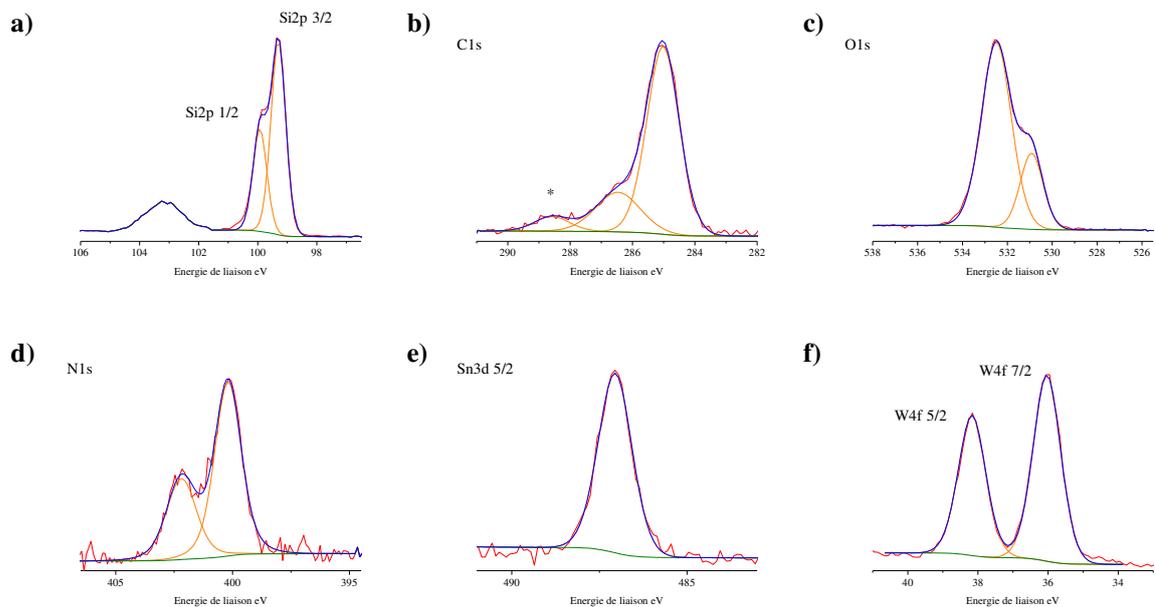
- (1) Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J. M.; Ciabrini, J. P.; Fournier, M. Phosphorus-31 NMR Studies on Molybdc and Tungstic Heteropolyanions. Correlation between Structure and Chemical Shift. *Inorg. Chem.* **1977**, 16 (11), 2916–2921.
- (2) Dablemont, C.; Proust, A.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Fournier, F.; Tabet, J.-C. Investigation of the Reactivity of Arylamines, Organo-Hydrazines and Tolylisocyanate towards  $[\text{PW}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{40}]^n-$  Keggin Anions. *Dalton Trans.* **2005**, 0 (10), 1831–1841.
- (3) Polyoxometalate Molecular Science; Borrás-Almenar, J. J., Coronado, E., Müller, A., Pope, M., Eds.; Nato Science Series II; Springer Netherlands, 2003.
- (4) Herve, G.; Teze, A. Study of .Alpha.- and .Beta.-Enneatungstosilicates and -Germanates. *Inorg. Chem.* **1977**, 16 (8), 2115–2117.
- (5) Stanberg, R. Multicomponent Polyanions. VIII. On the Crystal Structure of  $\text{Na}_3\text{H}_6\text{Mo}_9\text{PO}_34(\text{H}_2\text{O})_x$ , a Compound Containing Protonized Enneamolybdomonophosphate Anions. *Acta.Chem.Scand.* 1974, pp 217–225.
- (6) Robert, F.; Teze, A. Structure of Sodium  $\beta$ -Hydrogenenneatungstosilicate Hydrate  $\text{Na}_9(\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34}\text{H})\cdot 23\text{H}_2\text{O}$ . *Acta.Cryst.B37.* 1981, pp 318–322.
- (7) Finke, R. G.; Droege, M.; Hutchinson, J. R.; Gansow, O. Trivacant Heteropolytungstate Derivatives: The Rational Synthesis, Characterization, and Tungsten-183 NMR Spectra of  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{68}10-$  (M = Cobalt,Copper,Zinc). *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (6), 1587–1589.
- (8) Knoth, W. H.; Domaille, P. J.; Farlee, R. D. Anions of the Type  $(\text{RMOH}_2)_3\text{W}_{18}\text{P}_2\text{O}_{68}9-$  and  $[\text{H}_2\text{OC}_o]_3\text{W}_{18}\text{P}_2\text{O}_{68}12-$ . A Reinvestigation of “B,.Beta.- $\text{W}_9\text{PO}_349-$ .” *Organometallics* **1985**, 4 (1), 62–68.
- (9) Domaille, P. J.; Watunya, G. Synthesis and Tungsten-183 NMR Characterization of Vanadium-Substituted Polyoxometalates Based on B-Type Tungstophosphate  $\text{PW}_9\text{O}_349-$ -Precursors. *Inorg. Chem.* **1986**, 25 (8), 1239–1242.
- (10) Contant, R. Relations Entre Les Tungstophosphates Apparentés à l’anion  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}3-$ . Synthèse et Propriétés d’un Nouveau Polyoxotungstophosphate Lacunaire  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . *Can. J. Chem.* **1987**, 65 (3), 568–573.



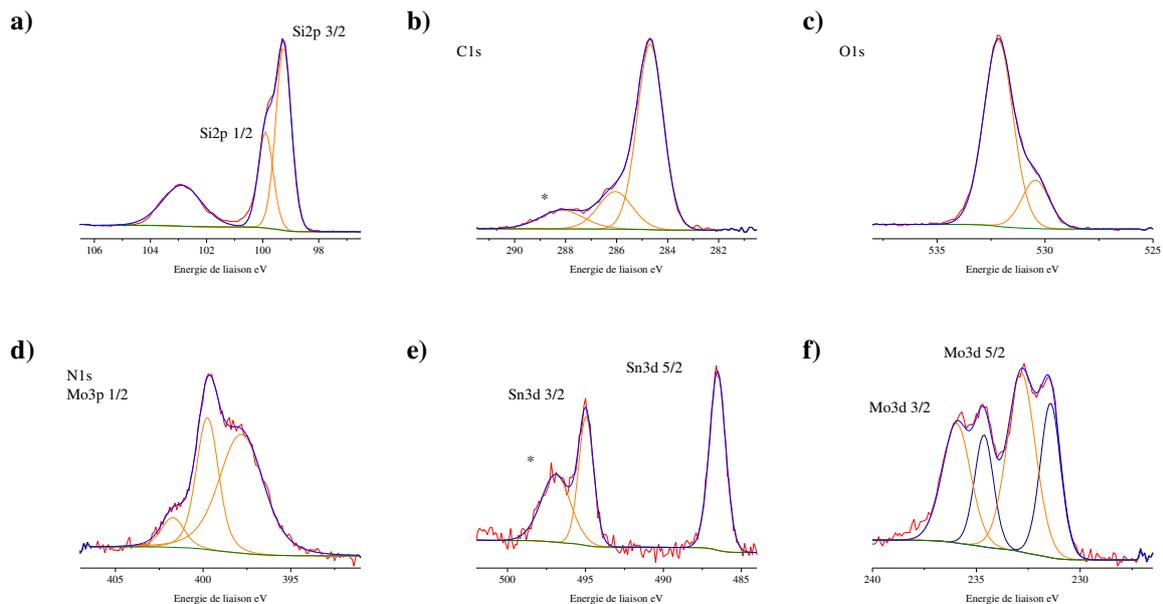
## Annexe 2 – Spectres XPS de haute résolution

$K^M_{Sn}[-Si]$ ,  $K^{Mo}_{Sn}[N_2^+]$  (avec  $M = W$  ou  $Mo$ ), (TBAPF<sub>6</sub> et  $K^{Mo}_{Sn}[N_2^+]$ ),  
 $K^W_{Sn}[-SiO_2]$ ,  $K^W_{Sn}[COOH]$ ,  $K^W_{Si}[-SiO_2]$  et  $K^W_{Sn}[sat.-SiO_2]$

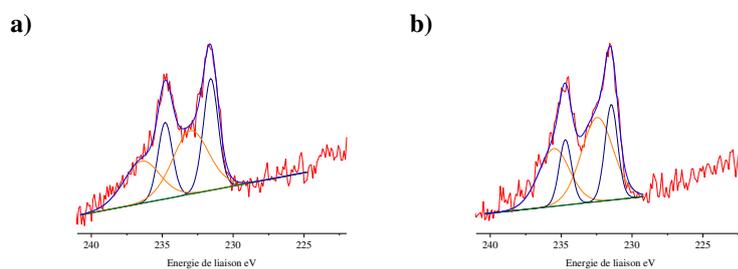
Chapitre 2.II :  $K^M_{Sn}[-Si]$ ,  $K^{Mo}_{Sn}[N_2^+]$  (avec  $M = W$  ou  $Mo$ ), (TBAPF<sub>6</sub> et  $K^{Mo}_{Sn}[N_2^+]$ )



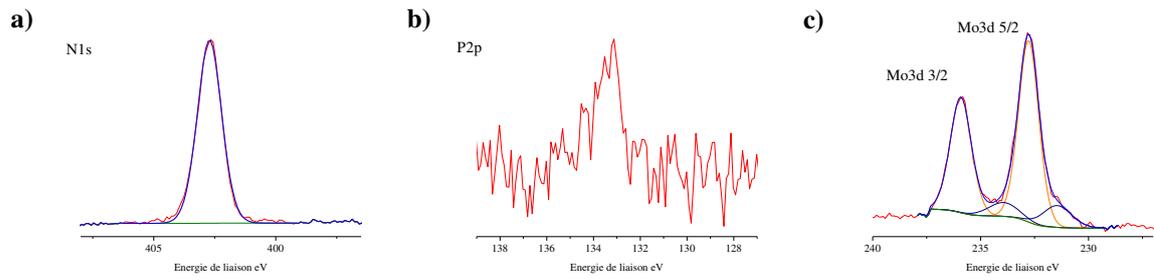
Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes a) Si2p, b) C1s c) O1s, d) N1s, e) Sn3d 5/2 et f) W4f de  $K^W_{Sn}[-Si]$ . Les contaminations sont indiquées par un astérisque.



Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes a) Si2p, b) C1s, c) O1s, d) N1s et Mo3p 1/2, e) Sn3d, f) Mo3d de  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  après caractérisations électriques. Les contaminations sont indiquées par un astérisque.



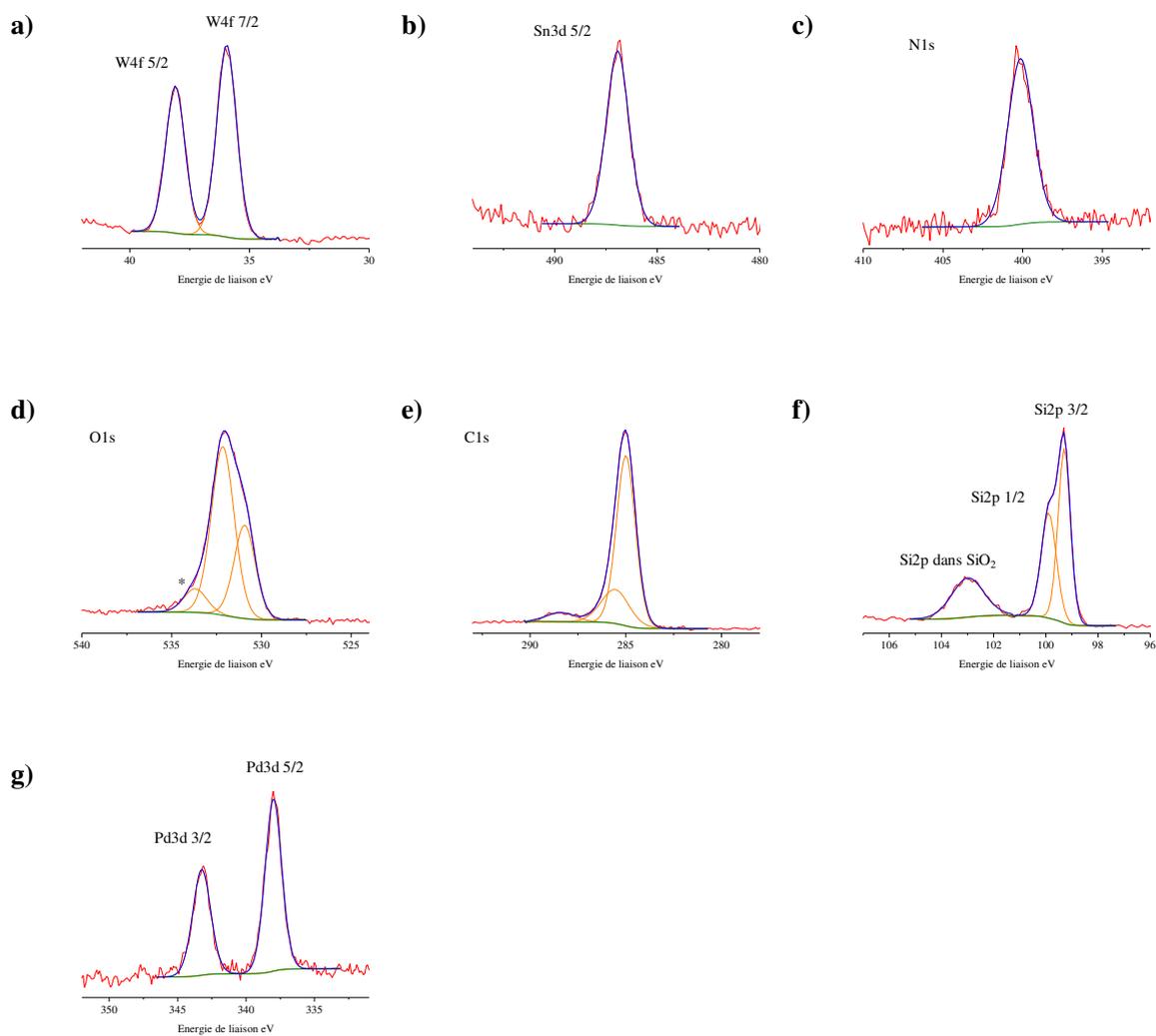
Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes Mo3d de  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  au début de l'irradiation (a) Mo (VI/V : 60/40%) et à la fin de d'irradiation (b) Mo (VI/V : 69/31%)



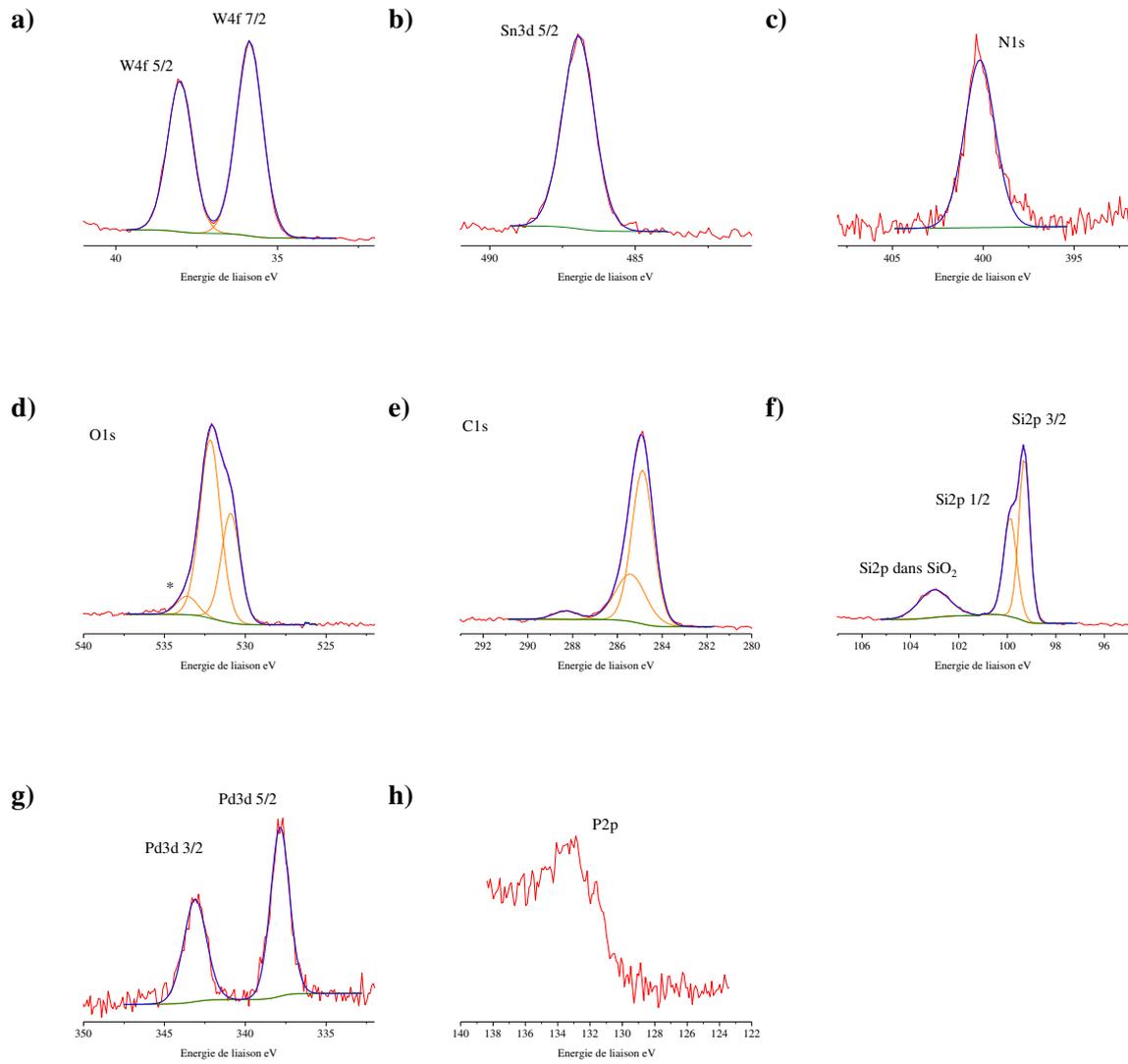
Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes a) N1s de TBAPF<sub>6</sub>, b) P2p et c) Mo3d de  $\mathbf{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  déposé sur un substrat de silicium.

Note : La présence d'oxyde de silicium déterminé par le photo-pic de Si2p à 102,9 eV est probablement dû aux manipulations des surfaces pour les caractérisations. Remarquons que l'oxyde de silicium est aussi présent sur une surface modifiée  $\mathbf{K}^{\text{M}}_{\text{Sn}}[-\text{Si}]$  qui n'a pas subi les caractérisations électriques mais que pour plus de simplicité le spectre XPS de Si2p n'est pas représenté.

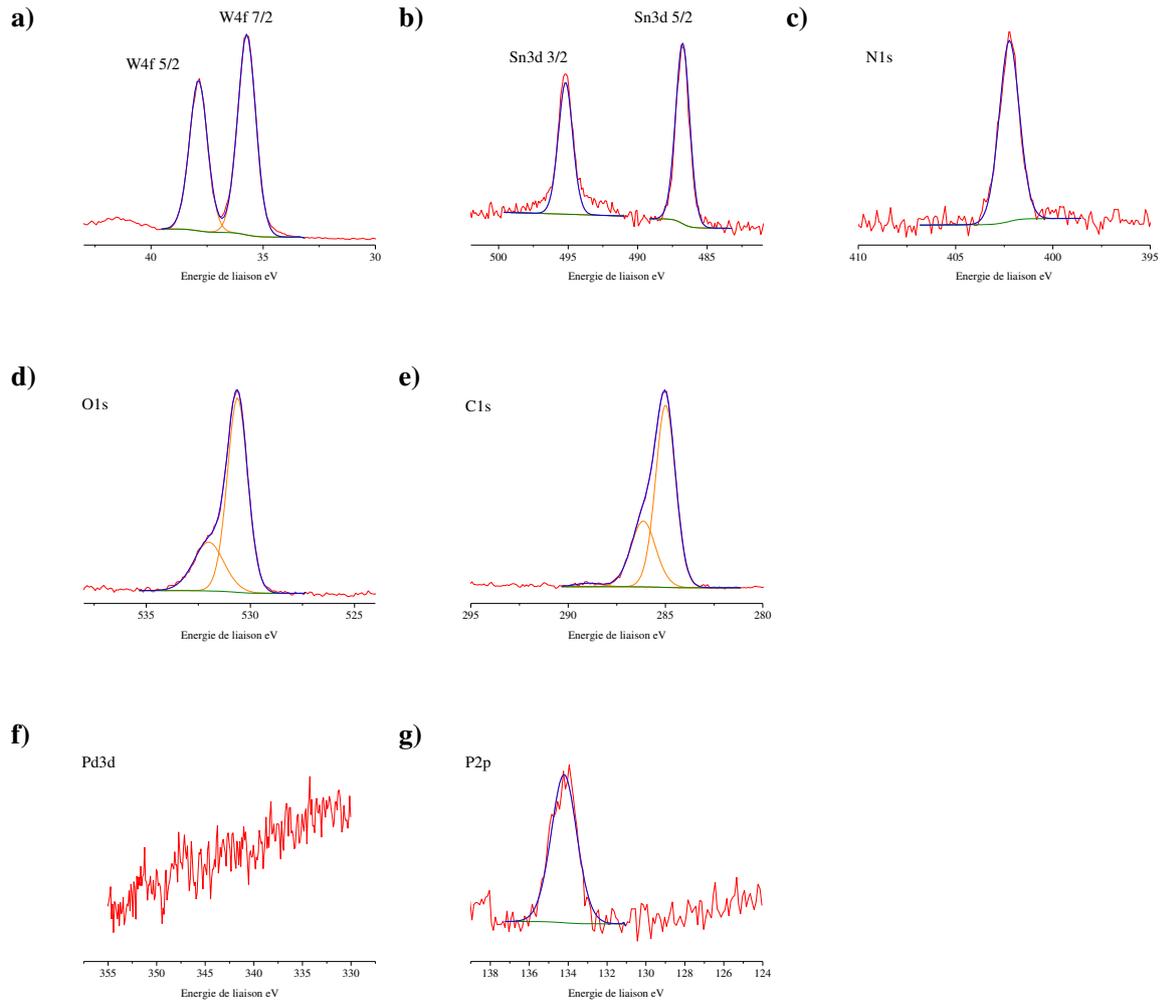
**Chapitre 2.III :  $K_{Sn}^W[-SiO_2]$ ,  $K_{Sn}^W[COOH]$ ,  $K_{Si}^W[-SiO_2]$  et  $K_{Sn}^W[sat.-SiO_2]$**



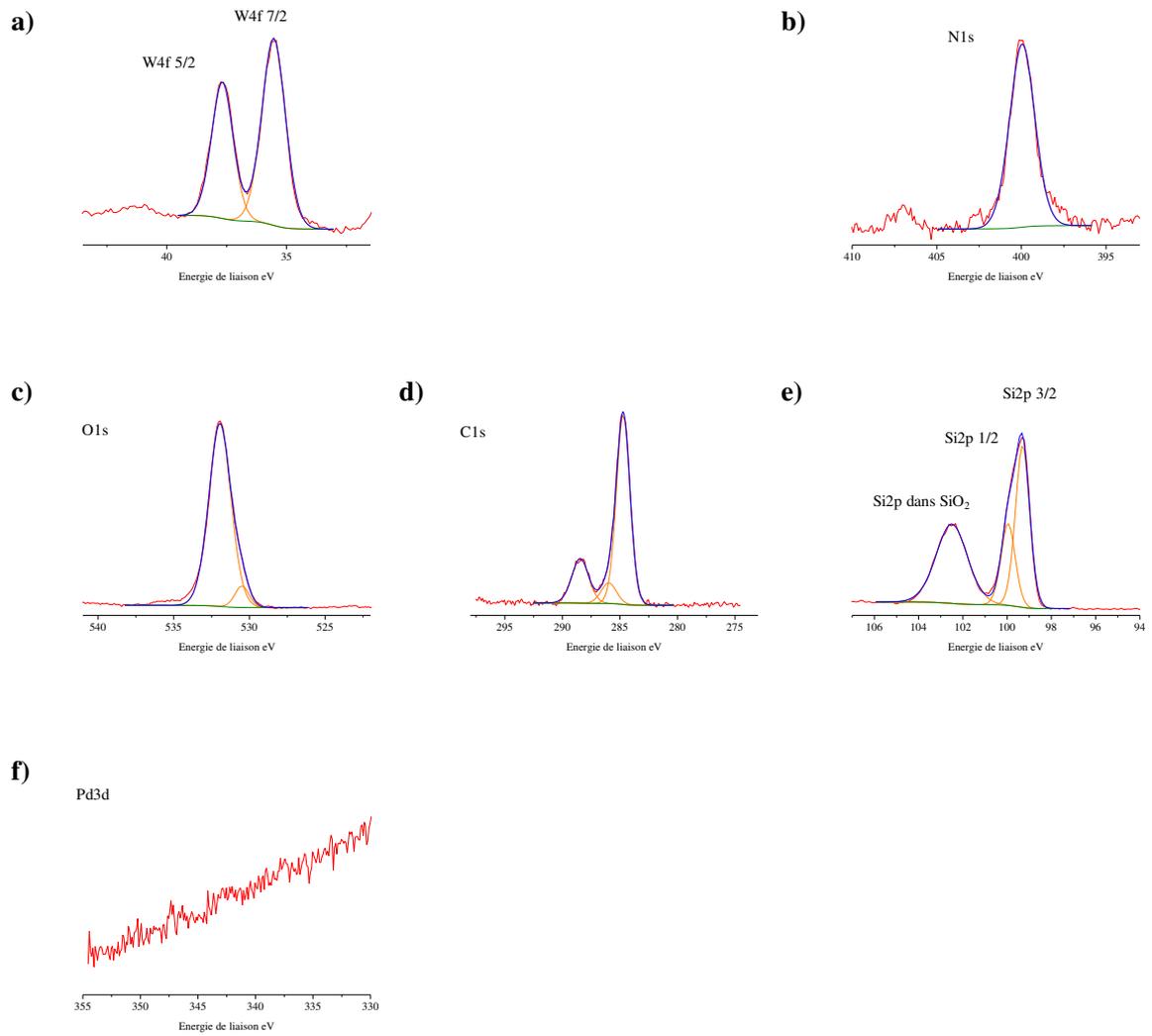
Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes a) W4f, b) Sn3d 5/2 c) N1s, d) O1s, e) C1s, f) Si2p et g) Pd3d de  $K_{Sn}^W[-SiO_2]$  sans caractérisation électrique préalable. Les contaminations sont indiquées par un astérisque.



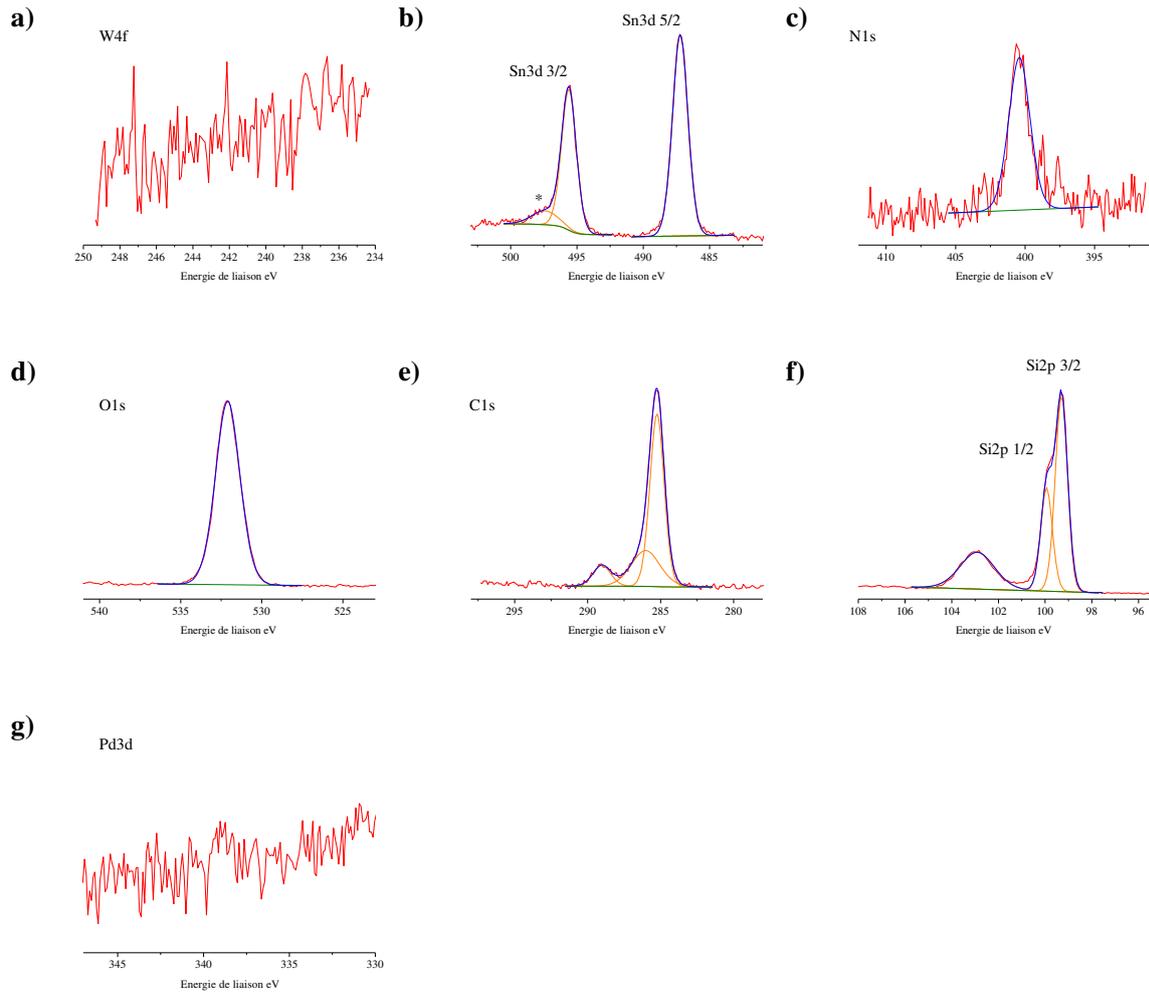
Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes a) W4f, b) Sn3d 5/2 c) N1s, d) O1s, e) C1s, f) Si2p g) Pd3d et h) P2p de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[-\text{SiO}_2]$  après caractérisation électrique. Les contaminations sont indiquées par un astérisque.



Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes a) W4f, b) Sn3d c) N1s, d) O1s, e) C1s, f) Pd3d et g) P2p de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  dans de l'indium. Les contaminations sont indiquées par un astérisque.

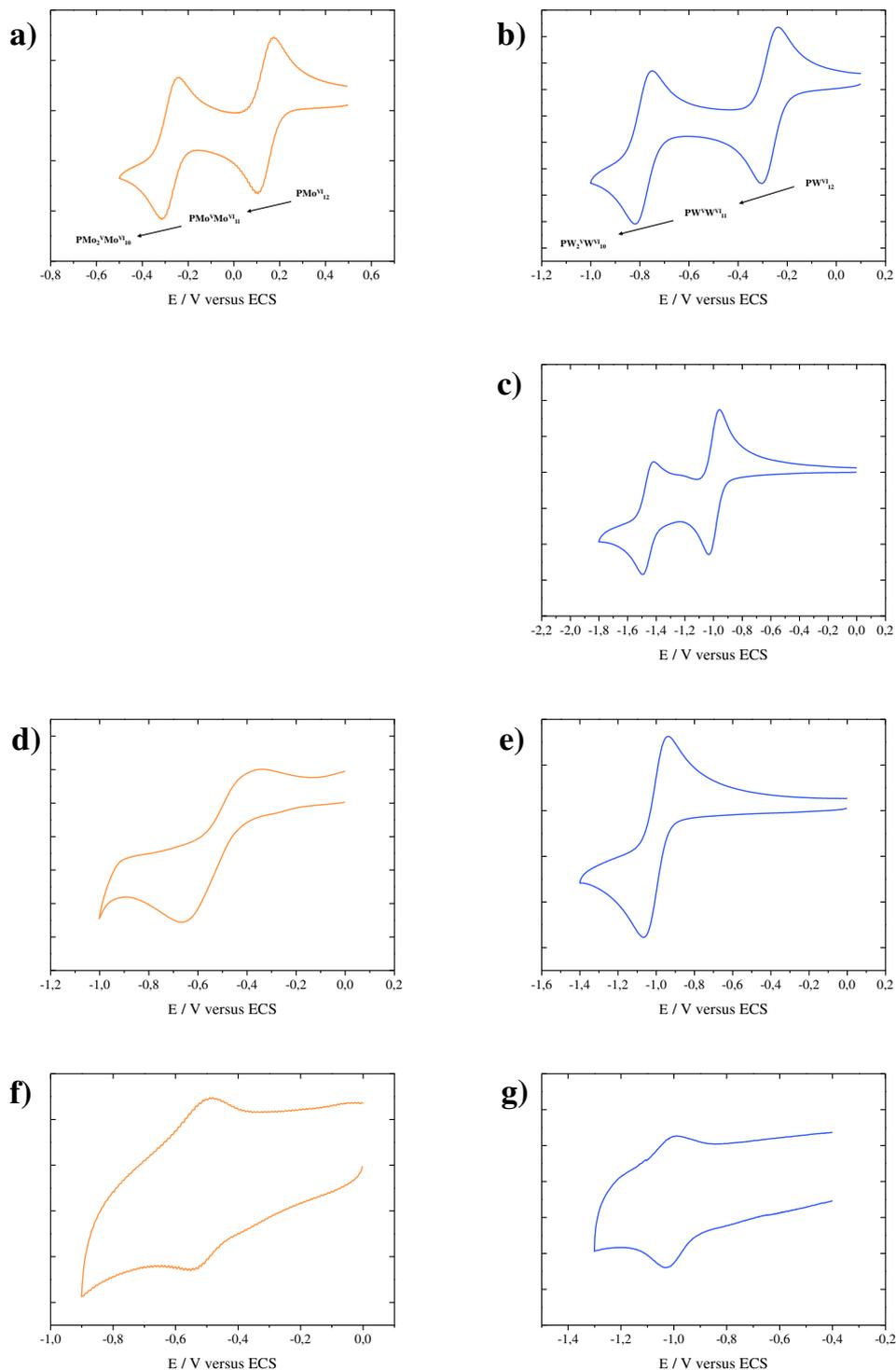


Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes a) W4f, b) N1s, c) O1s, d) C1s, e) Si2p et f) Pd3d de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Si}}[-\text{SiO}_2]$  sans caractérisation électrique préalable. Les contaminations sont indiquées par un astérisque.



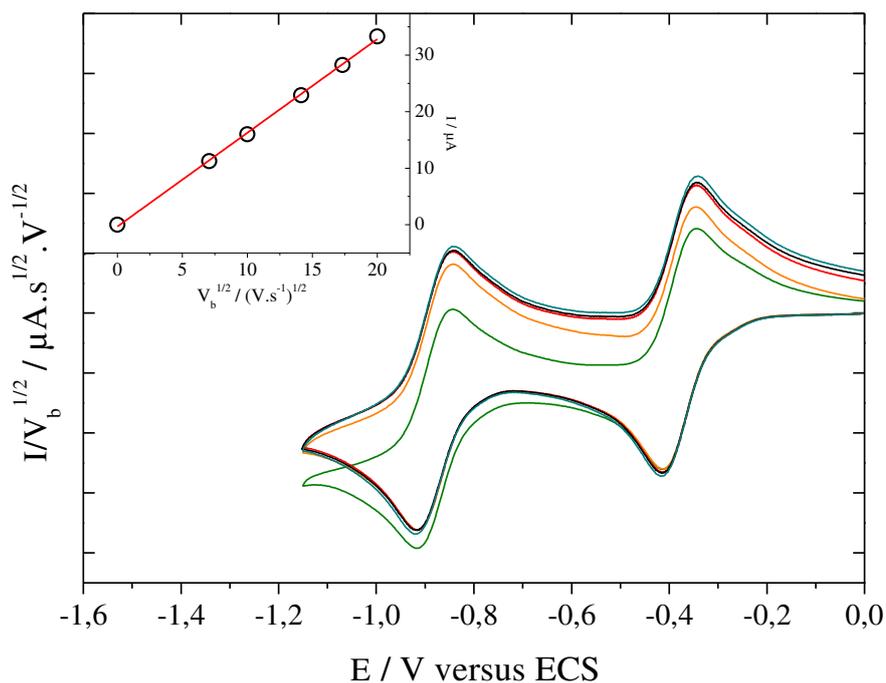
Spectres XPS de haute résolution dans les régions des atomes a) W4f, b) Sn3d, c) N1s, d) O1s, e) C1s, f) Si2p et g) Pd3d de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{sat.}-\text{SiO}_2]$ . Les contaminations sont indiquées par un astérisque.

## Annexe 3 - Voltampérogrammes cycliques

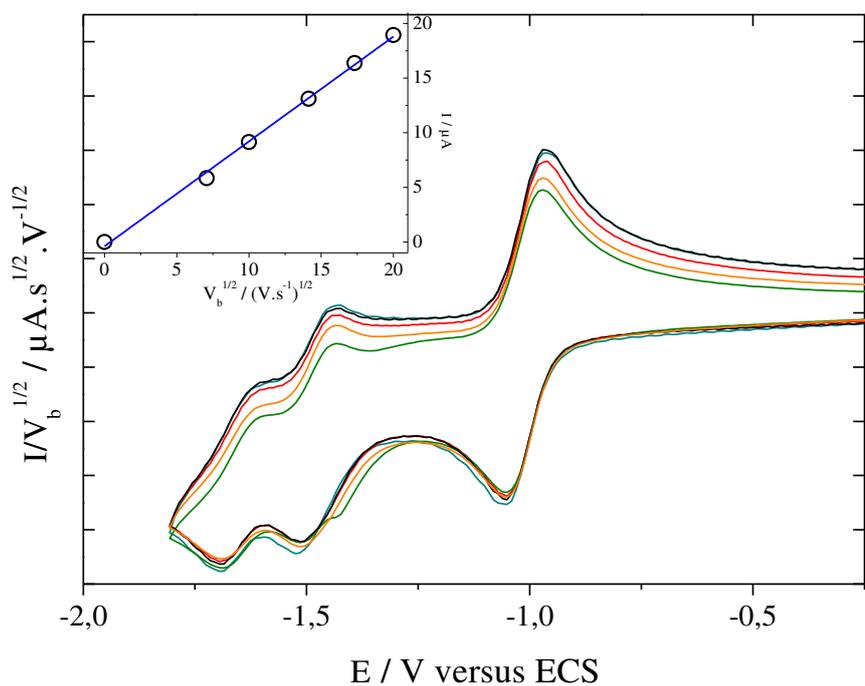


Voltampérogrammes cycliques de : a)  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ , b)  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ , c)  $K^W_{Sn}I$ , d)  $K^{Mo}_{Sn}[N_3Et_2]$ , e)  $K^W_{Sn}[N_3Et_2]$  à  $C = 10^{-3}$  mol/L et f)  $K^{Mo}_{Sn}[-C]$  g)  $K^W_{Sn}[-C]$  en solution électrolytique  $CH_3CN/TBAPF_6$  0,1 mol/L à  $v = 100$  mV/s ; électrode travail = carbone vitreux ; référence = ECS et auxiliaire = Pt

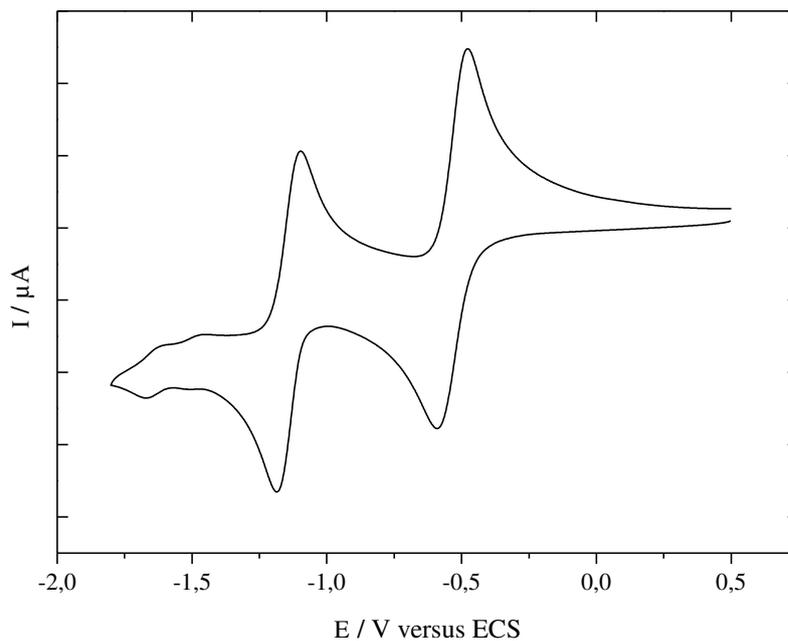
a)



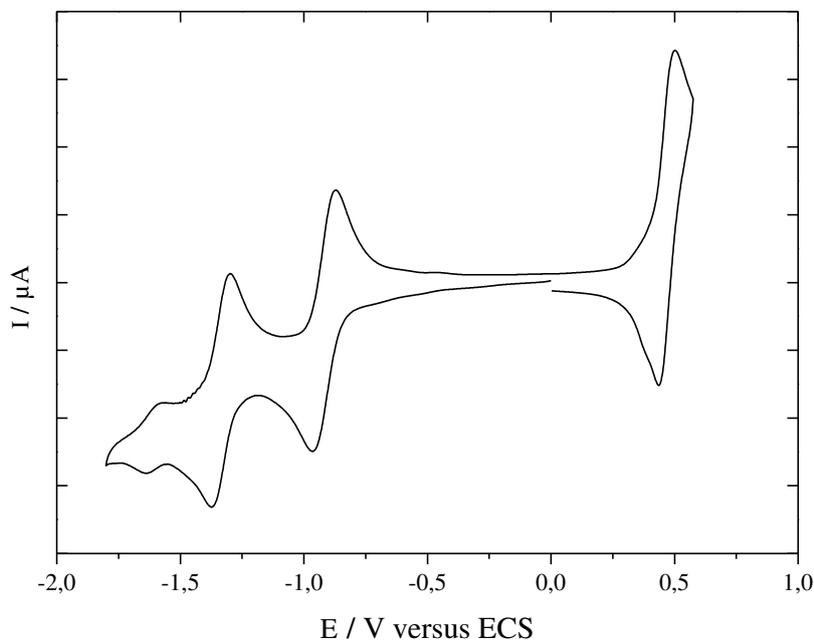
b)



Voltampérogrammes cycliques de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sat}}[\text{sat.COOH}]$  (a) et  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{COOH}]$  (b) en solution  $10^{-3}$  mol/L dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPP}_6$  0,1 mol/L à différentes vitesses de balayage : 50 (vert), 100 (orange), 200 (rouge), 300 (noir) et 400 (turquoise) mV/s. En encart, les courants de pic du premier processus de réduction en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage  $I = f(V_b^{1/2})$ . Électrode de travail = carbone vitreux ; référence = ECS et auxiliaire = Pt



Voltampérogramme cyclique de  $\mathbf{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$   $10^{-3}$  mol/L environ dans une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$  0,1 mol/L pour  $v_b=0,1\text{V/s}$



Voltampérogramme cyclique de  $\mathbf{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$   $10^{-3}$  mol/L environ dans une solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$  0,1 mol/L pour  $v_b=0,1\text{V/s}$



## Annexe 4 – Choix de la méthode et du modèle électrique pour l'interprétation des courbes I-V

L'interprétation des courbes I-V peuvent être menées à l'aide de deux modèles : le modèle de Simmons ou le modèle moléculaire.

La méthode d'interprétation peut être effectuée de deux façons : une modélisation directe des courbes I-V ou la méthode TVS (Transition-Voltage Spectroscopy) avec le modèle de choix.

Afin de déterminer la meilleure méthode et le meilleur modèle à appliquer dans le cadre des mesures I-V que nous avons enregistrées, nous allons présenter rapidement les deux modèles en premier puis la méthode TVS avant de conclure par le choix que nous avons fait.

### Le modèle de Simmons et le modèle moléculaire

Le modèle de Simmons considère une densité de courant et représente une hauteur de barrière  $\varphi$  et une épaisseur de barrière  $s$  (Équation 1 et Figure 1-b).<sup>1</sup> L'épaisseur de la barrière représente l'épaisseur de la jonction, soit celle de la couche moléculaire. On parle de barrière trapézoïdale lorsque la tension appliquée est inférieure à la hauteur de barrière  $\varphi$  (Figure 1-c). Pour une tension nulle, la barrière est décrite rectangulaire (Figure 1-b). A l'inverse lorsque la tension appliquée est supérieure à la hauteur de barrière  $\varphi$ , cette dernière est triangulaire (Figure 1-d). Pour une barrière trapézoïdale jusqu'à rectangulaire, le mécanisme de transport suit un régime tunnel direct, en revanche pour des tensions élevées, pour une barrière triangulaire, le régime de transport évolue en un régime tunnel de Fowler-Nordheim (FN).

$$J = \frac{e}{2\pi\hbar s^2} \left\{ \left( \varphi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[ -\frac{4\pi s}{\hbar} (2m)^{1/2} \left( \varphi - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right] - \left( \varphi + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[ -\frac{4\pi s}{\hbar} (2m)^{1/2} \left( \varphi + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (\text{eq. 1})$$

Équation 1 - Equation de Simmons pour une barrière tunnel de géométrie rectangulaire d'une jonction metal-isolant-métal. Avec  $e$  : charge élémentaire de l'électron ;  $\hbar$  : constante de Planck ;  $s$  : épaisseur de barrière ;  $\varphi$  : hauteur de barrière ;  $V$  : tension appliquée ;  $m$  : masse effective de l'électron.  $m = m_r * m_0$  avec  $m_0$  : masse de l'électron et  $m_r$  : masse réduite

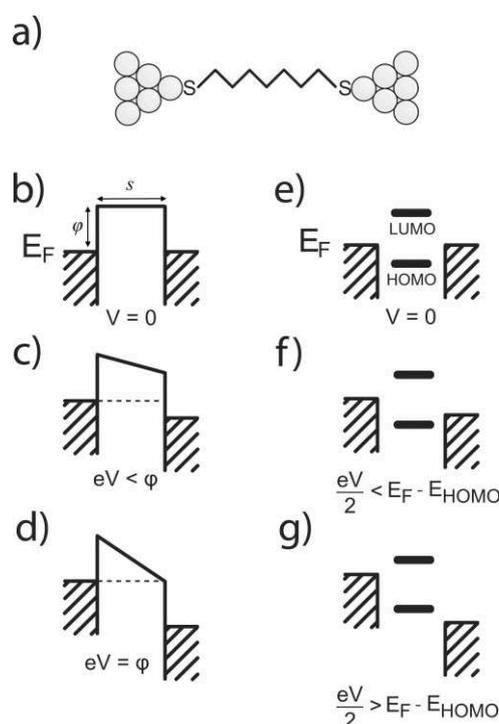


Figure 1 - Représentations d'une jonction moléculaire (a) selon le modèle considéré d'une barrière rectangulaire, trapézoïdale et triangulaire, le modèle Simmons (b, c, et d) et le modèle moléculaire (e, f, g).<sup>2</sup>

Dans le modèle moléculaire, les orbitales moléculaires de la jonction sont prises en compte au lieu de considérer une hauteur et une épaisseur de barrière. La hauteur de barrière tunnel représente quant à elle, la hauteur d'énergie entre le niveau d'énergie de fermi  $E_F$  de l'électrode et l'orbitale moléculaire la plus proche en énergie de  $E_F$  (Figure 2-e, f et g). Ce modèle considère le transport de charge à travers une molécule unique.

## La méthode TVS

La méthode TVS (Transition Voltage Spectroscopy) consiste à tracer les courbes I-V en  $\ln(I/V^2)=f(1/V)$  (Figure 2). Ce traçage fait apparaître une tension  $1/V$  minimale  $1/V_t$  correspondant à la tension de seuil  $V_t$ . Cette dernière est proportionnelle à la hauteur de barrière  $\phi$  selon une relation  $\phi=\alpha V_t$  avec  $\alpha$  qui dépend de différents paramètres dont la symétrie de la jonction.<sup>3</sup> L'utilisation de cette méthode présage de l'affranchissement de la symétrie de la jonction pour estimer une valeur de barrière.

## Interprétation par le modèle de Simmons

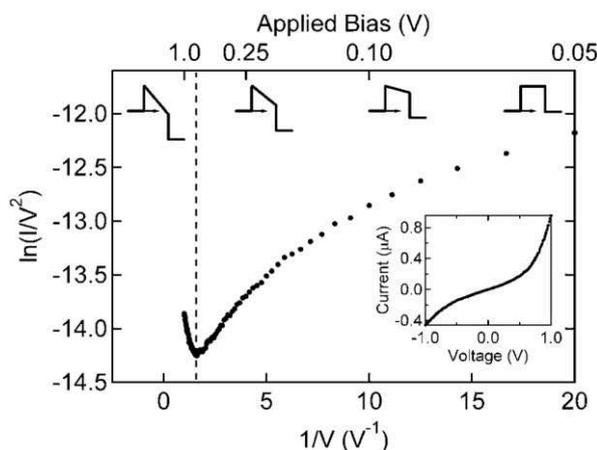


Figure 2 - Courbe I-V tracée selon la forme  $\ln(I/V^2) = f(1/V)$  avec la représentation de la barrière correspondant au régime de transport<sup>4</sup>

Le modèle de Simmons a été proposé par Beebe et al. pour interpréter la tension de seuil qui traduit un changement de régime, c'est-à-dire vers le passage d'un régime de Fowler-Nordheim c'est-à-dire à haute tension (soit petit  $1/V$ ) pour une forme de la barrière triangulaire, à un régime de transport par effet tunnel direct, soit des faibles tensions ( $1/V$  grand) pour une forme de barrière trapézoïdale jusqu'à rectangulaire (Figure 2).<sup>4</sup> Enfin, Beebe et al. ont montré que la longueur de la jonction (soit  $s$ ) est indépendante des valeurs de tension de seuil mesurée  $V_t$  pour une valeur de  $\phi$  constante.

## Interprétation par le modèle de moléculaire

En 2009, Molen et coll. remettent en question la corrélation du modèle de Simmons et des mesures expérimentales utilisées par Beebe avec la méthode TVS<sup>4</sup> : ils ont constaté que l'application du modèle de Simmons avec une valeur de  $\phi$  constante conduit à des valeurs de tension de seuil qui ne sont pas indépendante de la distance comme cela avait été proposé précédemment.

Ils proposent donc d'appliquer l'interprétation de la méthode TVS via un modèle moléculaire. Ils en concluent que le modèle de transport moléculaire offre une meilleure corrélation avec les données expérimentales que celui de Simmons qui a été initialement proposé.

Malgré le caractère prometteur du modèle moléculaire dans le contexte de la méthode TVS, Ricoeur et al. ont montré en 2012 que son utilisation pour des électrodes présentant des traces d'oxydes sonde en priorité le transport à travers les états énergétiques de l'oxyde qui offrent des états intermédiaires de l'écart HOMO-LUMO des molécules de la jonction (Figure 3). La contribution des orbitales moléculaires dans la jonction est donc masquée par celle des traces d'oxyde d'une électrode.

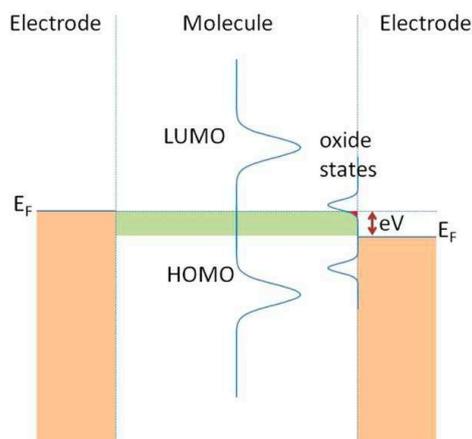


Figure 3 - Représentation du diagramme de niveaux énergétiques pour une tension appliquée  $V_t$  (ou proche) d'une jonction moléculaire comprenant une électrode oxydée.<sup>3</sup>

En conclusion, l'interprétation de la tension de seuil obtenue via la méthode TVS n'a pas été validée par le modèle de Simmons.<sup>2</sup> De plus, l'utilisation du modèle moléculaire avec la méthode TVS n'est pas pertinente lorsque une électrode présente des traces d'oxyde.<sup>3</sup>

## Conclusion

In fine, la méthode TVS ne sera pas appliquée à l'interprétation des mesures que nous avons menées car nous avons utilisé une électrode de mercure qui présente des traces d'oxyde à sa surface et cela fausse donc l'interprétation des tensions de seuil avec un modèle moléculaire.

Ainsi nous avons choisi de modéliser directement les courbes I-V par un modèle de Simmons en considérant une barrière de géométrie rectangulaire. Ce modèle permet une interprétation plus globale la jonction moléculaire que le modèle moléculaire qui ne considère le mécanisme de transport à travers une seule molécule. Nous injecterons dans le modèle de Simmons l'épaisseur de barrière  $s$  (correspondant à l'épaisseur de la monocouche mesurée en ellipsométrie) et la surface de contact de la goutte de mercure déjà connue. Cela aboutit à l'extraction d'une valeur de hauteur de barrière tunnel  $\phi$  moyennée qui comprend à la fois la contribution de la monocouche d'hybrides de POMs et la contribution des traces d'oxyde de l'électrode de mercure. Nous pouvons considérer cette dernière contribution comme négligeable.

## Bibliographie

- (1) Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics* **1963**, 34 (6), 1793–1803.
- (2) Huisman, E. H.; Guédon, C. M.; van Wees, B. J.; van der Molen, S. J. Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy. *Nano Lett.* **2009**, 9 (11), 3909–3913.
- (3) Ricœur, G.; Lenfant, S.; Guérin, D.; Vuillaume, D. Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction: A “Transition Voltage Spectroscopy” Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (39), 20722–20730.

- (4) Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Daniel Frisbie, C.; Kushmerick, J. G. Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97 (2), 026801.

## Annexe 5 - Formation d'une multicouche et d'une sub-monocouche de $K^W_{Sn}[NH_2]$ sur une SAM-COOH

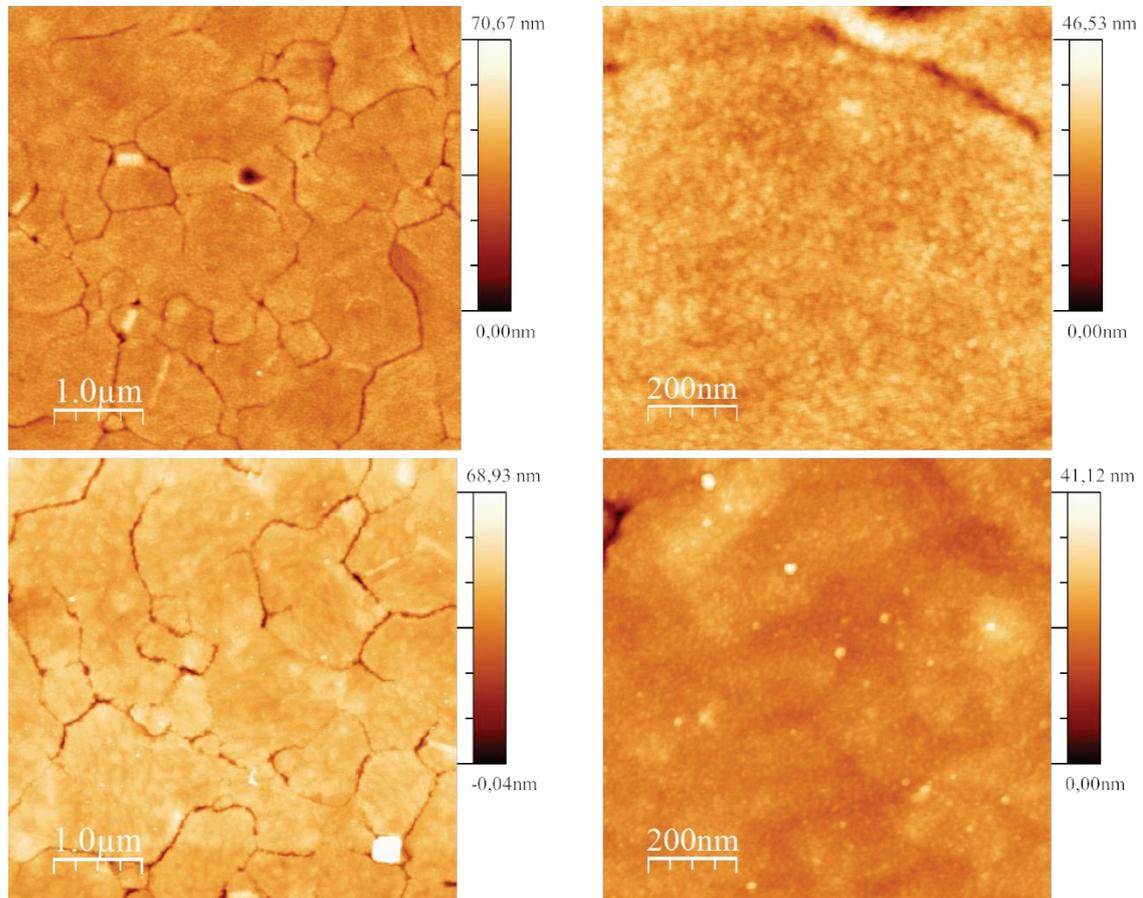


Figure 1 - Images AFM d'une multicouche (haut) et d'une sub-monocouche (bas) de  $K^W_{Sn}[NH_2]$  greffé sur une SAM-NHS  $5\mu m^2$  (gauche),  $1\mu m^2$  (droite).

La multicouche présente une rugosité avoisinant +/- 3,5 nm et montre une bonne homogénéité. En revanche la sub-monocouche présente une mauvaise homogénéité avec des agrégats de 16-17 nm d'épaisseur répartis de façon disparate, la rugosité entre les agrégats est environ 3 nm (Figure 1).

Par ailleurs l'étude d'une multicouche permet d'attribuer les bandes de vibration du POM, qui ne sont pas toutes visibles dans le cas des monocouches ou des couches incomplètes. Ces bandes de vibrations attribuées à  $\nu_{(W-O-W)}$  et  $\nu_{(W-O)}$  se trouvent à 831, 893, 963, 1069-91  $cm^{-1}$  (Figure 2).

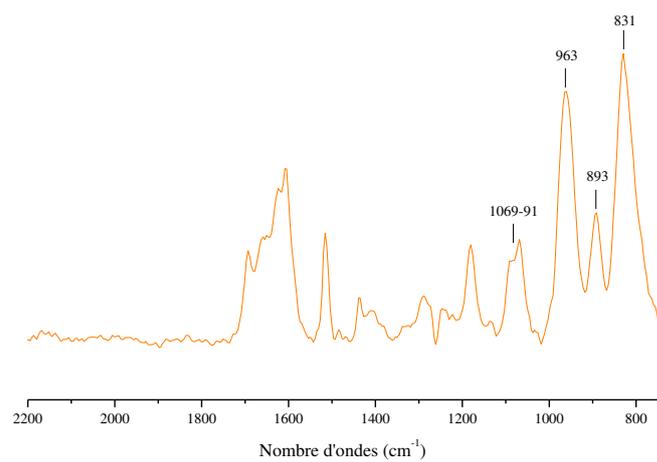


Figure 2 - Spectre PM-IRRAS d'une multicouche de  $K^W_{Sn}[NH_2]$  sur SAM-NHS. L'hybride  $K^W_{Sn}[NH_2]$  utilisé pour ces greffages a été soumis à une précipitation fractionnée à l'acétate d'éthyle.

## Annexe 6 – Partie Expérimentale

### Matériels et méthodes

#### Produits chimiques

Tous les produits commerciaux et les solvants proviennent des fournisseurs Sigma Aldrich, Alfa Aesar, Acros Organics et ils sont utilisés tels quels sauf précautions particulière. La triéthylamine et l'acétonitrile sont distillés sur hydrure de calcium lorsque cela est nécessaire.

#### Matériels

##### Spectroscopie RMN

Les analyses de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrées dans des tubes de 5mm de diamètre sur des spectromètres Bruker (Avance III 300 MHz et 400 MHz Nanobay) équipés d'une sonde BBFO. Les analyses  $^1\text{H}$  sont référencées par le signal résiduel du solvant lui-même référencé par rapport au signal du tétraméthylsilane. Les analyses  $^{31}\text{P}$  sont référencées par rapport au signal de l'acide phosphorique 85% via la méthode de substitution.

##### Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre Bio-Rad WinIR FTS 165 FT-IR en pastille de KBr à 1,5 % en masse environ de produit. La mesure s'étend sur une gamme spectrale de 4000-250  $\text{cm}^{-1}$  pour une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

##### Spectrométrie de masse

Les solutions mères sont préparées à la concentration de 2-mg/mL dans l'acétonitrile puis diluées dans un second temps à des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{M}$  dans le même solvant (soit 10-30  $\mu\text{L}$  de la solution mère dans 1 mL du même solvant).

Les expériences sont menées sur un instrument hybride LTQ-Orbitrap (analyseur en masse de ultra haute résolution,  $R_p$  théorique=100000@m/z400) en mode ESI ions négatifs, gamme m/z (200-2000) avec une calibration interne (fonction « lock mass » sur m/z 212 (contaminant)).

##### Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est effectuée au service de microanalyse de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles-CNRS à Gif sur Yvette (91198).

##### Electrochimie

Les mesures d'électrochimie ont été conduites en utilisant un potentiostat Autolab PGSTAT 100 (Metrohm). Un montage à trois électrode est utilisé avec une électrode de référence au calomel saturé, un fil de platine comme électrode auxiliaire. Pour la caractérisation en solution, l'électrode de travail est une

électrode de carbone vitreux et pour les mesures des surfaces modifiées, ces dernières font office d'électrode de travail.

#### Ellipsométrie

Les mesure d'ellipsométrie ont été enregistrée avec un ellipsomètre monochromatique SENTECH SE 400 équipé d'un laser He-Ne à  $\lambda=632,8$  nm. L'angle d'incidence est  $70^\circ$ , les indices optiques sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

| Indices optiques  | ns    | ks    |
|-------------------|-------|-------|
| Silicium          | 3,875 | 0,018 |
| Oxyde de silicium | 1,48  | 0     |
| Couche organique  | 1,50  | 0     |
| Couche POM        | 1,48  | 0     |

#### Spectroscopie infrarouge de surface PM-IRRAS (Polarized Modulated InfraRed Reflexion Absorption Spectroscopy)

Les mesures de PM-RAIRS ont été conduites avec un spectromètre Nicolet Nexus 5700 FT-IR équipé d'un détecteur à large bande HgCdTe refroidi à l'azote liquide. Une grille de polarisation et modulateur photoélastique de ZnSe sont placés avant l'échantillon pour moduler le rayon incident entre les polarisation s et p (HINDS Instruments, PM90, fréquence de modulation = 36Hz). La fenêtre spectrale s'étend de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  pour une résolution de 8  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Spectroscopie photo-électronique de rayon X (XPS)

Les mesures XPS ont été effectuées avec un spectromètre Omicron Argus muni d'une source d'irradiation monochromatique  $\text{AlK}_\alpha$  d'une puissance du faisceau d'électron de 300W. L'émission des photoélectrons est analysée selon un angle de  $90^\circ$  sous vide poussé ( $\leq 10^{-10}$  Torr), les intensités de photo-pics sont corrigées par les facteurs de Scofield. Les spectres sont modélisés en utilisant le logiciel Casa XPS v.2.3.15 (Casa Software Ltd., U.K.).

#### Microscopie à champ proche (AFM)

La morphologie des surfaces modifiées de POMs a été déterminée par imagerie avec un microscope de force atomique Bruker Dimension Icon en tapping mode. Les pointes de silicium utilisées sont Arrow<sup>TM</sup> NC de Nanoworld ;  $k = 42 \text{ N.m}^{-1}$  et diamètre de 10 nm.

#### Mesures Electriques

Les mesures électriques sont menées par le dépôt d'une goutte de mercure sur la surface modifiée dans une boîte à gant purgée à l'azote. Les gouttes de mercures sont produites par un système d'électrode de contrôle de croissance de mercure (modèle CGME de BASi). Les courbes I-V ont été enregistrées avec un analyseur Agilent (Keysight) 4156C. La tension est appliquée sur la goutte de mercure et le courant est mesuré sur la surface de silicium.

## Synthèses et caractérisations

### Procédures générales de modification des substrats

#### *Préparation d'une surface de silicium hydrogénée*

Un substrat de silicium n fortement dopé ( $\rho = 5 \cdot 10^{-3}$  Ohm.cm) est plongé alternativement 10 min dans un bain de piranha chaud et 2 min dans un bain aqueux de HF 5%. Ces deux étapes sont répétées trois fois. Et l'oxyde natif est éliminé laissant des liaisons Si-H interfaciales. Le substrat ainsi préparé est utilisé tel quel.

#### **Procédure de greffage sur une surface de silicium hydrogénée**

Les substrats de silicium fraîchement préparés sont plongés dans une solution acétonitrile  $10^{-3}$  mol/L de  $\mathbf{K}^{\mathbf{M}}_{\text{Sn}}[\mathbf{N}_2^+]$ , avec  $\mathbf{M} = \mathbf{W}$  ou  $\mathbf{Mo}$ , pendant 55 min ( $\mathbf{Mo}$ ) ou 1h15min ( $\mathbf{W}$ ). Les surfaces modifiées sont ensuite rincées sous un flux d'acétonitrile sec puis elles sont placées dans un bain d'acétonitrile sec sous ultrasons 1min. Enfin, elles sont une dernière fois rincées par un flux d'acétonitrile sec et elles sont séchées par un flux d'azote. Après vérification de l'efficacité du greffage par une mesure d'épaisseur, les surfaces modifiées sont conservées sous atmosphère d'argon avant les futures caractérisations.

#### *Préparation d'une surface d'oxyde de silicium*

Un substrat de silicium n fortement dopé ( $\rho = 5 \cdot 10^{-3}$  Ohm.cm) est plongé dans un bain de piranha basique  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1/1/2 vol.) sous ultrasons pendant 10 minutes. L'opération est répétée trois fois. La surface est ensuite placée dans un bain d'eau deux fois 5 minutes sous ultrasons. Après un séchage sous flux d'azote, la surface est prête pour le greffage.

#### *Procédure de greffage sur une surface d'oxyde de silicium*

Le substrat est alors plongé dans une solution acétonitrile  $10^{-3}$  mol/L de  $\mathbf{K}^{\mathbf{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  ou  $\mathbf{K}^{\mathbf{W}}_{\text{Si}}[\text{sat.COOH}]$  à reflux pendant 24h. La surface modifiée est alors rincée par un flux d'acétonitrile sec, puis elle suit la séquence de traitements suivante :  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{US } 5\text{min} / \text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_3\text{CN-TBAPF}_6$ , 0,1 mol/L + US 5min /  $\text{CH}_3\text{CN} / \text{CH}_3\text{CN} + \text{US } 5\text{min} / \text{CH}_3\text{CN}$  puis un séchage sous flux d'azote (le solvant seul désigne un simple rinçage et US = ultrasons).

#### *Préparation d'une surface d'or sur silicium [Au]<sub>Si</sub>*

La surface est plongée dans de l'acide sulfurique concentré 2-3 min puis elle est rincée par de l'eau distillée. Après un bain dans l'eau distillée de 5 min et un rinçage par de l'isopropanol, elle est séchée par un flux d'azote. Enfin s'ensuivent 20 min d'ozonolyse, un rinçage à l'éthanol absolu et un séchage sous flux d'azote. Nous considérons la surface prête pour la fonctionnalisation.

### ***Préparation d'une surface d'or sur verre [Au]<sub>verre</sub>***

Le substrat est passé dans une flamme de butane jusqu'à ce que les coins rougissent 8 à 10 fois. Il est ensuite introduit 20 min dans un ozonolyseur, puis soumis à un rinçage à l'éthanol absolu et un séchage sous flux d'azote. Nous considérons le substrat prêt pour la fonctionnalisation.

### ***Formation d'une SAM-COOH***

Le substrat est plongé pendant une nuit dans une solution de thiol (HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CO<sub>2</sub>H ou HS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H) dans l'éthanol absolu à 10<sup>-3</sup> mol/L à l'abri de la lumière. Il est alors rincé à l'éthanol absolu, puis plongé 20 min dans un bain d'éthanol absolu. Après un rinçage, il est placé 5 minutes sous ultrasons dans le même solvant. Il est enfin séché sous flux d'azote après un dernier rinçage à l'éthanol absolu.

### ***Activation d'une SAM-COOH (HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CO<sub>2</sub>H) complète par EDC/NHS***

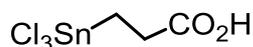
L'activation est menée par un dépôt de goutte d'une solution d'EDC/NHS (30/60 mmol/L) dans l'eau distillée pendant 1h15-30min. sur une SAM-COOH. Après un rinçage, le substrat est soumis aux ultrasons dans de l'eau distillée pendant 5min. Puis un dernier rinçage à l'eau distillée est opéré et la surface activée est séchée méticuleusement sous flux d'azote.

### ***Formation d'une SAM-NH<sub>2</sub>***

La surface est plongée pendant 24h dans une solution de thiol (HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-NH<sub>2</sub> ou HS-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>) dans l'éthanol absolu à 10<sup>-4</sup> mol/L. Elle est alors rincée à l'éthanol absolu, puis elle reste 20 min dans un bain d'éthanol absolu. Elle est finalement séchée sous flux d'azote après un dernier rinçage à l'éthanol absolu.

### ***Couplage peptidique de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[NH<sub>2</sub>] (ou K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]) sur une SAM-COOH (ou SAM-NH<sub>2</sub>) (procédure générale)***

La surface activée est placée dans une solution de K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[NH<sub>2</sub>] / K<sup>W</sup><sub>Sn</sub>[(CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>] dans l'acétonitrile sec (10<sup>-3</sup> mol/L pour SAM-COOH et 2,5 10<sup>-4</sup> mol/L pour SAM-NH<sub>2</sub>) sous argon pendant x heures (12-18 pour SAM-COOH et 24 pour SAM-NH<sub>2</sub>). Le substrat est rincé une première fois à l'acétonitrile sec puis séché sous flux d'azote. Une première mesure ellipsométrique est menée. Puis le substrat est soumis aux ultrasons 2-5min dans l'acétonitrile sec suivi d'un rinçage et d'un séchage sous flux d'azote. Une deuxième mesure ellipsométrique est menée. Dans les cas où l'épaisseur est celle attendue ou supérieure, la surface est soumise aux ultrasons 5min dans une solution 0,1 mol/L de TBAPF<sub>6</sub> dans l'acétonitrile sec. Après un rinçage, elle est à nouveau soumise aux ultrasons 5 min dans l'acétonitrile sec puis elle est rincée une dernière fois et séché sous flux d'azote.

Synthèse de l'acide trichlorostannate-propanoïque :  $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}^1$ 

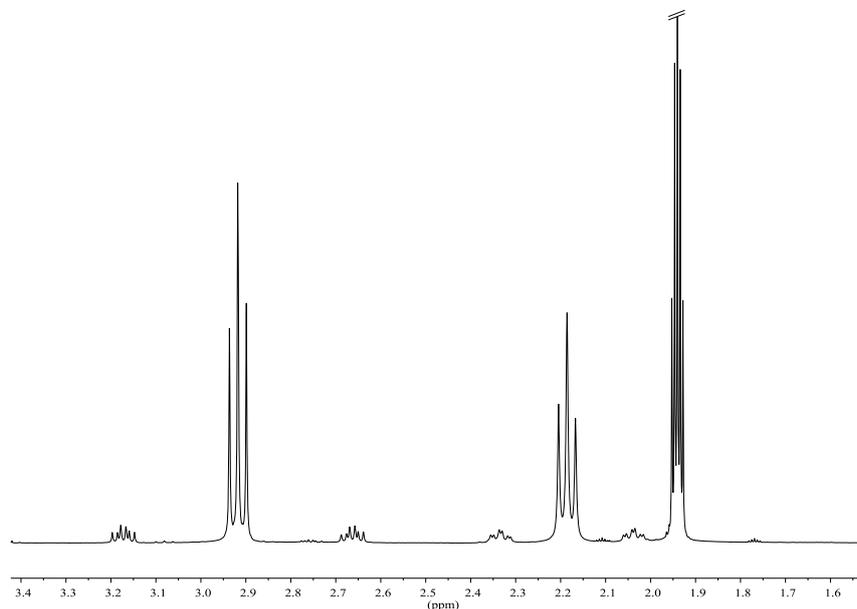
$$M = 298,33 \text{ g/mol}$$

**Préparation**

2,63 g (0,014mol) de chlorure d'étain (II) sont placés dans un ballon tri-col muni d'une ampoule de coulée, d'un septum et relié à l'argon. Le montage est séché méthodiquement au préalable. 15mL d'éther fraîchement distillés sont introduits dans le montage et forment une suspension de chlorure d'étain (II). 1,1 mL (0,016mol) d'acide acrylique sont ajoutés et enfin 10,5 mL d'acide chlorhydrique dans l'éther à 2 mol/L goutte à goutte (une goutte à la minute environ). Puis la solution est agitée une heure supplémentaire à température ambiante. Le produit est récupéré après évaporation de l'éther sous pression réduite et il est séché sous vide.

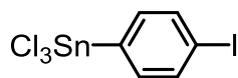
**Analyses**

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz, ppm) :**  $\delta=2,9$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7,70\text{Hz}$ , 2H, Sn- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ),  $\delta=2,15$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7,70\text{Hz}$ , 2H, Sn- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ).



Spectre RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{Cl}_3\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

(1) Hutton, R. E.; Burley, J. W.; Oakes, V.  $\beta$ -Substituted Alkyltin Halides: I. Monoalkyltin Trihalides: Synthetic, Mechanistic and Spectroscopic Aspects. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 156 (2), 369–382.

**Synthèse du trichloro(4-iodophényl)stannate :  $\text{Cl}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}$ <sup>1</sup>**

$M = 428,06 \text{ g/mol}$

**Préparation**

Préparation du triméthyl(4-iodophényl)stannate : le 1,4-diiodobenzène (13,63 g, 0,041 mol) est dissout dans 100 mL de THF fraîchement distillé puis la solution est refroidie à  $-30^\circ\text{C}$ . L'isopropylmagnésium (25 mL, 2 mol/L, 0,050 mol) est ajouté goutte à goutte. Après 3h d'agitation en maintenant le mélange à  $-30^\circ\text{C}$ , le chlorure de triméthylétain (IV) (50 mL, 1 mol/L, 0,050 mol) est ajouté et le mélange est agité une heure supplémentaire à  $-30^\circ\text{C}$ . Le mélange est remplacé à température ambiante et agité 24h. Le THF est alors évaporé sous pression réduite et le solide obtenu est repris dans de l'éther diéthylique. Les sels insolubles sont éliminés par une étape de filtration sur fritté de porosité n°4. Le filtrat est alors récupéré et le produit  **$\text{Me}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}$**  est obtenu sous la forme d'une huile jaunâtre après distillation dans un four à boules à  $110^\circ\text{C}$  (11,30 g, 0,031 mol, 78%).

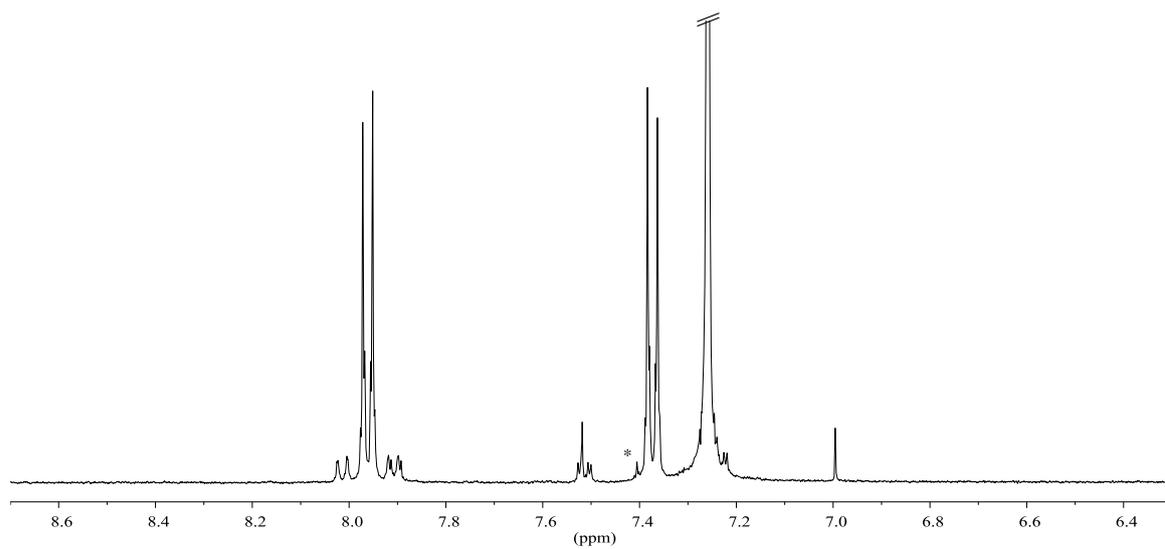
Préparation du trichloro(4-iodophényl)stannate :  **$\text{Me}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}$**  (5,99 g, 0,016 mol) est placée dans un réacteur en téflon scellé avec du chlorure d'étain (IV) (16 mL, 0,137 mol,  $d=2,226$ ) sous irradiation micro-onde (120 W) avec une température maintenue à  $120^\circ\text{C}$  pendant une heure. L'excès de chlorure d'étain (IV) est évaporé sous pression réduite. Le produit est distillé dans un four à boules à  $120^\circ\text{C}$ . La meilleure fraction est reprise dans du pentane et les sels insolubles sont éliminés par centrifugation. La solution surnageante est évaporée et le solide est à nouveau distillé à  $120^\circ\text{C}$  et une fraction de  **$\text{Cl}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}$**  pure est obtenue (5,78 g, 0,013 mol, 85%).

**Analyses**

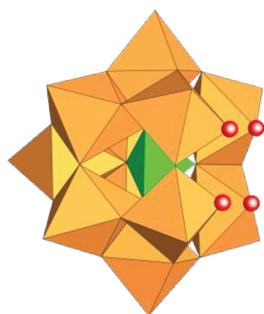
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm)** :  $\delta=7,95$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=8,3\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}}=42,0$ , 2H, Ar-H),  $\delta=7,36$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=8,3\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}}=112,5$ , 2H, Ar-H).

---

(1) Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. Elegant Approach to the Synthesis of a Unique Heteroleptic Cyclometalated Iridium (III)-Polyoxometalate Conjugate. *Organometallics* **2012**, 31 (1), 35-38.



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

Synthèse de  $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^1$  $\text{K}^{\text{Mo}} [\text{O}]$  $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]$ 

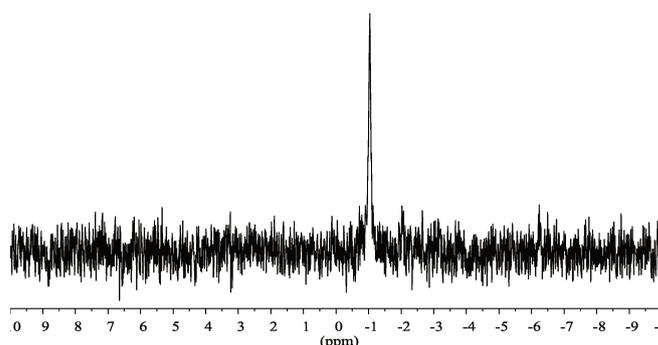
M= 2683,42 g/mol

## Préparation

L'acide phosphomolybdique hydraté (7,30 g, 2,72 mmol) est solubilisé dans de l'eau distillée (40mL) et la solution jaune atteint un pH de 0,54. Du carbonate de lithium est alors ajouté jusqu'à atteindre 4,29. La solution devient légèrement verte et une effervescence se produit. Du bromure de tétrabutylammonium (18 g, 0,056 mol) est ajouté à la solution, le dérivé lacunaire précipite et forme une suspension épaisse qui est filtrée sous vide. Le solide est séché par de l'éther diéthylique en excès puis il est solubilisé dans de l'acétonitrile (250 mL). La solution est mise de côté et après quelques heures le produit propre est obtenu par cristallisation via une évaporation lente. Les cristaux sont récupérés en plusieurs fractions. La pureté satisfaisante de la première fraction obtenue est vérifiée par analyse du spectre de RMN  $^{31}\text{P}$ .

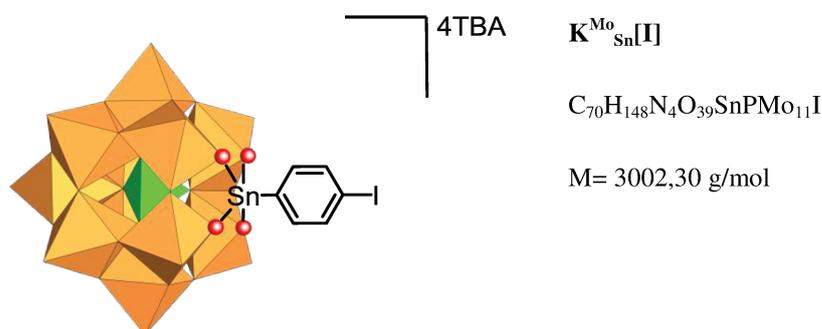
## Analyses

RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :  $\delta = -1,03$  (s)



Spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de  $\text{K}^{\text{Mo}}[\text{O}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

- (1) Combs-Walker, L. A.; Hill, C. L. Stabilization of the Defect ("lacunary") Complex Polymolybdophosphate,  $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}$ -. Isolation, Purification, Stability Characteristics, and Metalation Chemistry. *Inorg. Chem.* **1991**, 30 (21), 4016-4026.

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]^1$ 

## Préparation

$\text{K}^{\text{Mo}}[\text{O}]$  (1,00 g, 0,37 mmol) est solubilisé dans de l'acétonitrile sec (25 mL) et de la triéthylamine (100  $\mu\text{L}$ , 0,717 mmol) est ajoutée.  $\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}$  (245 mg, 0,573 mmol) est solubilisé dans de l'acétonitrile (5 mL) et cette solution est transférée dans celle de  $\text{K}^{\text{Mo}}[\text{O}]$ . Le mélange est agité à température ambiante pendant 15 minutes. Du bromure de tétrabutylammonium (366 mg, 1,1 mmol) est ajouté au mélange puis un premier solide précipite par ajout d'un excès d'un mélange équimolaire d'éther diéthylique et de tétrahydrofurane. Après centrifugation le solide est repris dans un minimum d'acétonitrile et le produit précipite par ajout d'un excès d'éthanol. Après centrifugation, le produit est lavé par ajout d'un excès d'éthanol. Le solide est repris dans de l'acétonitrile (10 mL) et du dichlorométhane (40 mL) en présence de bromure de tétrabutylammonium (414 mg, 1,28 mmol). La phase organique est lavée 3 fois avec de l'eau (60 mL). Le produit précipite par ajout d'un excès d'éther diéthylique à la phase organique préalablement concentrée sous pression réduite. Le solide est ensuite lavé à l'éthanol puis séché au diéther avec des étapes intermédiaires de centrifugation.  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  est obtenu sous la forme d'une poudre vert pâle (510,9 mg, 0,17 mmol, 46%).

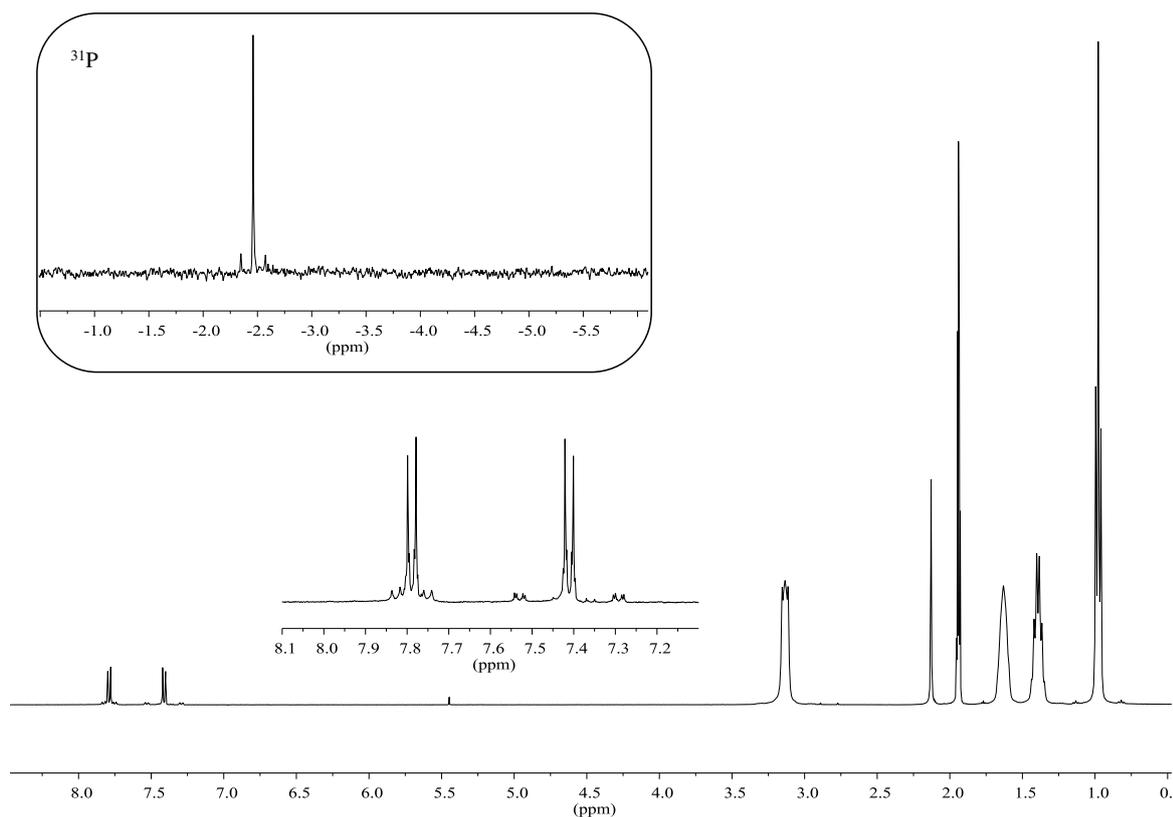
## Analyses

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta=7,78$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=8,11\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}}=30,74\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=7,40$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=8,11\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}}=95,1\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=3,12$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,63$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}}=7,34\text{Hz}$ , 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7,34\text{Hz}$ , 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

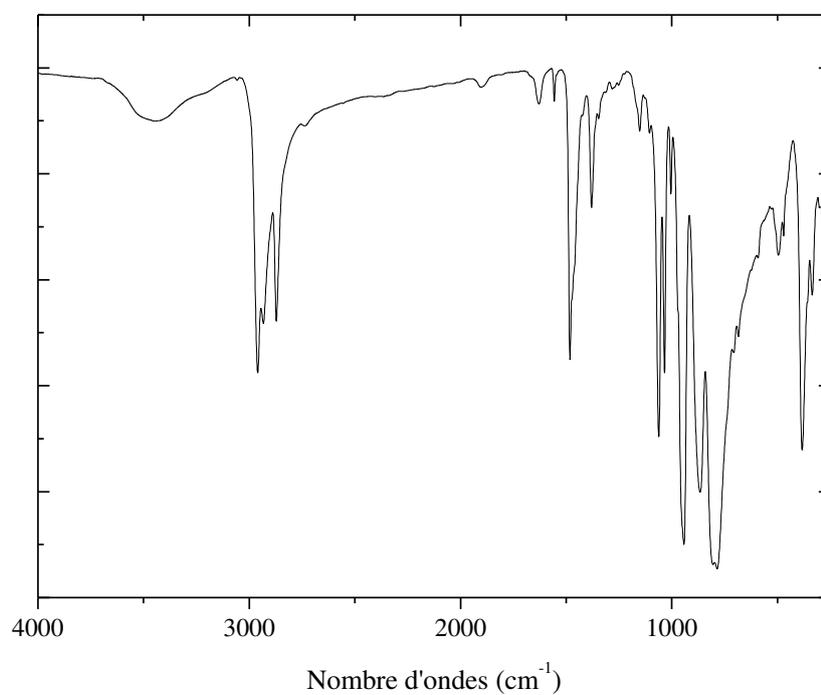
**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta=-2,46$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}}=36,16\text{Hz}$ )

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 2960 (m), 2933 (m), 2871 (m), 1482 (m), 1380 (f), 1061 (m), 1035 (m), 943 (F), 866 (F), 805 (F), 786 381 (m).

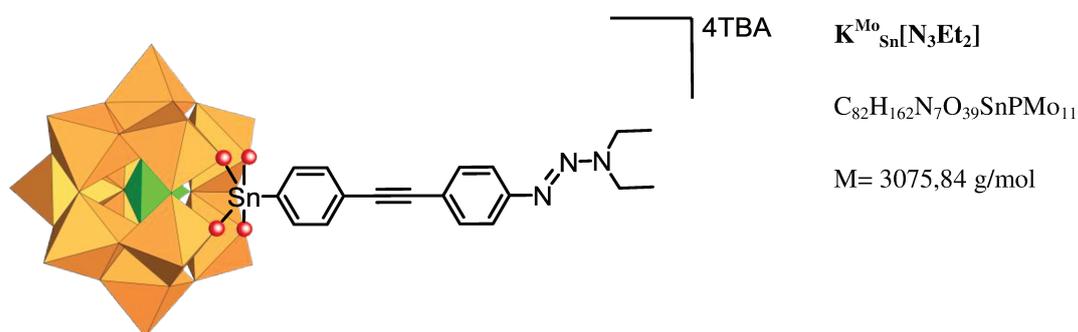
(1) Rinfray, C.; Renaudineau, S.; Izzet, G.; Proust, A.; A Covalent Polyoxomolybdate-Based Hybrid with Remarkable Electron Reservoir Properties. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (62), 8575-8577.



Spectres RMN  $^1H$  et  $^{31}P$  (encart) de  $K^{Mo}_{Sn}[I]$  dans  $CD_3CN$ .



Spectre infrarouge de  $K^{Mo}_{Sn}[I]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $cm^{-1}$ .

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_3\text{Et}_2\}]^1$ 

## Préparation

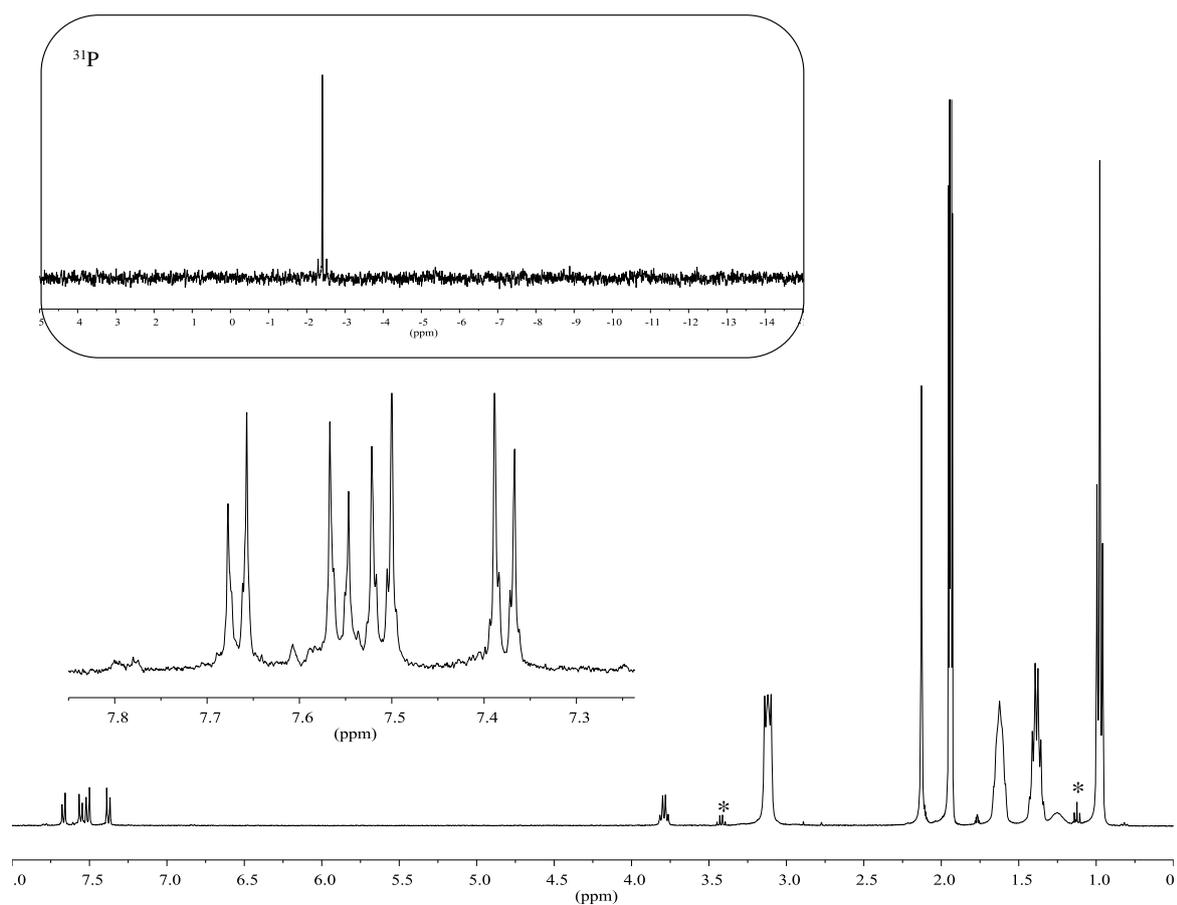
$\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  (176,3 mg, 0,060 mmol), le 3,3-diéthyl-1-(4-éthynylphényl)triaz-1-ène (35,9 mg, 0,178 mmol) et le dichlorure de bis-(triphénylphosphine)palladium(II) (7,9 mg, 0,011 mmol) sont placés dans 3 mL de DMF anhydre et dégazé. De la triéthylamine (200  $\mu\text{L}$ , 1,43 mmol) fraîchement distillée est ensuite ajoutée à la solution et le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante. Du bromure de tétrabutylammonium (500 mg, 1,55 mmol) est ajouté au mélange puis un solide précipite par ajout d'un excès d'éthanol absolu. Après un lavage à l'éthanol absolu entrecoupé d'étapes de centrifugation, le solide est solubilisé dans un minimum d'acétonitrile en présence de résine Amberlite<sup>®</sup> échangeuse d'ion enrichie en TBA pendant 1 heure. La suspension est filtrée et  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  précipite par ajout d'éthanol absolu. Après des lavages à l'éthanol absolu et au diéthyléther intercalés de centrifugation,  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  est sous forme d'une poudre vert de gris (88,3mg, 48%).

## Analyses

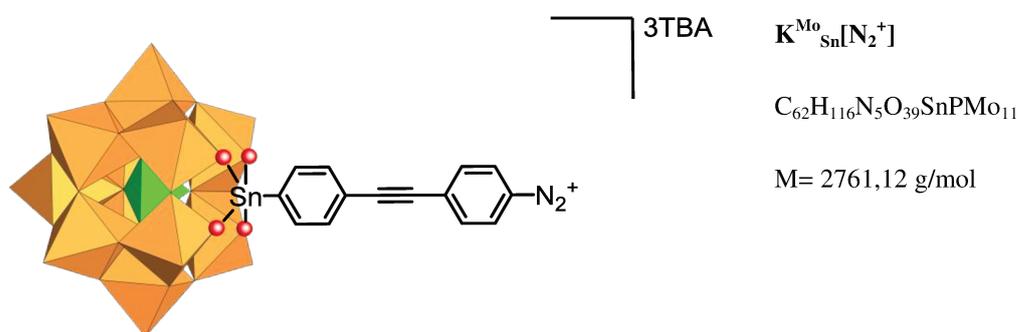
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = 7,69$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,17\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 97,0\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,56$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,17\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}} = 32,42\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,51$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,84\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,38$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,84\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 3,79$  (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,12\text{Hz}$ , 4H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 3,12$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,62$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,30\text{Hz}$ , 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,24$  (m, 6H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,30\text{Hz}$ , 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -2,41$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 35,89\text{Hz}$ )

(1) Rinfray, C.; Renaudineau, S.; Izzet, G.; Proust, A.; A Covalent Polyoxomolybdate-Based Hybrid with Remarkable Electron Reservoir Properties. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (62), 8575-8577.



Spectres RMN  $^1H$  et  $^{31}P$  (encart) de  $K^{Mo}_{Sn}[N_3Et_2]$  dans  $CD_3CN$ .

Synthèse de  $\text{TBA}_3[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2\}]^1$ 

## Préparation

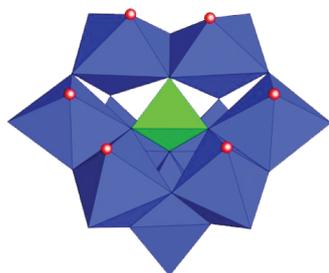
L'acide trifluoroacétique (TFA, 11  $\mu\text{L}$ , 0,150 mmol) est ajouté doucement à une solution de  $\text{K}^{\text{Mo}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  (45 mg, 0,016 mmol) dans de l'acétonitrile sec (2 mL) et la solution agitée à température ambiante pendant 10 minutes. Un produit marron non-identifié est éliminé par filtration et du TBABr (113,4 mg, 0,352 mmol) est ajouté au filtrat jaune.  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  est précipité par ajout goutte à goutte du filtrat dans de l'éther diéthylique (40 mL). La poudre jaune est filtrée puis séchée à l'air pendant 30 minutes (31,1 mg, 79%).  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  est conservé dans un flacon fermé à  $-30^\circ\text{C}$ .

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = 8,47$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9,04\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 8,12$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,46\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 8,01$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9,04\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,71$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,39\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 3,13$  (m, 24H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,62$  (m, 24H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,37$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,51\text{Hz}$ , 24H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 0,99$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,51\text{Hz}$ , 36H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -2,39$  (s).

(1) Rinfray, C.; Renaudineau, S.; Izzet, G.; Proust, A.; A Covalent Polyoxomolybdate-Based Hybrid with Remarkable Electron Reservoir Properties. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (62), 8575-8577.

## Synthèse de $K_9[A-\alpha-PW_9O_{34}].16H_2O$ <sup>1,2</sup>



$K^{W9}[\emptyset]$

$K_9PW_9H_{32}O_{50}$

M= 2869,77 g/mol

### Préparation

$K_7[\alpha-PW_{11}O_{39}].14H_2O$  (11,22 g, 3,5 mmol) est placé dans 35mL d'eau distillée. La suspension est filtrée sur membrane et le filtrat est versé sur 10,5 mL d'une solution de carbonate de potassium 2,0 mol/L. Un produit blanc précipite et la suspension est agitée à température ambiante pendant 2h30. Cette dernière est filtrée sur fritté et le solide est lavé à l'éthanol absolu. 5,81 g de produit est obtenu (58%).

### Analyse

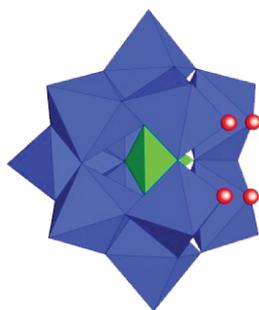
**IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) :** 1056 (F), 1002 (m), 930 (F), 910 (F), 817 (FF), 730 (F), 593 (w), 577 (w), 511 (m), 363 (F), 316 (ep.).

---

(1) Contant, R. Relations Entre Les Tungstophosphates Apparentés à l'anion  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ . Synthèse et Propriétés d'un Nouveau Polyoxotungstophosphate Lacunaire  $K_{10}P_2W_{20}O_{70} \cdot 24H_2O$ . Can. J. Chem. **1987**, 65 (3), 568–573.

(2) Dablemont, C. *Fonctionnalisation de Polyoxometallates à Structure de Keggin : Introduction de Liaisons Métal-Azote Multiples*; Thèse, Paris 6, 2003.

## Synthèse de $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}^1$



$\text{K}^{\text{W}} [\text{O}]$

$\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{H}_{28}\text{O}_{53}$

$M = 3203,23 \text{ g/mol}$

### Préparation

Le tungstate de sodium dihydraté (181,78 g, 0,55 mol) est dissout dans 300 mL d'eau distillée. Une solution aqueuse 1 mol/L d'acide phosphorique (50 mL, 0,050 mol) puis de l'acide acétique glacial (88 mL, 1,54 mol) sont ajoutés et le tout est porté à reflux pendant une heure. Du chlorure de potassium (60,0 g, 0,8 mol) est ajouté une fois le mélange revenu à température ambiante et le produit précipite sous forme d'un solide blanc qui est ensuite filtré (112,34 mg, 0,35 mol, 64%).

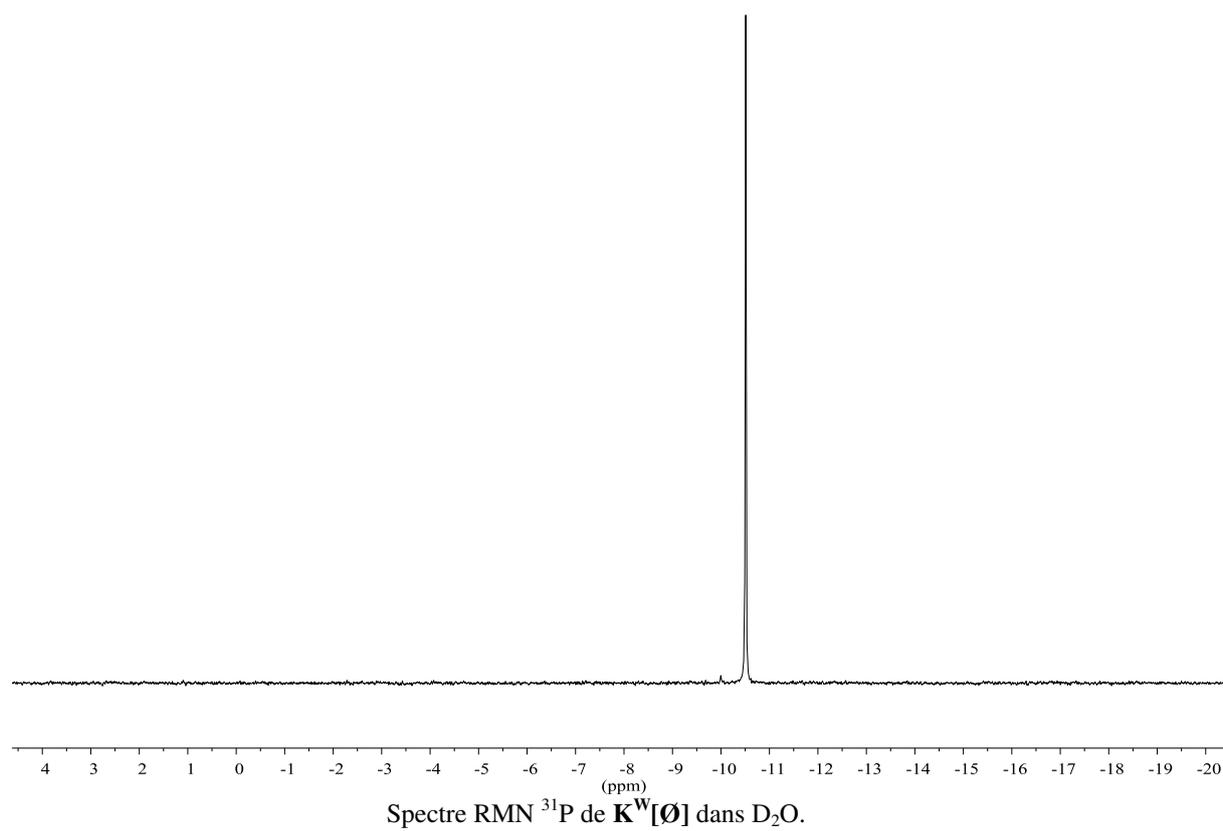
### Analyses

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -10,40$  (s)

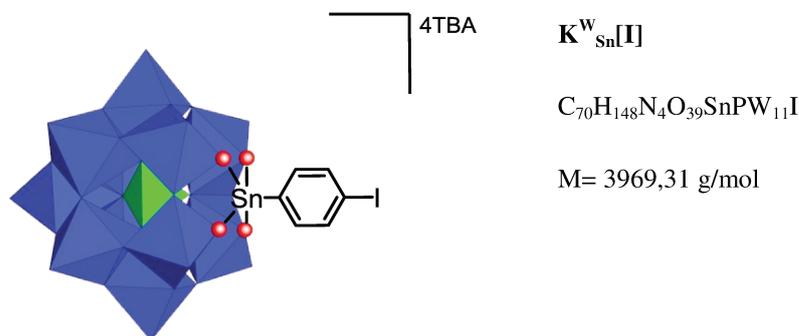
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 1070 (m), 1047, 950 (F), 859 (F), 809 (F), 728 (m).

---

(1) Contant, R. Relations Entre Les Tungstophosphates Apparentés à l'anion  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ . Synthèse et Propriétés d'un Nouveau Polyoxotungstophosphate Lacunaire  $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{20}\text{O}_{70}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Can. J. Chem. **1987**, 65 (3), 568-573.



## Synthèse de $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]^1$



### Préparation

2,024 g (0,632 mmol, 1 équivalent) de  $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sont dissouts dans 20 mL d'eau distillée. 0,455 g (1,07 mmol, 1,07 équivalents) de  $\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}$  sont mis en suspension dans la solution et le mélange agite pendant 15 minutes à température ambiante. Le pH de la solution est maintenu à 3,1-2 grâce à une solution molaire de potasse. La solution est centrifugée (15 minutes,  $4000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) puis elle est filtrée sur membrane. Une solution de 1,017 g (3,15 mmol, 5 équivalents) de TBABr dans 2,5 mL d'eau distillée est ajoutée au filtrat et le produit précipite. Après centrifugation (15 minutes,  $4000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ), le produit est lavé 3 fois avec 25mL d'EtOH et séché 2 fois avec 20mL d'Et<sub>2</sub>O puis sous vide. 1,754 g de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  (74%) sont obtenus sous forme d'une poudre blanche.

### Analyses

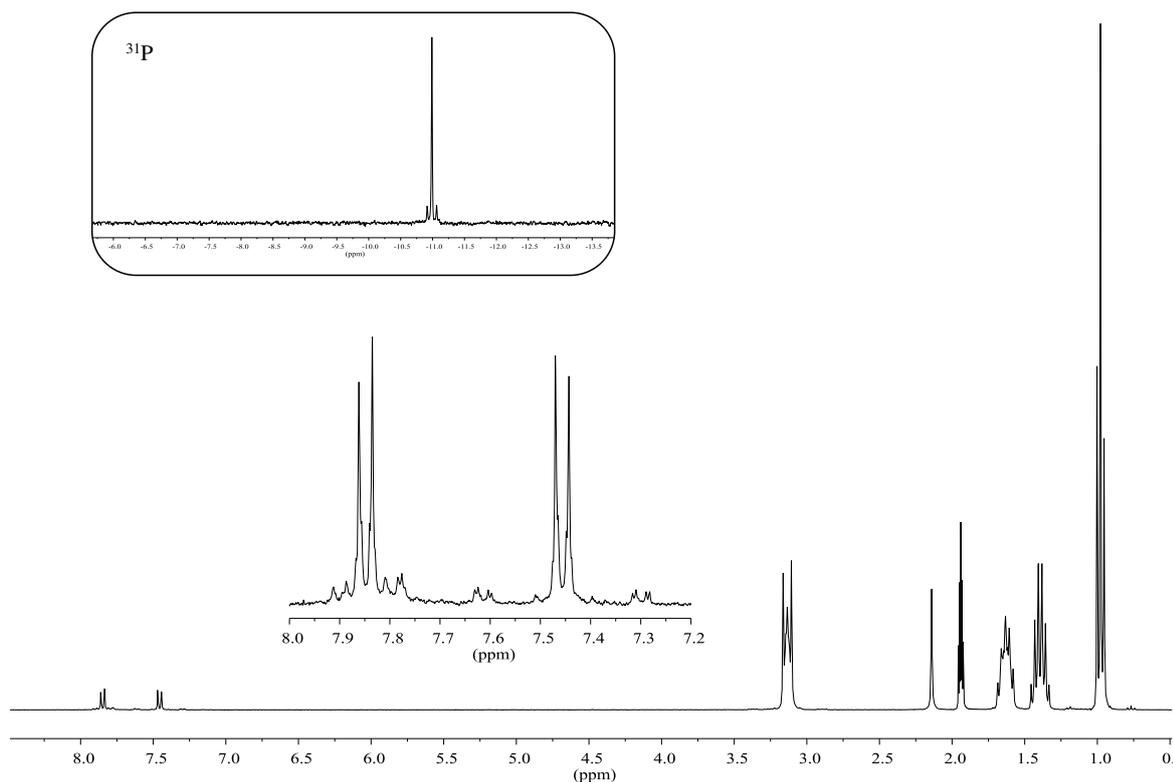
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = 7,86$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,25\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}} = 30,9\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,47$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,25\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 93,4\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 3,12$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,63$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,38\text{Hz}$ , 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,38\text{Hz}$ , 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ )

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -10,93$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 24,22\text{Hz}$ )

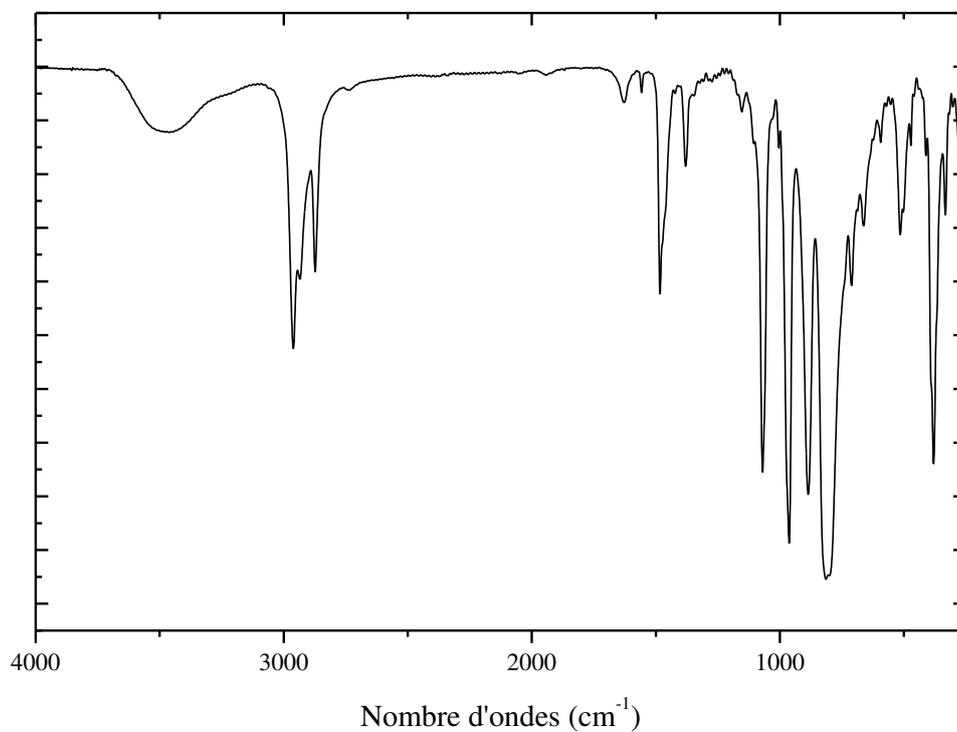
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 2961 (m), 2934 (m), 2873 (m), 1483 (m), 1380 (f), 1070 (m), 962 (F), 886 (F), 815 (F), 381 (m).

---

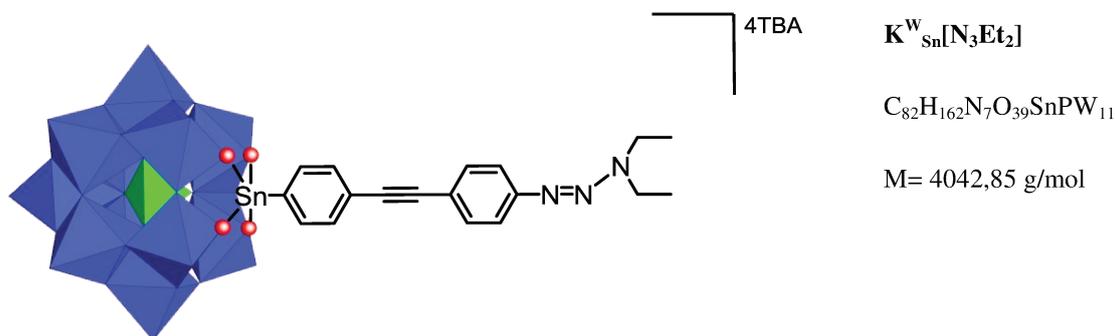
(1) Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L.-M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. Elegant Approach to the Synthesis of a Unique Heteroleptic Cyclometalated Iridium (III)-Polyoxometalate Conjugate. *Organometallics* **2012**, 31 (1), 35-38.



Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



Spectre infrarouge de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_3\text{Et}_2\}]$ 

## Préparation

$\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  (199 mg, 0,050 mmol), le 3,3-diéthyl-1-(4-éthynylphényl)triaz-1-ène (33,5 mg, 0,166 mmol), le dichlorure de bis-(triphenylphosphine)palladium(II) (5,4 mg, 0,008 mmol) et l'iodure de cuivre (1,4 mg, 0,007 mmol) sont placés dans 5 mL de DMF anhydre et dégazé. 150  $\mu\text{L}$  (1,076 mmol) de triéthylamine fraîchement distillée sont ajoutés. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit. Un solide précipite par l'ajout d'un excès de diéthyléther à la solution. Après centrifugation, ce dernier est solubilisé dans un minimum d'une solution de TBABr (183,7 mg, 0,570 mmol) dans 10 mL d'acétonitrile. Un solide précipite par addition d'un excès d'éthanol absolu et il est séparé par centrifugation.  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  est séché par des lavages au diéthyléther (45 mL) intercalés de centrifugations. Le produit est alors dissout dans un minimum d'acétonitrile sec en présence de résine Amberlite® échangeuse d'ions enrichie en TBA pendant 1 heure. Après une filtration sur membrane, il est précipité par ajout d'éther diéthylique (45 mL) au filtrat et il est centrifugé. Finalement,  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  est séché par ajout d'un excès de diéthyléther suivi d'une centrifugation. Il est obtenu sous la forme d'une poudre marron clair (55%, 236,5 mg).

## Analyses

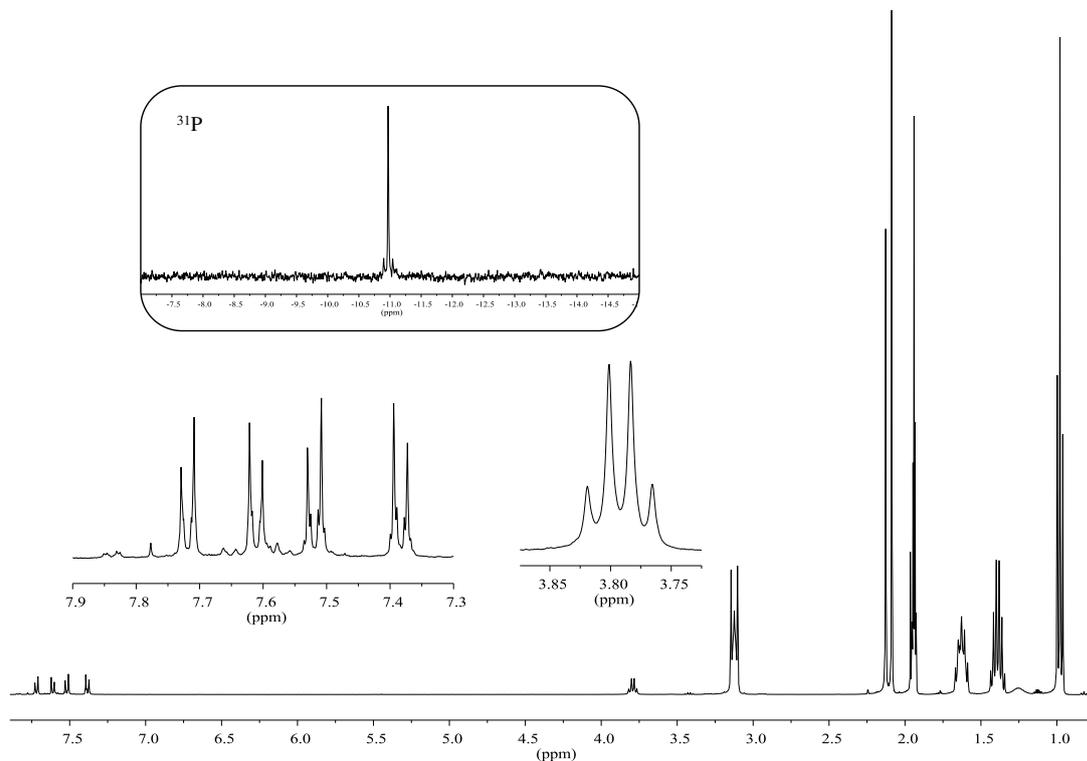
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = 7,71$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,12\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 96,42\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,61$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,12\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}} = 32,72\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,52$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,68\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,38$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,68\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 3,79$  (q,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,12\text{Hz}$ , 4H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 3,12$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,63$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,36\text{Hz}$ , 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,26$  (m, 6H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,36\text{Hz}$ , 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -10,97$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 23,49\text{Hz}$ ).

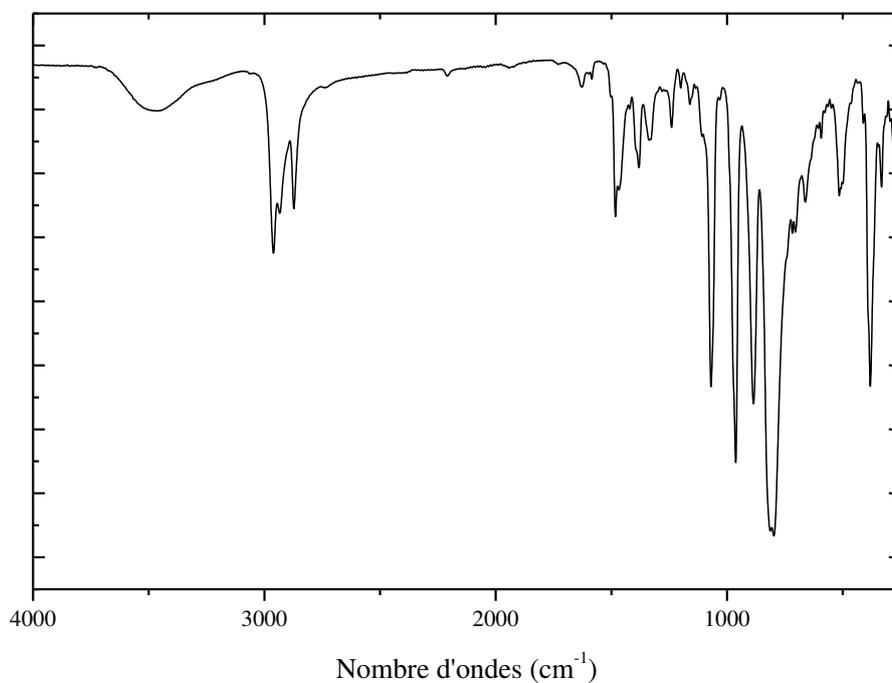
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2962 (m), 2931 (m), 2866 (m), 1482 (m), 1379 (f), 1334 (f), 1239 (f), 1071 (m), 968 (F), 884 (m), 806 (FF), 512 (f), 384 (m).

**Analyse élémentaire :** (calc.): C, 24,36; H 4,04; N, 2,44; (expt.): C, 24,05; H, 3,98; N, 2,33 pour  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$

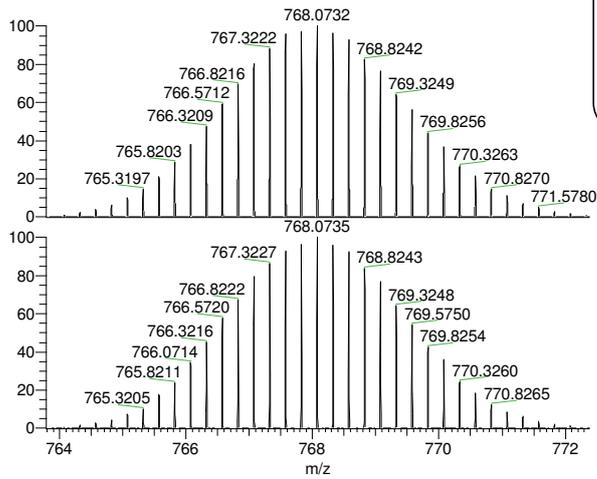
**Spectrométrie de masse (ESI-), m/z :** 768,07 [M]<sup>4+</sup> calc 768,07 ; 1104,86 [M+TBA]<sup>3-</sup> calc 1104,86 ; 1778,93 [M+2TBA]<sup>2-</sup> calc 1778,48.



Spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P (encart) de  $K^W_{Sn}[N_3Et_2]$  dans  $CD_3CN$ .

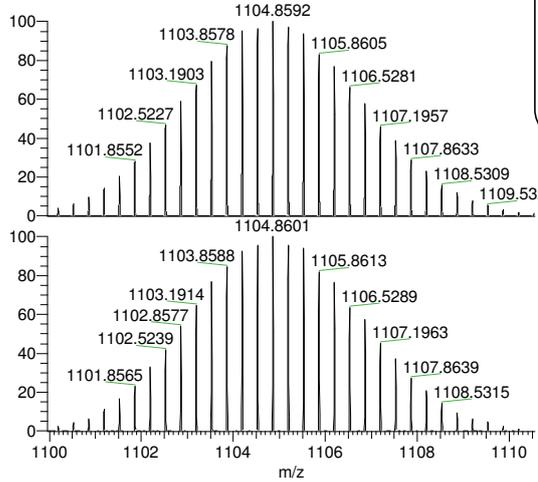


Spectre infrarouge de  $K^W_{Sn}[N_3Et_2]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $cm^{-1}$ .



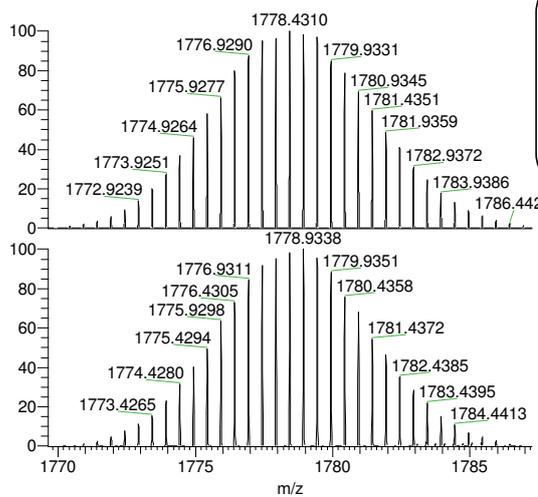
**Simulation**  
 NL: 1.56E3  
 P<sub>1</sub> W<sub>11</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub>:  
 P<sub>1</sub> W<sub>11</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub>  
 p (gss, s /p:40) Chrg -4  
 R: 80000 Res .Pwr . @FWHM

NL: 9.90E6  
 20180410\_03#1-30 RT:  
 0.02-0.86 AV: 30 T: FTMS - p  
 ESI Full ms [200.00-2000.00]



**Simulation**  
 NL: 1.50E3  
 P<sub>1</sub> W<sub>11</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub> H \*1.00 +  
 P<sub>1</sub> W<sub>11</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub> (C<sub>16</sub> H<sub>36</sub> N  
 1.00: p (gss, s /p:40) Chrg -3  
 R: 80000 Res .Pwr . @FWHM

NL: 6.00E6  
 20180410\_03#1-30 RT: 0.02-0.86 AV:  
 30 T: FTMS - p ESI Full ms  
 [200.00-2000.00]



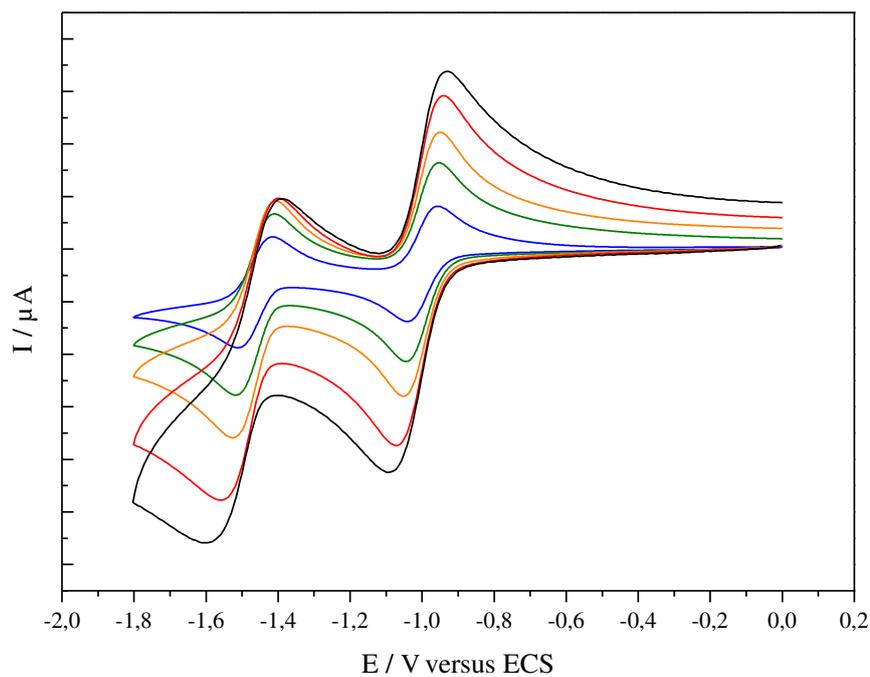
**Simulation**  
 NL: 1.44E3  
 P<sub>1</sub> W<sub>11</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub> H<sub>2</sub> \*1.00 +  
 P<sub>1</sub> W<sub>11</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub> (C<sub>16</sub> H<sub>36</sub> N  
 1\*1.00 +  
 P<sub>1</sub> W<sub>11</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub> (C<sub>16</sub> H<sub>36</sub> N  
 1.00: p (gss, s /p:40) Chrg -2  
 R: 80000 Res .Pwr . @FWHM

NL: 3.95E6  
 20180410\_03#1-30 RT: 0.02-0.86 AV:  
 30 T: FTMS - p ESI Full ms  
 [200.00-2000.00]

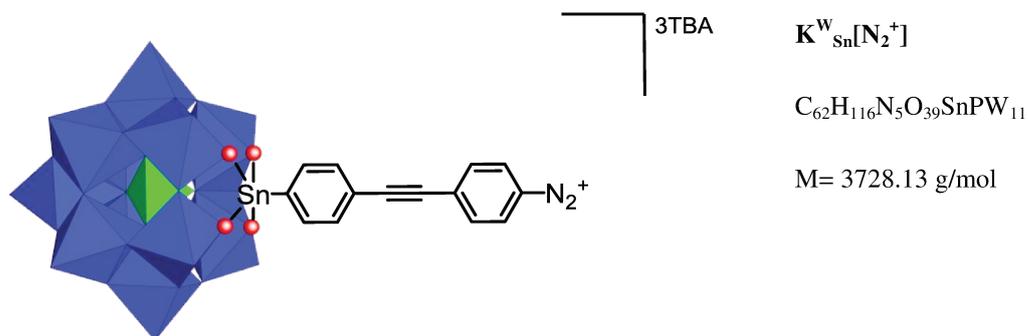
Détails du spectre de masse de  $K^W_{Sn}[N_3Et_2]$  des anions  $[M]^{4-}$ ,  $[M+TBA]^{3-}$  et  $[M+2TBA]^{2-}$ .

**Electrochimie en solution**

L'étude a été menée en solution acétonitrile 0,1 mol/L TBAPF<sub>6</sub> pour une concentration en polyoxométalate d'environ 1mmol/L. Le système présente deux réductions réversibles (ou quasi-réversibles) mono-électroniques à  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -1.00 \text{ V}_{(\text{vs ECS})}$  et  $E_{1/2}^{\text{red2}} = -1.47 \text{ V}_{(\text{vs ECS})}$  pour une vitesse de balayage de 100 mV/s.



Voltampérogrammes cycliques de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L à  $v_b = 20$  (bleu), 50 (noir), 100 (orange), 200 (rouge) et 300 (noir) mV/s.

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2^+\}]$ 

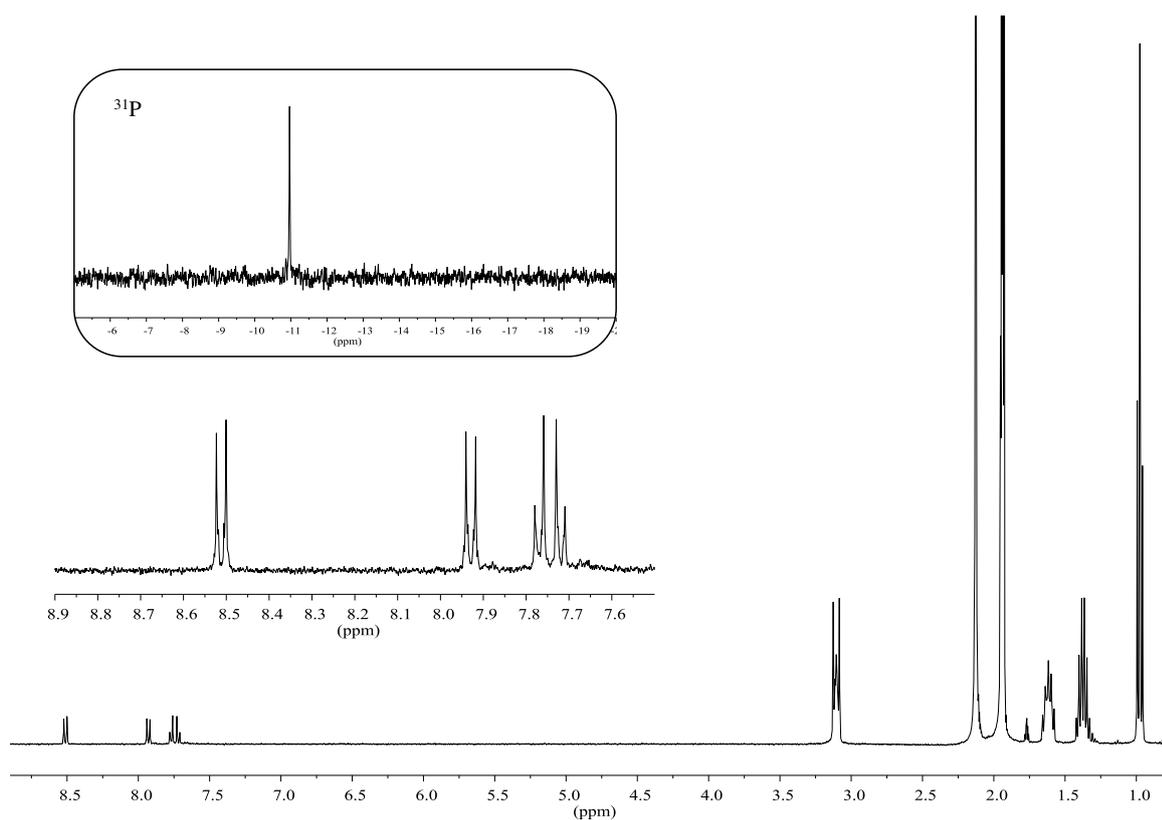
## Préparation

L'acide trifluoroacétique (TFA, 3,8 $\mu\text{L}$ , 0,050 mmol) est ajouté doucement à une solution de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  (40,9 mg, 0,010 mmol) dans de l'acétonitrile sec (2 mL) et la solution agitée à température ambiante pendant 10 minutes. Un produit marron non-identifié est éliminé par filtration et du TBABr (64,5 mg, 0,200 mmol) est ajouté au filtrat jaune.  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  est précipité par ajout goutte à goutte du filtrat dans de l'éther diéthylique (20 mL). La poudre jaune est filtrée puis séchée à l'air pendant 30 minutes (31.1 mg, 79%).  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  est conservé dans un flacon fermé à  $-30^\circ\text{C}$ .

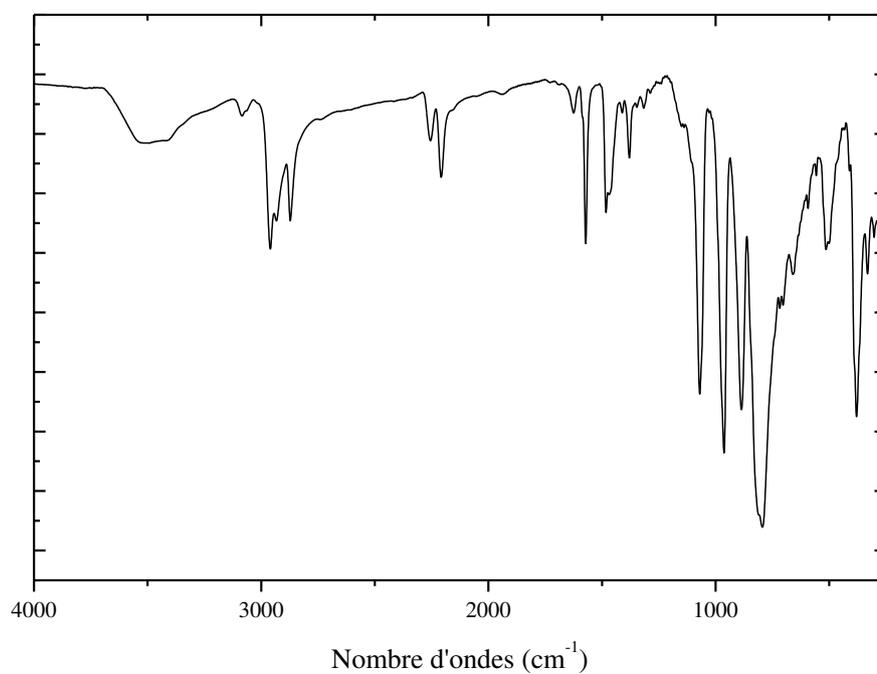
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = 8,51$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9,10\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,93$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9,10\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,75$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,23\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,71$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,23\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 3,13$  (m, 24H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,62$  (m, 24H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,37$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,33\text{Hz}$ , 24H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 0,99$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,33\text{Hz}$ , 36H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -10,96$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 23,90\text{Hz}$ ).

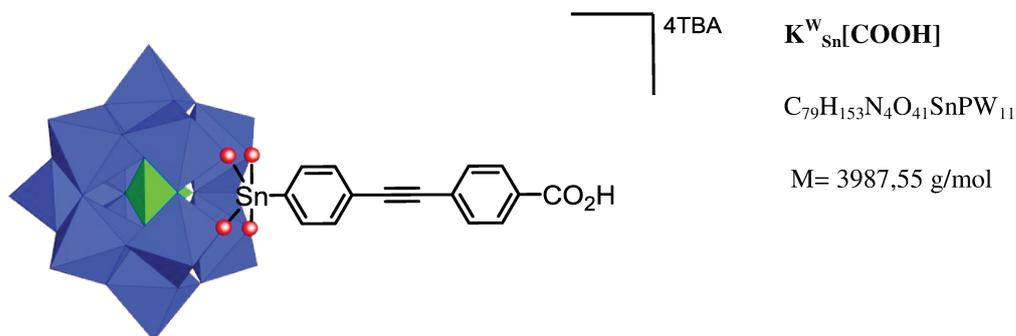
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2960 (m), 2933 (m), 2872 (m), 2255 (f), 2208 (f), 1571 (m), 1482 (m), 1380 (f), 1070 (m), 963 (F), 886 (m), 795 (FF), 515 (f), 380 (m), 332 (f).



Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



Spectre infrarouge de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOH}\}]$ 

## Préparation

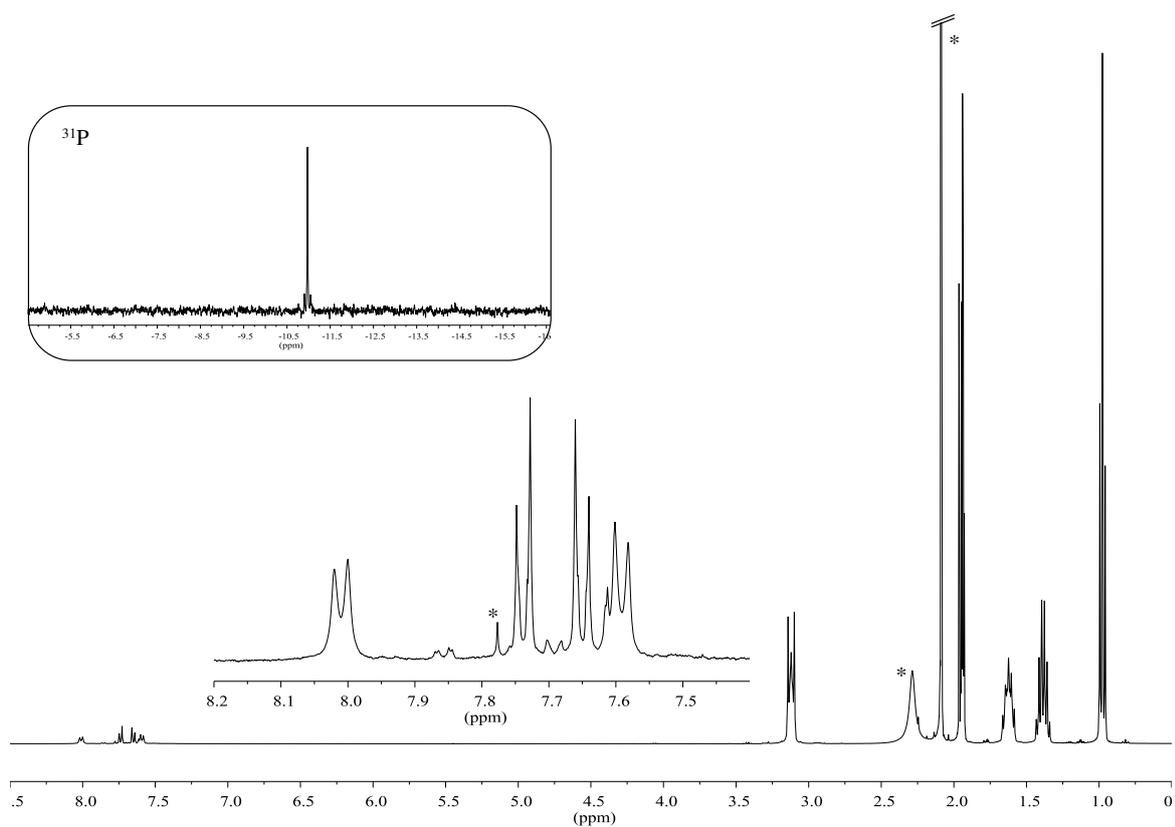
$\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  (199,33 mg, 0,050 mmol), l'acide 4-éthynylbenzoïque (14,20 mg, 0,097 mmol),  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (2,83 mg, 0,004 mmol, 8%),  $\text{CuI}$  (1,56 mg, 0,008 mmol, 16%) sont solubilisés dans 2 mL de DMF sec et purgé. La triéthylamine (50  $\mu\text{L}$ , 0,378 mmol) est ajoutée et la solution est purgée à l'argon 5 minutes supplémentaires. Le mélange est placé au four micro-onde (80 W, 80 °C) pendant une heure. Une impureté solide apparue lors de la réaction est éliminée par centrifugation (10 minutes, 4000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Le surnageant précipite avec 35 mL d'éther et le solide est repris dans un minimum d'acétonitrile sec et purgé. La solution est agitée à température ambiante pendant une heure environ avec de la résine Amberlite® enrichie en cation TBA. Le surnageant est filtré sur membrane et le produit est récupéré par précipitation fractionnée par ajout d'acétate d'éthyle au filtrat. La première fraction est éliminée par centrifugation et la deuxième est conservée. Elle est alors séchée par ajout de diéthyléther suivie d'une étape de centrifugation. Enfin le produit est séché sous vide et 160,8 mg (81%) de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  sont obtenus sous forme d'une poudre jaune pâle.

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = 8,01$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,02\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,75$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,74\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}} = 46,7\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,66$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,74\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 15,5\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,60$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,02\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 3,12$  (m, 39H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,63$  (m, 39H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,74\text{Hz}$ , 39H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,74\text{Hz}$ , 59H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

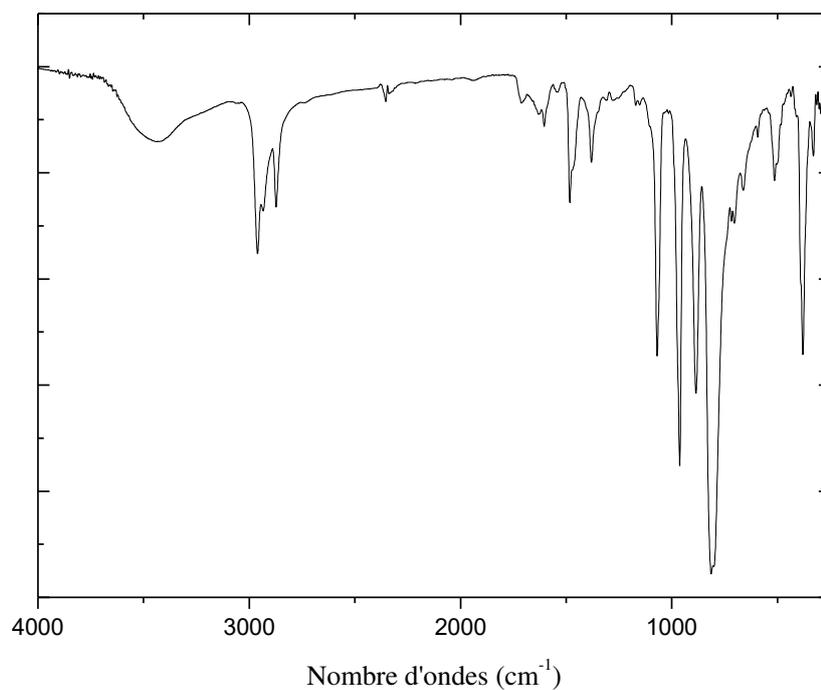
**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -10,90$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 24,22\text{Hz}$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2961 (m), 2934 (m), 2873 (m), 1709 (f), 1604 (f), 1571 (m), 1380 (f), 1070 (m), 962 (F), 886 (F), 795 (F), 515 (f), 381 (m).

**Analyse élémentaire :** (calc.): C, 24,79; H 4,06; N, 1,48; (expt.): C, 24,78; H, 4,08; N, 1,52 pour  $\text{TBA}_{4,3}\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]_{0,7}$



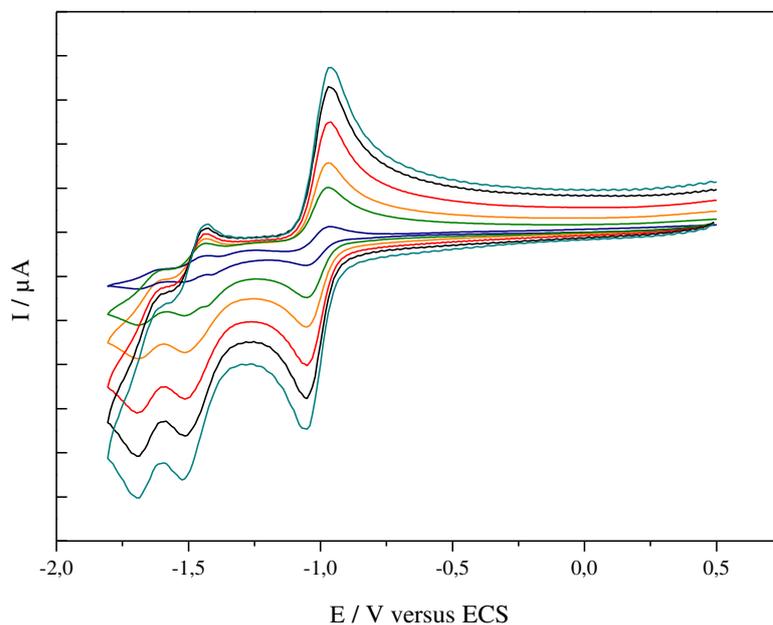
Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



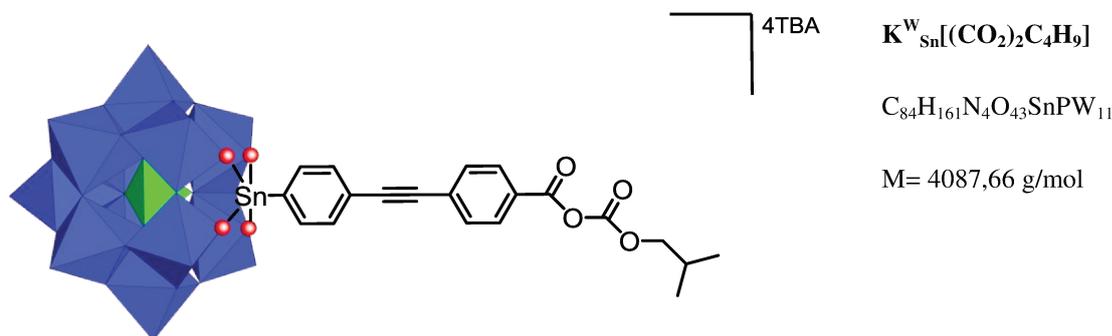
Spectre infrarouge de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$  en pastille KBr dans la région  $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ .

### Electrochimie en solution

L'étude a été menée en solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$   $0,1\text{ mol/L}$  pour une concentration en polyoxométalate d'environ  $1\text{ mmol/L}$ . Les deux premières réductions sont réversibles (ou quasi-réversibles) et monoélectroniques à  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -1.01\text{ V}_{(\text{vs ECS})}$  et  $E_{1/2}^{\text{red2}} = -1.47\text{ V}_{(\text{vs ECS})}$  pour une vitesse de balayage de  $100\text{ mV/s}$ .



Voltampérogrammes cycliques de  $\text{K}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{COOH}]$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$   $0,1\text{ mol/L}$  à  $v_b = 10$  (bleu),  $50$  (vert),  $100$  (orange),  $200$  (rouge),  $300$  (noir) et  $400$  (turquoise)  $\text{mV/s}$ .

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9\}]$ 

## Préparation

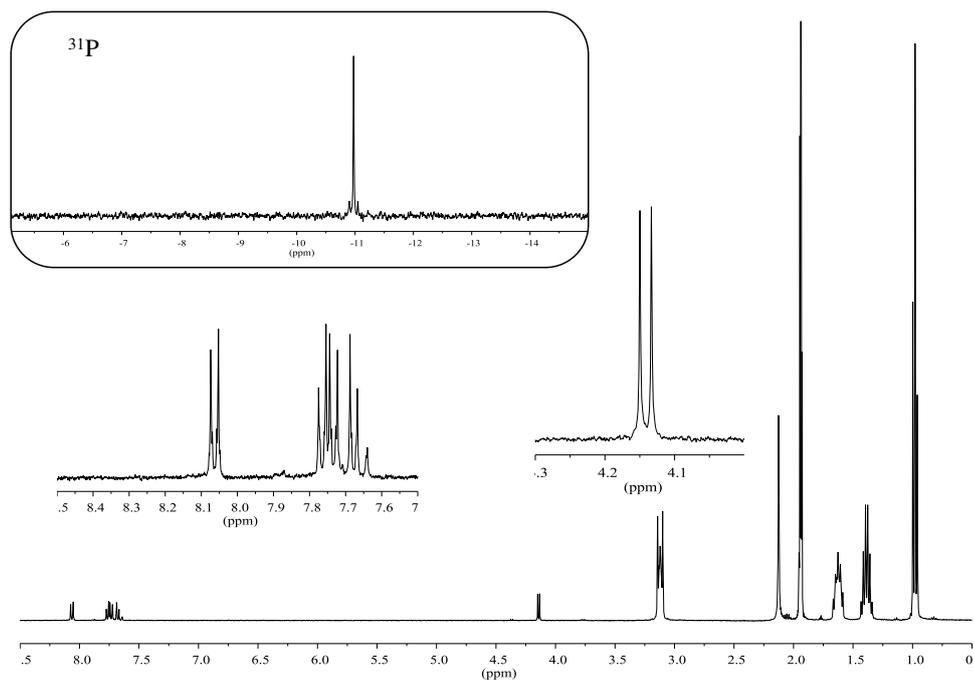
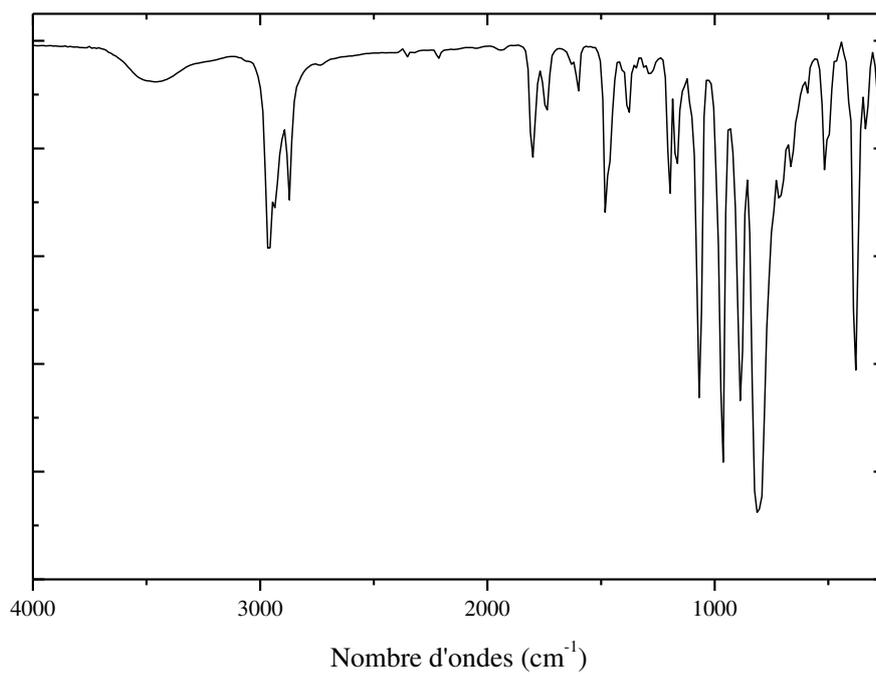
$\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{COOH}]$  (100 mg, 0,025 mmol) et de la triéthylamine (5  $\mu\text{L}$ , 0,034 mmol) sont solubilisés dans 4,8 mL d'acétonitrile sec. Cette solution est placée dans un bain de glace. Alors le chloroformiate d'isobutyle (7  $\mu\text{L}$ , 0,039 mmol) est ajouté et le mélange est agité 30 minutes. Après un retour à température ambiante, un solide précipite par l'addition d'un excès d'éther diéthylique (45 mL) à la solution. Après centrifugation, le solide est dissout dans un minimum d'acétonitrile sec puis de nouveau précipité par l'ajout d'un excès d'un mélange dichlorométhane/éther diéthylique (1,5/25 mL). Après centrifugation,  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  est séché par un excès de diéthyléther (45 mL) puis il est séché après centrifugation. Puis  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  est dissout dans un minimum d'acétonitrile sec en présence de résine Amberlite<sup>®</sup> échangeuse d'ions enrichie en TBA et la solution est agitée pendant 15 minutes. Après une filtration sur membrane,  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  est précipité par l'addition d'un mélange dichlorométhane/éther diéthylique (1,5/25 mL) au filtrat et il est centrifugé. Finalement,  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  est séché par ajout d'un excès de diéthyléther suivi d'une centrifugation.  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  est obtenu sous la forme d'une poudre orange pâle (66%, 67,6 mg).

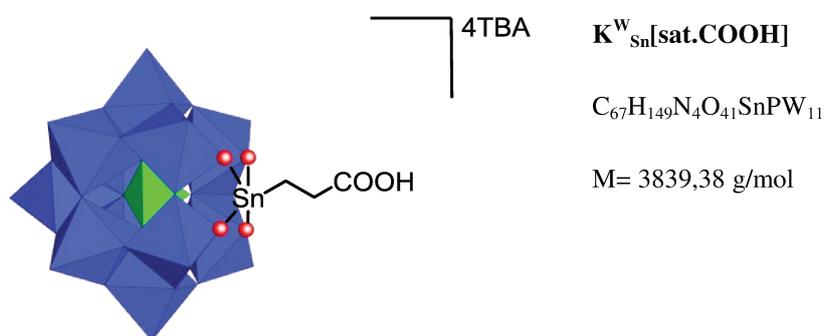
## Analyses

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = 8,05$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,69\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,75$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,19\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 93,2\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,72$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,69\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,67$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,19\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 4,13$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,64\text{Hz}$ , 2H, O- $\text{CH}_2$ -CH-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>),  $\delta = 3,12$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2,02$ - $2,06$  (m, 1H, O- $\text{CH}_2$ -CH-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>),  $\delta = 1,63$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,40\text{Hz}$ , 32H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,40\text{Hz}$ , 54H, O- $\text{CH}_2$ -CH-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>/ N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -10,98$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 23,64\text{Hz}$ ).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2961 (m), 2935 (m), 2873 (m), 1802 (m), 1740 (f), 1482 (m), 1380 (f), 1199(m), 1170(m), 1069 (F), 962 (F), 886 (F), 813 (FF), 514 (f), 381 (m).

Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .Spectre infrarouge de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[(\text{CO}_2)_2\text{C}_4\text{H}_9]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}\}]^1$ 

## Préparation

$\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  (83,0 mg, 0,278 mmol) est dissout dans 25 mL d'une solution de TBABr (670,3 mg, 2,079 mmol) dans 50 mL d'acétonitrile.  $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (745 mg, 0,233 mmol) est ajouté au mélange qui agite à température ambiante 2h45min. La solution est centrifugée (5 minutes, 4000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) puis la solution surnageante est évaporée sous pression réduite. Un solide blanc est récupéré puis il est solubilisé dans 5 mL d'acétonitrile. Le produit précipite de cette solution par ajout d'un mélange équimolaire d'éthanol et de diéthyléther. Après centrifugation de la suspension, le produit est récupéré (820 mg, 99%) sous forme d'une poudre blanche.

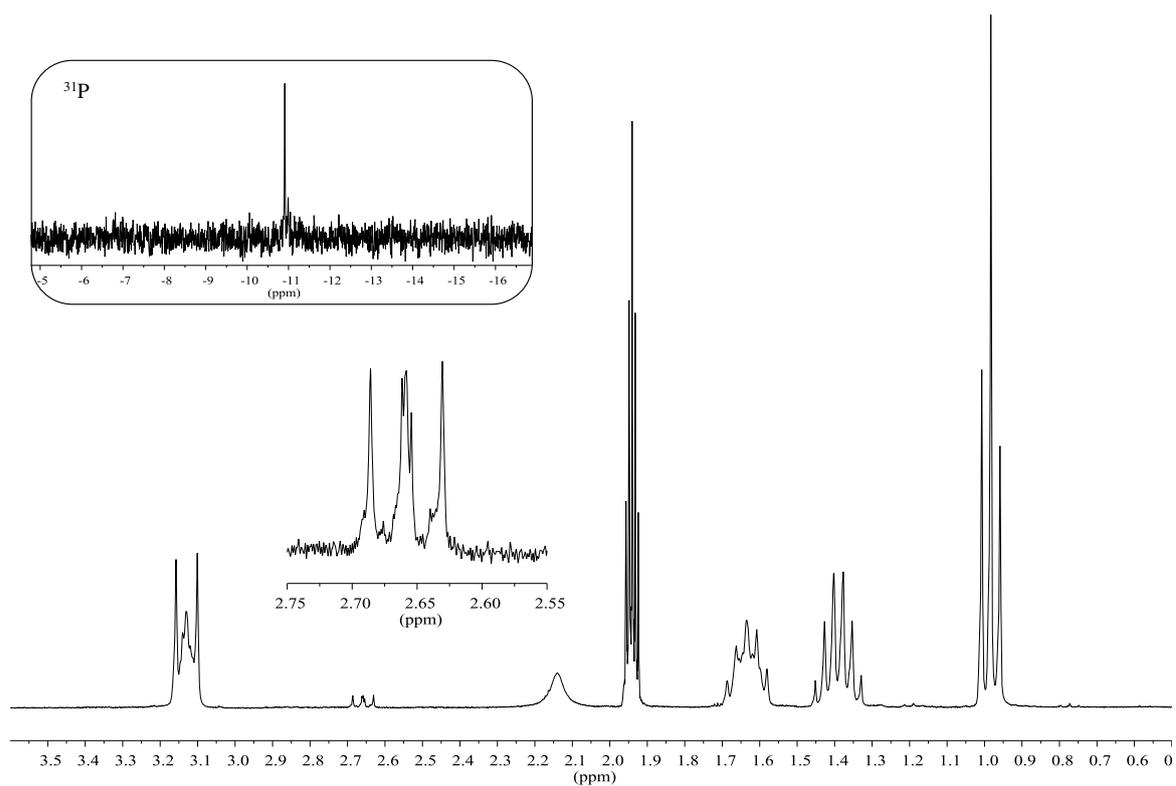
## Analyses

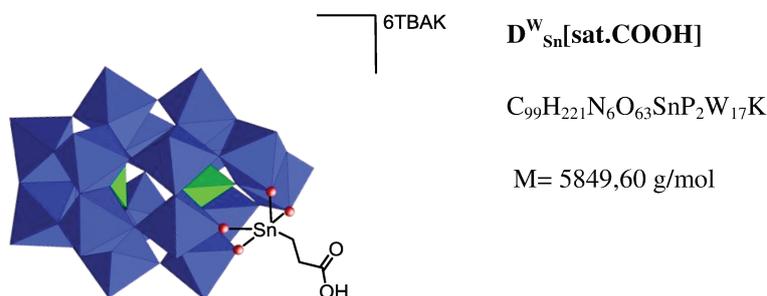
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta=3,13$  (m, 32H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=2,66$  (m,  $^3J_{\text{H-H}}=8,24$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ ),  $\delta=1,64$  (m, 32H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}}=7,27$  Hz, 34H,  $\text{Sn-CH}_2$ -,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7,27$  Hz, 48H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -10,91$  (s)

---

(1) Boglio, C.; Micoine, K.; Derat, É.; Thouvenot, R.; Hasenknopf, B.; Thorimbert, S.; Lacôte, E.; Malacria, M. Regioselective Activation of Oxo Ligands in Functionalized Dawson Polyoxotungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (13), 4553–4561.

Spectres RMN  $^1H$  et  $^{31}P$  (encart) de  $K_{Sn}^W[sat.CO_2H]$  dans  $CD_3CN$ .

Synthèse de  $\text{KTBA}_6[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}\}]^1$ 

## Préparation

$\text{Cl}_3\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  (164,4 mg, 0,558 mmol) est dissout dans 50 mL d'une solution de TBABr (1,69 g, 5,237 mmol) dans 50 mL d'acétonitrile.  $\text{K}_{10}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (2,40 mg, 0,490 mmol) est ajouté au mélange qui est agité à température ambiante pendant 5h. La solution est centrifugée (5 minutes, 4000  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ ) puis la solution surnageante est évaporée sous pression réduite. Un solide pâteux blanc est récupéré puis il est réduit en poudre dans un mélange éthanol/éther diéthylique (5/50 mL) puis dans de l'éther diéthylique intercalé par une étape de centrifugation.  $\text{D}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{sat.COOH}]$  (2,35 g, 81%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après une ultime centrifugation.

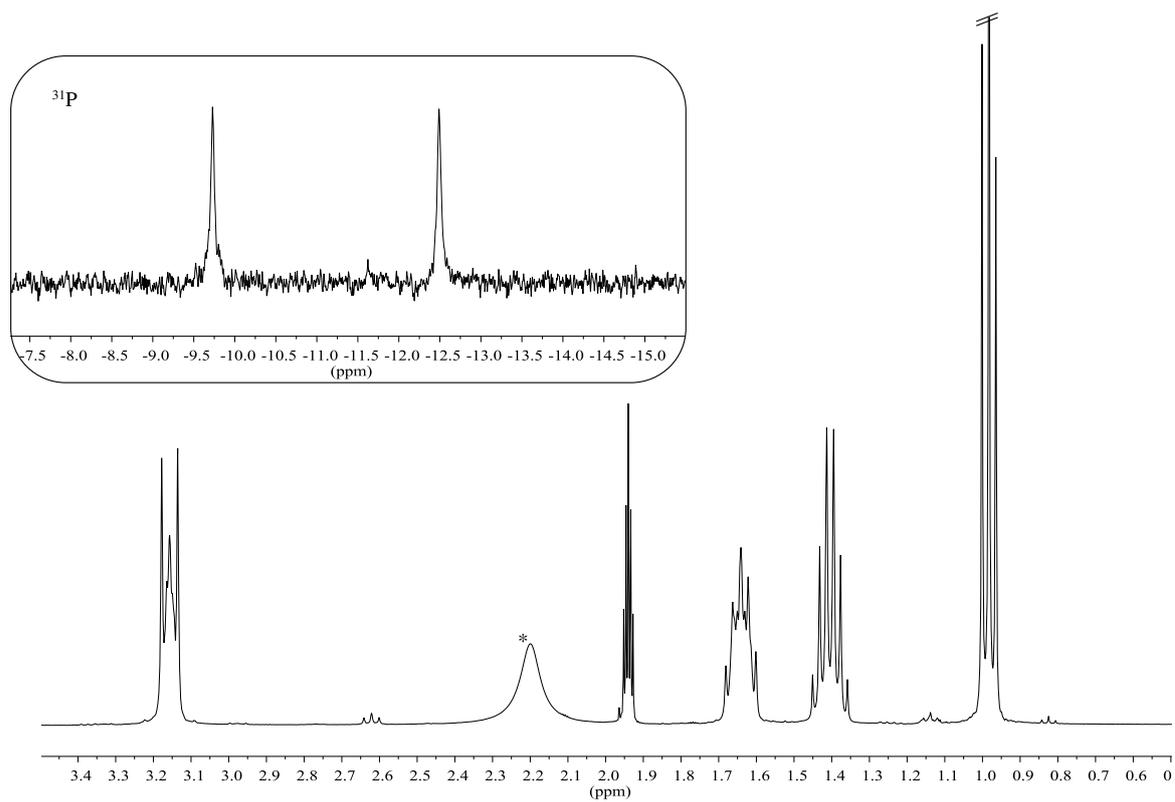
## Analyses

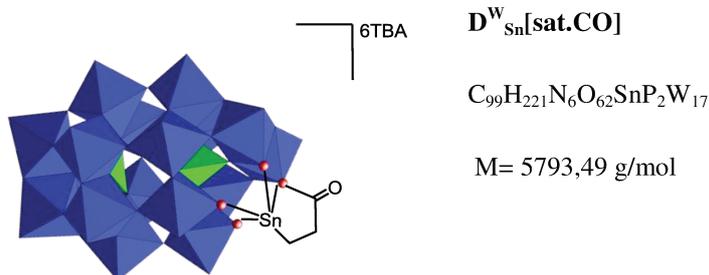
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta=3,13$  (m, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=2,62$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=8,10$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ ),  $\delta=1,64$  (m, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,40$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}}=7,32$ Hz, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,14$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=8,10$ Hz, 2H, Sn- $\text{CH}_2$ -),  $\delta=0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7,32$ Hz, 72H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta= -9,73$  (s),  $-12,49$  (s)

---

(1) Boglio, C. Polyoxométallates Fonctionnalisés à Partir Des Polyanions  $[\text{A1-P2W17O61}]^{10-}$  et  $[\alpha\text{-PW11O39}]^{7-}$ : Catalyse Acide de Lewis et Dérivés Hybrides Organique/Inorganique; Thèse, Paris 6, 2006.

Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{D}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{sat.CO2H}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Synthèse de  $\text{TBA}_6[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CO}\}]^1$ 

## Préparation

$\text{D}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{sat.COOH}]$  (450,0 mg, 0,074 mmol) est dissout dans 2 mL d'acétonitrile. Une solution triéthylamine dans l'acétonitrile est ensuite ajoutée (0,115 mmol, 0,5mL, 0,230 mol/L) et le mélange est agité à température ambiante pendant 5min. Une solution de chloroformiate d'isobutyle dans l'acétonitrile (0,116 mmol, 0,5 mL, 0,231 mol/L) est ajoutée et le mélange est agité 3h30min à température ambiante. De la résine Amberlite® enrichie en cations TBA est ajoutée et le mélange est agité pendant 2h. Un solide précipite par ajout d'un mélange éthanol/éther diéthylique (1/15 mL). Après centrifugation, le solide est séché par de l'éther diéthylique.  $\text{D}_{\text{Sn}}^{\text{W}}[\text{sat.CO}]$  (342,80 mg, 80%) est obtenu sous forme d'une poudre blanche après une ultime centrifugation.

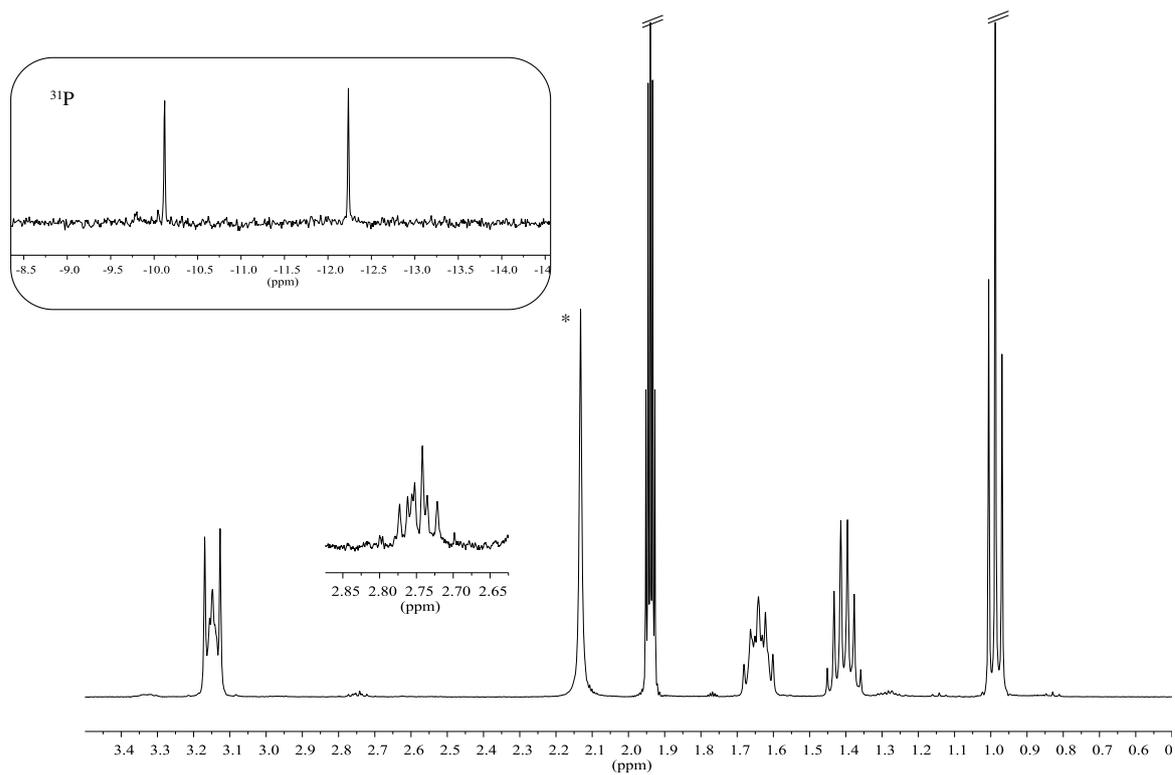
## Analyses

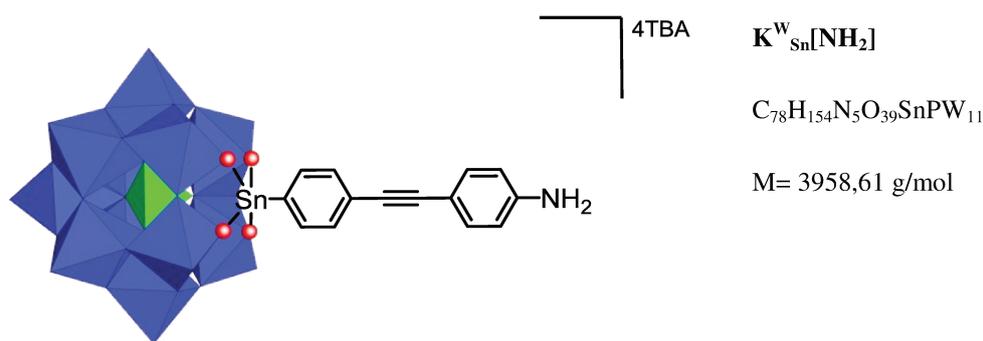
**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta=3,13$  (m, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=2,74$  (m, 2H, - $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ ),  $\delta=1,64$  (m, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,40$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}}=7,40\text{Hz}$ , 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,27$  (m, 2H, Sn- $\text{CH}_2\text{-}$ ),  $\delta=0,99$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7,40\text{Hz}$ , 72H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta= -10,12$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}}=23,90\text{Hz}$ ),  $-12,24$  (s)

---

(1) Boglio, C.; Micoine, K.; Derat, É.; Thouvenot, R.; Hasenknopf, B.; Thorimbert, S.; Lacôte, E.; Malacria, M. Regioselective Activation of Oxo Ligands in Functionalized Dawson Polyoxotungstates. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (13), 4553–456

Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{D}^{\text{W}}_{\text{sn}}[\text{sat.CO}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{NH}_2\}]$ 

## Préparation

$\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  (390 mg, 0,098 mmol), le 4-éthynylaniline (30,9 mg, 0,264 mmol), le dichlorure de bis-(triphenylphosphine)palladium(II) (11,8 mg, 0,017 mmol) et l'iodure de cuivre (3,9 mg, 0,020 mmol) sont placés dans 5 mL de DMF anhydre et dégazé. La solution est agitée à température ambiante pendant une nuit. Un solide précipite par l'ajout d'un excès de diéthyléther à la solution. Après centrifugation, ce dernier est solubilisé dans un minimum d'acétonitrile avec TBABr (300mg, 0,931 mmol). Un solide précipite par addition d'un excès d'éthanol absolu et il est séparé par centrifugation.  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  est soumis à des lavages à l'éthanol absolu puis au diéthyléther intercalés de centrifugations. Le produit est alors dissout dans un minimum d'acétonitrile sec et il est soumis à une précipitation fractionnée par ajout d'acétate d'éthyle en excès. La première fraction solide qui correspond au début de précipitation n'est pas conservée après centrifugation et de l'acétate d'éthyle (35mL) est alors ajouté au surnageant. Une deuxième fraction est alors précipitée et  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  est récupéré par centrifugation. Il est alors séché puis séparé par addition de diéthyléther (45mL) en excès puis par centrifugation. Lorsque le produit ne présente pas 4 cations TBA, alors il subit un traitement supplémentaire à la résine.  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  est dissout dans un minimum d'acétonitrile sec en présence de résine Amberlite® échangeuse d'ions enrichie en TBA pendant 1 heure. Après une filtration sur membrane, il est précipité par ajout d'éther diéthylique (45 mL) au filtrat et il est centrifugé. Finalement,  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  est séché par ajout en excès de diéthyléther suivi d'une centrifugation. Il est obtenu sous la forme d'une poudre brun clair (61%, 236,5 mg).

## Analyses

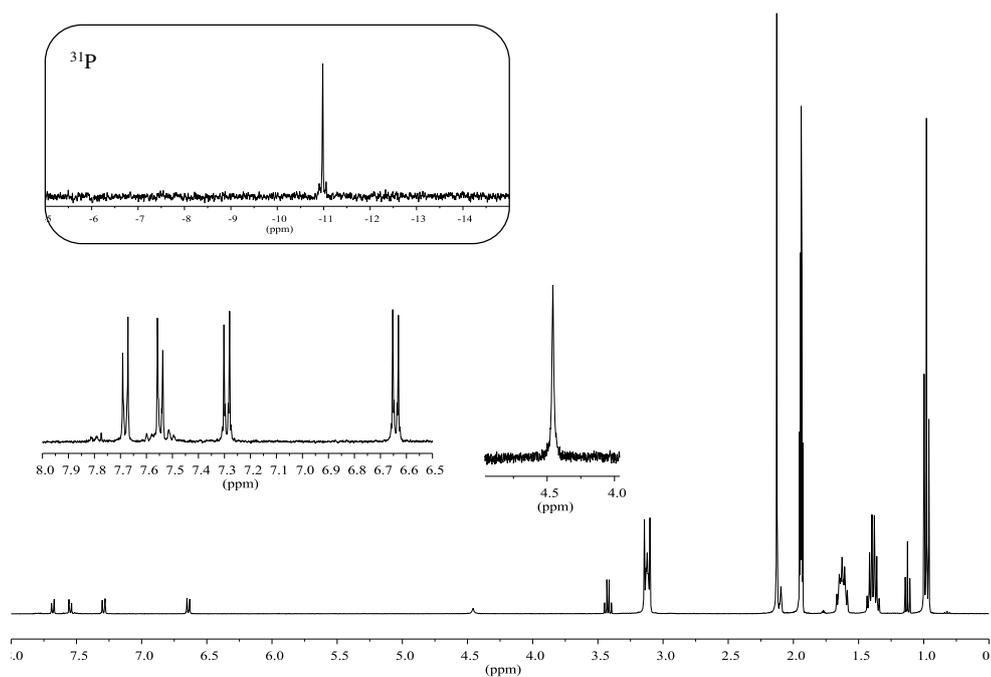
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = 7,67$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,18\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 95,36\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,54$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,18\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}} = 34,16\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,28$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,68\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 6,63$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,71\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 4,46$  (s, 2H, Ar- $\text{NH}_2$ ),  $\delta = 3,12$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,63$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,44\text{Hz}$ , 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,40\text{Hz}$ , 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -10,98$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 23,14\text{Hz}$ ).

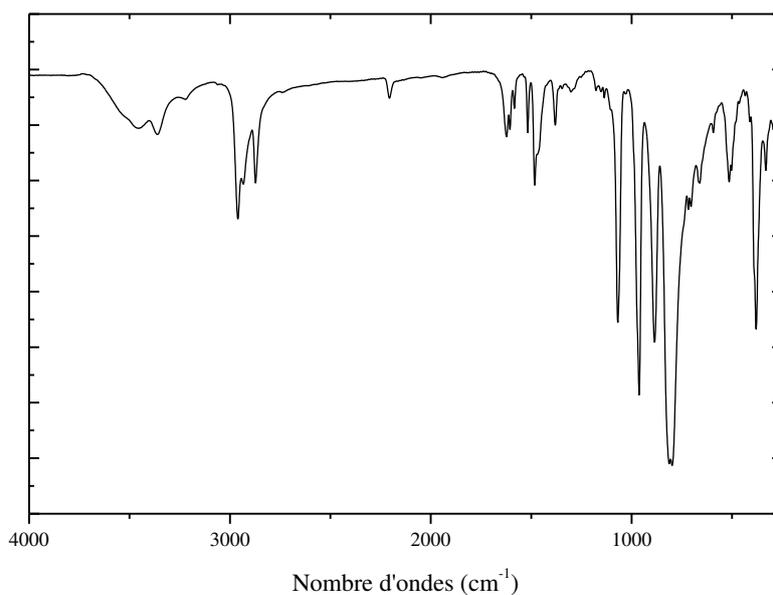
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2960 (m), 2933 (m), 2873 (m), 1483 (m), 1380 (f), 1069 (F), 962 (F), 886 (F), 813 (FF), 515 (f), 380 (m).

**Analyse élémentaire :** (calc.): C, 23.67; H, 3.92; N, 1.78 (expt.): C, 23.52; H, 3.80; N, 1.66 pour  $\text{TBA}_4\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$ .

**Spectrométrie de masse (ESI-), m/z :** 747,06  $[\text{M}]^{4+}$  calc 747,06 ; 996,41  $[\text{M}+\text{H}]^{3-}$  calc 996,41 ; 1076,84  $[\text{M}+\text{TBA}]^{3-}$  calc 1076,84 ; 1615,76  $[\text{M}+2\text{TBA}]^{2-}$  calc 1615,76.

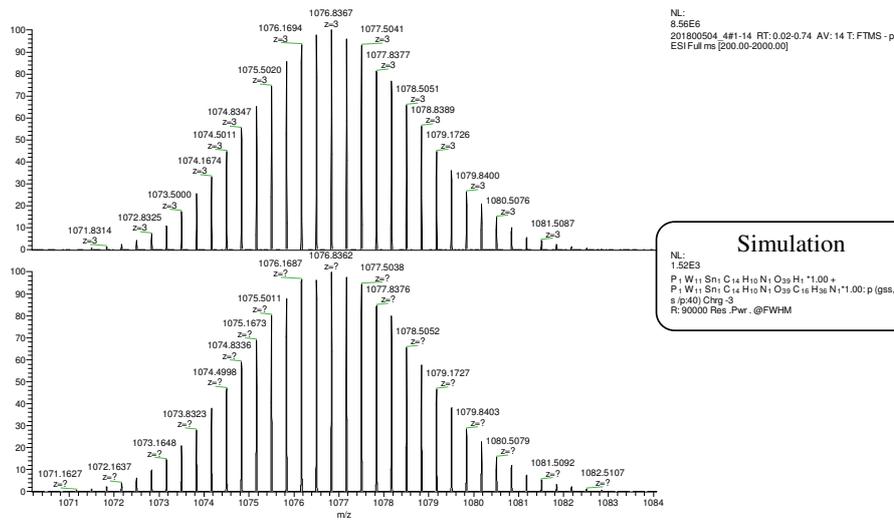
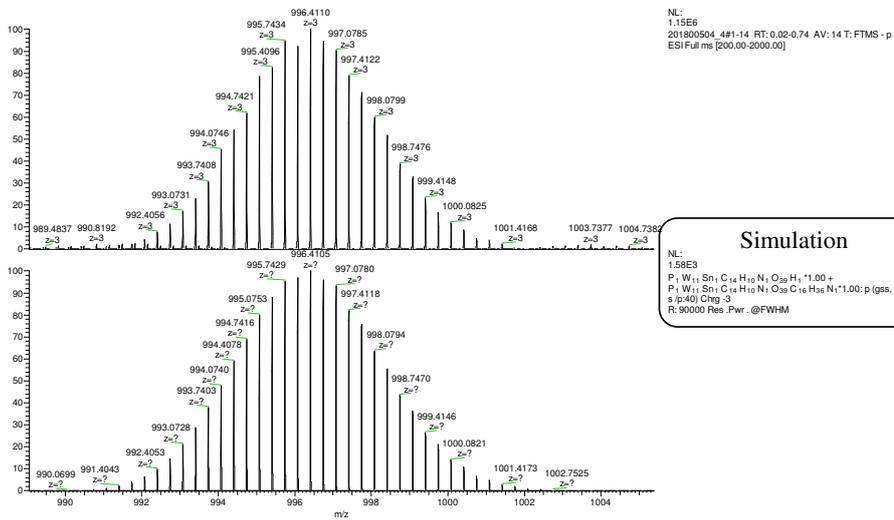
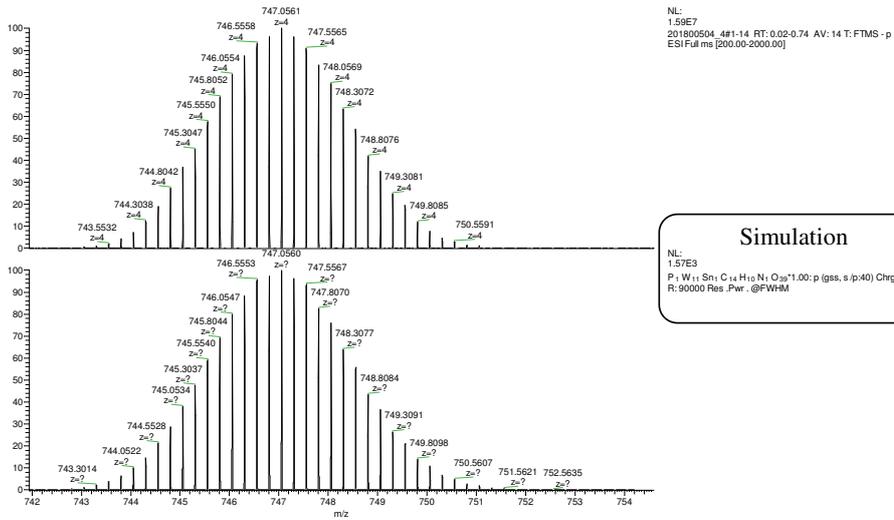


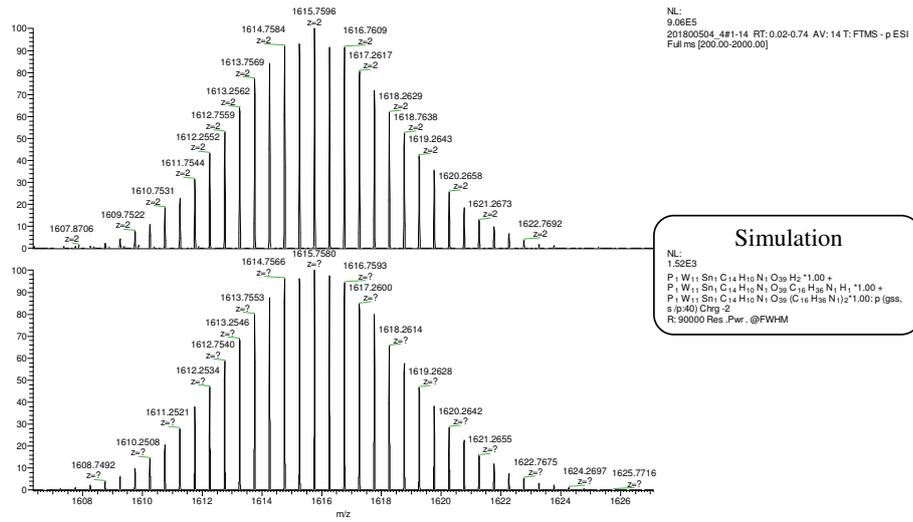
Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



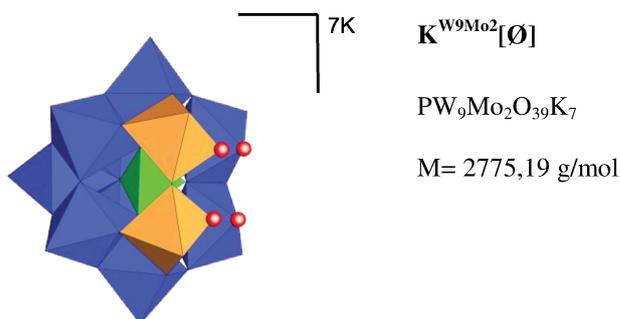
Spectre infrarouge de  $\text{K}^{\text{W}}_{\text{Sn}}[\text{NH}_2]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .

Annexe 6 – Partie Expérimentale





Détails du spectre de masse de  $\mathbf{K^W_{Sn}[NH_2]}$  des anions  $[M]^{4-}$ ,  $[M+H]^{3-}$ ,  $[M+TBA]^{3-}$  et  $[M+2TBA]^{2-}$ .

Synthèse de  $K_7[\alpha\text{-PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}]^{1,2}$ 

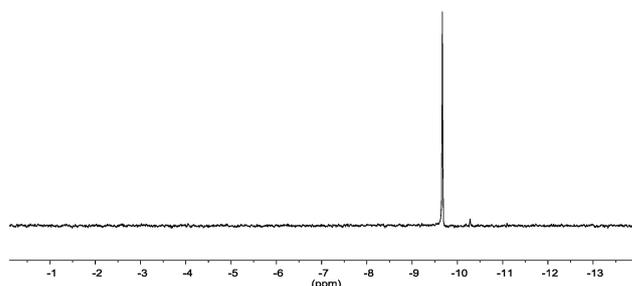
## Préparation

Du chlorure de lithium (1,6042 g, 37,9 mmol) est ajouté à une solution aqueuse de molybdate de sodium (6 mL, 1,0 mol/L, 6 mmol). Le pH initial est de 7,3 et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (4 mol/L) est ajoutée jusqu'à pH= 4,6.  $K_9[A\text{-}\alpha\text{-PW}_9\text{O}_{34}]\cdot 16H_2O$  (5,81 g, 2 mmol) est ajouté petit à petit et le pH de la solution est maintenu entre 4,5 et 5,0 grâce à une solution d'acide chlorhydrique (0,8 mol/L). Un solide blanc verdâtre précipite par l'ajout de chlorure de potassium (3,24g, 43,5 mmol). Une impureté en RMN  $^{31}P$  est présente à  $\delta = -10,28 \text{ ppm}$  et nous n'avons pas réussi à l'éliminer complètement. Le produit final est propre à 97% ce que nous considérons suffisant pour poursuivre.

## Analyses

RMN  $^{31}P$  (0,4 mL LiCl 2mol/L + 0,2 mL D<sub>2</sub>O, 121,5 MHz, ppm) :  $\delta = -9,67 \text{ ppm}$

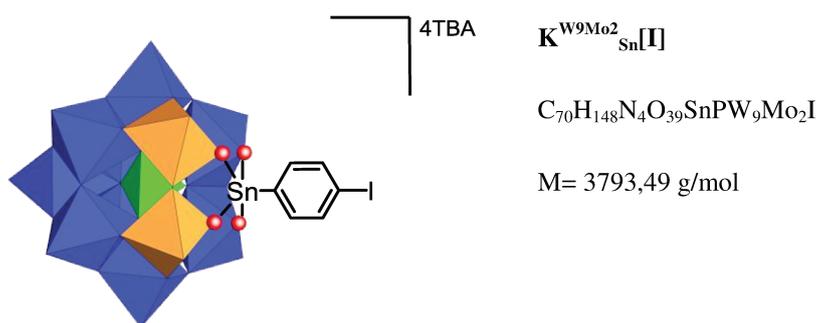
IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) : 1090 (m), 1047 (m), 949 (F), 899 (m), 850 (F), 806 (ep.), 744 (F), 592 (f), 511 (m) 357 (F), 330 (ep.).



Spectre RMN  $^{31}P$  de  $K^{W_9Mo_2}[\emptyset]$  dans (0,4 mL LiCl 2mol/L + 0,2 mL D<sub>2</sub>O).

(1) Dablemont, C.; Proust, A.; Thouvenot, R.; Afonso, C.; Fournier, F.; Tabet, J.-C. Investigation of the Reactivity of Arylamines, Organo-Hydrazines and Tolylisocyanate towards  $[PW_{12-x}M_xO_{40}]N^-$  Keggin Anions. Dalton Trans. **2005**, (10), 1831–1841.

(2) Massart, R.; Contant, R.; Fruchart, J. M.; Ciabrini, J. P.; Fournier, M. Phosphorus-31 NMR Studies on Molybdic and Tungstic Heteropolyanions. Correlation between Structure and Chemical Shift. Inorg. Chem. **1977**, 16 (11), 2916–2921.

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]$ 

## Préparation

$[\text{Cl}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}]$  (95,5 mg, 0,223 mmol) et un excès de bromure de tétrabutylammonium (310 mg, 0,962 mmol) sont placés dans 20 mL d'acétonitrile sec et dégazé. Cette solution est transférée sur  $\text{K}_7[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}]$  (500 mg, 0,132 mmol) et la suspension qui en résulte est agitée une nuit à température ambiante.

Cette dernière est centrifugée, le surnageant de centrifugation est filtré puis concentré conduisant à une huile légèrement verdâtre. Cette huile est reprise dans 10 mL de dichlorométhane en présence d'un léger excès de bromure de tétrabutylammonium (200 mg, 0,620 mmol) et la solution est agitée une heure à température ambiante. La phase organique est lavée par trois fois avec de l'eau distillée puis elle est évaporée. Cela laisse place à un solide blanc qui est repris dans 15 mL d'acétonitrile sec. Une portion non soluble est filtrée. Le filtrat est concentré sous pression réduite et  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  est précipité par ajout d'éthanol absolu en excès (45mL) puis il est séché par de l'éther diéthylique.  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  est obtenu sous la forme d'une poudre blanche légèrement verdâtre (316 mg, 46%).

## Analyses

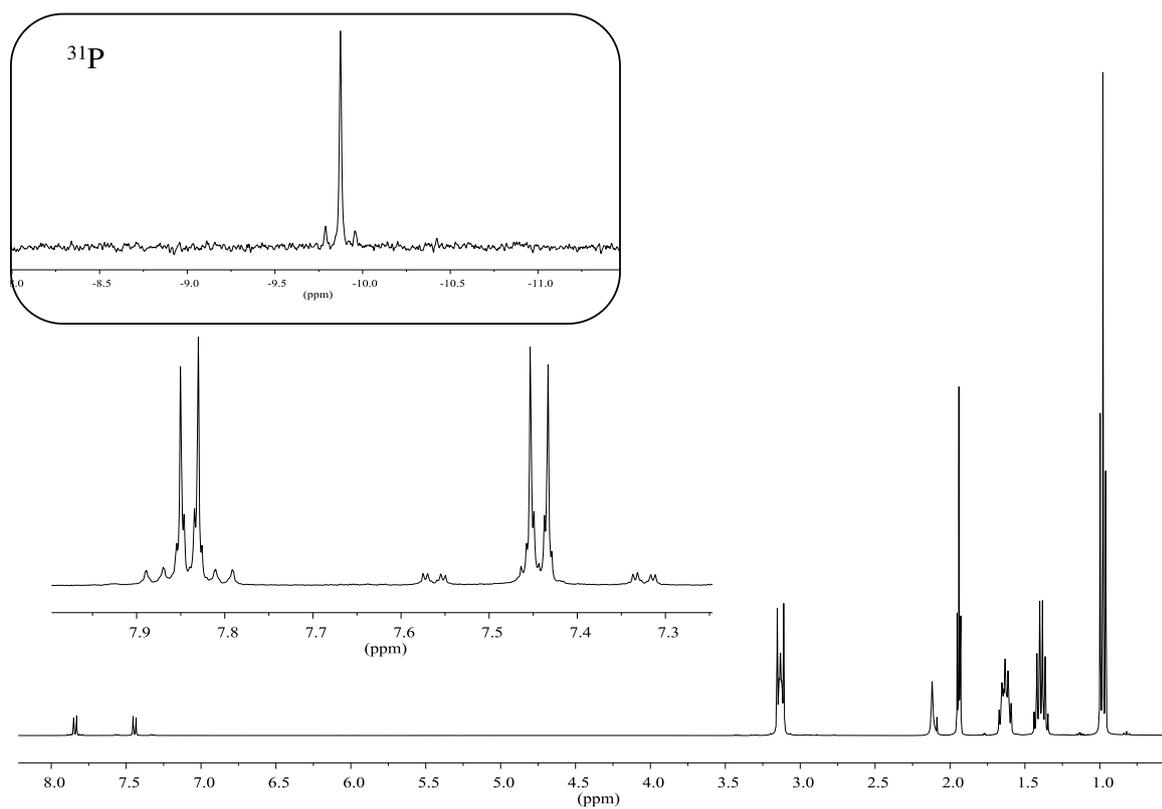
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = 7,84$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,13\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}} = 31,47\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,44$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,13\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}} = 95,4\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 3,13$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,63$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,32\text{Hz}$ , 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,32\text{Hz}$ , 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -9,87$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 27,07\text{Hz}$ ).

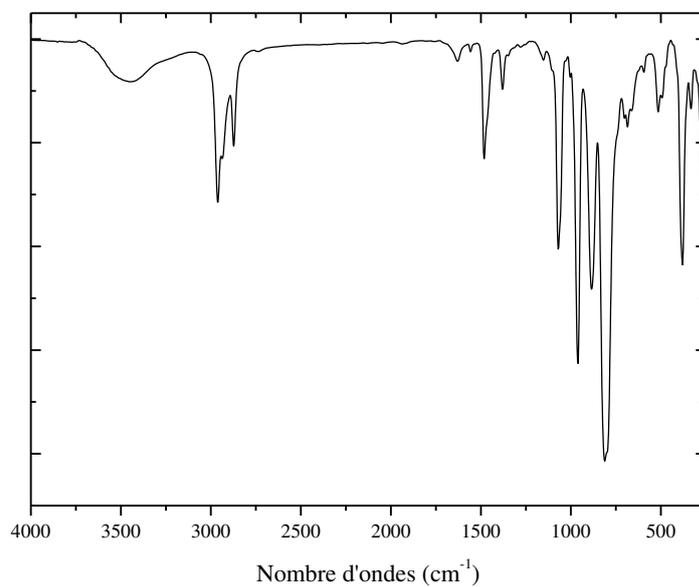
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 2962 (m), 2937 (m), 2873 (m), 1481 (m), 1379 (f), 1070 (F), 960 (F), 885 (F), 808 (F), 683(f), 513 (f), 380 (m).

**Analyse élémentaire :** (calc.): C, 22.16; H, 3.93; N, 1.48 (expt.): C, 21.95; H, 4.00; N, 1.44 pour  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$ .

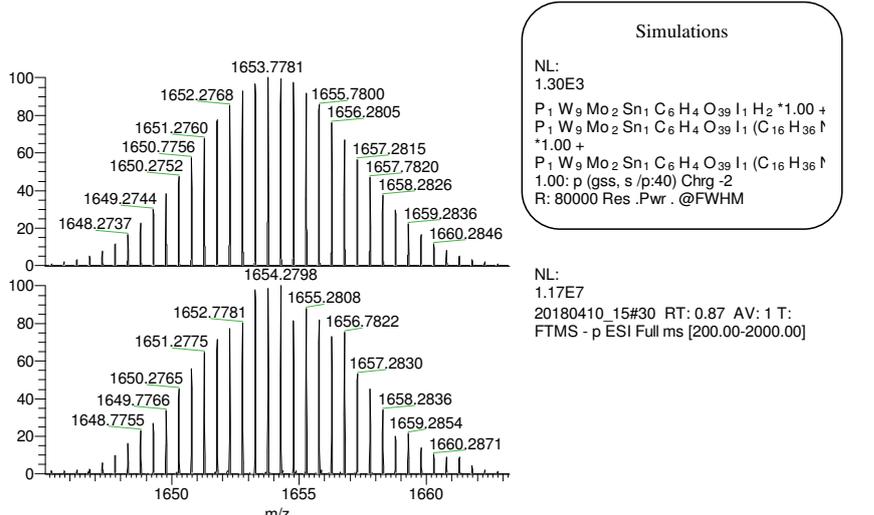
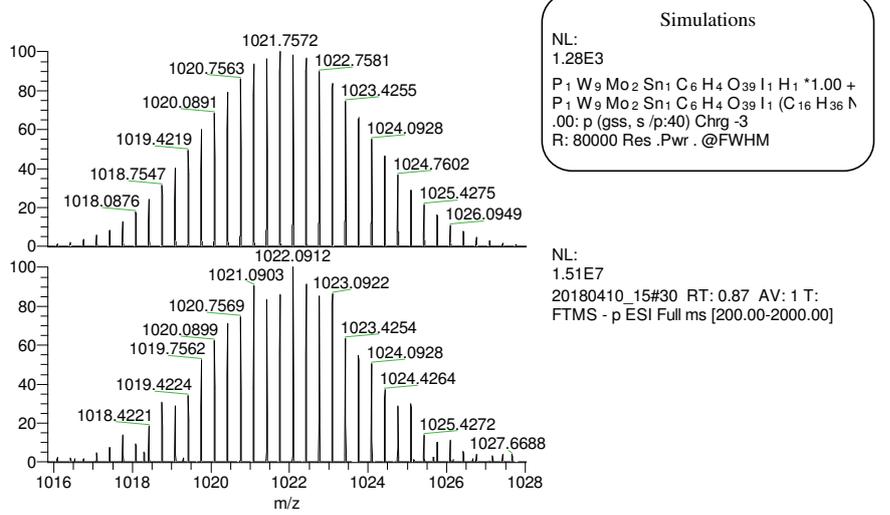
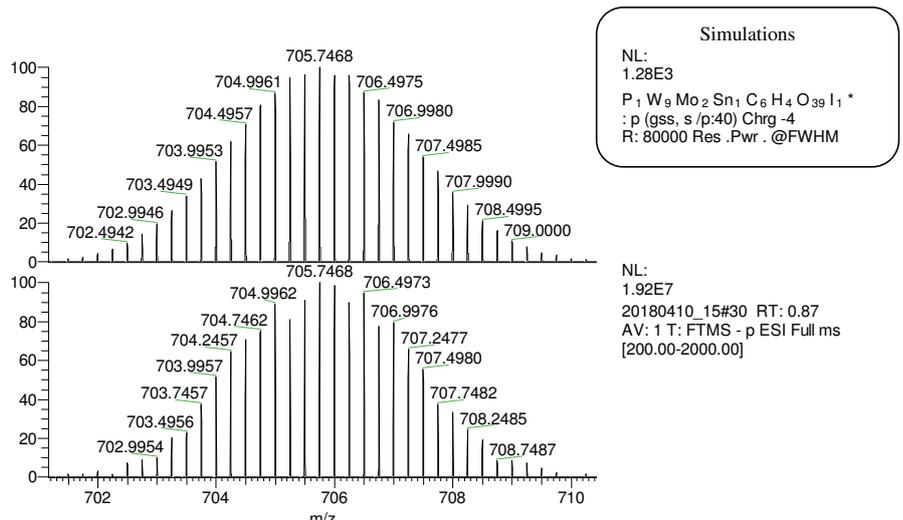
**Spectrométrie de masse (ESI-), m/z :** 705,75  $[\text{M}]^+$  calc 705,75 ; 1022,09  $[\text{M}+\text{TBA}]^3-$  calc 1021,76 ; 1654,58  $[\text{M}+2\text{TBA}]^2-$  calc 1653,78.



Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}\text{Sn}[\text{I}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



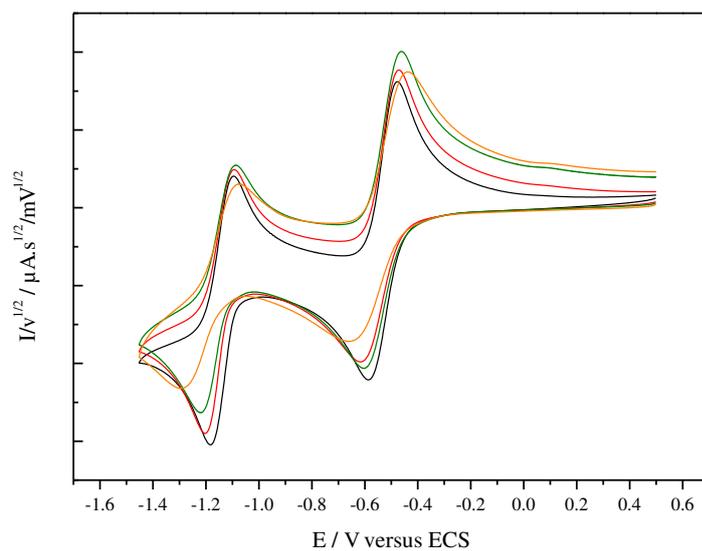
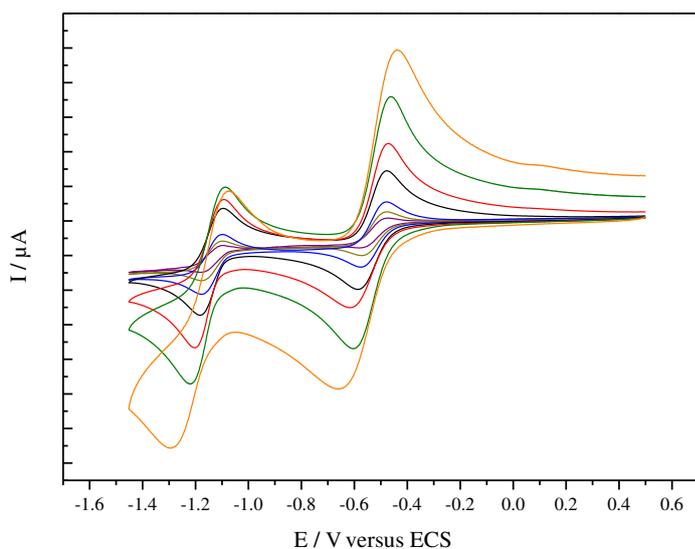
Spectre infrarouge de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}\text{Sn}[\text{I}]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .



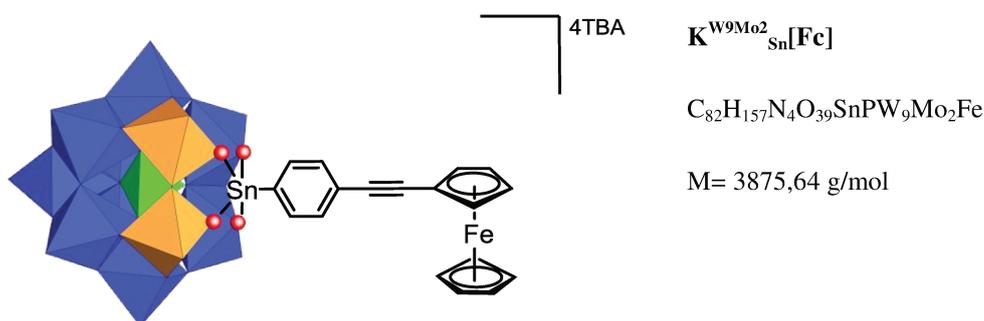
Détails du spectre de masse de  $K^{W9Mo2}_{Sn} [I]$  des anions  $[M]^{4-}$ ,  $[M+TBA]^{3-}$  et  $[M+2TBA]^{2-}$ .

### Electrochimie en solution

L'étude a été menée en solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L pour une concentration en polyoxométalate d'environ 1mmol/L. Le système présente deux réductions réversibles (ou quasi-réversibles) mono-électroniques à  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -0.55 \text{ V}_{(\text{vs ECS})}$  et  $E_{1/2}^{\text{red2}} = -1.15 \text{ V}_{(\text{vs ECS})}$  pour une vitesse de balayage de 100 mV/s.



Voltampérogrammes cycliques de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L à  $v_b = 5$  (mauve), 10 (moutarde), 20 (bleu), 50 (noir), 100 (rouge), 200 (vert) et 500 (orange) mV/s.

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\}]$ 

## Préparation

$\text{TBA}_4[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]$  (100 mg, 0,026mmol), le ferrocénylacétylène (16,8 mg, 0,080mmol) et le dichlorure de bis-(triphenylphosphine)palladium(II) (3,1 mg, 0,004mmol) sont dissouts dans 2 mL de DMF anhydre et la solution est dégazée. 70  $\mu\text{L}$  de triéthylamine distillée sont ajoutés. Après une purge supplémentaire, le mélange est agité à température ambiante toute une nuit.

Un insoluble est éliminé par centrifugation puis un produit est précipité par addition d'éther diéthylique (45mL).  $\text{K}^{\text{W}_9\text{Mo}_2}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  est repris dans un minimum d'acétonitrile avec TBABr (126 mg, 0.391mmol) puis le mélange est filtré pour éliminer un léger insoluble. Un produit précipite par addition d'éthanol absolu (45mL) au filtrat. Le produit est finalement lavé une fois avec de l'éthanol absolu (45mL) puis il est séché à l'éther diéthylique (45mL). Si le nombre de cations TBA est inférieur à celui attendu en RMN du proton, un traitement supplémentaire à la résine Amberlite® enrichie en ions TBA dans l'acétonitrile est mené.  $\text{K}^{\text{W}_9\text{Mo}_2}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  est obtenu sous la forme d'une poudre orangée (78.3 mg, 77.7%).

## Analyses

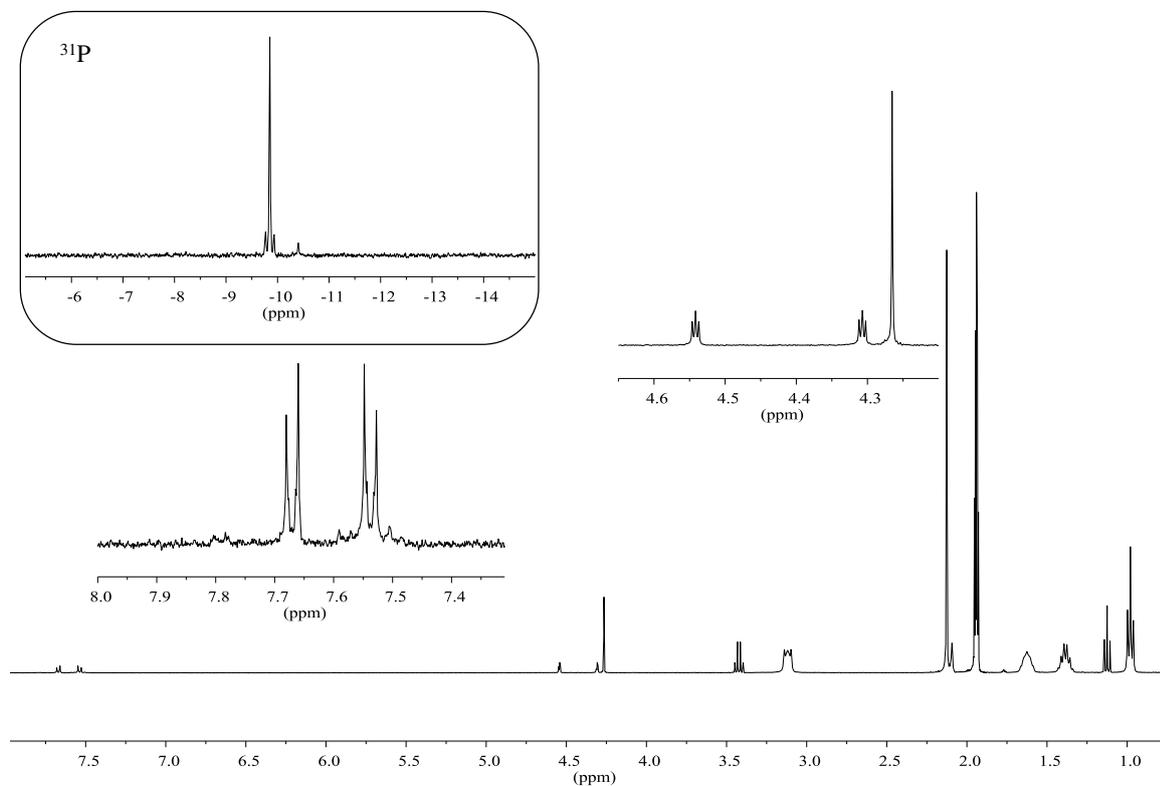
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta=7,66$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=8,24\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}}=95,0\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=7,53$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=8,24\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}}=33,4\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=4,54$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=1,90\text{Hz}$ , 2H, Cp-H),  $\delta=4,31$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=1,90\text{Hz}$ , 2H, Cp-H),  $\delta=4,27$  (s, 5H, Cp-H),  $\delta=3,13$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,63$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}}=7,36\text{Hz}$ , 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7,36\text{Hz}$ , 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta= -9,85$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}}=26,87\text{Hz}$ ).

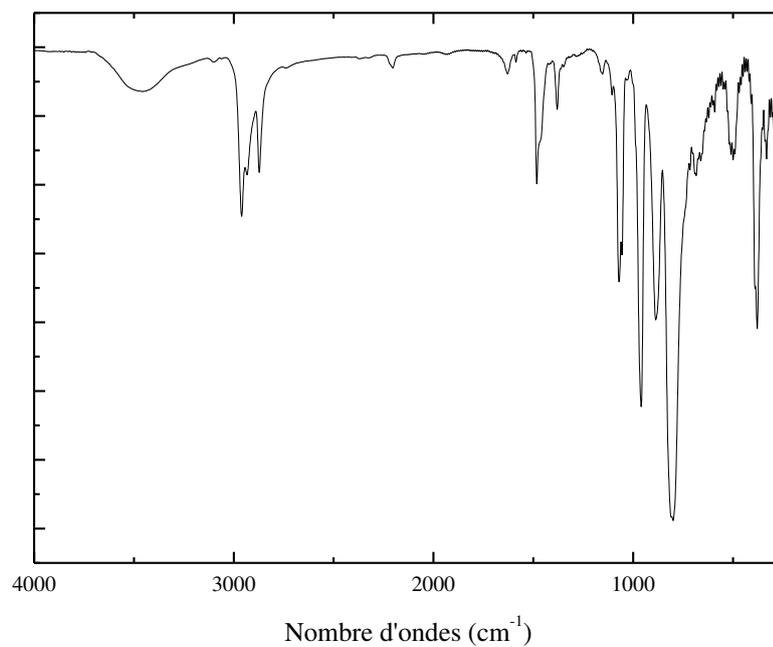
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2960 (m), 2933 (m), 2872 (m), 1483 (m), 1379 (f), 1070 (F), 1056 (ep.), 959 (F), 887 (m), 799 (FF), 499 (f), 378 (m), 332 (f).

**Analyse élémentaire :** (calc.): C, 25.41; H, 4.08; N, 1.45 (expt.): C, 25.47; H, 4.12; N, 1.52 pour  $\text{K}^{\text{W}_9\text{Mo}_2}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$ .

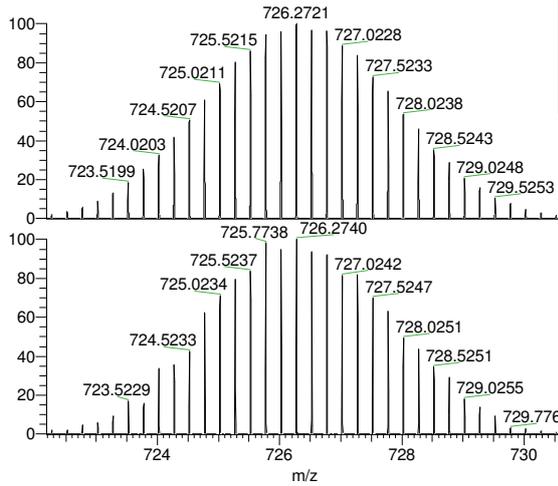
**Spectrométrie de masse (ESI-), m/z :** 725,77 [M]<sup>4+</sup> calc 726,27 ; 1049,46 [M+TBA]<sup>3+</sup> calc 1049,12 ; 1696,84 [M+2TBA]<sup>2+</sup> calc 1694,83.



Spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P (encart) de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

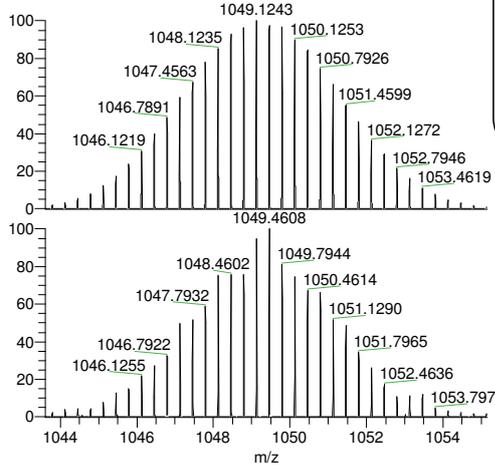


Spectre infrarouge de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .



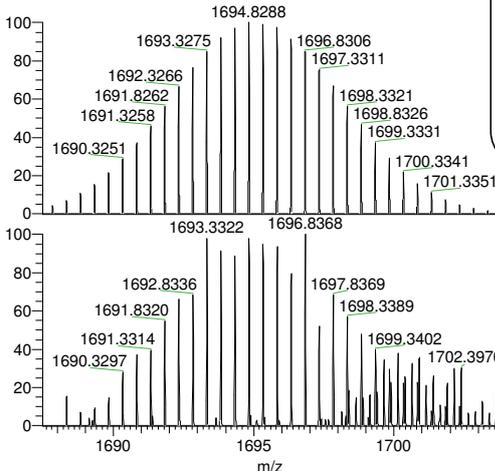
Simulations  
 NL: 1.20E3  
 P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> Fe<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>13</sub> O<sub>39</sub>:  
 P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> Fe<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>13</sub> O<sub>39</sub>  
 p (gss, s /p:40) Chrg -4  
 R: 80000 Res .Pwr .@FWHM

NL: 3.94E7  
 20180410\_12#30 RT: 0.85 AV: 1  
 T: FTMS - p ESI Full ms  
 [200.00-2000.00]



Simulations  
 NL: 1.20E3  
 P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> Fe<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>13</sub> O<sub>39</sub> (C<sub>16</sub> H<sub>36</sub> |  
 1\*1.00 +  
 P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> Fe<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>13</sub> O<sub>39</sub> H\*1.00:  
 p (gss, s /p:40) Chrg -3  
 R: 80000 Res .Pwr .@FWHM

NL: 1.13E7  
 20180410\_12#30 RT: 0.85 AV: 1 T: FTMS  
 - p ESI Full ms [200.00-2000.00]



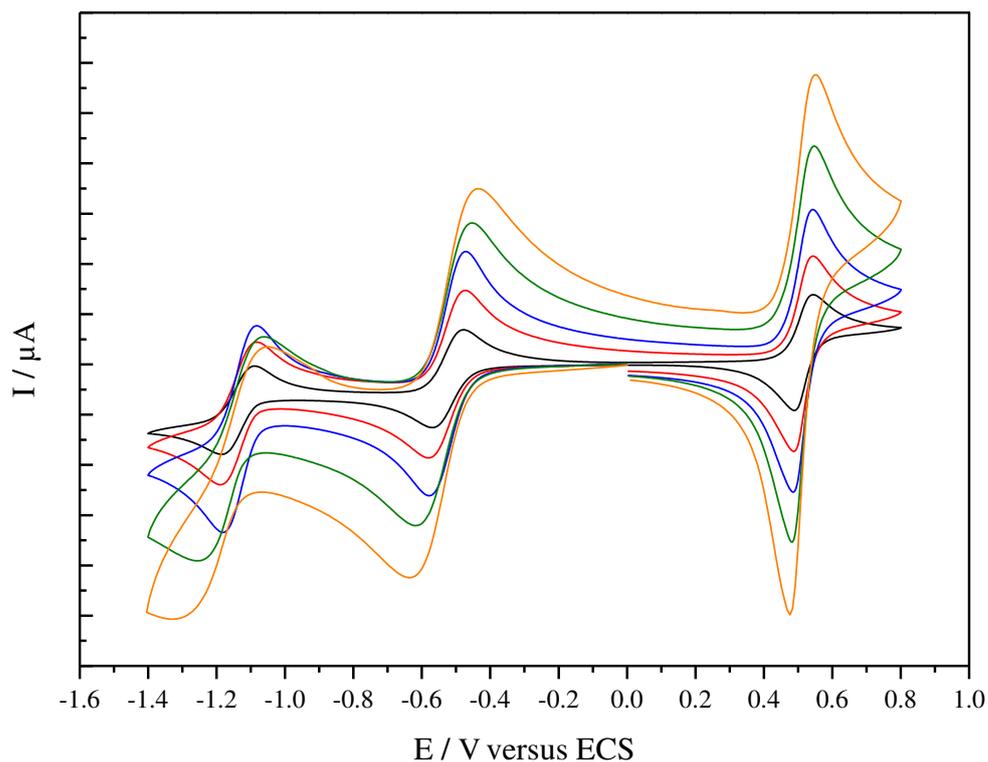
Simulations  
 NL: 1.20E3  
 P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> Fe<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>13</sub> O<sub>39</sub> (C<sub>16</sub> H<sub>36</sub>  
 2\*1.00 +  
 P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> Fe<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>13</sub> O<sub>39</sub> H<sub>2</sub> \*1.00  
 P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> Fe<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>13</sub> O<sub>39</sub> (C<sub>16</sub> H<sub>36</sub>  
 H\*1.00: p (gss, s /p:40) Chrg -2  
 R: 80000 Res .Pwr .@FWHM

NL: 2.27E6  
 20180410\_12#30 RT: 0.85 AV: 1 T:  
 FTMS - p ESI Full ms [200.00-2000.00]

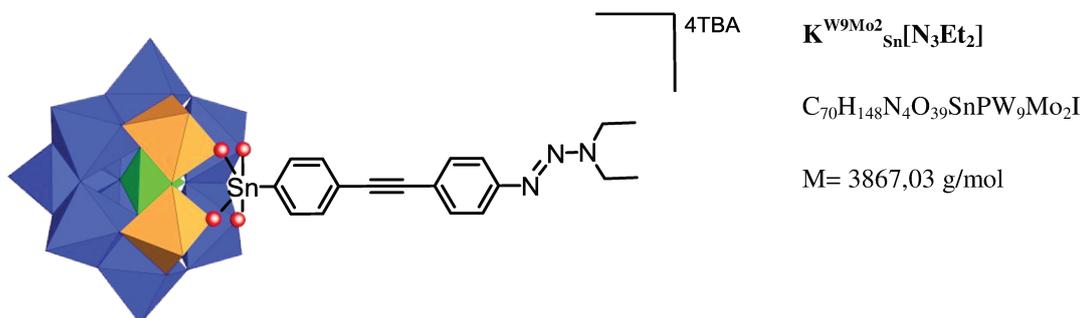
Détails du spectre de masse de  $K^{W_9Mo_2}_{Sn_1}[Fc]$  des anions  $[M]^{4-}$ ,  $[M+TBA]^{3-}$  et  $[M+2TBA]^{2-}$ .

**Electrochimie en solution**

L'étude a été menée en solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$  0,1 mol/L pour une concentration en polyoxométalate 1.3 mmol/L. Le système présente une oxydation réversible et deux réductions réversibles (ou quasi-réversibles) monoélectroniques à  $E_{1/2}^{\text{ox1}} = +0.51 \text{ V}_{(\text{vs ECS})}$ ,  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -0.53 \text{ V}_{(\text{vs ECS})}$  et  $E_{1/2}^{\text{red2}} = -1.14 \text{ V}_{(\text{vs ECS})}$  pour une vitesse de balayage de 100 mV/s.



Voltampérogramme cyclique de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  dans  $\text{CH}_3\text{CN/TBAPF}_6$  0,1 mol/L à  $v_b = 20$  (noir) 50 (rouge), 100 (bleu), 200 (vert) et 400 (orange) mV/s.

Synthèse de  $\text{TBA}_4[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_3(\text{C}_4\text{H}_{10})\}]$ 

## Préparation

$\text{TBA}_4[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]$  (200 mg, 0,053 mmol), 3,3-diéthyl-1-(4-éthynylphényl)triaz-1-ène (23,7 mg, 0,118 mmol), le dichlorure de bis-(triphenylphosphine)palladium(II) (5,7 mg, 0,008 mmol) et l'iodure de cuivre (0,8 mg, 0,004 mmol) sont placés dans 2,5 mL de DMF anhydre et dégazé. 80  $\mu\text{L}$  de triéthylamine distillée sont ajoutés. Après une purge supplémentaire, le mélange est agité à température ambiante toute une nuit.

TBABr (154 mg, 0,478 mmol) est ajouté à la solution résultante. Le mélange est filtré sur membrane afin de s'affranchir des résidus du couplage puis un solide précipite par ajout d'éther diéthylique au filtrat. Le solide est filtré puis repris dans un minimum d'acétonitrile. Après filtration d'une faible portion non soluble, un produit précipite par ajout d'éthanol absolu (45mL) et subit un traitement à la résine Amberlite® enrichie en ions TBA dans l'acétonitrile pendant 30 minutes. Après filtration,  $\text{K}^{\text{W}_9\text{Mo}_2}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  précipite par ajout d'éthanol (45mL) au filtrat. Il est filtré puis séché par de l'éther diéthylique (45 mL). Si le nombre de cations TBA est inférieur à celui attendu en RMN du proton, un traitement supplémentaire à la résine Amberlite® enrichie en ions TBA dans l'acétonitrile est mené.  $\text{K}^{\text{W}_9\text{Mo}_2}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  est obtenu sous forme d'une poudre marron clair (97.6 mg, 48.5%).

## Analyses

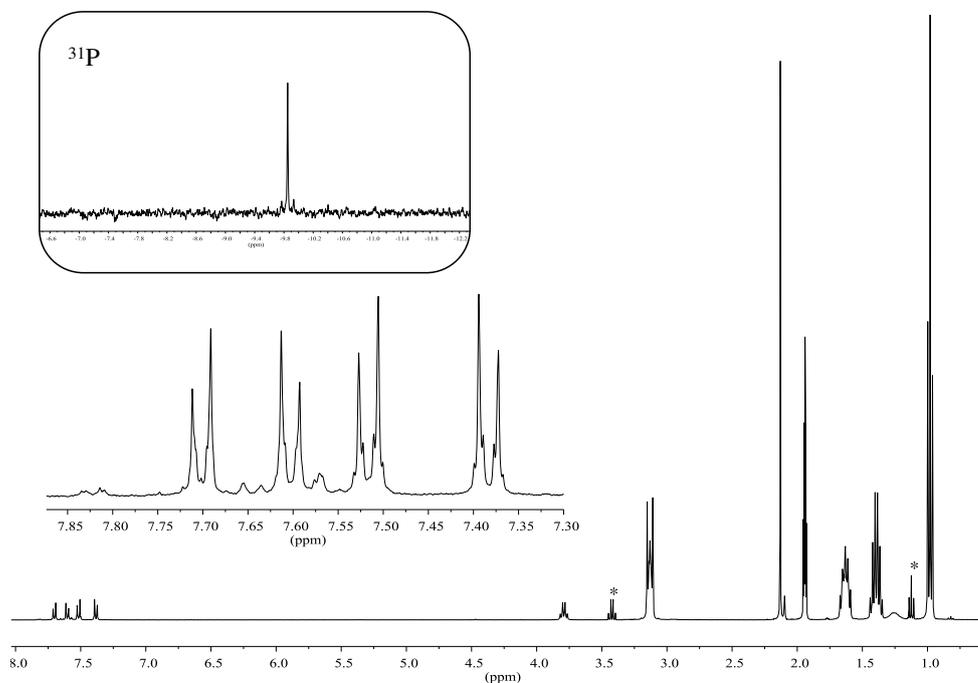
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta=7,70$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=8,15\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}}=96,88\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=7,60$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=8,15\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}}=33,5\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=7,52$  (d,  $^3J_{\text{H-H}}=8,70\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=7,38$  (d,  $^3J_{\text{H-H}}=8,70\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=3,79$  (q,  $^3J_{\text{H-H}}=7,15\text{Hz}$ , 4H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=3,13$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,63$  (m, 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}}=7,36\text{Hz}$ , 32H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,26$  (m, 6H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7,36\text{Hz}$ , 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta= -9,85$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}}=26,87\text{Hz}$ ).

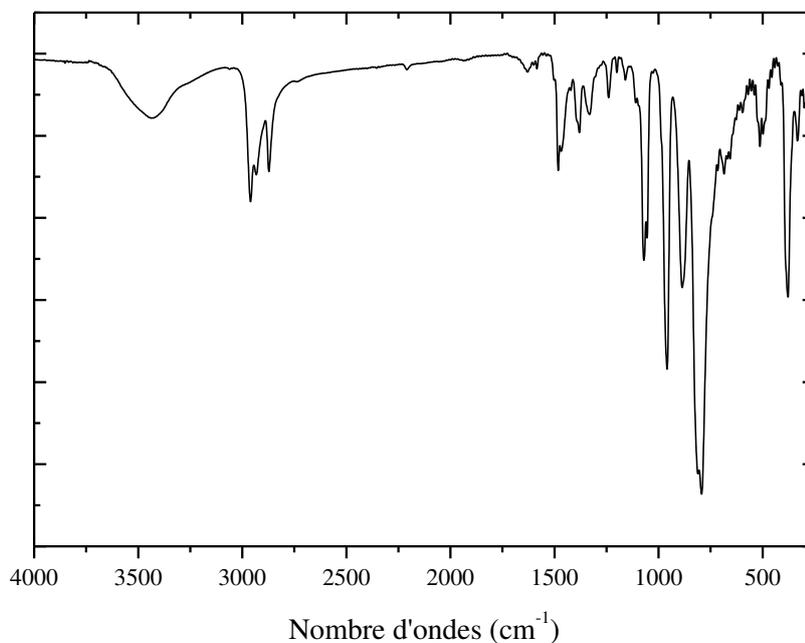
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 2961 (m), 2932 (m), 2872 (m), 1481 (m), 1381 (f), 1070 (F), 1056 (ep.), 1332 (f), 1239 (f), 959 (F), 886 (m), 795 (FF), 514 (f), 378 (m), 331 (f).

**Analyse élémentaire :** (calc.): C, 25.47; H, 4.22; N, 2.55 (expt.): C, 25.62; H, 4.06; N, 2.44 pour  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$ .

**Spectrométrie de masse (ESI-), m/z :** 724,05  $[\text{M}]^{4-}$  calc 724,05 ; 1045,83  $[\text{M}+\text{TBA}]^{3-}$  calc 1046,16 ; 1691,37  $[\text{M}+2\text{TBA}]^{2-}$  calc 1690,39.

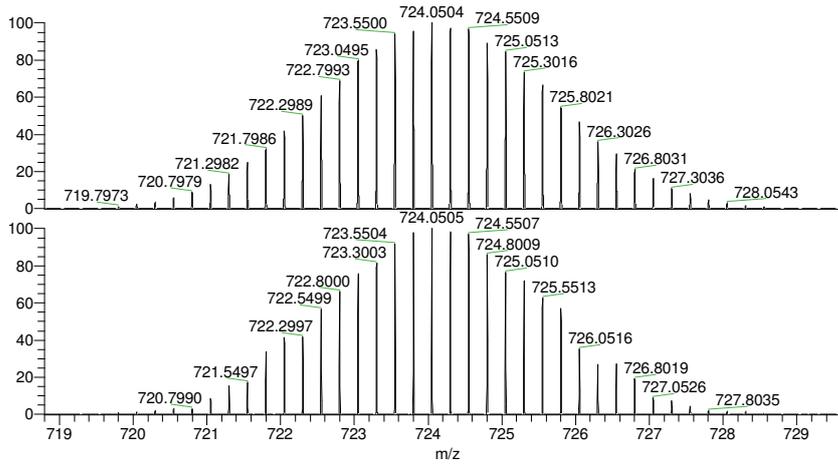


Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ . \* éthanol.



Spectre infrarouge de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .

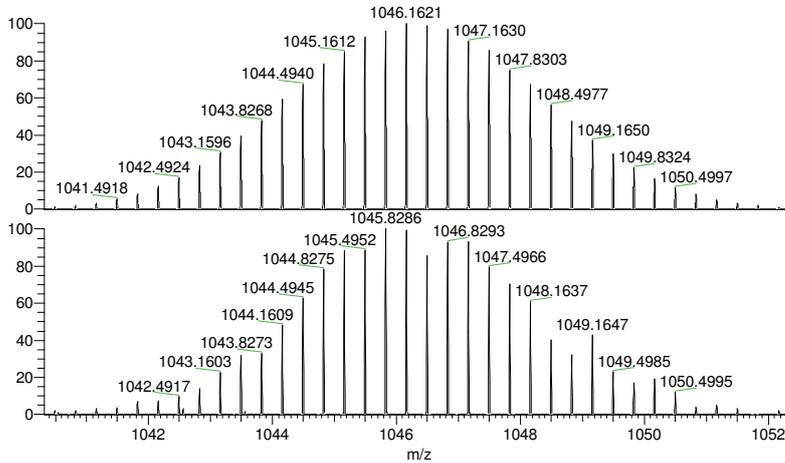
Simulations



NL:  
1.24E3  
P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub>:  
P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub>  
p (gss, s /p:40) Chrg -4  
R: 80000 Res .Pwr . @FWHM

NL:  
1.38E7  
20180410\_04#30 RT: 0.87 AV: 1  
T: FTMS - p ESI Full ms  
[200.00-2000.00]

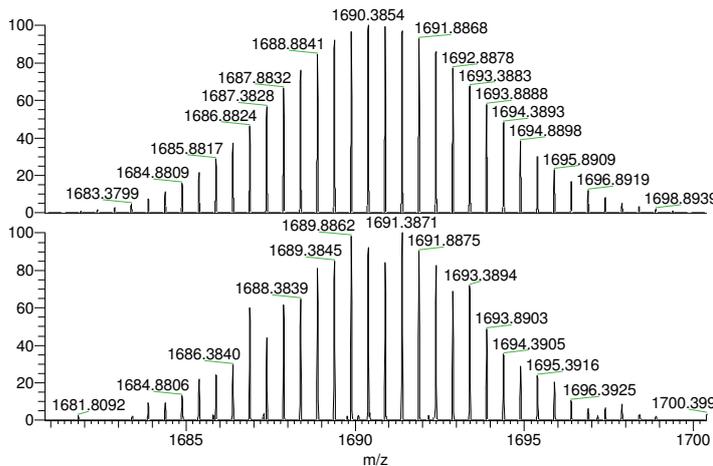
Simulations



NL:  
1.24E3  
P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub> H \*1.00 +  
P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub> (C<sub>16</sub> H<sub>36</sub>  
\*1.00: p (gss, s /p:40) Chrg -3  
R: 80000 Res .Pwr . @FWHM

NL:  
5.41E6  
20180410\_04#30 RT: 0.87 AV: 1 T:  
FTMS - p ESI Full ms [200.00-2000.00]

Simulations



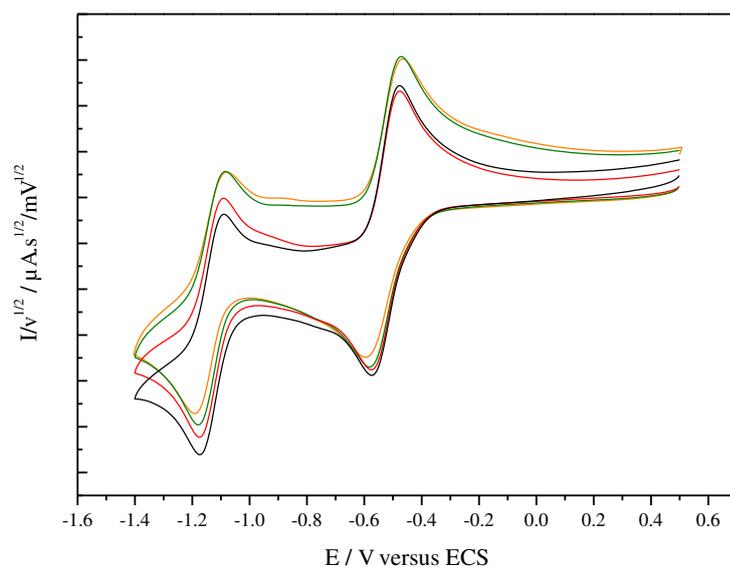
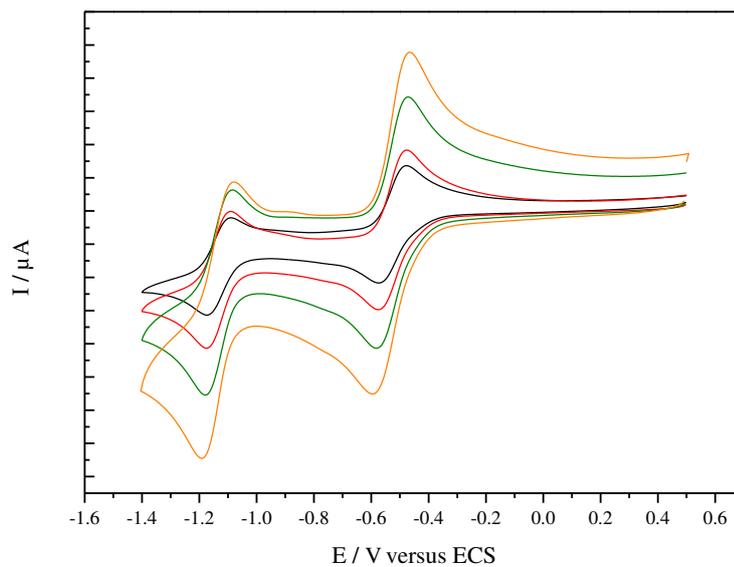
NL:  
1.28E3  
P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub> H \*1.00 +  
P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub> (C<sub>16</sub> H<sub>36</sub> N<sub>1</sub>)H \*1.00 +  
P<sub>1</sub> W<sub>9</sub> Mo<sub>2</sub> Sn<sub>1</sub> C<sub>18</sub> H<sub>18</sub> N<sub>3</sub> O<sub>39</sub> (C<sub>16</sub> H<sub>36</sub> N<sub>1</sub>)<sub>2</sub>\*1.00:  
p (gss, s /p:40) Chrg -2  
R: 80000 Res .Pwr . @FWHM

NL:  
1.50E6  
20180410\_04#30 RT: 0.87 AV: 1 T: FTMS - p ESI Full  
ms [200.00-2000.00]

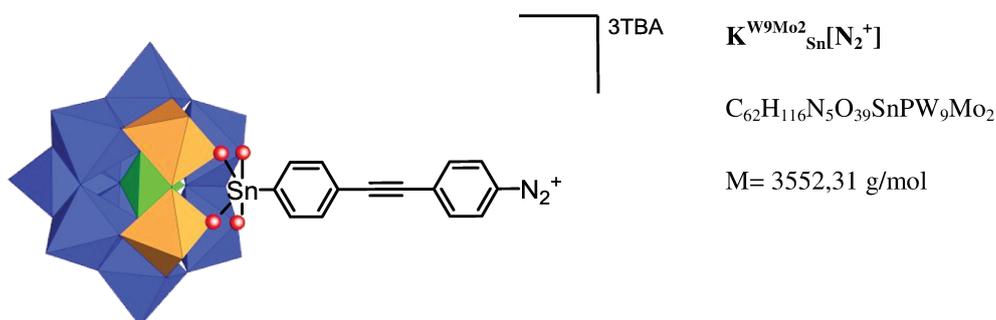
Détails du spectre de masse de  $K^{W9Mo2}Sn[N_3Et_2]$  des anions  $[M]^+$ ,  $[M+TBA]^3-$  et  $[M+2TBA]^2-$ .

### Electrochimie en solution

L'étude a été menée en solution électrolytique  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L pour une concentration en polyoxométalate 0.6 mmol/L. Le système présente deux réductions réversibles (ou quasi-réversibles) monoélectroniques à  $E_{1/2}^{\text{red1}} = -0.53 \text{ V (vs ECS)}$  et  $E_{1/2}^{\text{red2}} = -1.14 \text{ V (vs ECS)}$  pour une vitesse de balayage de 100 mV/s.



Voltampérogrammes cycliques de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{N}_3\text{Et}_2]$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{TBAPF}_6$  0,1 mol/L à  $v_b = 50$  (noir), 100 (rouge), 200 (vert) et 400 (orange) mV/s.

Synthèse de  $\text{TBA}_3[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2^+\}]$ 

## Préparation

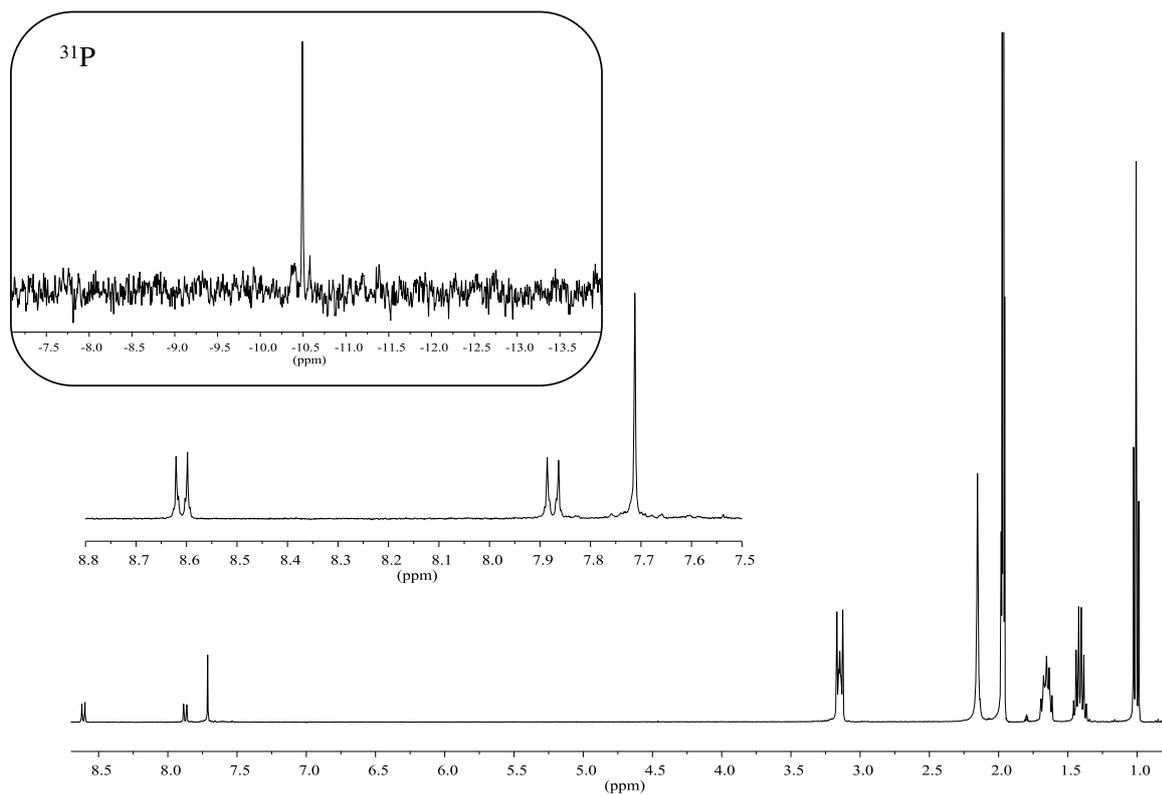
100  $\mu\text{L}$  d'une solution contenant 40  $\mu\text{L}$  d'acide trifluoroacétique et 960  $\mu\text{L}$  d'acétonitrile sec (soit 4  $\mu\text{L}$ , 0,052 mmol) sont ajoutés à  $\text{TBA}_4[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_3(\text{C}_4\text{H}_{10})\}]$  (19,2 mg, 0,005 mmol) placé dans 1 mL d'acétonitrile sec. Le mélange est agité 13 minutes à température ambiante. Un produit solide de dégradation précipite. La suspension est filtrée et  $\text{TBAPF}_6$  (26 mg, 0,067 mmol) est ajouté au filtrat. La solution est versée goutte à goutte dans 10 mL d'éther diéthylique et un précipité jaune apparaît. La suspension est filtrée et  $\text{K}^{\text{W9Mo}_2}_{\text{Sn}}[\text{N}_2^+]$  est obtenu sous forme d'un solide poudreux jaune marron clair (15,2 mg, 86%).

## Analyses

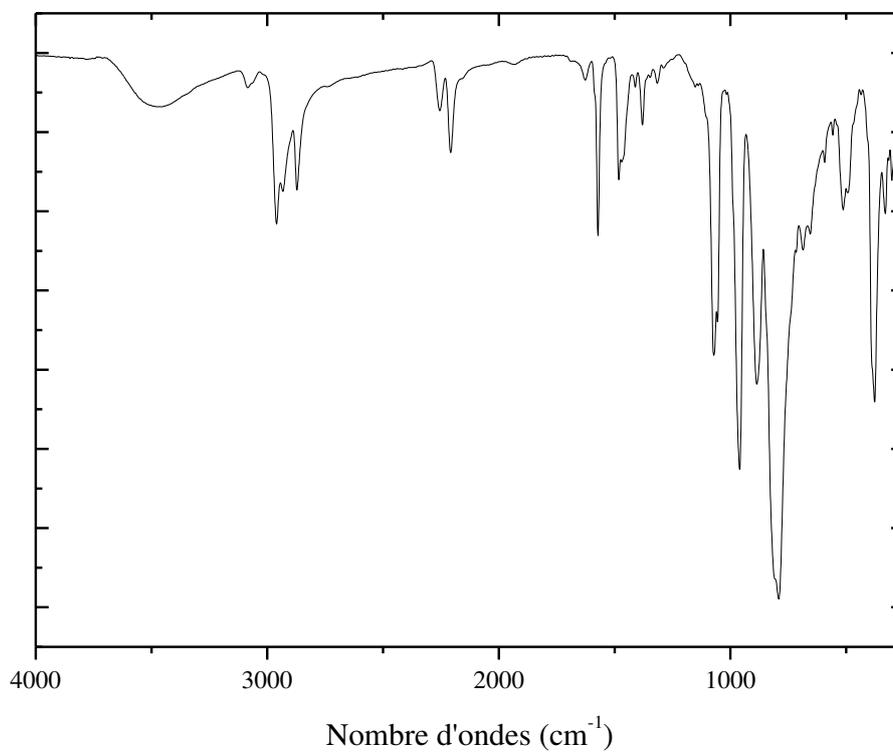
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = 8,58$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9,04\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,85$  (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9,04\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta = 7,68$  (s, 4H, Ar-H),  $\delta = 3,12$  (m, 24H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,63$  (m, 24H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 1,39$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,37\text{Hz}$ , 24H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta = 0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,37\text{Hz}$ , 36H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta = -9,85$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}} = 28,66\text{Hz}$ ).

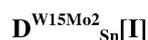
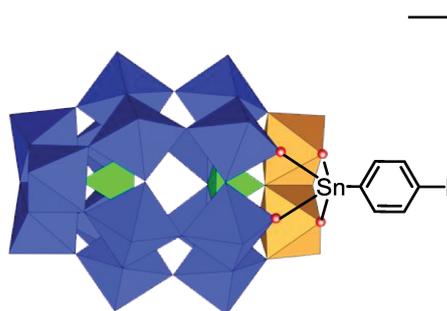
**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2960 (m), 2931 (m), 2872 (m), 2255 (f), 2208 (m), 1572 (m), 1482 (m), 1379 (f), 1071 (m), 1055 (ep.), 960 (F), 886 (m), 792 (FF), 512 (m), 377 (m), 331 (f).



Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}\text{Sn}[\text{N}_2^+]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



Spectre infrarouge de  $\text{K}^{\text{W9Mo2}}\text{Sn}[\text{N}_2^+]$  en pastille KBr dans la région  $4000\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ .

Synthèse de  $\text{TBA}_7[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]$  (travaux préliminaires)

$M = 6006,52 \text{ g/mol}$

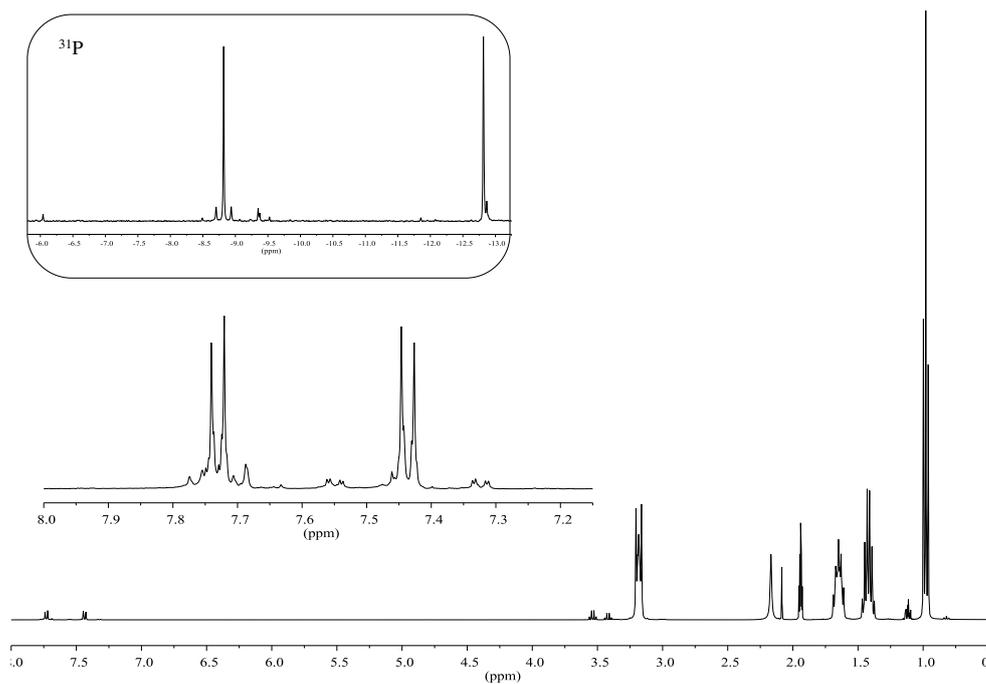
$\text{K}_{10}[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}]\cdot 19\text{H}_2\text{O}$  (2,006 g, 0,427 mmol) est dissout dans 20 mL d'eau distillée,  $\text{pHi}=5,41$ .  $[\text{Cl}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{I}]$  (295 mg, 0,689 mmol) est ajouté petit à petit tout en maintenant le pH apparent de la solution à 3,2 par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 0,33 mol/L. Une suspension se forme et le mélange verdît. La suspension agite 5 min supplémentaires puis le solide est séparé de la solution par centrifugation.  $\text{TBABr}$  (501mg, 1,554 mmol) est ajouté à la phase aqueuse et  $\text{D}^{\text{W}15\text{Mo}2}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  précipite. L'excès de  $\text{TBABr}$  est éliminé par deux lavages à l'éthanol absolu (45mL). Puis le produit est séché avec 45mL d'éther diéthylique. Le sel obtenu est un sel incomplet de cations TBA.  $\text{D}^{\text{W}15\text{Mo}2}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  est repris dans un minimum d'acétonitrile et la solution agite avec de la résine Amberlite® enrichie en ions TBA pendant une heure. La suspension est filtrée et  $\text{D}^{\text{W}15\text{Mo}2}_{\text{Sn}}[\text{I}]$  sous la forme d'un sel complet de TBA (7) précipite par ajout d'éther diéthylique au filtrat.

## Analyses

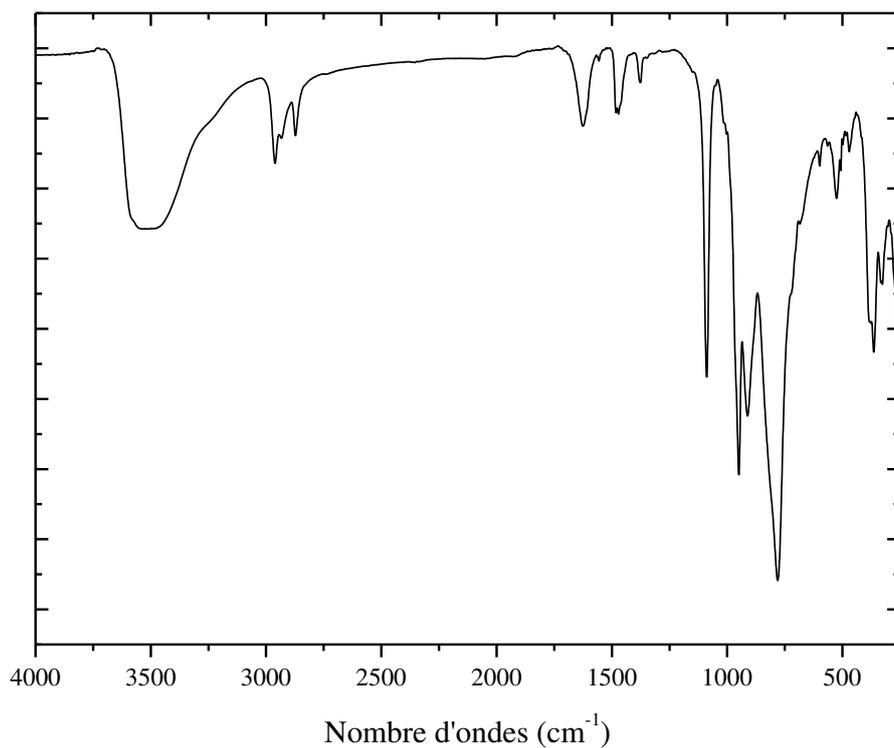
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta=7,72$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=8,03\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}}=27,24\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=7,43$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=8,03\text{Hz}$ ,  $^3J_{\text{Sn-H}}=90,4\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=3,18$  (m, 56H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,65$  (m, 56H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,41$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}}=7,46\text{Hz}$ , 56H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7,46\text{Hz}$ , 80H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta= -8,82$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}}=37,68\text{Hz}$ , P1),  $-12,82$  (P2).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :** 2963 (m), 2933 (m), 2874 (m), 1481 (m), 1376 (f), 1088 (F), 949 (F), 909 (F), 779 (FF), 526 (f), 366 (m).

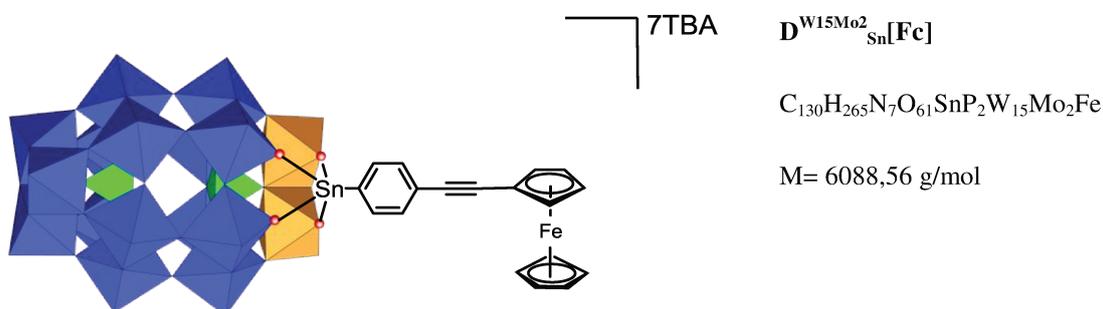


Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{D}^{\text{W15Mo2}}\text{Sn}[\text{I}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



Spectre infrarouge de  $\text{D}^{\text{W15Mo2}}\text{Sn}[\text{I}]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $\text{cm}^{-1}$ .

## Synthèse de $\text{TBA}_7[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{61}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)\}]$ (travaux préliminaires)



Pour des commodités de manipulations nous avons effectué le couplage avec le sel mixte supposé  $\text{K}_4\text{TBA}_3[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]$ .

$\text{K}_4\text{TBA}_3[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Mo}_2\text{O}_{39}\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{I}\}]$  (200 mg, 0,039mmol), le ferrocénylacétylène (25,0 mg, 0,119 mmol) et le dichlorure de bis-(triphenylphosphine)palladium(II) (3,9 mg, 0,006mmol) sont dissouts dans 1,5 mL de DMF anhydre et la solution est dégazée. 110  $\mu\text{L}$  de triéthylamine distillée sont ajoutés. Après une purge supplémentaire, le mélange est agité à température ambiante toute une nuit.

Un insoluble est éliminé par filtration puis un produit est précipité par addition d'éther diéthylique au filtrat (45mL).  $\text{D}^{\text{W}_{15}\text{Mo}_2}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  est repris dans 10 mL de dichlorométhane avec TBABr (305 mg, 0,946mmol). La solution est lavée par  $3 \times 30\text{mL}$  d'eau distillée. Après concentration de la phase organique, le produit est précipité par l'ajout d'un excès d'éther diéthylique. À ce stade, par intégration des signaux majoritaires du spectre de RMN  $^{31}\text{P}$ , le produit présente une pureté d'environ 81%.

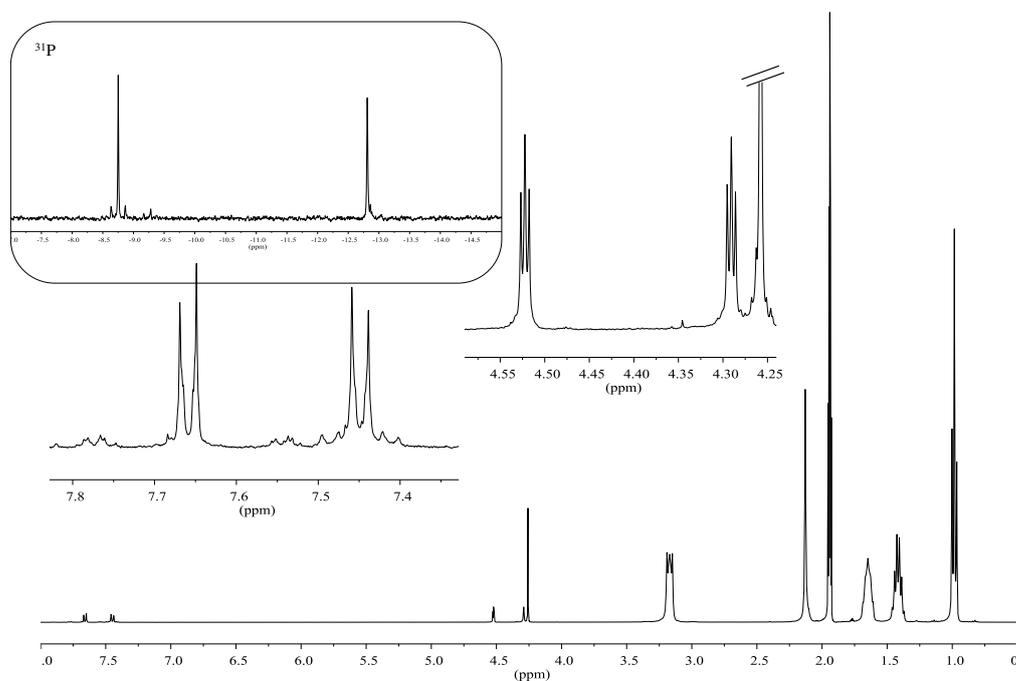
Des tentatives de précipitation par du THF et de l'acétate d'éthyle d'une solution de POM dans du dichlorométhane n'aboutissent pas. Vraisemblablement le POM est soluble dans ces solvants. Suite à une évaporation à sec sous pression réduite, le solide est repris dans un minimum d'acétonitrile. Par précipitation fractionnée à l'éther diéthylique  $\text{D}^{\text{W}_{15}\text{Mo}_2}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  précipite, puis est obtenu après séchage sous la forme d'une poudre orange. La pureté du produit est d'environ 83%.  $\text{D}^{\text{W}_{15}\text{Mo}_2}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  est accompagné de 6 cations TBA, nous pouvons proposer que le cation manquant soit un proton ou un cation potassium.

### Analyses

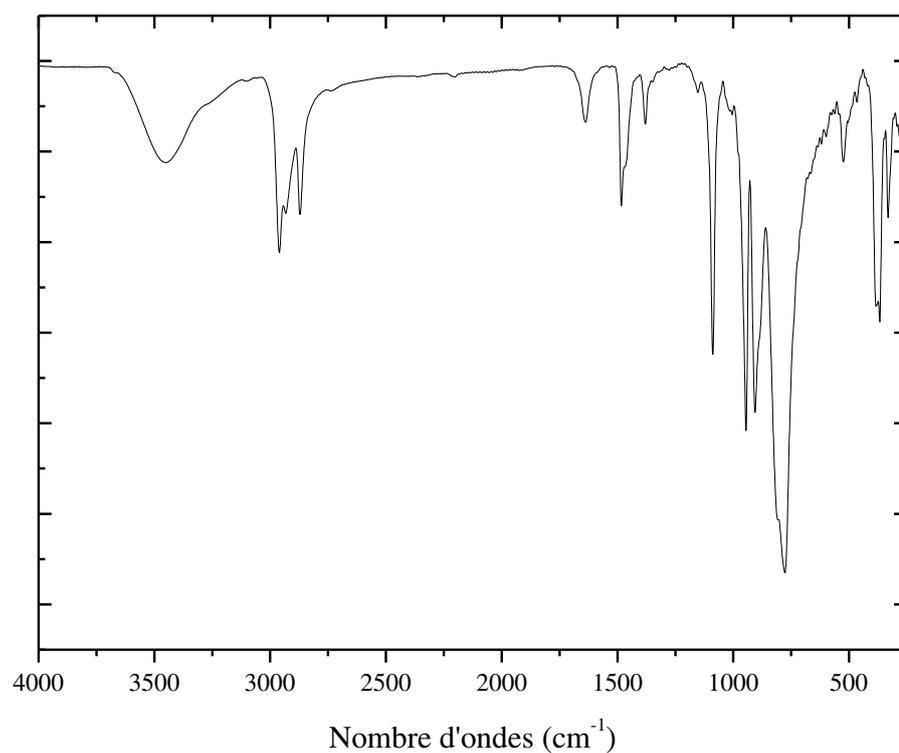
**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :**  $\delta=7,65$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=7,99\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}}=91,8\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=7,44$  (d+dd,  $^3J_{\text{H-H}}=7,99\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{Sn-H}}=29,6\text{Hz}$ , 2H, Ar-H),  $\delta=4,52$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=1,92\text{Hz}$ , 2H, Cp-H),  $\delta=4,29$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=1,92\text{Hz}$ , 2H, Cp-H),  $\delta=4,26$  (s, 5H, Cp-H),  $\delta=3,17$  (m, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,65$  (m, 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=1,41$  (sex,  $^3J_{\text{H-H}}=7,346\text{Hz}$ , 48H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ),  $\delta=0,98$  (t,  $^3J_{\text{H-H}}=7,36\text{Hz}$ , 72H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

RMN  $^{31}\text{P}$  (121,5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) :  $\delta = -8,75$  (s+d,  $^2J_{\text{Sn-P}}=37,73\text{Hz}$ , P1),  $-12,81$  (P2).

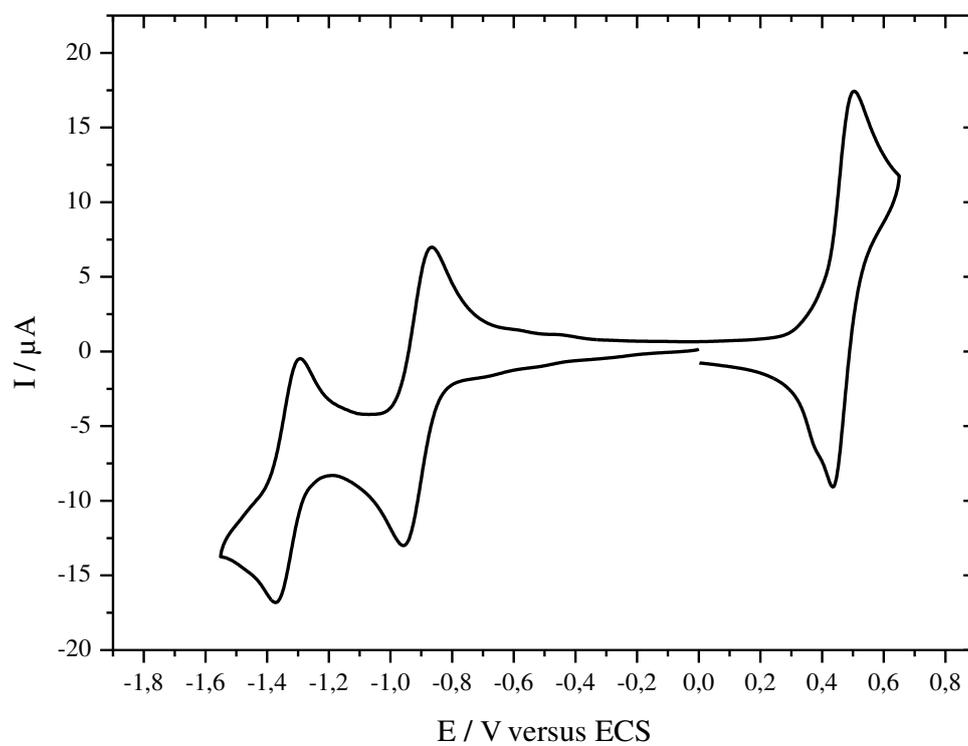
IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) : 2960 (m), 2932 (m), 2871 (m), 1483 (m), 1380 (f), 1088 (F), 945 (F), 906 (F), 777 (FF), 524 (f), 367 (m).



Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  (encart) de  $\text{D}^{\text{W15Mo2}}_{\text{Sn}}[\text{Fc}]$  dans  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



Spectre infrarouge de  $D^{W15Mo2}_{Sn}[Fc]$  en pastille KBr dans la région 4000-250  $cm^{-1}$ .



Voltampérogramme cyclique de  $D^{W15Mo2}_{Sn}[Fc]$  environ 0,001 mol/L dans  $CH_3CN/TBAPF_6$  0,1 mol/L à  $v_b=$  100 mV/s.

| POM                       | $E_{1/2}^{red1} (\Delta E_p)$ | $E_{pc}^{red1}$ | $E_{pa}^{red1}$ | $E_{1/2}^{red2} (\Delta E_p)$ | $E_{pc}^{red2}$ | $E_{pa}^{red2}$ | $E_{1/2}^{ox1}$     | $E_{pa}^{ox1}$ | $E_{pc}^{ox1}$ |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|----------------|----------------|
| $PW_{12}O_{40}$           | <b>-0,28</b> (0,07)           | -0,31           | -0,24           | <b>-0,79</b> (0,07)           | -0,82           | -0,75           | -                   | -              | -              |
| $K_{Sn}^W[I]$             | <b>-1,01</b> (0,07)           | -1,03           | -1,00           | <b>-1,46</b> (0,07)           | -1,49           | -1,42           | -                   | -              | -              |
| $K_{Sn}^W[COOH]$          | <b>-1,01</b> (0,08)           | -1,05           | -0,97           | <b>-1,47</b> (0,08)           | -1,51           | -1,43           | -                   | -              | -              |
| $K_{Sn}^W[N_3Et_2]$       | <b>-1,00</b> (0,13)           | -1,07           | -0,94           | <b>-1,47</b> (0,11)           | -1,52           | -1,41           | -                   | -              | -              |
| $K_{Si}^W[sat.COOH]$      | <b>-0,38</b> (0,06)           | -0,41           | -0,35           | <b>-0,88</b> (0,06)           | -0,91           | -0,85           | -                   | -              | -              |
| $PMo_{12}O_{40}$          | <b>+0,14</b> (0,07)           | +0,10           | +0,17           | <b>-0,28</b> (0,07)           | -0,31           | -0,24           | -                   | -              | -              |
| $K_{Sn}^{Mo}[N_3Et_2]$    | <b>-0,51</b> (0,30)           | -0,66           | -0,36           | -                             | -               | -               | -                   | -              | -              |
| $K_{Sn}^{W9Mo2}[I]$       | <b>-0,55</b> (0,15)           | -0,62           | -0,47           | <b>-1,15</b> (0,11)           | -1,20           | -1,09           | -                   | -              | -              |
| $K_{Sn}^{W9Mo2}[Fc]$      | <b>-0,53</b> (0,11)           | -0,58           | -0,47           | <b>-1,14</b> (0,10)           | -1,19           | -1,09           | <b>+0,51</b> (0,06) | +0,54          | +0,48          |
| $K_{Sn}^{W9Mo2}[N_3Et_2]$ | <b>-0,53</b> (0,11)           | -0,58           | -0,47           | <b>-1,14</b> (0,09)           | -1,18           | -1,09           | -                   | -              | -              |
| $D_{Sn}^{W15Mo2}[Fc]$     | <b>-0,92</b> (0,09)           | -0,96           | -0,87           | <b>-1,34</b> (0,09)           | -1,38           | -1,29           | <b>+0,47</b> (0,07) | +0,50          | +0,43          |

Relevés des potentiels de vague et de demi-vague des différents hybrides de POMs dans une solution électrolytique  $CH_3CN/TBAPF_6$  0,1 mol/L sur une électrode de carbone vitreux. Electrode de référence : ECS.  $v_s = 0,1$  V/s